

油气管道 SRB 腐蚀研究新进展

李鑫^{1,2}, 尚东芝¹, 于浩波¹, 陈长风¹

(1. 中国石油大学(北京), 北京 102249; 2. 中国石油管道局国际事业部, 河北 廊坊 065000)

摘要: 由硫酸盐还原菌(SRB)引发的腐蚀是造成管道材料破坏和失效的重要原因, 研究微生物腐蚀机制和防控措施具有重要的科学意义和经济价值。首先通过介绍国内外油气管道微生物腐蚀的失效案例, 说明 SRB 对油气管道破坏的严重性。接着介绍了管道表面微生物膜的微观形成过程和结构特点, 梳理了微生物膜作用下管材发生局部腐蚀的机理, 主要对当前较为流行的微生物电化学腐蚀(EMIC)理论和管道微生物腐蚀预测模型做了深入探讨。综合考虑管道运行实际工况, 结合模拟试验结果, 进一步阐述了管线钢即使处于正常阴极保护条件下, 由于受 SRB 生命代谢活动的影响, 管道表面 Fe 中的电子通过细菌的新陈代谢作用直接获取, 从而导致管材依然发生局部腐蚀甚至更为严重。而焊缝及其附近热影响区是管道发生腐蚀穿孔的薄弱区。最后全面总结了油气管道工业中抗 SRB 腐蚀防护前沿的理念和方法, 分析了当前各种防护技术在实际应用中的不足, 对微生物腐蚀如何更有效地防治提供了富有价值的参考, 为管道工程 SRB 腐蚀防护技术的未来发展指明了方向。

关键词: 硫酸盐还原菌(SRB); 微生物腐蚀; MIC 机理; 局部腐蚀; 防护措施

中图分类号: TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2021)02-0211-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2021.02.021

Research Progress on Oil & Gas Pipeline Corrosion Induced by SRB

LI Xin^{1,2}, SHANG Dong-zhi¹, YU Hao-bo¹, CHEN Chang-feng¹

(1. China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China;

2. China Petroleum Pipeline Bureau International, Langfang 065000, China)

ABSTRACT: Corrosion induced by sulfate-reducing bacteria (SRB) is an important cause of damage and failure of pipeline materials. It is of great scientific significance and economic value to study the mechanism of microbial corrosion and the control measures. In this work, the failure cases of microbiologically influenced corrosion (MIC) on oil & gas pipelines both in and outside China were firstly cited to illustrate the serious damage effect of SRB on pipelines. Formation process and structural characteristics of the biofilm on the surface of pipes were introduced and the localized corrosion mechanism of pipes under the action of biofilm was also sorted out, especially the electrical microbially influenced corrosion theory and relevant corrosion predicting model were discussed in depth. According to the operation conditions and the simulation experiment result, SRB could directly acquire electron from Fe by its metabolism resulting in localized corrosion or much severer corrosion even though pipeline was under normal cathodic protection. The weld and its adjacent heat affected zone are the weak area of corrosion perforation. Finally, the latest prevention philosophy and technologies against SRB of oil & gas pipelines were summarized, the

收稿日期: 2020-04-09; 修订日期: 2020-07-09

Received: 2020-04-09; Revised: 2020-07-09

作者简介: 李鑫(1983—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为石油天然气管道腐蚀与防护。邮箱: fflixin@cnpc.com.cn

Biography: LI Xin (1983—), Male, Master, Engineer, Research focus: oil & gas pipeline corrosion and protection. E-mail: fflixin@cnpc.com.cn

引文格式: 李鑫, 尚东芝, 于浩波, 等. 油气管道 SRB 腐蚀研究新进展[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 211-220.

LI Xin, SHANG Dong-zhi, YU Hao-bo, et al. Research progress on oil & gas pipeline corrosion induced by SRB[J]. Surface technology, 2021, 50(2): 211-220.

existing problems and development direction were pointed out in order to provide valuable reference for more effective method of MIC prevention.

