

X65 管线钢在成品油管道沉积物中的微生物腐蚀行为

王正泉^{1,2,3}, 徐玮辰^{1,3}, 周子扬¹, 杨黎晖^{1,3}, 李言涛^{1,3,4}

(1.中国科学院海洋研究所 海洋环境腐蚀与生物污损重点实验室, 山东 青岛 266071;
2.中国科学院大学, 北京 100049; 3.青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋腐蚀与防护
开放工作室, 山东 青岛 266237; 4.中国科学院 海洋大科学研究中心 山东 青岛 266071)

摘要: **目的** 分析华南一成品油管道内微生物腐蚀 (MIC) 的主要原因及行为, 为成品油管道安全运行提供支撑。**方法** 利用微生物分析、表面分析和电化学手段, 分析成品油管道沉积物中可能引发腐蚀的细菌群落, 研究细菌群落协同作用下, X65 管线钢的腐蚀状态, 并对 X65 管线钢在成品油管道沉积物稀释液中的 MIC 行为进行分析。**结果** 从属水平来看, 成品油管道沉积物中相对丰度大于 0.1% 的 29 种菌属中有 13 种可能引发 MIC。在实验的 1~3 天, 天然稀释液体系 (X65-Bacteria) 的 OCP 持续正移, 且正移幅度大于灭菌稀释液体系 (X65-Asepsis), 第 3 天的 EIS 阻抗弧半径最大。在实验的 3~7 天, 天然稀释液 (X65-Bacterias) 体系的 OCP 负移, 且负移程度明显大于灭菌稀释液 (X65-Asepsis) 体系。在实验的第 7 天, 天然稀释液 (X65-Bacterias) 体系的阻抗弧半径小于灭菌稀释液 (X65-Asepsis) 体系, 且自腐蚀电位更负。对生成的生物膜进行成分分析发现, 生物膜和腐蚀产物膜主要由有机物和铁的氧化物组成。**结论** 柠檬酸杆菌属 (*Citrobacter*) 和鞘氨醇单胞菌属 (*Sphingomonas*) 可能是造成华南一成品油管道沉积物中 MIC 的主要菌群。在管道沉积物中细菌群落的协同作用下, X65 管线钢的腐蚀速度加快。

关键词: X65 管线钢; 成品油管道; 沉积物; 微生物腐蚀; 16s rRNA; 电化学

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)07-0245-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.07.031

Microbial Corrosion Behavior of X65 Pipeline Steel in Product Pipeline Sediments

WANG Zheng-quan^{1,2,3}, XU Wei-chen^{1,3}, ZHOU Zi-yang¹, YANG Li-hui^{1,3}, LI Yan-tao^{1,3,4}

(1.Key Laboratory of Marine Environmental Corrosion and Bio-fouling, Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3.Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Pilot National Laboratory for Marine Science and Technology (Qingdao),

收稿日期: 2019-09-16; 修订日期: 2020-05-22

Received: 2019-09-16; Revised: 2020-05-22

基金项目: 国家自然科学基金 (41827805)

Fund: National Natural Science Foundation of China (41827805)

作者简介: 王正泉 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为微生物腐蚀。

Biography: WANG Zheng-quan (1995—), Male, Master, Research focus: biocorrosion.

通讯作者: 李言涛 (1968—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为管道海洋钢结构等的腐蚀与防护。邮箱: ytli@qdio.ac.cn

Corresponding author: LI Yan-tao (1968—), Male, Doctor, Researcher, Research focus: corrosion and protection of marine steel structure and pipeline. E-mail: ytli@qdio.ac.cn

引文格式: 王正泉, 徐玮辰, 周子扬, 等. X65 管线钢在成品油管道沉积物中的微生物腐蚀行为[J]. 表面技术, 2020, 49(7): 245-254.

WANG Zheng-quan, XU Wei-chen, ZHOU Zi-yang, et al. Microbial corrosion behavior of X65 pipeline steel in product pipeline sediments[J]. Surface technology, 2020, 49(7): 245-254.

Qingdao 266237, China; 4.Center for Ocean Mega-Science, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze the main causes and behaviors of microbiologically influenced corrosion (MIC) in oil product pipeline in South China to provide support for the safe operation of the oil product pipeline. Microbiological analysis methods, surface analysis technology and electrochemical methods were used to analyze the bacterial communities that might cause corrosion in the sediments of oil product pipeline, and to study the corrosion status of X65 pipeline steel and investigate the MIC behavior of X65 pipeline steel in diluent of product oil pipeline sediment. From the perspective of genus level, 13 of 29 species of genus with relative abundance greater than 0.1% in the oil product pipeline sediments might trigger MIC. During the first 1~3 days of the experiment, the OCP of the X65-Bacterial system continued to move forward with a larger range than that of the X65-Asepsis system, and the EIS had the largest impedance arc radius on the third day. In the 3~7 days of the experiment, the negative shift of OCP in X65-Bacterias system was significantly greater than that of X65-Asepsis system. On the 7th day of the experiment, the impedance arc radius of the X65-Bacterias system was smaller than that of the X65-Asepsis system, and the self-corrosion potential was more negative. Composition analysis was carried out to the generated biofilm and corrosion product film, which were mainly composed of organic matter and iron oxides. *Citrobacter* and *Sphingomonas* may be the main bacterial colonies causing MIC in the sediment of a product pipeline in South China. With the synergistic effect of bacterial communities in pipeline sediments, the corrosion rate of X65 pipeline steel is accelerated.

KEY WORDS: X65 pipeline steel; products pipeline; sediment; MIC; 16s rRNA; electrochemistry

管道腐蚀会带来巨大的经济损失, 中国 2014 年的腐蚀成本为 21 278 亿人民币, 占 GDP 的 3.34%, 其中因石油管材腐蚀造成的损失约 100 亿元^[1]。微生物腐蚀 (MIC) 是造成管道腐蚀的主要原因之一, 因 MIC 造成的经济损失能占到腐蚀经济损失总量的 20%^[2-3]。

目前, MIC 问题在油气管道工业中已经引起了高度重视, 但大量研究主要集中在原油和天然气管道, 对成品油管道的研究较少。然而, 截至 2017 年底, 全球在役成品油管道达 2.49×10^5 km^[4], 中国在役成品油管道为 2.79×10^4 km^[5-6]。成品油管道在新建油气管道中所占的比重越来越大^[7], 研究成品油管道中的 MIC 具有经济价值和现实意义。

成品油管道在投产前和输送油品过程中, 其水油分层会使水在管线低洼处沉积, 导致输油管道表面由亲油性转变为亲水性, 从而易于 MIC 的发生^[8]。Darwin 和 Place^[9-10]提出成品油管道建设时, 会用水作为试压介质, 分段进行强度测试, 试压后通常没有干燥要求, 在管线高程起伏较大的情况下, 试压水容易残留在高程的相对低点, 为微生物的生长创造条件。细菌在生物膜内的反应导致金属表面与微生物膜之间的界面溶解氧浓度、pH 值、有机及无机物的浓度和类别不同于本底溶液, 这将改变金属的腐蚀速率和机理^[11]。研究表明, 在腐蚀细菌存在的条件下, 壁厚约 400 μm 的钢管在 60 天后就会穿孔, 钢管的腐蚀速率可达 2.4 mm/a, 孔蚀深度可达 10 mm 以上^[12]。

