

专题——石油管材及关键装备腐蚀与防护

油气田微生物腐蚀与防护研究进展

刘宏伟^{1,2}, 陈翠颖^{1,2}, 张雨轩^{1,2}, 李伟华^{1,2}

(1. 中山大学 化学工程与技术学院, 广东 珠海 519082;

2. 南方海洋科学与工程广东省实验室(珠海), 广东 珠海 519082)

摘要: 结合笔者近年来所做的油气田微生物腐蚀领域的工作, 以硫酸盐还原菌和铁氧化菌为代表性腐蚀性微生物, 系统分析了油气田环境中微生物腐蚀机制及其影响因素。微生物腐蚀行为和机制与微生物的种类、材料、环境因素等密切相关, 系统地统计和分析油气田腐蚀性微生物的种类和种群结构是微生物腐蚀研究基础。同时还探讨了缓蚀剂、杀菌剂及缓蚀杀菌剂在油田微生物腐蚀控制过程中存在的问题, 最后针对油气田微生物腐蚀与防护研究现状, 提出了一些思考和建议。

关键词: 微生物腐蚀; 硫酸盐还原菌; 铁氧化菌; 腐蚀防护; 缓蚀剂; 杀菌剂

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.11.001

中图分类号: TG172.7

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2020)11-0001-09

Research Progress of Microbial Corrosion and Protection in Oil and Gas Fields

LIU Hong-wei^{1,2}, CHEN Cui-ying^{1,2}, ZHANG Yu-xuan^{1,2}, LI Wei-hua^{1,2}

(1. School of Chemical engineering and Technology, Sun Yat-sen University, Zhuhai 519082, China;

(2. Southern Marine Science and Engineering Guangdong Laboratory (Zhuhai), Zhuhai 519082, China)

ABSTRACT: With sulfate-reducing bacteria (SRB) and iron-oxidizing bacteria (IOB) as the typical corrosive microorganism, MIC mechanism and the main influence factors were systematically analyzed based on the authors' previous works related to the MIC in the oil and gas field. MIC behavior and mechanism were close to the species of microorganism, materials and environmental factors. The systematic statistics and analysis of species and communities of microorganism were the basis of MIC study in the oil and gas field. Problems on application of inhibitors, biocides and their combination in the oil and gas field were also discussed. Lastly, some thinking and suggestions on study of MIC and its prevention in gas and oil fields were put forward according to the current study of MIC and protection.

KEY WORDS: MIC; SRB; IOB; corrosion and protection; inhibitors; biocides

收稿日期: 2020-08-06; 修订日期: 2020-08-21

Received: 2020-08-06; Revised: 2020-08-21

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(19lgzd18); 国家自然科学基金(51901253); 广东省自然科学基金面上项目(2019A1515011135); 深水油气管线关键技术与装备北京市重点实验室开放课题(BIPT201904)

Fund: Supported by Fundamental Research Funds for the Central Universities (19lgzd18), the National Natural Science Foundation of China (51901253), Guangdong Basic and Applied Basic Research Foundation (2019A1515011135) and the Open Project Program of Beijing Key Laboratory of Pipeline Critical Technology and Equipment for Deepwater Oil & Gas Development (BIPT201904).

作者简介: 刘宏伟(1988—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Biography: LIU Hong-wei (1988—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: marine corrosion and protection.

通讯作者: 李伟华(1971—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Corresponding author: LI Wei-hua (1971—), Female, Doctor, Professor, Research focus: marine corrosion and protection.

金属材料广泛应用于油气田工业,但是金属材料的腐蚀给油气田设施的安全运行带来了很多不确定因素。以钢铁为代表的金属材料,在自然状态下处于热力学不稳定状态,其自发的腐蚀不可避免。油气田环境比较恶劣,高温、高压、高盐、高矿化度还有大量的微生物,恶劣的环境给油气田管线的腐蚀防护带来了巨大的挑战^[1-2]。因腐蚀而导致的油气田泄漏、爆炸等重大安全事故不仅造成了巨大的经济损失,对于环境保护也是巨大的挑战^[3-4]。

近年来,研究发现,微生物腐蚀(Microbiologically Influenced Corrosion, MIC)是造成油气田管线和设备服役失效的一个重要原因。统计表明,微生物腐蚀造成的经济损失约占总经济损失的 20%左右^[5-7]。相比传统的电化学腐蚀行为,微生物腐蚀是一个动态过程,与微生物的生命状态和习性密切相关。因此,微生物腐蚀行为和机制更为复杂,涉及到的影响因素也众多,微生物腐蚀防护也是一个巨大的挑战。微生物极其微小,一般在几个微米左右,是独立的生命个体,其对金属材料的腐蚀也具有选择性和能动性。

微生物腐蚀研究近年来受到越来越多研究人员的重视,发展也比较迅速,但是目前的研究结果仍然不能满足实际需求,还有很多系统性工作迫切需要推进。文中结合近年来笔者围绕着油气田微生物腐蚀研

究所做的工作,有针对性地对于未来油气田微生物腐蚀与防护研究及应用提出几点思考和建议。

1 油气田微生物腐蚀研究现状

1.1 硫酸盐还原菌腐蚀

硫酸盐还原菌(Sulfate-reducing Bacteria, SRB)是一类将硫酸盐或者其他氧化态硫化物作为电子受体,并将硫酸根还原成硫化物的细菌的总称^[8]。从 SRB 的定义可以看出,SRB 不是一种细菌,只要能够还原硫酸根的细菌,即使属于不同的种属,都可以称为 SRB。SRB 种属众多,形态多样,目前研究发现,SRB 约有 40 个属 100 多种,如脱硫肠菌属(*Desulfotomaculum*)、脱硫叶菌属(*Desulfobubus*)、脱硫杆菌属(*Desulfobacterium*)、脱硫细菌属(*Desulfobacter*)、脱硫球菌-脱硫线菌-脱硫八叠菌属(*Desulfococcus-Desulfonema-Desulfosarcina*)和脱硫弧菌-脱硫微菌属(*Desulfovibrio-Desulfomicrobium*)等,另外还发现有湿热的古菌 SRB(*Thermophilic archaeal*)^[9]。刘宏芳教授课题组,分别从湛江油田和渤海油田分离出两种类型的 SRB,分别是脱硫弧菌和脱硫肠状菌属,如图 1 所示^[9]。

