

БИОКОРРОЗИЯ СТАЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

В статье рассмотрен механизм биокоррозии, основные причины биокоррозионных повреждений стальных конструкций и методы предотвращения биокоррозии изделий.

Ключевые слова: биокоррозия, сталь, повреждение, бактерия.

Наряду с повреждениями стальных конструкций электрохимической коррозией в настоящее время наблюдаются многочисленные случаи отказов трубопроводов и оборудования вследствие биокоррозии. При биокоррозии металл конструкции может разрушаться как из-за того, что он служит питательной средой для микроорганизмов, так и под действием продуктов, образующихся в результате их жизнедеятельности. Биохимическая коррозия в чистом виде встречается редко, поскольку в присутствии влаги протекает одновременно и электрохимическая коррозия.

Биокоррозия включает некоторые случаи подземной коррозии или коррозии в электролитах, когда процесс разрушения ускоряется вследствие участия продуктов, выделяемых микроорганизмами. В теплообменниках и трубах оборотного водоснабжения нередко образуются слизи, чаще всего слизеобразователями являются микроорганизмы. Сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ) почти всегда находятся в ассоциации с аэробными слизеобразующими микроорганизмами. Образователи слизи запасают питательные вещества и создают необходимые для этой группы бактерий анаэробные условия. СВБ представляют собой группу специфических микроорганизмов, встречающихся в водной среде и в присутствии которых скорость коррозии возрастает в 2,2–4 раза. Эти облигатно-анаэробные микроорганизмы не развиваются в присутствии кислорода. Однако имеются сведения о способности этих бактерий сохранять жизнеспособность при 6% молекулярного кислорода в среде развития. Необходимым условием развития СВБ является наличие сульфатов в воде. Бактерии используют сульфаты как конечный акцептор водорода при анаэробном дыхании, побочным продуктом которого является сероводород. Диапазон температур, выдерживаемых СВБ, от 2 °С до 85 °С.

В действующем оборудовании и нефтепроводах колонии СВБ имеют вид множества бугорков микронных размеров, разбросанных главным образом на горизонтальной поверхности днищ резервуаров, емкостей и в нижней части сечения труб. При удалении с такого бугорка продуктов коррозии, под ними в металле обнаруживается более или менее глубокая язва. Поскольку колония бактерий закреплена непосредственно на металле и покрыта осадком, в том числе продуктами коррозии, ее метаболический обмен со средой осуществляется через этот пористый осадок: из среды к бактериям – ионы сульфата и компоненты нефти, а от них в среду – сероводород. Каждый бугорок становится как бы миниатюрной установкой биохимического производства сероводорода [1–4].

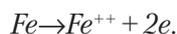
Согласно [4] жизнедеятельность СВБ связана с процессом восстановления солей серной кислоты (сульфатов), т. е. с осуществлением реакции:



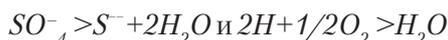
Однако свободный кислород в системе не накапливается (СВБ не выносят заметных концентраций кислорода), а в момент выделения используется для метаболизма микроорганизмов и в значительной части также для катодного деполяризующего процесса коррозии стали. Благодаря этому делается возможным прохождение электрохимического процесса коррозии в средах, не имеющих свободного кислорода. При благоприятных условиях СВБ могут образовывать большое количество сероводорода, который является конечным продуктом анаэробного дыхания. Подкисление почвы, возникающее вследствие образования сульфид-иона (сероводорода), а также само наличие ионов S^{--} будут облегчать также и протекание параллельного процесса водородной деполяризации. Ион серы частично исполь-

зается для построения протоплазмы бактерий, а после отмирания и разложения бактерий участвует также во вторичной реакции образования продуктов коррозии стали. По этой причине в продуктах анаэробной коррозии стали, наряду с гидратами закиси и окиси железа, значительная часть железа (от 0,25 до 0,5 общего количества) находится в виде сернистого железа. Жизнедеятельность бактерий может осуществляться не только за счет энергии окисления органических веществ, находящихся в почве, но для некоторых видов анаэробных бактерий, очевидно, также за счет энергии окисления молекулярного или атомарного водорода. При анаэробной коррозии стали под влиянием бактерий протекают следующие реакции, осуществляемые электрохимическим, химическим и биологическим путем:

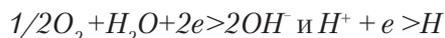
1. Анодный процесс:



2. Биологические процессы:



3. Катодные процессы:



4. Вторичные химические процессы:



В результате жизнедеятельности бактерий облегчаются катодные деполаризующие процессы (как кислородной, так и водородной деполаризации). Вследствие выделения энергии при биологическом окислении катодно-образующегося водорода бактерии получают необходимые энергетические возможности для своего существования и, следовательно, выполнения биологической эндотермической реакции восстановления сульфатного иона. Указанный механизм анаэробной коррозии и то, что железо входит в протоплазму бактерий, позволяют понять преимущественное развитие подобных видов бактерий непосредственно на корродирующей поверхности стали, электрохимическое коррозионное разъедание которого и является источником жизнедеятельности этих микроорганизмов [4].

Основная причина возникновения биокоррозии стальных конструкций на нефтяных месторождениях, где применяется законтурное заводнение, связана с тем, что нагнетающаяся

под землю речная или озерная вода не подвергается эффективной очистке от сульфатов. Под землей создаются благоприятные температурные (20...30 °С), химические и в целом экологические условия для интенсивного развития и размножения СВБ. Биокоррозией повреждается подземное и надземное оборудование скважин, а также трубопроводы, так как добываемая с нефтью вода содержит сероводород. Вода отделяется от нефти и снова закачивается в пласт месторождения, еще больше обогащая его агрессивными компонентами. Выход из строя насосного и бурового оборудования и многочисленные сквозные перфорации трубопроводов являются следствием биокоррозии под действием СВБ. Другим примером биокоррозии под действием СВБ и связанных с ними в биоценозах микроорганизмов является коррозия стальных резервуаров с нефтепродуктами. Коррозионные поражения носят язвенный характер, вплоть до сквозных перфораций, располагаются в основном в донной части резервуаров, где собирается шлам и «подтоварная» вода. Вода попадает в нефтепродукты в процессе хранения и транспортировки и если своевременно не удаляется, то скапливается внизу и в ней концентрируются коррозионно-активные соли и микроорганизмы [1–3].

Биокоррозионные повреждения металла труб из стали 20, транспортирующих сероводородсодержащие нефтегазоконденсатные среды, представлены на рисунках 1–3.

Согласно проведенному спектральному анализу (таблица 1) металл труб соответствует стали 20.

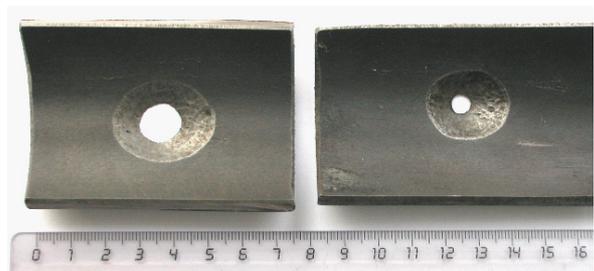
Механические характеристики металла труб, определенные при испытаниях образцов на растяжение по ГОСТ 1497 и на ударную вязкость по ГОСТ 9454, находятся в пределах требуемых нормативной документацией (НД) таблица 2.

Полосчатость структуры металла труб, определенная по ГОСТ 5640-68, не превышает 2 балла и соответствует баллу 1б, размер зерна, определенный по ГОСТ 5639-82, соответствует 9–10 баллу. Загрязненность стали неметаллическими включениями, определенная по ГОСТ 1778-70, соответствует баллу 1б (рисунок 4а), что в целом соответствует требованиям НД.