国内外学者对能引起 MIC 的细菌进行了大量研究, 多数研究认为 SRB 是引发石油系统 MIC 的主要细菌^[13], 好氧菌、真菌、铁氧化细菌、锰氧化细菌、产酸细菌和产甲烷菌等也会在一定程度上引起金属

的腐蚀^[14-15]。Rajasekar^[16]对热带国家成品油管沉积物中的腐蚀性细菌群落进行检测, 并没有发现硫酸盐还原菌, 而是发现了肠杆菌科中能引发腐蚀的两种菌: 产酸克雷伯氏菌 (*K. oxytoca*) 和马塞森氏菌 (*S. marcescens*)。同时, 环境中微生物种类有 $10^5 \sim 10^6$, 仅 7031 种微生物可被培养, 当前国内外大量研究^[17-20]主要集中在实验室内可培养菌, 研究单一菌落或混合菌落在实验条件下对金属腐蚀的影响, 对不可培养菌落对腐蚀影响的研究还存在较大的空白。成品油管道低洼沉积环境是一个复杂的生态系统, 形成的微生物膜中, 可培养菌与不可培养菌之间的相互作用可能会对管线钢产生不同的影响^[21]。

本文对 X65 管线钢在成品油管道沉积物中的微生物腐蚀行为进行了研究。分析了成品油管道中可能引发腐蚀的细菌群落, 研究了细菌群落共同作用下 X65 管线钢的腐蚀状态。从微生物膜中的细菌群落协同作用角度出发, 研究了成品油管道内微生物使腐蚀加速的原因, 从而对控制成品油管道中的腐蚀性细菌提供依据, 为成品油管道安全运行提供支撑。

1 实验

1.1 实验材料

选用 X65 管线钢作为实验用钢。按照标准 GB/T 9711—2017《石油天然气工业 管线输送系统用钢管》、Q/SY GJX 103—2009《成品油输送管道用钢管通用技术条件》对管线钢的要求, 实验所用 X65 管线钢的化学成分 (质量分数, %) 与标准对比如表 1 所示。

表 1 实验用 X65 管线钢化学成分与标准对比
Tab.1 Comparison between steel composition of X65 pipeline and standard composition

X65	Maximum mass fraction based on smelting analysis and product analysis/%												
	C	Si	Mn	P	S	V	Nb	Ti	Cu	Ni	Cr	Mo	Fe
Experimental steel	0.030	0.170	1.510	0.011	0.003	—	0.06	0.010	0.04	0.17	—	0.150	Bal.
GB/T 9711—2017	0.26	—	1.65	0.03	0.03	0.15	0.15	0.15	0.5	0.5	0.5	0.15	Bal.
Q/SY GJX 103—2009	0.12	0.45	1.60	0.025	0.015	0.15	0.15	0.15	0.5	0.3	0.3	0.15	Bal.
ISO 3183:200	0.12	0.45	1.7	0.025	0.015	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.3	0.15	Bal.

电极尺寸为 10 mm×10 mm×5 mm。图 1 为电化学测试实验样品示意图，试样一面通过焊锡与铜导线连接，另一面作为工作面，除了工作面以外的其他面均用冷镶嵌树脂封装。所有的试片按照国标 GB 5776—86 进行表面处理^[22]。

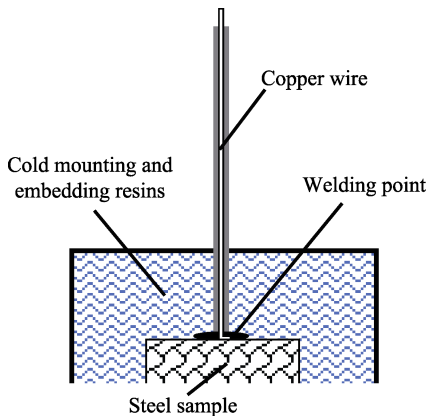


图 1 电化学测试实验样品示意图
Fig.1 Schematic diagram of electrochemical test sample

实验用成品油管道沉积物采自华南一条成品油管道，泥样与蒸馏水按照 1：10 比例稀释而成。采用原子吸收分光光度计（AAS6000），根据 SY/T 5523—2006《油田水分析方法》分析得到侵蚀性离子主要有 NO³⁻、Cl⁻、HCO³⁻、SO₄²⁻。

1.2 实验方法

对成品油管道沉积物进行现场采样，转移至无菌器皿中，置于低温储藏，利用 Ion S5 XL 测序系统测序。实验前用砂纸（240~1500 目）逐级打磨试样工作面至镜面，根据标准 SY/T 5270—2000 选择除膜液配方，用去离子水清洗，无水乙醇脱水，丙酮脱脂，并用吹风机冷风吹干，在超净工作台中灭菌 30 min。电化学实验、表面分析实验均在无菌操作下进行。沉积物稀释液经 121 ℃ 高温高压灭菌 30 min，冷却至室温后，取 400 mL 用作灭菌稀释液体系（X65-Asepsis），另取 400 mL 用作天然稀释液体系（X65-Bacteria）。灭菌稀释液在冷却后，与天然稀释液体系的各项指标可以认为相同^[22]。实验前将两个 500 mL 广口瓶于 121 ℃ 下高温高压灭菌，然后分别加入灭菌稀释液和天然稀释液 400 mL，瓶口用橡胶

塞密封，周围涂抹 704 硅橡胶，37 ℃ 恒温培养。表面微观形貌分析采用扫描电子显微镜（Scanning electron microscope, SEM）。腐蚀产物的化学成分分析采用能谱仪（Energy dispersive spectrometer, EDS）。在 1、2、4、7 d 后，于超净工作台取出试样。灭菌稀释液体系（X65-Asepsis）试样分别用 50%乙醇（溶剂为 PBS）、75%乙醇、100%乙醇浸泡 15 min，进行逐级脱水处理；天然稀释液体系（X65-Bacteria）试样用 5%戊二醛（溶剂为 PBS）浸泡 2 h，然后逐级脱水。细菌荧光观察采用荧光显微镜。实验前用蒸馏水冲洗试样 3 次，用 5%戊二醛（PBS 稀释）固定 30 min，随后用 0.1%的 4,6-二脒基-2-苯基吡啶（DAPI）遮光染色 15 min。

电化学实验采用三电极体系，X65 管线钢作为工作电极，参比电极为饱和甘汞电极（SCE），辅助电极为 20 mm×20 mm 铂电极。实验均在室温下进行，采用 PARSTAT 公司的 P4000+电化学工作站进行电化学测试。待开路电位稳定，测阻抗和极化，动电位扫描速率为 0.5 mV/s，交流阻抗谱测量扫描频率范围为 10⁵ ~ 10⁻² Hz，交流正弦波信号振幅为 20 mV。

2 结果与分析

2.1 微生物分析

采用高通量测序技术分析了华南一成品油管道沉积物中微生物种群种类和含量，从而分析成品油管道中可能引发腐蚀的细菌群落。利用 Ion S5 XL 测序系统，共检出 10 门 17 纲 85 属，图 2 为沉积物中细菌在属、纲、门水平上，16S rRNA 的相对丰度图（相对丰度 > 1%），图 3 为所有检出细菌的系统发育树。从图 2 可以看出，厚壁菌门（Firmicutes）、变形菌门（ProteoBacteria）、放线菌门（ActinoBacteria）、拟杆菌门（Bacteroidetes）这四个菌门丰度之和占到 99.839%，其中厚壁菌门占 45.462%，变形菌门占 31.715%。对厚壁菌门和变形菌门的微生物分布特征进行分析（图 3），梭菌纲（Clostridia）和丹毒丝菌纲（Erysipelotrichia）是厚壁菌门丰度最大的两个菌落，α-变形菌纲（AlphaproteoBacteria）和 γ-变形菌纲（GammaproteoBacteria）是变形菌门丰度最大的两个菌落。