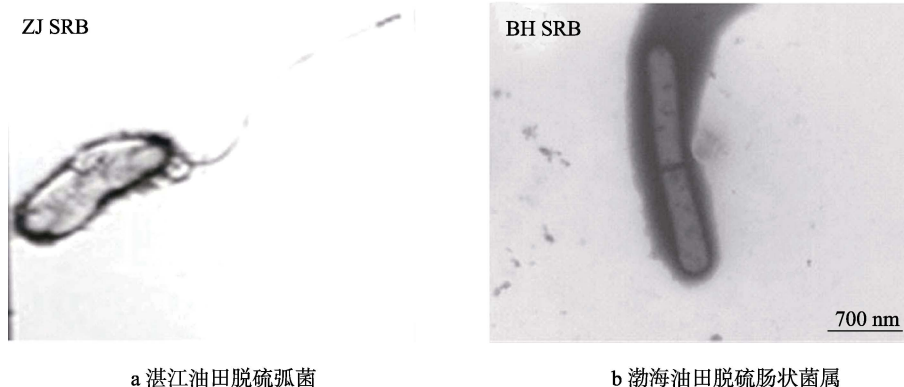


图 1 不同种类的 SRB 透射电镜图片^[9]
Fig.1 TEM images of different SRB: a) *Soehngenia saccharolytica* from Zhanjiang Oil Field;
b) *Desulfotomaculum nigrificans* from Bohai Oil Field^[9]

SRB 是一类厌氧型微生物,广泛存在于油气田污水、油泥、油气集输管线、土壤等环境中。SRB 最典型的特征之一是会产生恶臭的硫化氢,其腐蚀产物为黑色的硫化亚铁。因此,首先可以简单地通过气味和腐蚀产物的颜色判断 SRB 是否存在,从而为金属材料腐蚀类型判断提供依据。近年来,油气田环境中 SRB 腐蚀行为与机制研究也取得了长足的发展。传统的 SRB 对碳钢腐蚀机理有:阴极去极化机理、浓差电池机理、代谢产物机理、膜下酸腐蚀机理等,尤其是阴极去极化机理得到了广泛的认可^[10]。但是,这些腐蚀机制仍然存在很多缺陷,并不能解释所有 SRB

的腐蚀过程,实际工况环境中 SRB 在金属材料腐蚀过程中发挥的作用机制仍然不明确。俄亥俄大学顾停月教授在前人工作的基础上,提出了 BCSR(Biocatalytic cathodic sulfate reduction)理论,他们从生物能量学和生物电化学角度来诠释 MIC 的机理,并且合理地解释了为什么会发生细菌腐蚀和如何腐蚀。在有机碳源比较匮乏的情况下,SRB 可以直接从铁获得电子,用于还原硫酸根,从而获得能量生长^[11-12]。但是需要指出的是,并不是所有类型的 SRB 都具有能够以金属铁作为电子供体的能力。

笔者在先前的工作中,通过预先培养,制备了不

同类型的生物膜, 分别是 2、7、14 天生物膜, 将准备好的生物膜样品立即转移到灭菌的 CO_2 饱和的油田模拟水中, 研究生物膜对于 X80 管线钢腐蚀行为和机制^[13]。结果发现, 在培养一段时间后, 生物膜内的 SRB 可以转移到溶液中, 无论是生物膜内还是溶液中的 SRB, 都可以存活得很好。但是因为有机碳源的缺乏, SRB 的浓度并不是很高, 浮游的 SRB 在 $10^5 \sim 10^6$ cells/mL 之间, 固着的 SRB 在 $10^5 \sim 10^6$ cells/cm² 之间。测试 21 天后, 试样都不同程度地发生了明显的局部腐蚀。这个实验说明, 在油田污水环境中, SRB 可以存活得很好, 并不需要很多有机碳源, SRB 的良好生长也为其对金属材料的腐蚀创造了良好的条件。SRB 对金属材料的腐蚀与其在金属材料表面形成的生物膜是密切相关的, SRB 的腐蚀过程都是发生在生物膜内。SRB 生物膜的存在会改变金属的自腐蚀电位, 而自然环境中, SRB 生物膜是分布不均匀的^[14]。油气田环境中, 泥沙等沉积物普遍存在, 沉积物对金属材料的腐蚀行为也有明显的影响^[15]。基于此, 笔者通过原位电化学手段研究了 SRB 对电极表面有无沉积物之间电偶腐蚀的影响, 结果表明, SRB 的存在可以显著加速含有沉积物电极和裸电极之间的电偶腐蚀行为, 并提出了 SRB 加速电偶腐蚀机制, 如图 2 所示^[16]。另外, 沉积物的厚度也是一个很重要的影响沉积物下 SRB 腐蚀的重要因素。前期针对油气集输管线 SRB 腐蚀的研究发现: 土壤的厚度在 3 mm 的时候, SRB 腐蚀速率最大; 土壤的厚度在 5 mm 时, SRB 存在条件下含沉积物电极和裸电极之间的电偶效应最大^[17]。

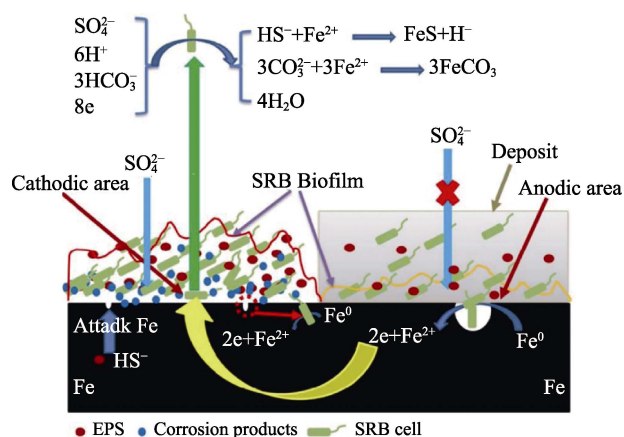


图 2 SRB 增强含有沉积物电极和裸电极之间的电偶腐蚀行为机制^[16]

