

О МЕХАНИЗМЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИИ И В ЛАБОРАТОРИИ

Е.А. Борисенкова¹, Е.Н. Сачкова², А.В. Иоффе²

¹ Самарский государственный технический университет
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

² ООО «Самарский ИТЦ»
443001, г. Самара, ул. Ярмарочная, 49

E-mail: Borisenkova@eor.ru

E-mail: Sachkovaen@eor.samara.ru

E-mail: Ioffe@eor.samara.ru

Выявлена причинно-следственная связь между наличием на внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования одновременно представителей нескольких родов бактерий (коррозионно-опасный микробиоценоз адгезированных форм) и коррозией данного оборудования. Обнаружен типичный состав нефтяного микробиоценоза, вызывающий коррозию нефтепромыслового оборудования.

Ключевые слова: микробиологическая коррозия, язвенная коррозия, продукты коррозии, нефтяной микробиоценоз, питательная среда, сульфатвосстанавливающие бактерии, тионовые бактерии, железоокисляющие бактерии, углеродоокисляющие бактерии, катодная поляризация, дегидрогеназа.

Введение

Многие нефтяные компании не придают особого значения микробиологической коррозии, однако многочисленные исследования [1, 2] вышедшего из строя нефтяного оборудования показывают, что большинство аварий (до 80 %) происходит именно по причине деятельности бактерий.

Изучая данную проблему, большинство исследователей делают акцент на преобладающее участие сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) в процессе коррозионного разрушения [1]. Однако существует также мнение, что микробная коррозия не может быть процессом, вызываемым одним видом бактерий, а является скорее механизмом, в котором причинными агентами могут быть несколько видов, увеличивающих свой рост и активность в зависимости от окружающих условий (т. е. симбиоз бактерий, входящих в состав нефтяного биоценоза) [3, 4].

Объекты и методы исследования

Лаборатория микробиологии ООО «Самарский ИТЦ» изучает бактерии нефтяного микробиоценоза с 2007 года, объектами изучения являются планктонные формы, находящиеся в пластовой воде, нагнетаемой в скважины для поддержания пластового давления, и адгезированные формы, прикрепленные к внутренней поверхности нефтепромыслового оборудования, а также биохимическая активность бактерий, выделенных из пластовой воды и с поверхности нефтепромыслового оборудования. В состав изучаемого нефтяного микробиоценоза входят следующие роды коррозионно-опасных бактерий: анаэробные (СВБ) и три аэробных рода – сероокисляющие

Екатерина Александровна Борисенкова, инженер.

Елена Николаевна Сачкова, инженер-микробиолог.

Андрей Владиславович Иоффе (к.т.н.), зам. директора.

бактерии: тионовые (ТБ), железоокисляющие (ЖБ) и углеводородокисляющие (УОБ).

В ООО «Самарский ИТЦ» разработан и запатентован [5] способ испытания сталей на стойкость к микробиологической коррозии, в котором описан метод проведения эксперимента по воссозданию нефтяного биоценоза в лабораторных условиях. Данный метод позволяет изучать процесс микробиологической коррозии на поверхности различных марок стали, вызываемой нефтяными биоценозами реальных месторождений.

Эксперимент включает в себя следующие этапы. Во флакон с питательной средой (15 мл) вносятся 4 вида термофильных бактерий коррозионно-опасного биоценоза (СВБ, ТБ, ЖБ, УОБ по 0,3 мл), затем в среду помещаются испытуемые образцы стали (на дно флакона), также вносится 0,1-0,2 мл чистой нефти.

Бескислородных условий не создается (флакон негерметичен). Инкубация проходит в термостате при 55 °С от 15 до 150 дней (в зависимости от поставленной цели).

Одновременно ставится контроль жизнеспособности используемых видов бактерий (каждый инкубируется в своей питательной среде, предназначенной для их выделения).

После инкубирования образцы извлекаются из питательной среды, фиксируются (не обезживаются) и передаются для дальнейших исследований, которые включают в себя исследование состава продуктов коррозии с поверхности образца методом локального энергодисперсионного химического анализа (энерго-дисперсионная приставка EDAX на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Inspect фирмы Fei), а также изучение структуры в сечении продуктов коррозии и особенности их морфологии в зависимости от химического состава (также при помощи РЭМ).