При определении сопротивления стали водородному растрескиванию, согласно методи-



а)



б)

а – наружная поверхность;
б – внутренняя поверхность

Рисунок 1. Биокоррозионные повреждения
стальной трубы $\varnothing 89$ мм



а)



б)



а)



б)

Рисунок 2. Внутренняя поверхность труб $\varnothing 89$ мм
в области сквозных биокоррозионных повреждений



в)



г)

Рисунок 3. Биокоррозионные повреждения
внутренней поверхности труб $\varnothing 114$ мм

ке NACE TM 0284 испытывали образцы металла труб размером $20 \times 150 \times (t - 2)$ мм, где t – толщина стали трубы. Испытания на ВР проводили в течение 96 часов путем погружения в сероводородсодержащую среду трех одинаковых образцов, вырезанных из каждой исследуемой трубы. После испытаний образцы разрезали на четыре части длиной по 25 мм. Каждую часть в месте реза полировали и травили так, чтобы можно было отличить водородные расслоения от включений, царапин и других дефектов. Измерение длины и глубины трещин проводили при 100-кратном увеличении в трех поперечных сечениях каждого образца. После испытаний, разрезки и полирования образцов, в их поперечных сечениях водородные трещины не обнаружены (рисунок 4 б). На наружных поверхностях образцов коррозионные повреждения также отсутствуют.

Следовательно, по характеристикам сопротивления общей сероводородной коррозии и водородному растрескиванию исследуемый металл труб соответствует требованиям НД, а основной причиной образования повреждений металла труб (рисунки 1–3) является биокоррозия локальных участков металла труб.

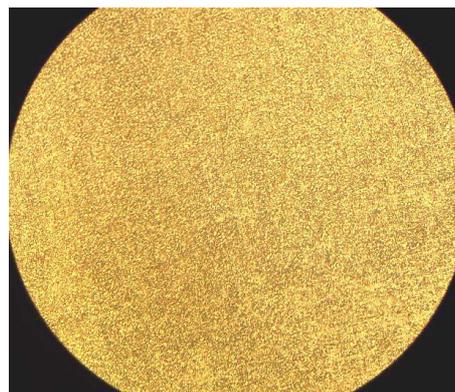
Согласно [1–5] для предотвращения биокоррозионных повреждений стальных конструкций необходимо: исключать заражение рабочей среды микроорганизмами; обеспечивать химический контроль состава среды; производить ингибирование или добавлять гербициды; обеспечивать контролируемое удаление из рабочей среды питательных для микробов веществ; подбирать соответствующие эффективные защитные покрытия; применять катодную защиту; предусматривать возможность очистки конструкций от отложений. Эффективную дезинфекцию от СВБ и других бактерий обеспечивает длительное хлорирование воды при концентрации активного хлора 0,0001% или ударными дозами хлора. Введение формальдегида (формалина) в концентрации 10–20 мг/л в воду, нагнетаемую в скважины, приводит к значительному снижению биокоррозии. Для защиты от биокоррозии наружной поверхности трубопроводов необходимо применять эпоксидно-каменноугольные покрытия вместо битумных покрытий, являющихся благоприятным субстратом для развития микроорганизмов. Для защиты

Таблица 1. Химический состав материала труб

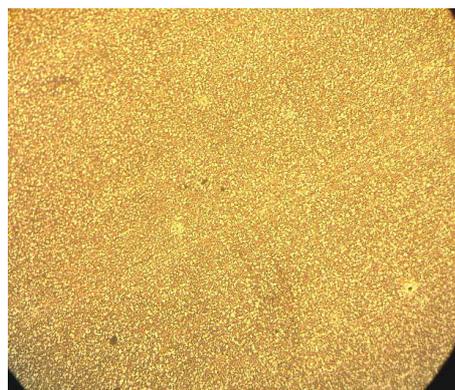
C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
0,19	0,24	0,56	0,10	0,011	0,11
Cu	Al	Nb	S	P	Fe (основа)
0,10	0,034	0,024	0,011	0,015	98,605

Таблица 2. Механические характеристики металла труб

№ п/п	Наименование показателя	Данные	
		НД	Полученные
1	Временное сопротивление разрыву $\sigma_{\text{в}}$, МПа	502–598	515–533
2	Предел текучести $\sigma_{\text{т}}$, МПа	338–470	340–412
3	Отношение $\sigma_{\text{т}}/\sigma_{\text{в}}$	$\leq 0,8$	0,66–0,77
4	Твердость, НВ	≤ 194	120–154
5	Относительное удлинение δ , %	$\geq 25,0$	27–31,2
6	Ударная вязкость KCV -40°C , Дж/см ²	≥ 98	101–112



а)



б)

а – исходное состояние, $\times 100$;
б – после испытаний на ВР, $\times 100$ ($\times 1,2$)

Рисунок 4. Микроструктура металла трубы $\varnothing 89$ мм

от биокоррозии внутренних поверхностей резервуаров нефтепродуктов и топливных систем следует использовать биоцидные добав-

ки к нефтепродуктам, а также защитные оксидные покрытия.