Fig.2 SRB-enhanced galvanic corrosion between bare steel and the steel under the deposit^[16]

需要指出的是, 生物膜内的 SRB 是造成金属材料腐蚀的主要元凶, 而且生物膜作为一个微环境, 可以为 SRB 的生长和新陈代谢提供良好的条件, 同时对于抵抗冲刷、杀菌剂等也发挥着重要作用, 这也给 SRB 腐蚀控制带来了困难。而且, 油气田环境较为恶

劣复杂, CO_2 腐蚀是造成管线失效的一个重要原因。从之前的工作中, 很容易地看出, 在含有 CO_2 的环境中, SRB 腐蚀更为严重, SRB 和 CO_2 二者可以协同加速金属材料的腐蚀行为^[18]。对于油气田环境中, 研究者多关注不同种类的微生物之间对金属腐蚀的耦合或者拮抗作用, 但是 SRB 与非生物因素的耦合对金属材料的腐蚀行为和机制仍然缺乏必要和深入的研究。由此, 可以看出, 油气田 SRB 腐蚀行为和机制将会伴随着环境的变化而变化, 不能以偏概全, 而是要具体问题具体分析, 实事求是地根据特定油气田现场环境, 通过实验室原位模拟结合现场腐蚀数据, 有针对性地研究 SRB 腐蚀行为和机制, 这对于解决特定条件和环境下的 SRB 腐蚀问题具有重大意义。

1.2 铁氧化菌腐蚀

铁氧化菌 (Iron-oxidizing Bacteria, IOB) 是一类以氧气作为最终电子受体, 以 CO_2 作为碳源, 通过氧化 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 获得能量生长的自养型微生物。在 IOB 生物酶 (细胞色素) 催化条件下, 其对 Fe^{2+} 的氧化速率远远高于普通的化学氧化^[19]。在弱酸及近中性微氧条件下, Fe^{2+} 相对稳定, IOB 是促进其氧化的主要动力。当 $\text{pH} > 4$, 且溶解氧 (Dissolved oxygen, DO) 小于 1 mg/L 时, 嗜中性 IOB 与非生物铁氧化过程竞争, 通过微好氧呼吸进行铁氧化作用, 从而获得生长所需能量。油田注水系统中 DO 含量一般小于 1 mg/L, 而且由于 CO_2 等气体的存在, 一般呈现弱酸性^[20]。这也说明, 油气田注水和采出水系统中是有可能存在大量的近中性 IOB。代表性的 IOB 种类包括嘉利翁氏铁柄杆菌 (*Gallionella ferruginea*)、纤发菌属 (*Leptothrix*) 和球衣菌属 (*Sphaerotilus*) 等^[21-22]。近年来, 研究发现, 部分假单胞菌也具有氧化 Fe^{2+} 的能力。由于其独特的代谢机制, IOB 在生长过程中会产生大量的铁氧化物, 铁氧化物会吸附在细胞周围。铁氧化物在 IOB 表面的沉积类型与其种类有关, 具有螺旋柄状物的 IOB (*Gallionella* 型), 其铁氧化物主要沉积于柄状物表面, 如图 3a 所示。IOB 可以利用胞外聚合物 (Extracellular Polymer Substances, EPS) 与铁氧化物直接的络合作用, 吸附产生的铁氧化物, 短期内避免菌体被包埋。具有长杆鞘状体的 IOB (*Leptothrix* 型), 其铁氧化物主要沉积于鞘状体表面, 如图 3b 所示。笔者先前的工作中, 从油田污水中分离出一株近中性铁氧化菌, 经鉴定, 属于假单胞菌属^[23]。IOB 细胞形貌如图 4a 所示, 可以看出 IOB 细胞体被大量的铁氧化物所包围, 而且研究还发现, 在磁场作用下 IOB 生物矿化形貌发生了显著的变化, 如图 4b 所示^[24]。

钢铁材料的腐蚀是在外界环境的作用下 Fe^0 转变为 Fe^{2+} 的过程, 而 IOB 可以进一步促进 Fe^{2+} 的氧化, Fe^{2+} 浓度的减少反过来可以促进铁的溶解。从这个角

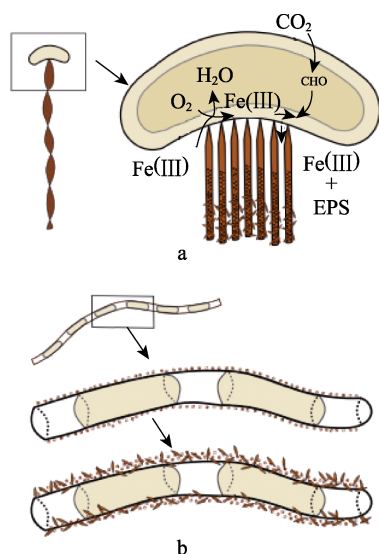
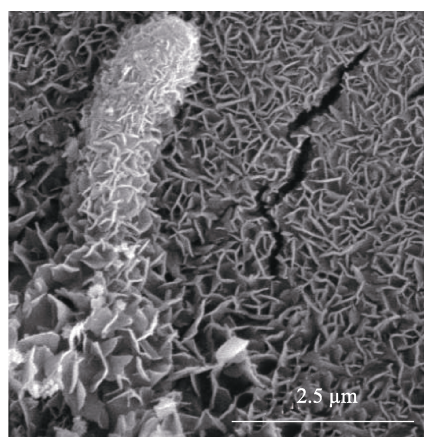


图3 嗜中性微好氧铁氧化菌的生物铁氧化作用及矿化机制模式^[21]

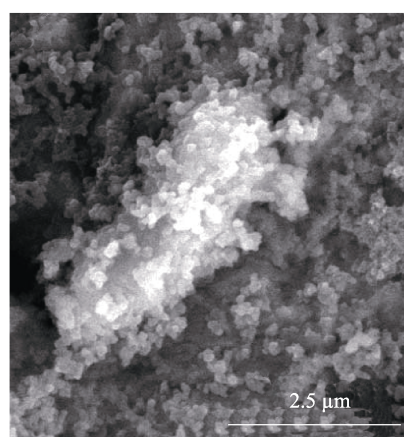
Fig.3 Model of bacteria Fe(II) oxidation and mineralization by neutrophilic, microaerophilic FeOB^[21]