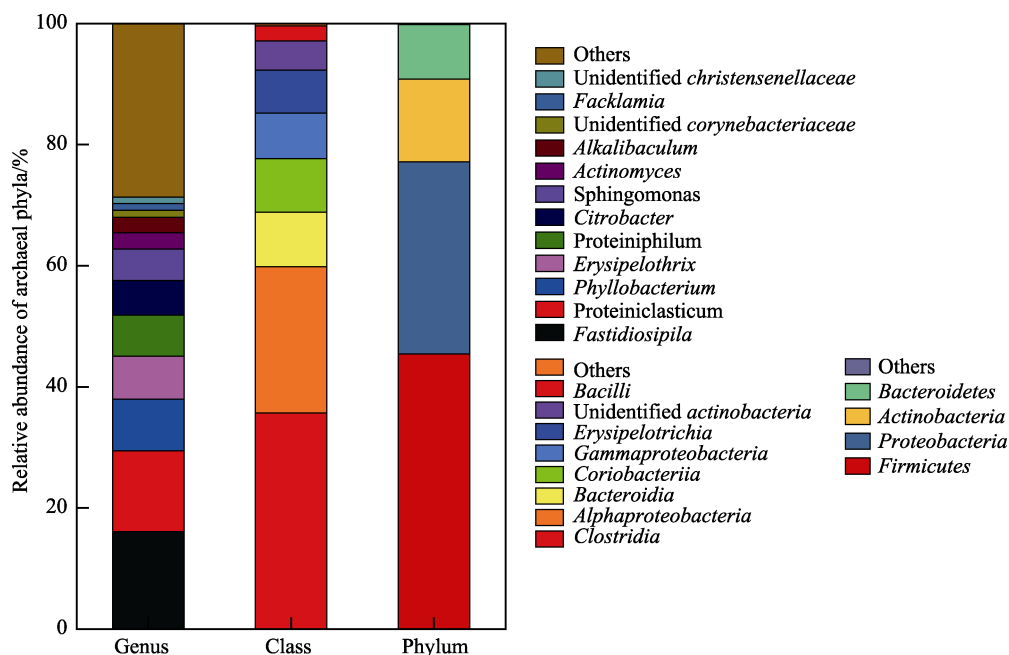


图2 管道沉积物中细菌在属、纲、门水平上 16S rRNA 的相对丰度 (others 表示相对丰度小于 1% 的细菌种群加和)
Fig.2 Relative abundance of 16S rRNA in bacterial sediments at genus, class and phylum levels ('others' represents the sum of bacterial population with relative abundance less than 1%)

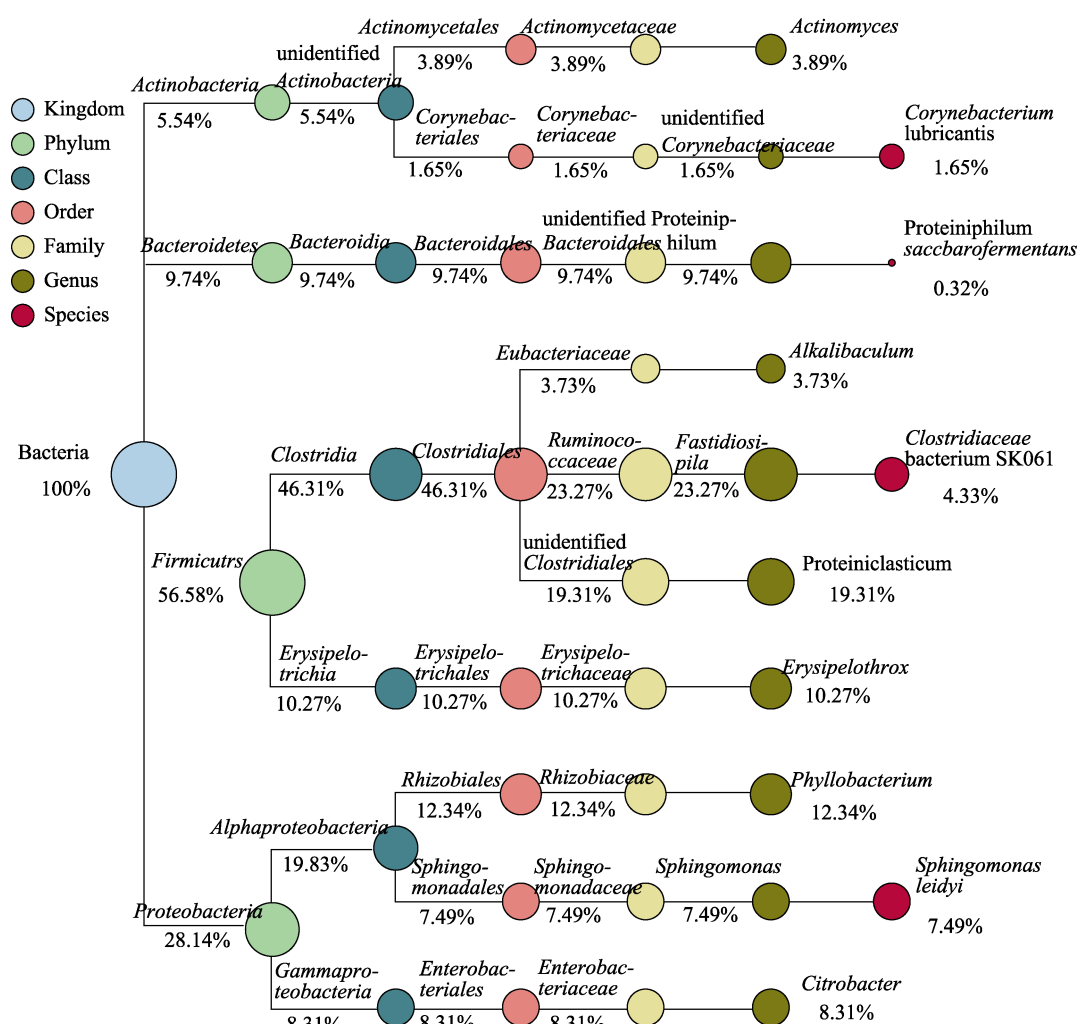


图3 管道沉积物中检出细菌的系统发育树
Fig.3 Phylogenetic tree of bacteria detected in product pipeline sediments