11.05.2012

Список литературы:

1. Микробная коррозия и ее возбудители / Е.И. Андреюк, В.И. Билай, Э.З. Коваль, И.А. Козлова. – Киев: Наукова думка, 1980. – 288 с.
2. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник в 2 т. / Под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – Т. 1. – 688 с.
3. Каменщиков, Ф.А. Борьба с сульфатвосстанавливающими бактериями на нефтяных месторождениях / Ф.А. Каменщиков, Н.Л. Черных. – М.; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотичная динамика», Институт компьютерных исследований, 2007. – 412 с. – ISBN 978-5-93972-621-4.
4. Томашов, Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов / Н.Д. Томашов. – М.: Издательство академии наук СССР, 1960. – 591 с.
5. Плудек, В. Защита от коррозии на стадии проектирования: Пер. с англ. / В. Плудек. – М.: Изд-во «Мир», 1980. – 238 с.

Сведения об авторах:

Кушнаренко Владимир Михайлович, заведующий кафедрой деталей машин и прикладной механики Оренбургского государственного университета, доктор технических наук, профессор 460018, пр-т Победы, 13, ауд. 4307, тел. (3532) 372561, e-mail: vmkushnarenko@mail.ru

Чирков Юрий Александрович, доцент кафедры деталей машин и прикладной механики Оренбургского государственного университета, доктор технических наук, доцент 460018, пр-т Победы, 13, ауд. 4309а, e-mail: chircov_ura@mail.ru

Репях Виталий Сергеевич, старший преподаватель кафедры деталей машин и прикладной механики Оренбургского государственного университета, кандидат технических наук 460018, пр-т Победы, 13, ауд. 4305, e-mail: podval2004@mail.ru

Ставишенко Виктор Геннадиевич, доцент кафедры деталей машин и прикладной механики Оренбургского государственного университета, кандидат технических наук 460018, пр-т Победы, 13, ауд. 4305, e-mail: stawishenko.w.g@mail.ru

UDC 576.8: 620.193.81

Kushnarenko V.M., Chirkov Yu.A., Repiah V.S., Stavishenko V.G.

Orenburg state university, e-mail: vmkushnarenko@mail.ru

BIOCORROSION OF STEEL DESIGNS

In article the biocorrosion mechanism, principal causes of biocorrosion damages of steel designs and methods of prevention of biocorrosion of products is considered.

Key words: biocorrosion, a steel, damage, a bacterium.

Bibliography:

1. Microbic corrosion and its activators / E.I. Andrejuk, V.I. Bilaj, E.Z. Koval, I.A. Kozlova. – Kiev: Naukova dumka, 1980. – 288 p.
2. Corrosion prevention, aging and biodamages of cars, the equipment and constructions: the Directory in 2 т. / A.A. Gerasimenko. – М.: mechanical engineering, 1987. – Т. 1. – 688 p.
3. Kamenshchikov, F.A. Struggle against sulfate restoring bacteria on oil deposits / F.A. Kamenshchikov, N.L. Chernyh. – М.; Izhevsk: FACE DOWNWARDS «Regular and chaotic dynamics», Institute of computer probes, 2007. – 412 p. – ISBN 978-5-93972-621-4.
4. Tomashov, N.D. theor of corrosion and protection of metals / N.D. Tomashov. – М.: publishing house of academy of Sciences of the USSR, 1960. – 591 p.
5. Pludek, V. Zashchita ot korrozii: the Lane with English / V. Pludek. – М.: Publishing house «World», 1980. – 238 p.