度来说, IOB 的存在可以显著地促进 Fe^0 的溶解, 加速钢铁材料的腐蚀过程。需要指出的是, IOB 腐蚀过程和机制实际上更为复杂, 其中涉及到电子的传递过程和机制、IOB 的生长代谢、IOB 代谢产生的胞外聚合物、IOB 腐蚀产物以及环境因素的影响等。IOB 会产生大量的铁氧化酶(细胞色素), 铁氧化酶不仅可以在体内氧化 Fe^{2+} , 分泌到 IOB 细胞体外的铁氧化酶

同样可以加速 Fe^{2+} 的氧化过程, 但是对于 IOB 腐蚀来说, 前者是主要的。笔者在前期工作中发现, IOB 代谢产生的 EPS 对碳钢的腐蚀行为有明显的影 响, 而且与 EPS 浓度有关^[25]。EPS 包含大量的多糖、蛋白质及核酸等物质, 而且通常 EPS 是带有电荷的, 其对金属离子具有络合作用。EPS 中的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-(\text{O}, \text{N})$ 键可以起到促进阳极电化学反应活性位点的作用, EPS 还可能包含一些具有氧化能力的活性组分, EPS 还可以作为电子载体传递电子^[26]。EPS 是生物膜的主要组分之一, 在 IOB 腐蚀过程中发挥的作用不言而喻, 但是到目前为止, EPS 在 IOB 腐蚀过程中发挥的作用规律仍然没有完全弄清楚。EPS 的组分和结构会随着 IOB 活性以及环境等的变化而变化, 这也给定量研究 EPS 对金属材料的腐蚀过程和机制带来了困难。未来在 EPS 对金属材料腐蚀行为研究过程中, 要重点解析 EPS 传递电子的能力和路径。另外, EPS 对腐蚀过程的影响与细菌的种类密切相关。Wang 等^[27]提出了由 IOB 腐蚀产物堆积而导致的缝隙腐蚀机制, 认为 IOB 腐蚀产物堆积很容易诱发形成缝隙, 从而加速局部腐蚀。需要指出的是, 腐蚀产物诱发缝隙腐蚀, 从而加速局部腐蚀, 这类似于沉积物下的腐蚀。但是对于 IOB 腐蚀来说, 不能忽视 IOB 的直接作用, 更不能将 IOB 腐蚀简单归因于某一个因素, IOB 对金属材料的腐蚀尤其是局部腐蚀一定是多因素耦合的一个结果。



a 无磁场存在



b 有磁场存在

图4 培养 7 天后有无磁场存在条件下 IOB 生物矿化 SEM 形貌^[24]

Fig.4 SEM images of IOB biomineralization in the presence (b) and absence (a) of magnetic field after 7-days incubation^[24]

对于油气田 IOB 腐蚀, 不仅要考虑 DO 的影响, 还要重点关注 CO_2 的存在对 IOB 腐蚀行为和机制的影响。 CO_2 在油气田是普遍存在的, 而且 CO_2 是 IOB 生长代谢过程中的碳源。因此, 与 CO_2 和 SRB 耦合相比, 不能简单地将 CO_2 腐蚀和 IOB 腐蚀耦合起来讨论, 需要重点关注 CO_2 作为碳源对 IOB 活性的影响, 因为微生物腐蚀是造成材料局部腐蚀失效的主导因素。 CO_2 的存在可以显著促进 IOB 生长和细胞数量

的增加, 从而间接地促进了 IOB 的腐蚀性。通常油气田采出水或注水系统中, CO_2 浓度很高, 完全能够满足 IOB 生长代谢对碳源的需求。由此, 也可以看出, 油气田环境中 IOB 的腐蚀行为和机制更为复杂。借助顾停月教授的 BCSR 理论, 很容易解释 IOB 为什么会腐蚀金属铁, 因为 IOB 在腐蚀铁的过程中获得了满足自身生长代谢所需要的能量。对于 IOB 腐蚀来说, 腐蚀动力学研究是重点。

前面针对 SRB 的讨论中,发现 SRB 在碳源贫乏的条件下可以直接从 Fe^0 获得电子,从而加速钢铁的腐蚀。但是对于 IOB 腐蚀来说,是否存在类似的机制仍然是一个疑问。SRB 和 IOB 的碳源分别是有机和无机碳源,相对于有机碳源来说,无机碳源更为普遍存在。因此,IOB 一般不会出现碳源贫乏的情况,这并不意味着 IOB 在 Fe^0 到 Fe^{2+} 的过程中没有作为,相反,从目前的研究结果可以推测,IOB 在 Fe^0 到 Fe^{2+} 转变过程中发挥着重要作用。但是相关研究仍然比较匮乏,所以未来针对油气田环境中 IOB 腐蚀行为和机制研究,一定要针对性地重点阐述 IOB 在 Fe^0 到 Fe^{2+} 以及 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 这两个过程中发挥作用的机制,弄清腐蚀过程中电子的转移路径,这对于揭示 IOB 腐蚀机制以及提出 IOB 腐蚀防护策略具有重要意义。