KEY WORDS: SRB; microbial corrosion; MIC mechanism; localized corrosion; protection measure

油气管道失效可对社会造成灾难性的安全后果和巨大的经济损失,而腐蚀是造成其失效的主要机制之一。据加拿大 Trans-Canada 管道公司调查,管道腐蚀失效事故中,大约有 50%是由于微生物腐蚀(Microbiologically Influenced Corrosion, MIC)引起的^[1]。硫酸盐还原菌(Sulfate Reducing Bacteria, SRB)是造成 MIC 的典型代表,为非严格性的厌氧性细菌,广泛存在于油气田地层水、采出水、海水、土壤、地下管道内壁以及油气井等厌氧环境中^[2]。除了自身的腐蚀破坏性,常常诱发管道的应力腐蚀开裂(SCC)、缝隙腐蚀、疲劳裂纹尖端脆化和沉积下腐蚀^[3],极易引发油气井堵塞和油气管道泄漏事故。早在 1931 年,就报道了首个由 MIC 导致的地下管道失效事故^[4]。进入 21 世纪以来,SRB 引发腐蚀案例屡屡发生。韩国石油天然气公司 2000 年报道了 1 条 X65 级长输管道因土壤中的 SRB 腐蚀导致全面停工勘察^[5]。2004 年伊朗北部一条原油管道由于 SRB 和硫化物应力腐蚀开裂的共同作用,导致管线钢的腐蚀开裂,造成原油

泄漏^[6]。在德国,埋在沼泽地下的 1 条输气管道发生了一起剥离涂层下的 SRB 腐蚀事件。由于聚乙烯涂层的起泡剥离,所产生的缝隙为 SRB 创造厌氧环境,使得剥离涂层下的管线钢发生点蚀,加之季节性降雨和滑坡等外加应力,导致管线钢应力腐蚀开裂^[7]。在我国,SRB 造成的管道腐蚀案例同样屡见不鲜。从生存环境上讲,我国区域所处纬度均属于 SRB 菌群适宜生长区域。当前国内的油气田开发大多进入高含水期,塔里木油田、西南油气田的集输管道均发生过多起 SRB 腐蚀穿孔事件。而长输管道(如西气东输一线、兰成渝成品油管道)的外部涂层已开始进入老化降解期,面临着土壤环境下 SRB 腐蚀破坏的威胁,如图 1 所示。加之我国管道建设进入快车道,按照规划 2020 年将超过 16.9 万千米,2025 年达到 24 万千米,在役管道保有量将持续增长。可以预测,我国的油气管网将面临更加突出的 MIC 问题。鉴于 SRB 诱发管道腐蚀的普遍性和严重性,开展 MIC 腐蚀机理和防控措施的研究十分必要。



图 1 SRB 导致 Q235 罐板的局部腐蚀

Fig.1 Tank plate Q235 localized corrosion induced by SRB

1 SRB 诱发管道腐蚀的机理

近一个世纪以来,国内外腐蚀学者对管线钢 MIC 行为机理以及防治开展了大量的研究工作。SRB 通过生命新陈代谢过程改变生物膜/金属之间界面的化学或电化学活动,其生命活动加速管线钢腐蚀已成为不争的事实。Alabbas 等^[8]早期比对了在有/无 SRB 参与的情况下 X80 管线钢的腐蚀情况,SRB 存在的环境下 X80 的腐蚀速率比不含 SRB 条件下的腐蚀速率高出 5 倍左右。

1.1 微生物膜的形成及其结构

油气田集输管线、设备内部以及长输管道周边的

介质环境为 SRB 生长繁殖提供基础条件。细菌个体通过新陈代谢过程在金属表面生成一层微生物膜,其形成过程(图 2)主要经历 4 个步骤^[9-12]:第 1 步是 SRB 个体的迁移和吸附,游离态细胞借助弱范德华力、静电力,或者靠自身电活性自发或选择性接触初始膜或者金属基体;第 2 步是纳米级初始膜的形成,主要是由于有机大分子在金属表面的吸附和无机离子的矿化作用;第 3 步微菌落群的形成,即个体细胞开始繁殖生长过程;第 4 步是成熟生物膜的形成,SRB 菌群在新陈代谢过程中分泌出生物膜基质,同时腐蚀铁,生成 FeS、FeCO₃、磷化物、乙酸等产物^[13]。