Затем данные лабораторных экспериментов сравниваются с данными, полученными при исследовании образцов стальных труб, которые эксплуатировались на нефтяных месторождениях, имеющих высокий уровень зараженности бактериями нефтяного биоценоза.

Результаты и их обсуждение

На основании сравнительного анализа результатов лабораторных и полевых (в реальных условиях) экспериментов были выявлены следующие особенности протекания микробиологической коррозии.

Коррозионно-опасные микробиоценозы, связанные со случаями преждевременного выхода из строя нефтепромыслового оборудования, состоят из СВБ, ТБ, ЖБ и УОБ. Биоценозы, состоящие только из СВБ и ТБ или только из СВБ и УОБ, встречаются в изученных условиях нередко. Преимущественно это случаи натуральных промысловых испытаний (различных марок стали на конкретных нефтегазовых месторождениях), не связанных с преждевременным выходом из строя нефтепромыслового оборудования и к насосно-компрессорным трубам (НКТ), расположенных в верхних частях скважины.

Биоценоз коррозионно-опасных микроорганизмов, включающих кроме анаэробных СВБ представителей аэробных групп бактерий (ТБ, ЖБ, УОБ), может иметь, по мнению ряда авторов [2, 6], нижеприведенную схему взаимодействия, которую мы дополнили в соответствии со своими наблюдениями за процессами бактериальной коррозии в лабораторных и полевых условиях.

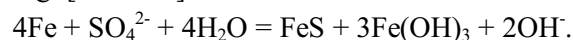
Первыми на внутренней поверхности, контактирующей с транспортируемой средой, содержащей кислород, начинают активно размножаться ЖБ, окисляя Fe^{2+} в

Fe^{3+} , при этом образуются нерастворимые осадки соединений Fe^{3+} : $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$. Механизм действия ЖБ связан с использованием ими энергии, высвобождаемой при окислении Fe^{2+} , для построения собственных белков при восстановлении CO_2 . В целом для восстановления одной молекулы CO_2 необходимо окислить больше 22 молекул Fe^{2+} .

Локальное осаждение объемных продуктов жизнедеятельности ЖБ в виде ржавчины $\text{Fe}(\text{OH})_3$ приводит к образованию нароста. Благодаря волокнистой структуре оболочек ЖБ эти наросты обладают высокой механической прочностью, что объясняет их устойчивость к току транспортируемой среды в трубе [4]. Поверхность трубы, находящаяся под наростом, не омывается транспортируемой по трубам средой, и поэтому аэрируется слабее, чем зона трубы, свободная от нароста. Таким образом, благодаря росту железобактерий на поверхности внутренней стенки трубы создаются дифференцированно аэрированные ячейки, в которых вентилируемые участки имеют более высокий потенциал и функционируют как катод; менее аэрируемые участки под наростом действуют как анод. В анодной зоне идет процесс растворения железа из металла [7]. Таким образом, возможны следующие пути участия ЖБ в коррозионном процессе [7]:

- первичное образование дифференцированно аэрированных ячеек, далее такие ячейки могут развиваться при участии бактерий или без них;
- механическое укрепление нароста благодаря волокнистой структуре оболочек бактерий;
- каталитическое окисление ионов Fe^{2+} и, следовательно, быстрое осаждение гидроксида железа, которая усиливает анаэробные условия на анодном участке и, таким образом, и разность потенциалов между поверхностью железа под наростом и вне его, при этом скорость коррозии значительно повышается.

Постепенно все большая поверхность металла покрывается осадком ржавчины. Расход кислорода при жизнедеятельности бактерий высок, и внутри нароста создаются бескислородные условия. Создание анаэробных условий во внутренних, прилегающих к поверхности металла слоях нароста является предпосылкой для развития анаэробных СВБ, уже прикрепившихся к поверхности трубы под наростом на местах шероховатости или каких-либо дефектов металла. Таким образом, начавшаяся аэробная коррозия внутри нароста изменяет постепенно свой характер, превращаясь в анаэробную коррозию СВБ, которая представляет собой не что иное, как катодную деполяризацию сульфидом железа, и при которой железо подвергается коррозионному разрушению. Суммарная реакция катодной деполяризации СВБ предложена Kuhr и Van der Vlugt [цит. по 4]:



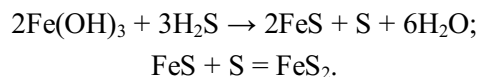
Со временем FeS взаимодействует с водородом и теряет активность. Скорость катодной деполяризации СВБ зависит от активности фермента этих бактерий – де-гидрогеназы, «отрезающей» водород с поверхности деполяризованного FeS , восстанавливая его активность. Однако СВБ гораздо легче собирать водород от питательных органических веществ, и поэтому при высоких концентрациях органических веществ катодная деполяризация замедляется. В аэробной зоне ТБ и УОБ, поглощая кислород, создают также анаэробные условия для СВБ. Кроме того, ТБ, окисляя серосодержащие соединения, поставляют питательные вещества для СВБ (в виде сульфатов), а УОБ, окисляя углеводороды нефти, также поставляют питательные вещества для СВБ (в виде спиртов и органических кислот, которые могут тормозить катодную деполяризацию), выделяют большое количество углекислого газа, необхо-

димого для роста ЖБ. Питательными веществами для СББ могут служить не только продукты жизнедеятельности УОБ, но также белки и сахара.

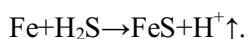
СББ, в свою очередь, функционируя в анаэробной, восстановительной зоне, поставляют ТБ восстановленные соединения серы в виде сульфидов, а также многие виды СББ при окислении органических кислот выделяют большое количество углекислого газа для ЖБ. Также углекислый газ, контактируя с поверхностью металла, образует нерастворимые осадки карбоната железа – стабильная форма Fe^{2+} , необходимая для жизнедеятельности ЖБ. Сероводород, выделяемый СББ, не угнетает ЖБ, а образованный при этом сульфид железа может использоваться ЖБ в качестве Fe^{2+} . Сульфид железа (черного цвета) используется при культивировании ЖБ в лабораторных условиях из-за простоты получения, т. к. при его каталитическом окислении железобактериями образуется гидроокись Fe^{3+} (рыжего цвета), что служит своеобразным индикатором ферментативной активности ЖБ. Если ЖБ развиваются на поверхности металла труб без присутствия СББ, то после того как поверхность металла покрывается ржавчиной, у ЖБ появляется дефицит устойчивой формы Fe^{2+} (карбонатов или сульфидов) и жизнедеятельность их замедляется. Соответственно замедляется коррозия металла.

Прикрепляясь на поверхности металла, СББ в благоприятных для них условиях начинают расти и размножаться, образуя колонии клеток. В результате жизнедеятельности колонии СББ начинается и ускоряется процесс растворения металла трубы. Ускорение процесса растворения металла трубы при одновременном развитии жизнедеятельности СББ и ЖБ связано с тем, что в этом случае внутри язвы происходят процессы, связанные и с деятельностью дифференцированно аэрированной ячейки, и с катодной деполяризацией сульфидом железа.

При контакте продуктов коррозии СББ и ЖБ имеет место реакция



Гидрат окиси железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, имеющий большой объем, превращается в FeS , S и пирит FeS_2 , занимающие меньший объем, чем $\text{Fe}(\text{OH})_3$, вследствие чего образуется полость под наростом над язвой, заполненная серой и сульфидами [4]. При контакте сероводорода, образуемого СББ, с металлом происходит реакция выделения атомарного водорода:



Большая часть атомарного водорода молизуется (воссоединение ионов противоположных знаков в нейтральные молекулы) и образует избыточное давление в полости под продуктами коррозии; возможно, именно таким образом возникают вздутия над местами скопления СББ. Оставшаяся часть водорода участвует в наводороживании металла (в результате интенсивного наводороживания в ряде случаев изменяется характер разрушения стали от вязкого к хрупкому, что свидетельствует о понижении сопротивления отрыву).

Далее возможны два варианта: герметичность язвы нарушается или она вскрывается из-за внешнего воздействия потока транспортируемой среды, вследствие этого действие СББ останавливается, но они не гибнут (т. к. обладают устойчивостью к действию кислорода), ТБ проникают внутрь язвы и переводят сульфиды в сульфаты, поглощая кислород, одновременно с этим ЖБ восстанавливают герметичность язвы, и деятельность СББ возобновляется. Деятельность СББ направлена вглубь от поверхности трубы, подальше от кислорода, – этим можно объяснить воронкообразное строение сквозных язв, характерных для микробиологической коррозии; ступенча-

тость краев язвы можно объяснить «остановками» в деятельности СВБ. Наибольшую опасность по скорости образования представляет собой вариант, когда герметичность язвы нарушена одной или несколькими небольшими трещинами, через которые поступает жидкая транспортируемая среда с запасом питательных веществ. В этом случае деятельность СВБ практически не останавливается, т. к. кислород поступает небольшими порциями, а ТБ, ЖБ и УОБ активно его потребляют.