1.3 混合微生物腐蚀

油气田环境中比较复杂,多种微生物共同存在,因此多种微生物混合条件下的腐蚀行为和机制研究也尤为重要。通常为了更易阐述微生物腐蚀的过程和机制,选择复合的微生物一般为两种。如上所述,油气田环境腐蚀性较强的代表性微生物分别是厌氧的 SRB 和好氧的 IOB。在含有一定浓度氧的封闭环境中,好氧的 IOB 可以快速消耗大量的氧气,并且优先在材料表面形成一层生物膜,形成一个厌氧的环境,促进膜下 SRB 的生长,从而促进金属材料的腐蚀。近年来,已经有研究发现,SRB 不是严格厌氧的,而是可以耐受一定浓度的氧气^[28-29]。在含氧环境中,初期出于自我保护的目的,SRB 的生长和新陈代谢会减缓。在封闭体系中,尤其是氧浓度不高的油气田环境,溶解氧很容易通过腐蚀或其他氧化作用消耗掉,而且 SRB 也会在材料表面通过加速自身生物膜的形成,从而营造良好的厌氧环境。由此可以看出,即使在含氧环境中,只要有 SRB 的存在,SRB 也可以通过调整新陈代谢以及自我保护等取得良好的生长环境,从而加速金属材料的腐蚀。另外,混合体系,两种微生物对营养物质、生长环境都会有竞争作用。在含有 SRB 的混合菌群体系,因为生物竞争,SRB 的生长代谢活性和腐蚀性很有可能降低,从而导致混合微生物并不能起到协同加速金属腐蚀的目的。实验结果表明,在油气田封闭含有氧的污水体系中,SRB 和 IOB 并不能协同加速金属的腐蚀过程,而且和 IOB 相比,SRB 腐蚀性更强。也就是说,SRB 是主要的腐蚀性微生物,两种微生物混合存在的条件下,可以加速局部腐蚀,其腐蚀机制如图 5 所示^[23]。另外,对集输管线在 SRB 和好氧的铜绿假单胞菌共同存在条件下的腐蚀行为研究也发现,腐蚀性最强的微生物依然是 SRB。混合微生物存在条件下,SRB 可以发生类似 IOB 的矿化作用,在其细胞表面形成硫化亚铁生物矿化产物,SRB 和铜绿假单胞菌对金属材料的腐蚀并

无协同作用^[30]。从而进一步确认了混合菌群中 SRB 是主导腐蚀性微生物,这也是为什么近年来研究人员对微生物腐蚀的研究多集中在 SRB 上的原因之一。

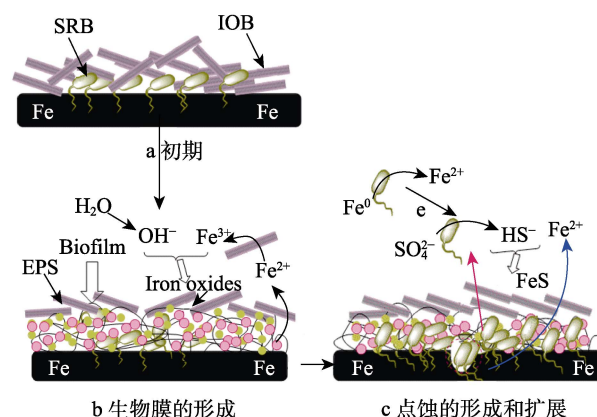


图 5 SRB 和 IOB 混合存在条件下的点蚀形成和扩展机制^[23]

Fig.5 Formation and propagation mechanism of pitting corrosion in the mixture of SRB and IOB: a) initial period; b) formation of biofilm; c) formation and propagation of pitting corrosion^[23]

需要指出的是,研究 SRB 参与的混合物微生物腐蚀行为和机制仍然具有非常重要的意义。一方面,通过该研究确认了微生物腐蚀中 SRB 的主导作用,避免对构件服役失效机制的误判;另一方面,通过混合物微生物腐蚀机制的研究结合现场数据,可以为未来微生物腐蚀模拟预测打下基础,可以提高微生物腐蚀预测模型的准确性。另外,缓蚀剂、杀菌剂、阴极保护等防护手段在混合微生物环境中对构件的保护性能也会出现差异,微生物个体小,数量大,不同种类微生物之间的协同保护尤其对于缓蚀剂或者杀菌剂的性能具有很大的挑战。因此,未来油气田微生物腐蚀防护中,混合微生物腐蚀行为研究依然很重要,结合油气田环境中混合微生物的种群结构对于微生物腐蚀防护也具有重要意义。遗憾的是,目前能够分离培养的微生物种类占总的比例还是非常小,也就是说大量的微生物种类仍然是未知的,这也给未来微生物腐蚀防护研究带来了困难。

2 油气田微生物腐蚀防护策略

合理地选材是控制材料腐蚀的一种方法,但是针对含有 SRB 的油气田环境中,选材一定要慎重。SRB 是一种腐蚀性极强的微生物,而且其代谢产物含有硫化氢。前期的研究工作表明,对于含铜的抗菌不锈钢材料,在含有 SRB 的腐蚀环境中,其抗腐蚀性显著下降^[31]。进一步研究发现,SRB 代谢产生的硫化物可以与释放的铜离子反应,生成溶解度极低的硫化铜。含铜抗菌材料释放铜的量明显小于 SRB 代谢产生的硫化物浓度,因此,铜离子起不到对 SRB 的杀

菌作用。相反,过量铜离子的释放,反而会影响材料的组织结构,降低钝化膜的稳定性,导致腐蚀加速。因此,选择材料之前一定要做大量的针对 SRB 腐蚀的实验,实验条件尽量模拟现场,才能得到真实可靠的数据。一般对 SRB 腐蚀不敏感的材料,可以很好地应对其他类型的微生物腐蚀。还需要指出的是,通常选择高级别的抗蚀材料所增加的成本是非常大的,所以,在控制 SRB 腐蚀的过程中,要结合材料和现有的防护措施,在保证安全生长的条件下,尽可能降低成本。

目前,油气田环境中,普遍使用的控制微生物腐蚀的方法主要有缓蚀剂、杀菌剂、阴极保护、涂层等,另外也有采用微生物防治的方法,在这里重点阐述缓蚀剂和杀菌剂^[32-34]。前期的研究表明,咪唑啉类缓蚀剂在油田模拟水环境中应对 SRB 和 IOB 腐蚀都具有很好的效果,有机酸类缓蚀剂对于控制 IOB 腐蚀具有非常好的效果^[20,35]。缓蚀剂的缓蚀机制通常认为有三种缓蚀剂机理,即吸附型,沉淀膜型和氧化膜型,吸附性缓蚀剂主要是通过材料表面吸附形成一层疏水膜,起到保护作用。对于咪唑啉类缓蚀剂,其对微生物具有一定的毒性作用,因此短期内缓蚀剂可以