从属水平上对微生物的占比情况进行统计, 相对丰度大于 0.1% 的包括 29 个属, 对这 29 个菌属所处环境特征和细菌行为进行分析。相对丰度排在第 6 的柠檬酸杆菌属 (*Citrobacter*) 为革兰氏阴性菌, 革兰氏阴性菌相比革兰氏阳性菌对钢的腐蚀作用更为积极^[24]。同时, 柠檬酸杆菌属 (*Citrobacter*) 能够产生 H_2S , 造成低碳钢的严重局部腐蚀, 是引起海洋平台酸性气体输送管道点蚀的主要原因^[25]。此外, 柠檬酸杆菌属能通过产生胞外多糖和促进腐蚀过程中其他微生物的附着, 促进生物膜的形成^[26-27]。一些柠檬酸杆菌甚至能够在缺氧的条件下利用 CO 产生 H^+ ^[28]。相对丰度排在第 7 的鞘氨醇单胞菌属 (*Sphingomonas*) 能代谢产生丙酸、丙二酸、丁二酸和糖类^[29], 无机酸能够加速金属的腐蚀, 糖分能为其他微生物提供能量。柠檬酸杆菌属 (*Citrobacter*) 和鞘氨醇单胞菌属 (*Sphingomonas*) 由于多发现于油气管道, 且能够引发明显的腐蚀, 这两种菌属也可能是造成成品油管道沉积物中 MIC 的主要菌群。

同时, 在管道沉积物中发现跟金属腐蚀相关, 且相对丰度大于 0.1% 的 29 个属中, 放线菌属 (*Actinomyces*)^[30] 能够造成铜的显著腐蚀, 气球菌属 (*Aerococcus*)^[31] 对铝合金有较强的腐蚀作用。而相对丰度排在前三的 *Fastidiosipila*、*Proteiniclasticum*、*Hyllobacterium* 对金属腐蚀的影响未知。*Fastidiosipila* 已证明参与氨基酸的降解^[32]; *Proteiniclasticum* 在油田中广泛存在且已经被分离出来^[33], 也在垃圾处理的回收水中大量存在, 用于水解和发酵^[34]。由于微生物群落能释放多种信号分子, 得以相互“沟通”, 形成协同或竞争代谢, 共同造成材料的腐蚀现象, 因此造成成品油管道 MIC 的实际情况往往更加复杂。

2.2 电化学分析

2.2.1 开路电位 (OCP)

沉积物稀释液中 X65 管线钢的开路电位随浸泡时间的变化如图 4 所示。X65-Asepsis 的 OCP 整体趋于稳定, 由于溶解氧的存在, 在实验的 1~2 天, 电位仅正移约 10 mV, 然后轻微负移。OCP 正移是因为 X65 管线钢在稀释液中迅速发生腐蚀, 生成腐蚀产物膜, 金属表面的传质过程受到阻碍。X65-Bacteria 在实验的 1~3 天, 其 OCP 先正移约 20 mV, 3~7 天负移约 30 mV。OCP 在 1~3 天持续正移, 且正移幅度大于 X65-Asepsis 体系, 是因为管道沉积物中的细菌逐渐吸附在电极表面, 并生成生物膜, 生物膜对试样具有一定的保护作用, 金属表面的传质过程受到阻碍。OCP 在 3~7 天负移可能是因为, 试验体系为封闭体系, 随着营养物质和氧气的消耗, X65-Bacteria 体系中的细菌逐渐凋亡, 生物膜从电极表面脱落, 加速了电极的腐蚀。相比 X65-Asepsis 体系, X65-Bacteria 体系的 OCP 负移明显, 可能是由于生物膜对试样腐

蚀的加速作用。生物膜内微生物代谢产物产生的胞外聚合物 (EPS) 吸附在电极表面, EPS 中含有大量的官能团 (如羰基、磷酸基、巯基和羟基等), 具有很强的络合能力, 能够与 Fe^{2+} 发生络合反应^[35], 加速腐蚀。同时, 沉积物中检测出大量单胞菌属和产酸菌属的存在, 如图 2 和图 3。柠檬酸杆菌属 (*Citrobacter*) 在管线钢表面形成生物膜后, 由于生物膜不均匀和其好氧新陈代谢活动, 会消耗 O_2 , 基体表面会形成氧浓差电池, 继而加速腐蚀^[36]。柠檬酸杆菌属 (*Citrobacter*) 也促进腐蚀过程中其他微生物的附着。鞘氨醇单胞菌属 (*Sphingomonas*) 能够产生糖分和无机酸, 为其他微生物提供能量的同时, 也加速腐蚀。

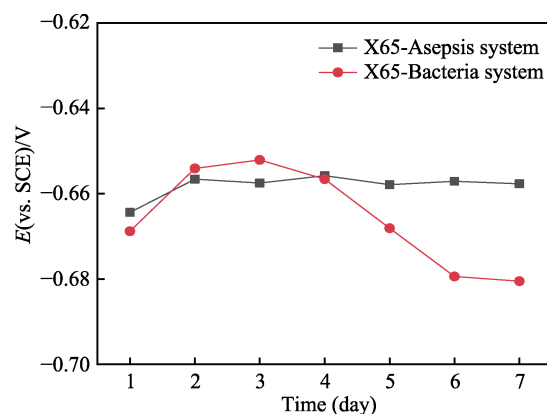


图 4 沉积物稀释液中 X65 管线钢的开路电位随浸泡时间的变化

Fig.4 Change of open circuit potentials of X65 pipeline steel in sediment diluent with immersion time

2.2.2 电化学阻抗谱 (EIS)

沉积物稀释液中 X65 管线钢在不同浸泡时间下的 EIS 如图 5 所示。一般情况, 阻抗半径大小与电极表面形成的腐蚀产物膜有关。腐蚀产物膜越致密, 对电极具有更强的保护作用, 阻抗弧半径越大; 阻抗弧变小, 意味着形成的膜具有缺陷或膜被破坏。X65-Asepsis 体系中 (图 5a), 随浸泡时间的延长, 阻抗弧半径呈现先变大、后减小的趋势。阻抗弧半径增大是因为, 在电极表面生成了腐蚀产物膜, 电荷转移电阻增大。第 2 天阻抗弧半径最大是因为, 电极表面被致密的腐蚀产物膜所覆盖。随后, 腐蚀产物膜脱落。X65-Bacteria 体系中 (图 5b), 随浸泡时间的延长, 阻抗弧半径先变小, 后变大, 随后又变小。半径先减小是因为, 在电极表面大量附着的微生物加速了电极表面的腐蚀。随后半径变大是因为, 随吸附细菌数量、密度增大, 有了生物膜的附着和腐蚀产物膜的生成。第 3 天, 腐蚀产物膜和生物膜最为致密。第 7 天阻抗弧半径小于第一天, 是因为 X65 管线钢的腐蚀产物膜疏松、多孔, 易于脱落, 同时生物膜内微生物的大量繁殖, 也对电极腐蚀起加速作用。Bode 图中相位角与 $\lg f$ 的关系图也呈现相同的规律, 相位角先移向高频,

随后移向低频。同时观察浸泡 1 天 (图 5c)、浸泡 7 天 (图 5d) 后 X65-Asepsis 与 X65-Bacteria 体系电化学阻抗谱可以发现, X65-Asepsis 在第 1 天和第 7 天