В лабораторных условиях деятельность СВБ в нефтяном биоценозе прекращается после того, как УОБ усвоят всю внесенную в питательную среду нефть. После прекращения деятельности СВБ происходит следующее: ТБ окисляют все соединения серы, а ЖБ окисляют соединения Fe^{2+} и покрывают образец слоем ржавчины. Деятельность биоценоза в лабораторных условиях без дополнительного внесения нефти прекращается.

Выводы

1. Нефтяной биоценоз бактерий представляет собой взаимовыгодное, усиливающее существование трех групп бактерий: СВБ, ТБ и ЖБ. Углекислородо-кисляющие бактерии УОБ также относятся к этому биоценозу, но они совершенно независимы от СВБ, ТБ и ЖБ.

2. Большое количество УОБ тормозит катодную поляризацию СВБ.

3. Симбиоз нефтяного микробиоценоза не является обязательным (облигатным), каждая группа бактерий может существовать отдельно.

4. Сульфатвосстанавливающие бактерии являются причиной быстрого разрушения нефтепромышленного оборудования в результате язвенной коррозии в тех случаях, когда они развиваются совместно с другими бактериями нефтяного микробиоценоза.

5. Без СВБ деятельность бактерий нефтяного микробиоценоза не имеет такой большой разрушительной силы, как с ними.

6. Проницаемость коррозионных отложений на поверхности металла для проникновения транспортируемой среды внутрь язвы, а вместе с ней питательных веществ и кислорода, может увеличивать скорость коррозии многократно при условии, что язва остается закрытой коррозионными отложениями.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Гоник А.А. Динамика и предупреждение нарастания коррозивности сульфатсодержащей пластовой жидкости в ходе разработки нефтяных месторождений // Защита металлов. – 1998. – Т. 34. – № 6. – С. 656-660.
2. Стрижевский И.В. Некоторые аспекты борьбы с микробиологической коррозией нефтепромышленного оборудования и трубопроводов. – М.: ВНИИОЭНГ, 1979. – С. 56.
3. Розанова Е.П., Кузнецов С.И. Микрофлора нефтяных месторождений. – М.: Наука, 1994. – С. 197.
4. Назина Т.Н., Беляев С.С. Биологическое и метаболическое разнообразие микроорганизмов нефтяных месторождений // Труды института микробиологии им. С.Н. Виноградского. Юбилейный сборник. – М.: Наука, 2004. – Вып. XII. – С. 289-316.
5. Патент на изобретение № 2432565. Способ испытания стальных образцов на стойкость к микробиологической коррозии // Иоффе А.В., Ревякин В.А., Сачкова Е.Н., Тетюева Т.В., Борисенкова Е.А.
6. Андреюк Е.И., Козлова И.А. Литотрофные бактерии и микробиологическая коррозия. – Киев: Наукова думка, 1977. – С. 164.
7. Андреюк Е.И., Билай В.И. Микробная коррозия и ее возбудители. – Киев: Наукова думка, 1980. – С. 288.

Статья поступила в редакцию 19 марта 2013 г.

THE MICROBIOLOGICAL CORROSION MECHANISM OF OIL AND GAS PIPELINES IN THE FIELD AND LABORATORY EXPERIMENTS

E.A. Borisenkova¹, E.N. Sachkova², A.V. Ioffe²

¹ Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

² SamaraITC
49, Yarmorochnaya st., Samara, 443001

Relationship between presence of some bacterial genera on internal surface of oilfield equipment (adhesion forms of corrosion caused bacterial consortium) and corrosion of this equipment was revealed. The typical structure of bacterial consortium caused corrosion of oilfield equipment was determined.

Keywords: *microbiological corrosion, pitting corrosion, corrosion products, oil bacterial consortium, food solution, sulfate-reducing bacteria, thiobacteria, iron bacteria, carbon oxidizing bacteria, cathode polarization, dehydrogenase.*

*Ekaterina A. Borisenkova, Postgraduate Student.
Elena N. Sachkova, Engineer.
Andrey V. Ioffe (Ph.D. (Techn.)), Deputy Director.*