微生物膜的形成过程与金属腐蚀过程密切相关。而微生物膜主要由胞外多聚物(Extracellular polymeric

substances, EPS)、SRB 细菌个体、腐蚀产物、介质中的矿物质组成。EPS 主要由氨基酸、DNA、脂质和多糖等成分组成,其中大量的自由基官能团对金属阳离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+})具有很强的络合能力,

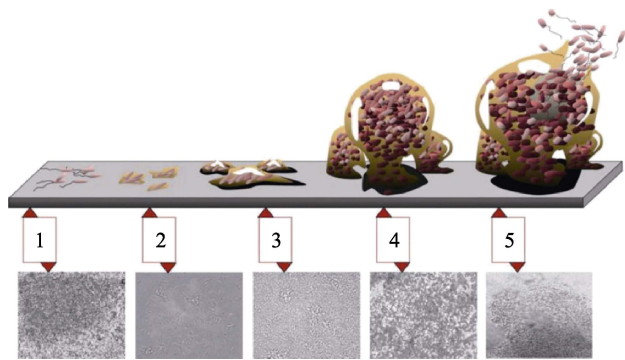


图 2 生物膜的形成和发展示意图^[14]
Fig.2 Schematic process of biofilm formation^[14]

形成金属络合物和螯合物,对微生物的早期附着提供了有效的连接位点^[15]。腐蚀产物主要由 FeS 、 CaCO_3 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 以及磷化物等组成^[16]。通过对 MIC 产物纵向切割后进行 FIB-SEM,可以清晰观察到不同元素的分布情况(图 3),腐蚀产物 FeS_x 主要分布在有机基质和金属基体之间,SRB 细菌被有机基质包裹,且存在钙化的可能。金属基体与腐蚀产物之间并非紧密相连,中间的空隙推断为点蚀坑萌发点。

实际工况条件下管壁形成的微生物膜呈现非均质性,导致金属表面不同位置的腐蚀电位和腐蚀电流的差异性,诱发活性腐蚀位点,管道发生膜下局部腐蚀。笔者课题组对 SRB 介质环境下碳钢材料的 MIC 做了系统研究。管线钢 L245 试样在 Postgare's C 培养基且 SRB 存在的环境下腐蚀浸泡 7 d,去除腐蚀产物后,表面呈现出明显的点蚀特征,其中腐蚀坑深度达 $11.5\text{ }\mu\text{m}$,结果见图 4。

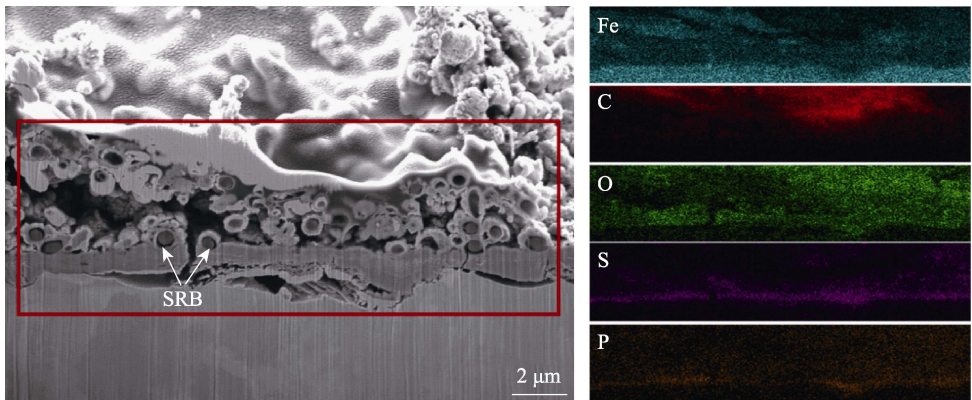


图 3 生物膜纵切面的元素组成与元素分布图
Fig.3 Elemental component and distribution of the biofilm cross section