在材料表面吸附形成较为完整的吸附膜。从长期来看,微生物会对咪唑啉产生抗药性,而且缓蚀剂膜是存在缺陷的。因此,一段时间后,微生物依然可以在材料表面局部吸附形成生物膜。随着时间的延长,可以预见生物膜的面积将会增加,从而导致缓蚀效率的下降。从图 6 可以看出,在含有 IOB 的油田模拟水中,仅有 IOB 存在条件下,试样表面形成了大量疏松多孔的生物膜,而在 IOB 和咪唑啉共同存在的条件下,试样表面部分区域光滑无生物,部分区域有大量的生物膜^[20]。在 IOB 存在条件下,咪唑啉的缓蚀效率由 21 天的 71.7%下降到 68.0%^[20]。而有机酸类缓蚀剂可以与 IOB 起到竞争吸附的作用,对于控制 IOB 具有较好的作用^[20],但是有机酸类缓蚀剂应对 SRB 腐蚀效果较差^[36]。由此,可以看出,缓蚀剂的缓蚀性能与微生物的种类有关,而且 SRB 腐蚀更难于控制。目前油气田使用的是不同配比类型的混合型缓蚀剂,通过不同种类缓蚀剂之间的协同作用,达到控制材料腐蚀的目的^[37]。针对微生物腐蚀,在缓蚀剂复配时一定要考虑到微生物的种类、数量等生物因素的影响,为了取得更好的缓蚀效果,还要重点考虑缓蚀剂的添加工艺,以及缓蚀剂浓度的动态监测等。

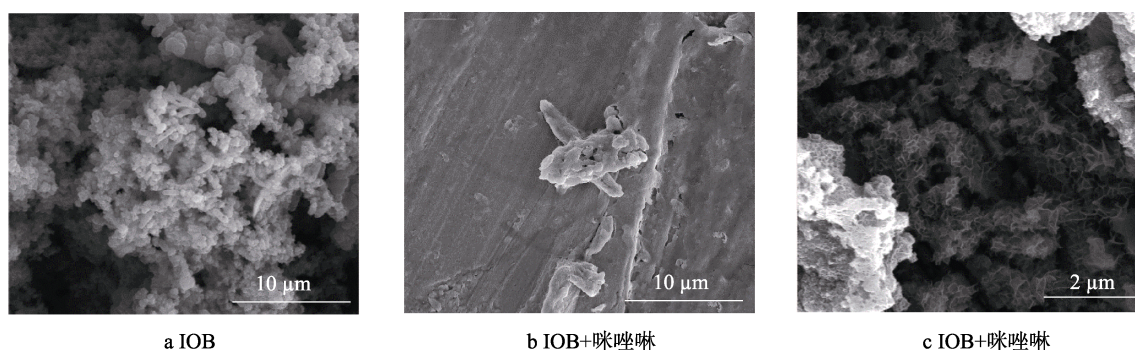


图 6 缓蚀剂浓度为 100 mg/L 测试 7 天后生物膜 SEM 形貌^[20]
Fig.6 SEM images of biofilms on coupons after 7-day incubation with an initial inhibitor concentration of: a) IOB; b) and c): IOB + imidazoline derivative^[20]

杀菌剂是目前应对油气田微生物腐蚀普遍采用的方法,而且使用量很大。杀菌剂控制微生物腐蚀的原理很简单,就是将微生物杀死,考虑到环境因素以及杀菌剂的二次污染,而且油气田内部存在大量的有益于油气开采的微生物,因此,一次性将微生物全部杀死几乎不可能。杀菌剂的连续使用很容易让微生物产生抗药性,而且杀菌剂对生物膜的穿透能力有限,使得杀菌剂应对生物膜下微生物尤其是 SRB 存在很大困难,而膜下微生物是造成材料腐蚀的关键原因之一,这也给应用杀菌剂解决微生物腐蚀问题带来了挑战。但是,目前为了尽可能降低微生物对材料腐蚀行为的影响,提高设备服役寿命,油气田环境中杀菌剂仍然需要适量使用。杀菌剂在使用过程中,一方面要开发环保型杀菌剂,使用杀菌剂助剂或增效剂,降低杀菌剂的使用浓度,从而

降低杀菌剂对环境的二次污染;另一方面,合理的投加工艺以及检测手段的使用也是提高杀菌剂使用效率的关键。

需要指出的是,应用同时具有抗菌和缓蚀性能的缓蚀杀菌剂控制微生物腐蚀可以起到双重效果。笔者前期的工作表明,静态条件下缓蚀杀菌剂苯扎氯铵对于 SRB 的最低杀菌质量浓度为 40 mg/L,当苯扎氯铵质量浓度为 40 mg/L,其缓蚀效率可以达到 95%^[38]。研究还发现,当苯扎氯铵质量浓度为 40 mg/L 时,SRB 依然可以在材料表面局部吸附,形成生物膜,在形成生物膜的区域依然有明显的局部腐蚀坑,苯扎氯铵吸附的区域腐蚀轻微。高浓度(80 mg/L)条件下,SRB 全部被杀死,无明显局部腐蚀。从这个实验结果来看,SRB 是造成金属材料局部腐蚀的关键原因之一,缓蚀杀菌剂应对微生物腐蚀确实具有很好的效果。在实际

油气田环境中,生物膜、腐蚀产物膜、泥沙等沉积物以及流速等因素的存在都会对缓蚀剂及杀菌剂的使用效果有明显的负面作用。因此,实验室缓蚀剂、杀菌剂及缓蚀杀菌剂等的开发和性能研究,一定要结合现场检测数据及时调整,针对不同的工况环境及时调整使用的工艺。

3 油气田微生物腐蚀防护建议

油气田微生物腐蚀防护是一个系统的工程,基础是微生物种群结构的分析和鉴定、微生物腐蚀行为和机制,落脚点是防护,即采用适当的方法将微生物腐蚀造成的经济损失降到最低。微生物种群结构的分析要结合不同的油气田,在全国范围内分点采样,通过 PCR 基因鉴定,确定油气田不同系统内微生物种群结构,通过大数据分析,确定主导性腐蚀性微生物,从而为下一步微生物腐蚀机制研究打下基础。微生物种群结构分析和鉴定投入大,短期内效益较少,在实施的过程中依然可能面临很多困难。