的阻抗弧半径均要大于 X65-Bacteria, 证明在微生物膜中菌落之间的相互作用下, 存在加速了电极的腐蚀。EIS 结果与开路结果一致。

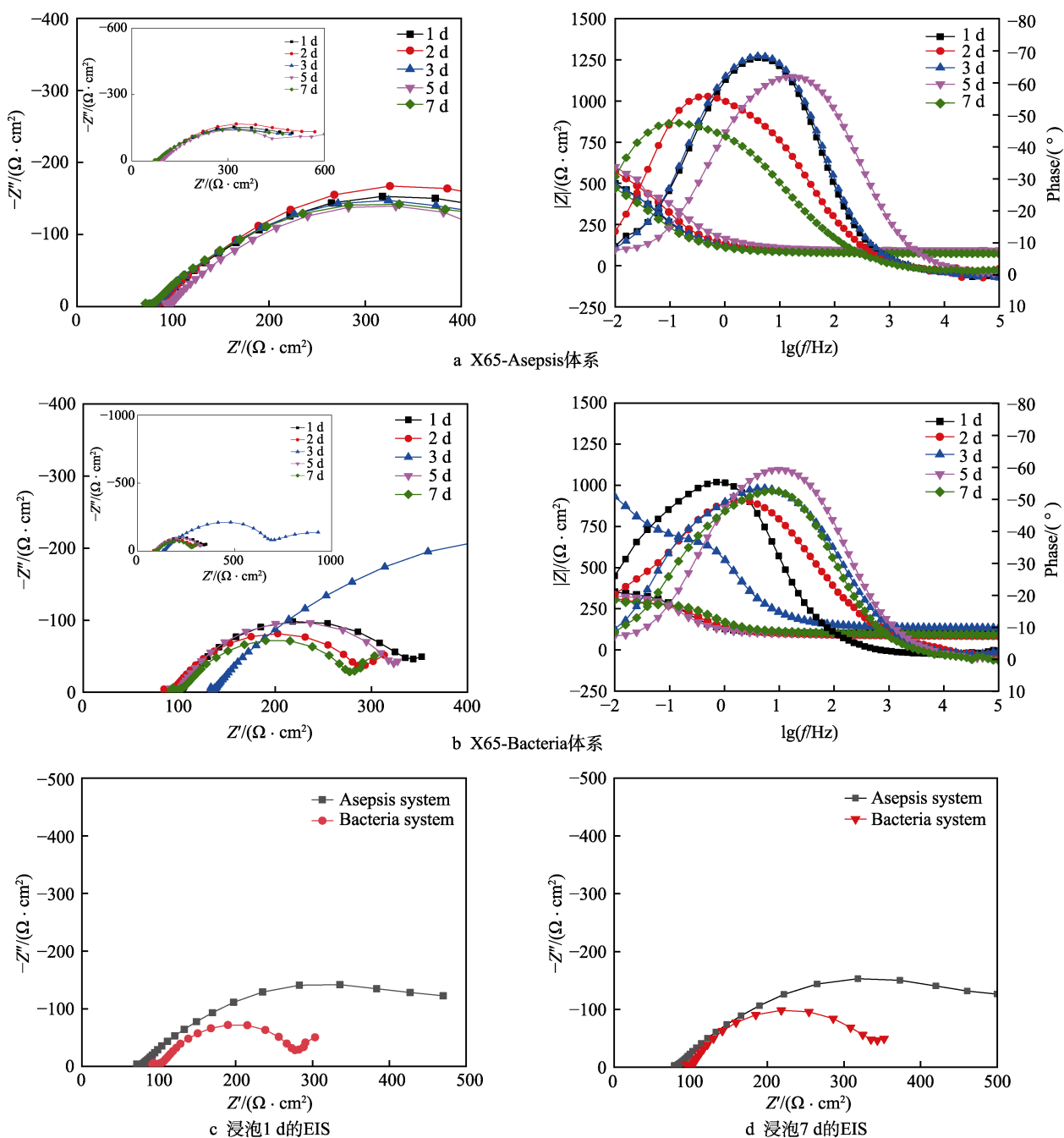


图5 沉积物稀释液中 X65 管线钢在不同浸泡时间下的 Nyquist 图和 Bode 图

Fig.5 Nyquist plots and Bode plots of X65 pipeline steel in sediment diluent at different immersion time: a) X65-Asepsis system; b) X65-Bacteria system; c) EIS of system soaking for 1 day; d) EIS of system soaking for 7 days

2.2.3 极化曲线

为了进一步分析沉积物稀释液中 X65 管线钢的腐蚀动力学特征, 进行了动电位极化曲线测量。X65 管线钢在沉积物稀释液中, 浸泡 7 天后的极化曲线如图 6 所示。从极化曲线可以看出, X65-Bacteria 和 X65-Asepsis 体系的阳极曲线基本上一致, 均很光滑,

不存在钝化区, 阳极主要发生活性溶解过程, 这是由于分析出的沉积物稀释液中含有大量 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} , Fe 基体由于这些离子的侵蚀而失去电子。阴极过程与氧的还原反应有关, 此时反应速度主要受控于电子双电层之间的转移速度。通过 Tafel 拟合得到的自腐蚀电位和极化电流可知, X65-Bacteria 浸泡 7 天后的自

腐蚀电位为 -0.695 V , 极化电流密度为 $2.83\times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$; X65-Asepsis 浸泡 7 天后的自腐蚀电位为 -0.678 V , 极化电流密度为 $1.10\times 10^{-5}\text{ A/cm}^2$ 。分析 X65-Bacteria 体系, 在生物膜内产生了高浓度的 EPS, 促进了基体材料的阳极溶解, 从而加速了腐蚀。根据 Evans Diagram, 阳极反应的升高会使开路电位负移, 而阴极反应的升高会使得开路电位正移, 根据图 6 所示极化曲线, 有菌体系使得阳极分支和阴极分支均有所升高, 但耦合所得开路电位有所负移, 因此可以认为, 有菌条件使得阳极分支升高的作用占主导, 而阴极升高为辅。由于金属材料的自腐蚀电位可表示其失去电

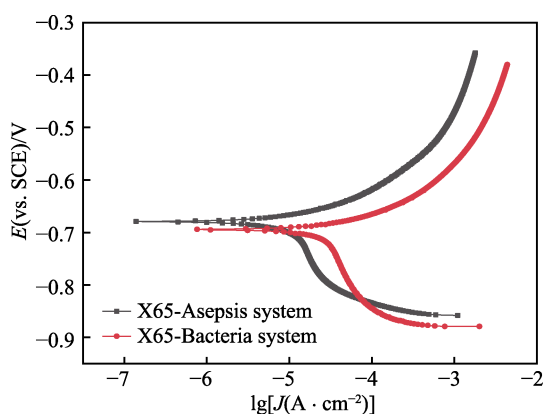


图 6 X65 管线钢于沉积物稀释液中浸泡 7 d 的极化曲线
Fig.6 Polarization curve of X65 pipeline steel in sediment diluent with immersion for 7 days

子的相对难易程度, 一般来说, 自腐蚀电位表明了金属材料的腐蚀倾向, 自腐蚀电位越负, 则腐蚀倾向越大; 而极化曲线中的极化电流密度则代表了金属材料的腐蚀速率, 极化电流密度越大, 金属的腐蚀速度越快^[37]。X65-Bacteria 相对于 X65-Asepsis 自腐蚀电位更负, 极化电流大, 所以自腐蚀倾向大, 这与图 5d 阻抗谱数据一致。