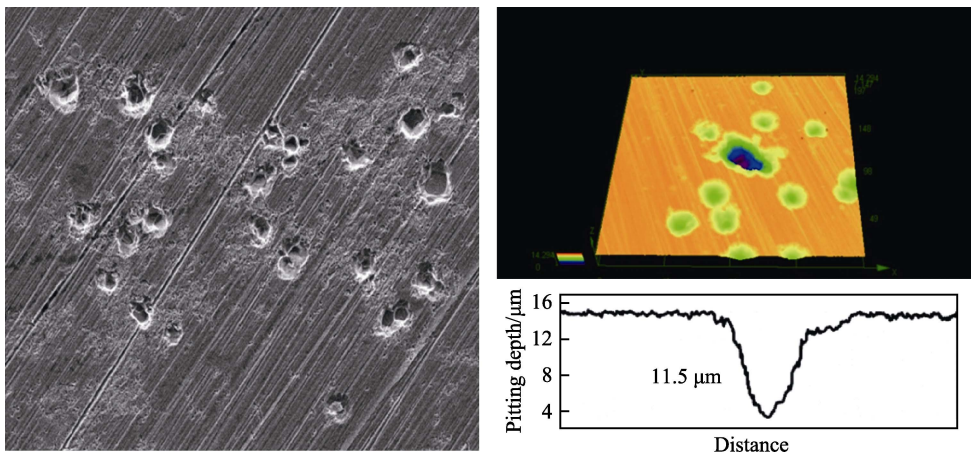


图 4 L245 去除腐蚀产物膜后的点蚀形貌图(在 SRB 环境下腐蚀 7 d 后)
Fig.4 Pitting morphology on the surfaces of the specimens after removing the biofilm (after 7 days incubation in SRB environment)

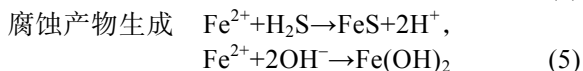
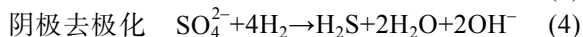
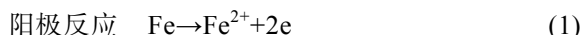
1.2 SRB 诱发管道 MIC 的微观机理解释

MIC 不仅是一个复杂的科学问题,更是管道在长期运行中难以彻底解决的工程问题,其微观机理及具

体过程在学界仍处于争论中。微生物化学腐蚀(Chemical Microbially Influenced Corrosion, CMIC)和微生物电化学腐蚀(Electrical Microbially Influenced Corrosion, EMIC)两种机理是当前学界普遍认可的

两种腐蚀理论。CMIC 理论解释相对容易, SRB 在厌氧环境下通过对有机物氧化和硫酸盐还原产生的 CO_2 和 H_2S 等酸性产物, 直接通过化学反应腐蚀金属材料, 其中较为典型的包括腐蚀产物机理和膜下酸腐蚀机理。而微生物电化学腐蚀 (EMIC) 理论涉及到 SRB 生命个体的细胞内新陈代谢过程, 解释相对复杂。细菌腐蚀学者们先后提出了诸多模型机理, 阴极去极化机理和生物阴极催化硫酸盐还原机理是最具代表性的两种机理:

1) 阴极去极化机理 (Cathodic depolarization theory, CDT)。该理论在 1934 年由荷兰腐蚀学者 Kühr 根据传统的腐蚀电化学理论提出, 认为 SRB 通过氢化酶消耗金属表层吸附的阴极氢, 使阴极去极化, 导致腐蚀电位正移, 从而加速 Fe 的腐蚀, SRB 氢化酶对碳钢腐蚀阴极去极化机理见式(1)~(6)^[17-21], 示意图见图 5。1986 年由 Ralf Cord-Ruwisch 进行了实验验证, 后续成为了解释 SRB 腐蚀过程的热门理论^[22-23]。