关于油气田微生物腐蚀机制的研究,国内外研究者已经做了大量的工作,笔者前期围绕着 SRB 和 IOB 也做了一些工作。需要指出的是,目前国内外微生物腐蚀机制的研究多集中在实验室阶段,油气田现场数据比较匮乏,这就带来了很大的问题,实验室的研究结果往往和现场实际结果不符。为了解决这个问题,个人建议高校要与企业切实合作,充分发挥高校科研优势以及企业积累的大量现场数据,通过二者的结合,快速准确地对企业服役失效构件腐蚀机制进行分析和评价。同时建立对应的数据库,为后续微生物腐蚀预测模型的构建积累数据,微生物腐蚀预测模型的研究是未来一个非常重要的方向。目前,国内外关于微生物腐蚀,已经构建了一些模型,但仍然不能满足实际需求^[39]。另外,微生物腐蚀机制研究工作目前来看仍然缺乏系统性,并没有形成完整的理论体系,这也是导致微生物腐蚀研究发展缓慢的一个重要原因之一。因此,建议更多科学研究人员能够投入到微生物腐蚀研究领域中,而且要集中力量首先攻克部分微生物腐蚀前沿性和系统性课题。

油气田腐蚀监检测目前发展也较为迅速,但是在微生物存在条件下,传感器表面微生物的吸附以及生物膜的形成对于监检测结果会产生明显的干扰,如何快速准确地开发针对微生物检测的传感器仍然是一个难题。尤其是在油田现场环境中,传感器很容易受到环境的影响,导致其准确度和精度下降。但是,微生物及其导致的腐蚀的监检测对于油气田腐蚀现状的评估及服役寿命的预测都起到关键作用。因此,为解决监检测问题,高效、高精度、高准确度、抗干扰能力强的传感器的开发仍然需要进一步快速推进。

4 结语

微生物腐蚀是造成油气田设施服役失效的关键原因之一,解决好微生物腐蚀问题的关键涉及到微生物种群结构的分析鉴定、微生物腐蚀机制、微生物腐蚀监检测、微生物腐蚀预测模型以及微生物腐蚀防护策略等研究工作。未来油气田微生物腐蚀防护研究仍然有很长的路要走,还需要更多研究人员投入到微生物腐蚀研究领域。

参考文献:

- [1] JIA R, YANG D, ABD R, et al. Laboratory Testing of Enhanced Biocide Mitigation of an Oilfield Biofilm and Its Microbiologically Influenced Corrosion of Carbon Steel in the Presence of Oilfield Chemicals[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 125: 116-124.
- [2] ZHONG X, LU W, YANG H, et al. Oxygen Corrosion of N80 Steel under Laboratory Conditions Simulating High Pressure Air Injection: Analysis of Corrosion Products[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 172: 162-170.
- [3] ALAMRI H A. Localized Corrosion and Mitigation Approach of Steel Materials Used in Oil and Gas Pipelines-An overview[J]. Engineering Failure Analysis, 2020, 116: 104735.
- [4] JOSEMBERG D A S, ABRAAO S S, ELIANA M S, et al. Corrosion Damages of Flow Regulation Valves for Water Injection in Oil Fields[J]. Engineering Failure Analysis, 2019, 96: 362-373.
- [5] LI Y C, FENG S Q, LIU H M, et al. Bacterial Distribution in SRB Biofilm Affects MIC Pitting of Carbon Steel Studied Using FIB-SEM[J]. Corrosion Science, 2020, 167: 160-171.
- [6] LIU T, CHENG Y F, SHARMA M, et al. Effect of Fluid Flow on Biofilm Formation and Microbiologically Influenced Corrosion of Pipelines in Oilfield Produced Water[J]. Journal of Petroleum Ence & Engineering, 2017, 156: 451-459.
- [7] SACHAN R, SINGH A K. Comparison of Microbial Influenced Corrosion in Presence of Iron Oxidizing Bacteria (Strains DASEWM1 and DASEWM2)[J]. Construction and Building Materials, 2020, 256: 355-367.
- [8] GU T Y, JIA R, UNSAL T, et al. Toward a Better Understanding of Microbiologically Influenced Corrosion Caused by Sulfate Reducing Bacteria[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(4): 631-636.
- [9] 刘娜. 硫酸盐还原菌的分类鉴定及抑制规律研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.
- LIU Na. Characterization and Identification of SRB and Its Control Method[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.