2.3 微观形貌分析

2.3.1 管线钢表面生物膜形貌及成分

X65 管线钢在稀释液中浸泡 7 天后的微观腐蚀形貌如图 7 所示。由 SEM 图可以看出, X65-Asepsis 体系和 X65-Bacteria 体系电极表面均生成了大量的腐蚀产物, 表层腐蚀产物有脱落现象。腐蚀产物分为两层: 上层腐蚀产物疏松、多孔, 颗粒粗大且分布不均匀、易脱落; 下层腐蚀产物相对较为致密, 同时存在微小裂痕。X65-Bacteria 体系电极表面除了腐蚀产物, 还可以观察到覆盖了一层生物膜, 对生物膜和腐蚀产物膜的 EDS 和 XPS 结果进行分析 (图 7、图 8), 发现 C、Fe、O 含量较高, 分析其主要由有机物和铁的氧化物组成, 铁的氧化物为 FeCO_3 、 Fe_2O_3 和 FeOOH 。生物膜的存在能够阻止代谢产物与金属的接触, 从而减少腐蚀的发生。但由于浸泡 7 天后, 腐蚀产物膜的局部脱落和生物膜内微生物的大量繁殖, 加速了腐蚀的发生。

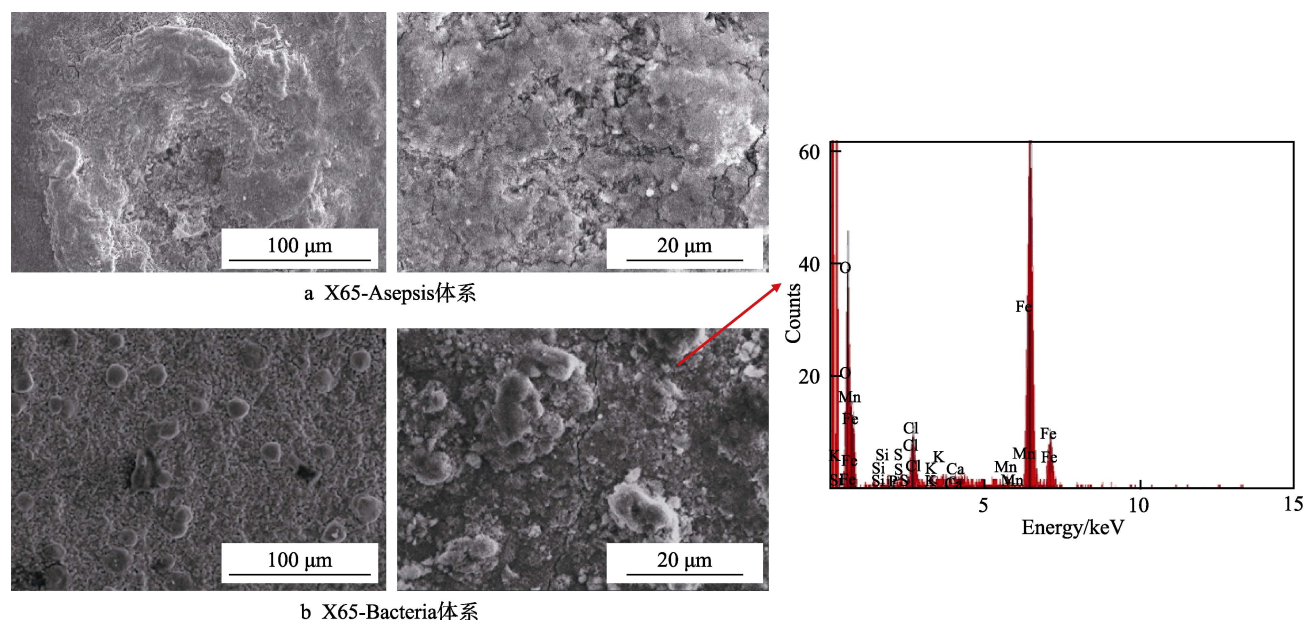


图 7 X65 管线钢在沉积物稀释液中浸泡 7 d 的 SEM 图和 EDS 图
Fig.7 SEM and EDS images of X65 pipeline steel soaked in sediment diluent for 7 days: a) X65-Asepsis system; b) X65-Bacteria system

2.3.2 管线钢表面生物膜生长情况

X65 管线钢在稀释液中浸泡不同时间后, 样品表

面的荧光照片如图 9 所示。用 0.1% 的 4,6-二脒基-2-苯基吡啶 (DAPI) 作为染剂, 图片中被染成绿色的

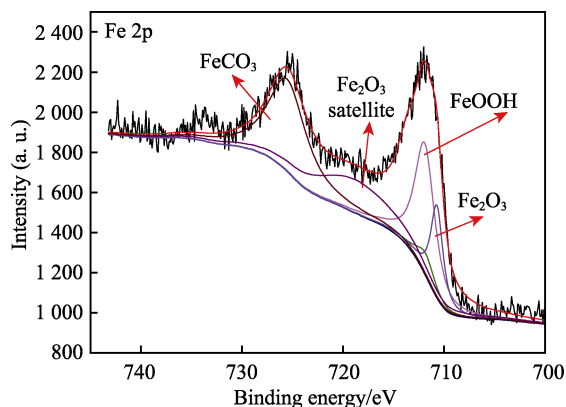


图 8 X65 管线钢在沉积物稀释液中浸泡 7 d 的腐蚀产物膜 XPS 图

Fig.8 XPS images of corrosion product film of X65 pipeline steel soaked in sediment diluent for 7 days

点为生物膜中的微生物，黑色为样品的底色照片。

图 9a—d 分别是 X65 管线钢在沉积物稀释液中浸泡 1、2、3、7 天以后的荧光照片。可以看出，在浸泡 1 天以后，样品表面已经有大量细菌以单体的形式附着。浸泡第 2 天，随吸附细菌数量、密度增大，出现不均匀的团聚，有了生物膜的附着和腐蚀产物膜的生成，这与电化学阻抗谱数据一致；之后，细菌在生物膜中大量繁殖和代谢产生 EPS。到了第 3 天，细菌的团聚逐渐变大，形成较为致密的生物膜，由于实验使用密闭体系，并没有形成致密厚膜。第 7 天的荧光结果显示，生物膜内细菌数量相比第 3 天变化并不明显，结合电化学数据认为，电极表面疏松多孔的腐蚀产物膜易脱落和微生物的代谢产物，导致了第 7 天电极表面腐蚀速度加快。