- [10] 刘宏伟, 徐大可, 吴亚楠, 等. 微生物生物膜下的钢铁材料腐蚀研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(5): 409-418.
LIU Hong-wei, XU Da-ke, WU Ya-nan, et al. Research Progress in Corrosion of Steels Induced by Sulfatereducing Bacteria[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(5): 409-418.
- [11] XU D, GU T Y. Carbon Source Starvation Triggered More Aggressive Corrosion Against Carbon Steel by the *Desulfovibrio Vulgaris* Biofilm[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2014, 91: 74-81.
- [12] XU D, GU T. Bioenergetics Explains When and Why More Severe Mic Pitting by SRB Can Occur[C]// NACE Corrosion. Nace, 2011.
- [13] LIU H W, GU T Y, ZHANG G A, et al. Corrosion of X80 Pipeline Steel under Sulfate-reducing Bacterium Biofilms in Simulated CO₂-saturated Oilfield Produced Water with Carbon Source Starvation[J]. Corrosion Science, 2018, 136: 47-59.
- [14] DONG Z H, SHI W, RUAN H M, et al. Heterogeneous Corrosion of Mild Steel under SRB-biofilm Characterised by Electrochemical Mapping Technique[J]. Corrosion Science, 2011, 53(9): 2978-2987.
- [15] HAN D, JIANG R J, CHENG Y F. Mechanism of Electrochemical Corrosion of Carbon Steel under Deoxygenated Water Drop and Sand Deposit[J]. Electrochimica Acta, 2013, 114: 403-408.
- [16] LIU H W, ZHONG X K, LIU H F, et al. Microbiologically-enhanced Galvanic Corrosion of the Steel Beneath a Deposit in Simulated Oilfield-produced Water Containing *Desulfotomaculum Nigrificans*[J]. Electrochemistry Communications, 2018, 90: 1-5.
- [17] LIU H W, CHENG Y F. Microbial Corrosion of X52 Pipeline Steel under Soil with Varied Thicknesses Soaked with a Simulated Soil Solution Containing Sulfate-reducing Bacteria and the Associated Galvanic Coupling Effect[J]. Electrochimica Acta, 2018, 266: 312-325.
- [18] LIU H W, CHENG Y F. Mechanistic Aspects of Microbially Influenced Corrosion of X52 Pipeline Steel in a Thin Layer of Soil Solution Containing Sulphate-reducing Bacteria under Various Gassing Conditions[J]. Corrosion Science, 2018, 133: 178-189.
- [19] 刘宏伟, 刘宏芳. 铁氧化菌引起的钢铁材料腐蚀研究进展. 中国腐蚀与防护学报, 2017(3): 195-206.
LIU Hong-wei, LIU Hong-fang. Research Progress of Corrosion of Steels Induced by Iron Oxidizing Bacteria[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2017(3): 195-206.
- [20] LIU H W, GU T Y, ZHANG G A, et al. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in CO₂-containing Oilfield Produced Water in the Presence of Iron-oxidizing Bacteria and Inhibitors[J]. Corrosion Science, 2016, 105: 149-160.
- [21] 林超峰, 龚骏. 嗜中性微好氧铁氧化菌研究进展[J]. 生态学报, 2012, 32(18): 5889-5899.
LIN Chao-feng, GONG Jun. Recent Progress in Research on Neutrophilic, Microaerophilic Iron(II)-oxidizing Bacteria[J]. Acta Ecologica Sinica, 2012, 32(18): 5889-5899.
- [22] 张萌, 郑平. 铁氧化菌的类型、生境及富集培养方法[J]. 科技通报, 2012(11): 72-76.
ZHANG Meng, ZHENG Ping. Clarification, Habitat and Enrichment Technique of Fe(II)-oxidizing Microorganisms[J]. Bulletin of Science and Technology, 2012(11): 72-76.
- [23] LIU H W, FU C Y, GU T Y, et al. Corrosion Behavior of Carbon Steel in the Presence of Sulfate Reducing Bacteria and Iron Oxidizing Bacteria Cultured in Oilfield Produced Water[J]. Corrosion Science, 2015, 100: 484-495.
- [24] LIU H W, GU T Y, ZHANG G A, et al. The Effect of Magneticfield on Biomineralization and Corrosion Behavior of Carbon Steel Induced by Iron-oxidizing Bacteria[J]. Corrosion Science, 2016, 102: 93-102.
- [25] LIU H W, GU T Y, ASIF M, et al. The Corrosion Behavior and Mechanism of Carbon Steel Induced by Extracellular Polymeric Substances of Iron-oxidizing Bacteria[J]. Corrosion Science, 2017, 114: 102-111.
- [26] BEECH W B, SUNNER J. Biocorrosion: Towards Understanding Interactions between Biofilms and Metals[J]. Current Opinion in Biotechnology, 2004, 15(3): 181-186.
- [27] WANG H, JU L K, CASTANEDA H, et al. Corrosion of Carbon Steel C1010 in the Presence of Iron Oxidizing Bacteria *Acidithiobacillus Ferrooxidans*[J]. Corrosion Science, 2014, 89: 250-257.
- [28] LI Q, WANG J, XING X, et al. Corrosion Behavior of X65 Steel in Seawater Containing Sulfate Reducing Bacteria under Aerobic Conditions[J]. Bioelectrochemistry, 2018, 122: 40-50.
- [29] WAN Y, ZHANG D, LIU H Q, et al. Influence of Sulphate-reducing Bacteria on Environmental Parameters and Marine Corrosion Behavior of Q235 Steel in Aerobic Conditions[J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(5): 1528-1534.
- [30] LIU H W, CHENG Y F. Corrosion of X52 Pipeline Steel in a Simulated Soil Solution with Coexistence of *Desulfovibrio Desulfuricans* and *Pseudomonas Aeruginosa* Bacteria[J]. Corrosion Science, 2020, 173: 108753.
- [31] LIU H W, XU D K, YANG K, et al. Corrosion of Antibacterial Cu-bearing 316L Stainless Steels in the Presence of Sulfate Reducing Bacteria[J]. Corrosion Science, 2018, 132: 46-55.
- [32] ABDOLREZA F, ALIREZA R, NEHZAT S, et al. A Theoretical and Experimental Study of Castor Oil-based Inhibitor for Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Medium at Elevated Temperatures[J]. Corrosion Science, 2020, 175: 108871.
- [33] XU J, JIA R, YANG D Q, et al. Effects of

- D-Phenylalanine as a Biocide Enhancer of THPS Against the Microbiologically Influenced Corrosion of C1018 Carbon Steel[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2019, 35(1): 109-117.
- [34] WANG D, XIE F, WU M, et al. The Effect of Sulfate-reducing Bacteria on Hydrogen Permeation of X80 Steel under Cathodic Protection Potential[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(44): 27206-27213.
- [35] 张帆, 刘宏伟, 陈碧, 等. CO₂ 和 SRB 共存产出水中咪唑啉衍生物的环境行为及缓蚀长效性研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2015, 35(2): 156-162.
- ZHANG Fan, LIU Hong-wei, CHENG Bi, et al. Research on the Long-lasting of Imidazoline Inhibition in CO₂-saturated and SRB Simulated Sewage[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2015, 35(2): 156-162.
- [36] 吴亚楠, 张帆, 刘宏伟, 等. 月桂酸和硫脲在饱和 CO₂ 和 SRB 共存污水中缓蚀行为的研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2015, 27(3): 219-225.
- WU Ya-nan, ZHANG Fan, LIU Hong-wei, et al. Corrosion Inhibition Performance of Lauric Acid and Thiourea for Carbon Steel in a CO₂-saturated and SRB-containing Artificial Sewage[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2015, 27(3): 219-225.
- [37] FINSGAR M, JACKSON J. Application of Corrosion Inhibitors for Steels in Acidic Media for the Oil and Gas Industry: A Review[J]. Corrosion Science, 2014, 86: 17-41.
- [38] LIU H, GU T, LV Y, et al. Corrosion Inhibition and Anti-bacterial Efficacy of Benzalkonium Chloride in Artificial CO₂-saturated Oilfield Produced Water[J]. Corrosion Science, 2017, 114: 102-111.
- [39] MARCIALES A, PERALTA Y, HAILE T, et al. Mechanistic Microbiologically Influenced Corrosion Modeling—A Review[J]. Corrosion Science, 2019, 146: 99-111.