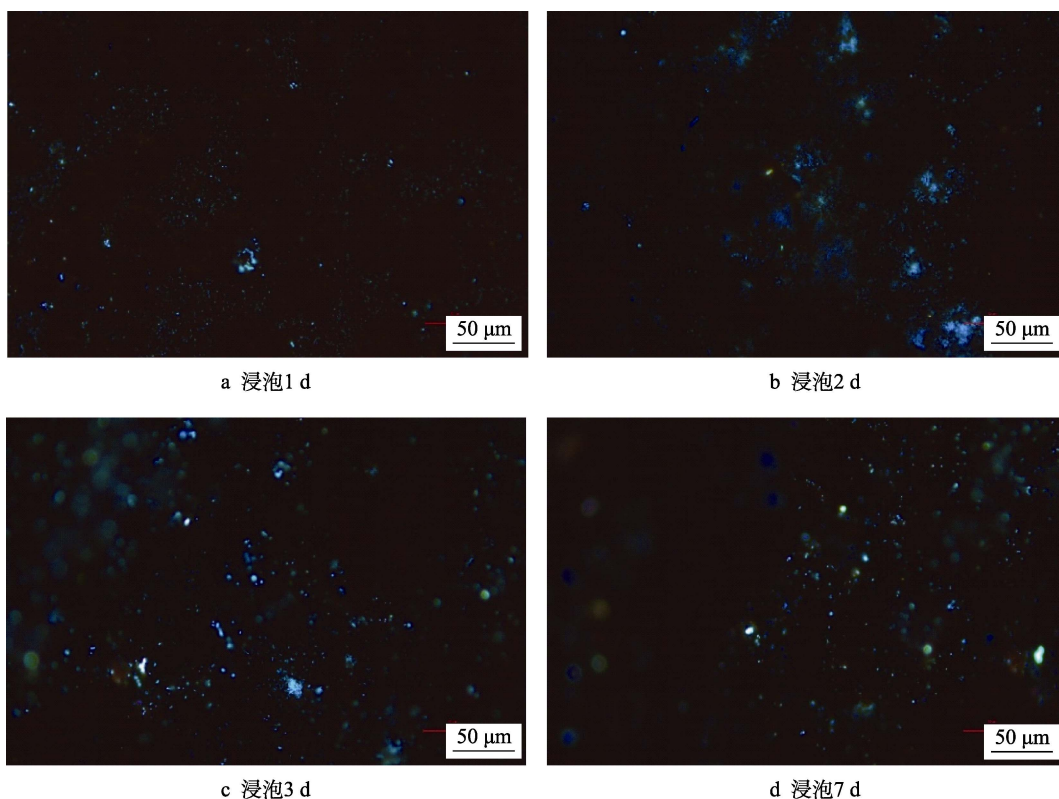


图 9 X65 管线钢在沉积物稀释液中浸泡不同时间后的荧光显微照片

Fig.9 Fluorescence micrograph of X65 pipeline steel immersed in sediment diluent with time: a) soaked for 1 day; b) soaked for 2 days; c) soaked for 3 days; d) soaked for 7 days

3 结论

1) 对可能引发成品油管道中 MIC 的细菌群落进行分析，相对丰度大于 0.1% 的 29 种菌属中有 13 种可能引发 MIC，其中柠檬酸杆菌属 (*Citrobacter*) 和鞘氨醇单胞菌属 (*Sphingomonas*) 可能是造成华南成品油管道沉积物中 MIC 的主要菌群。

2) 对 X65 管线钢在成品油管道沉积物中，天然稀释液体系 (X65-Bacteria) 和灭菌稀释液体系

(X65-Asepsis) 的 OCP、EIS 和极化曲线进行对比分析发现，在沉积物中细菌群落的协同作用下，X65 管线钢的腐蚀速度加快。

3) 对 X65 管线钢的腐蚀产物微观形貌和微生物膜生长情况进行观察发现，微生物在电极表面大量繁殖和代谢，产生胞外聚合物，在第 3 天形成了较为致密的生物膜，生物膜主要由有机物和铁的氧化物组成。第 7 天生物膜内细菌数量相比第 3 天变化并不明显，是腐蚀产物膜的局部脱落和生物膜内微生物的大

量繁殖,加速了腐蚀的发生。

参考文献:

- [1] HOU B, LI X, MA X, et al. The cost of corrosion in China[J]. NPJ materials degradation, 2017, 1: 4.
- [2] WANG H, JU L K, CASTANDA H, et al. Corrosion of carbon steel C1010 in the presence of iron oxidizing bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Corrosion science, 2014, 89: 250-257.
- [3] 陈士强, 张盾. 管线钢的海水微生物腐蚀[J]. 装备环境工程, 2018, 15(10): 39-44.
CHEN Shi-qiang, ZHANG Dun. Microbiologically influenced corrosion of pipeline steel in seawater[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(10): 39-44.
- [4] Global Data. Global oil and gas pipelines industry outlook to 2019-details of all active and planned crude oil, petroleum products and natural gas pipelines[DB/DK]. [2016-09-07]. <https://www.giiresearch.com/report/gd237484-global-oil-gas-pipelines-industry-outlook-2012.html>
- [5] 王红菊, 祝恣智, 张延萍. 全球油气管道建设概况[J]. 油气储运, 2015, 34(1): 15-18.
WANG H J, ZHU Q Z, ZHANG Y P. Overview of oil and gas pipelines in the world[J]. Oil & gas storage and transportation, 2015, 34(1): 15-18.
- [6] 祝恣智, 段沛夏, 王红菊, 等. 全球油气管道建设现状及发展趋势[J]. 油气储运, 2015, 34(12): 1262-1266.
ZHU Q Z, DUAN P X, WANG H J, et al. Current situations and future development of oil and gas pipelines in the world[J]. Oil & gas storage and transportation, 2015, 34(12): 1262-1266.
- [7] 王德增, 刘井会, 王彩霞, 等. 对成品油管道中沉积物的分析[J]. 油气储运, 2005(2): 59-60.
WANG D Z, LIU J H, WANG C X, et al. Analysis of sediment in pipeline of petroleum products[J]. Oil and gas storage and transportation, 2005(2): 59-60.
- [8] 刘猛, 姜有文, 韩朔, 等. 成品油管道投产前内腐蚀原因分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(5): 496-502.
LIU M, JIANG Y W, HAN S, et al. Analysis of internal corrosion causes of oil pipeline before production[J]. Corrosion science and protection technology, 2018, 30(5): 496-502.
- [9] DARWIN A, ANNADORAI K, HEIDERSBACH K. Prevention of corrosion in carbon steel pipelines containing hydrotest water—An overview[J]. Corrosion, 2010, 87: 155.
- [10] PLACE T, SASAKI G, CATHREA C, et al. Pressure test planning to prevent internal corrosion by residual fluids[C]// 2012 9th International Pipeline Conference. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection. Calgary: [s. n.], 2012.
- [11] 王华. 硫酸盐还原菌对几种金属材料的腐蚀机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
WANG H. Corrosion mechanism of sulfate-reducing bacteria on several metal materials[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
- [12] GE C, ZHAI W, PARK C B. Preparation of thermoplastic polyurethane (TPU) perforated membrane via CO₂ foaming and its particle separation performance[J]. Polymers, 2019, 11(5): 847.
- [13] BENKA-COKER M O, METSEAGHARUN W, EKUNDAYO J A. Abundance of sulphate-reducing bacteria in Niger Delta oilfield waters[J]. Bioresource technology, 1995, 54(2): 151-154.
- [14] JAN-ROBLERO J, ROMERO J M, AMAYA M, et al. Phylogenetic characterization of a corrosive consortium isolated from a sour gas pipeline[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2004, 64(6): 862-867.
- [15] MARUTHAMUTHU S, MOHANAN S, RAJASEKAR A, et al. Role of corrosion inhibitor on bacterial corrosion in petroleum product pipelines[J]. 2005, 12(5): 567-575.
- [16] RAJASEKAR A, ANANDKUMAR B, MARUTHAMUTHU S, et al. Characterization of corrosive bacterial consortia isolated from petroleum-product-transporting pipelines[J]. Applied microbiology and biotechnology, 2010, 85(4): 1175-1188.
- [17] QIU L N, MAO Y N, GONG A J, et al. Inhibition effect of *thiobacillus denitrificans* on the corrosion of X70 pipeline steel caused by sulfate-reducing bacteria in crude petroleum[J]. Materials and corrosion, 2015, 66(6): 588-593.
- [18] XU D, GU T. Carbon source starvation triggered more aggressive corrosion against carbon steel by the *Desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2014, 91: 74-81.
- [19] XU D, LI Y, SONG F, et al. Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing bacterium *Bacillus licheniformis*[J]. Corrosion science, 2013, 77: 385-390.
- [20] LIU H, GU T, 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.
- [21] 李雨, 王立达, 刘贵昌, 等. 微生物膜对 304 不锈钢腐蚀性能的影响[J]. 海洋环境科学, 2013, 32(5): 721-724.
LI Y, WANG L D, LIU G C, et al. Effects of microbial film on corrosion properties of 304 stainless steel[J]. Marine environmental science, 2013, 32(5): 721-724.
- [22] 宋秀霞, 张杰, 杨东方, 等. 海水微生物对 Zn-Al-Cd 牺牲阳极腐蚀性能的影响[J]. 材料工程, 2013(1): 58-63.
SONG X X, ZHANG J, YANG D F, et al. Effects of seawater microorganisms on corrosion properties of Zn-Al-Cd sacrificial anodes[J]. Journal of materials engineering, 2013(1): 58-63.
- [23] 张一梦, 郑泽旭, 段继周. 海洋中石油烃类降解与微生物腐蚀关系研究[J]. 表面技术, 2019, 48(7): 211-219.
ZHANG Y M, ZHENG Z X, DUAN J Z. Study on the relationship between hydrocarbon degradation and microbial corrosion in marine petroleum[J]. Surface technology, 2019, 48(7): 211-219.
- [24] ZHANG Y, MA Y, ZHANG R, et al. Metagenomic resolution of functional diversity in copper surface-associated marine biofilms[J]. Frontiers in microbiology, 2019, 10:

- 2863.
- [25] ANGELES-CH C, MORA-MENDOZA J L, GARCIA-ESQUIVEL R, et al. Microbiologically influenced corrosion by *Citrobacter* in sour gas pipelines[J]. Materials performance, 2002, 41(8): 50-55.
- [26] BONTHRONE K M, QUARMBY J, HEWITT C J, et al. The effect of the growth medium on the composition and metal binding behaviour of the extracellular polymeric material of a metal-accumulating *Citrobacter* sp.[J]. Environmental technology, 2000, 21(2): 123-134.
- [27] ALLAN V J M, MACASKIE L E, CALLOW M E. Development of a pH gradient within a biofilm is dependent upon the limiting nutrient[J]. Biotechnology letters, 1999, 21(5): 407-413.
- [28] JUNG G Y, KIM J R, PARK J Y, et al. Hydrogen production by a new chemoheterotrophic bacterium *Citrobacter* sp. Y19[J]. International journal of hydrogen energy, 2002, 27(6): 601-610.
- [29] BEALE D J, MORRISON P D, KEY C, et al. Metabolic profiling of biofilm bacteria known to cause microbial influenced corrosion[J]. Water science and technology, 2013, 69(1): 1-8.
- [30] LI B, LUO X, ZHANG H, et al. Different effects of three soil microfloras on the corrosion of copper[J]. RSC advances, 2016, 6(44): 37544-37554.
- [31] HAGENAUER A, HILPERT R, HACK T. Microbiological investigations of corrosion damages in aircraft[J]. Materials and corrosion, 1994, 45(6): 355-360.
- [32] CHEN S, DONG B, DAI X, et al. Effects of thermal hydrolysis on the metabolism of amino acids in sewage sludge in anaerobic digestion[J]. Waste management, 2019, 88: 309-318.
- [33] ZHANG X, TU B, DAI L, et al. *Petroclostridium xylanilyticum* gen. nov., sp. nov., a xylan-degrading bacterium isolated from an oilfield, and reclassification of clostridial cluster III members into four novel genera in a new *hungerfordiellaceae* fam. nov[J]. International journal of systematic and evolutionary microbiology, 2018, 68(10): 3197-3211.
- [34] KIM E, LEE J, HAN G, et al. Comprehensive analysis of microbial communities in full-scale mesophilic and thermophilic anaerobic digesters treating food waste-recycling wastewater[J]. Bioresource technology, 2018, 259: 442-450.
- [35] AL-JAROUDI S S, UL-HAMID A, AL-GAHTANI M M. Failure of crude oil pipeline due to microbiologically induced corrosion[J]. Corrosion engineering, science and technology, 2011, 46(4): 568-579.
- [36] ABDOLAH A, HAMZAH E, IBRAHIM Z, et al. Localised corrosion of mild steel in presence of *Pseudomonas aeruginosa* biofilm[J]. Corrosion engineering, science and technology, 2015, 50(7): 538-546.
- [37] 覃明. 9Ni 钢在海水中的腐蚀行为及防护方法研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2018.
- QIN M. Corrosion behavior and protection methods of 9Ni steel in seawater[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2018.

(上接第 244 页)

- [18] 何嘉武, 马世宁, 巴德玛. 表面滚压强化技术研究与应用进展[J]. 装甲兵工程学院学报, 2013, 27(3): 75-81.
- HE Jia-wu, MA Shi-ning, BA De-ma. Research and application progress of surface rolling strengthening technology[J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2013, 27(3): 75-81.
- [19] 周军, 樊湘芳, 丰振东, 等. 渗氮处理对 Zr4 合金表面 TiAlSiN 涂层性能的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(1): 142-146.
- ZHOU Jun, FAN Xiang-fang, FENG Zhen-dong, et al. Influence of nitriding on performance of TiAlSiN coating on Zr4 alloy surface[J]. Heat treatment of metals, 2018, 43(1): 142-146.
- [20] 石鸿瑞, 王伟. 锆合金轧制用芯棒的表面渗氮处理[J]. 金属世界, 2018, 196(2): 47-49.
- SHI Hong-rui, WANG Wei. Surface nitriding treatment of rolling rod for Zr alloy[J]. Metal world, 2018, 196(2): 47-49.
- [21] 张强, 张喜燕, 李聪, 等. Zr-4 合金的表面晶粒细化研究[J]. 核动力工程, 2009, 30(1): 66-69.
- ZHANG Qiang, ZHANG Xi-yan, LI Cong, et al. Study on surface grain refinement of Zircaloy-4[J]. Nuclear power engineering, 2009, 30(1): 66-69.
- [22] 石明华, 张喜燕, 李中奎, 等. 喷丸处理 Zr-4 合金氧化膜组织和氧化动力学研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(7): 1288-1291.
- SHI Ming-hua, ZHANG Xi-yan, LI Zhong-kui, et al. Study on organization and oxidation kinetics of Zr-4 alloy oxide film treated by shot peening[J]. Rare metal materials and engineering, 2009, 38(7): 1288-1291.
- [23] GEBERT A, CONCUSTELL A, GREER A L, et al. Effect of shot-peening on the corrosion resistance of a Zr-based bulk metallic glass[J]. Scripta materialia, 2010, 62(9): 635-638.
- [24] 黄小波, 柳鸿飞, 高玉魁, 等. 喷丸处理的锆合金残余应力场分布规律[J]. 表面技术, 2018, 47(1): 16-20.
- HUANG Xiao-bo, LIU Hong-fei, GAO Yu-kui, et al. Distribution rule of residual stress field of zirconium alloy induced by shot peening[J]. Surface technology, 2018, 47(1): 16-20.
- [25] ARRHENIUS G. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials[J]. Journal of chemical education, 1955, 32(4): 228.
- [26] ACHARD J F. Wear theory and mechanism[M]. New York: ASME United Engineering Center, 1980.
- [27] BEIE H J, MITWALSKY A, GARZAROLLI F, et al. Examinations of the corrosion mechanism of zirconium alloys[C]//10th international symposium on zirconium in the nuclear industry. Baltimore: ASTM, 1994: 21-24.