总反应



对于能分泌氢化酶的 SRB 菌种 (脱硫弧菌属 *Desulfovibrio*), 氢阴极去极化理论能很好地解释 MIC 现象。事实上不能分泌氢化酶的 SRB 依然能腐蚀金属, 这就显露出了氢阴极去极化理论的局限性。除氢化酶的阴极去极化理论外, 腐蚀产物 FeS 以及挥发性磷化物等在去极化过程中也能起到促进作用, 从而加速管道的局部腐蚀^[24-25]。

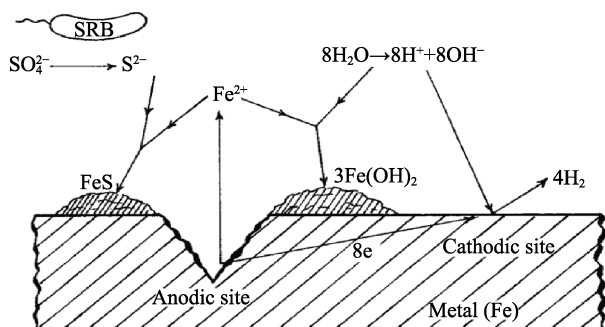


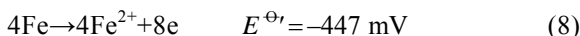
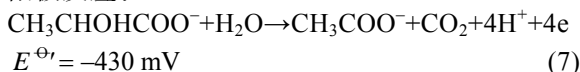
图 5 阴极去极化理论原理示意图^[26]

Fig.5 Schematic drawing of the cathodic depolarization theory^[26]

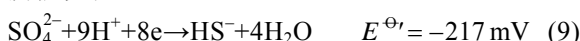
2) 生物阴极催化硫酸盐还原机理 (BCSR)。随着当前微观检测技术的快速发展, 微生物专家们认识到 MIC 的机理研究必须要结合微生物能量学、生物电化学等细菌自身代谢方面的知识。顾停月等人^[27-28]在 2009 年提出了生物阴极催化硫酸盐还原机理 (Biocatalytic Cathodic Sulfate Reduction Mechanism,

BCSR), 它很好地解释了管道微生物膜结构下的 SRB 对于金属直接腐蚀的热力学与动力学问题。微生物电化学腐蚀的热力学条件见式(7)~(11)。

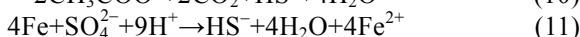
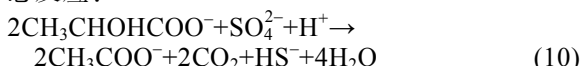
阳极反应:



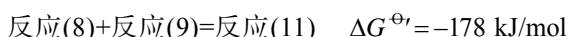
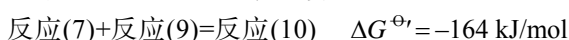
阴极反应:



总反应:



根据 $\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus$, 计算可得:



可见, 细菌从 Fe 中直接得电子更具有热力学优势。 SO_4^{2-} 在 SRB 代谢过程中的活化和还原过程需要消耗 2 分子 ATP (约 100 kJ 能量), 从能量角度讲, Fe 完全可以替代乙酸充当 SRB 的电子供体。硫酸盐还原菌获得电子的不同方式示意图见图 6。

微生物电化学腐蚀存在的动力学条件是存在承担电子传递的物质, Torres 根据多年以来对腐蚀产物和生物导电聚合体的研究, 提出细胞外电子传递 (Extracellular Electron Transfer, EET) 机理。该机理被徐大可课题组引入到 MIC 的研究中, 生物膜中贴近金属表面底层的 SRB 因缺少碳源直接将 Fe 作为电子供体, 同时获取生命所需的能量^[30-33]。该理论的前提条件是管道金属表面在 SRB 诱导下生成生物微矿化膜, 这就形成了封闭厌氧环境。即使溶液中碳源充足, 镶嵌在膜中的 SRB 由于受扩散限制不能从溶液中获得碳源, SRB 为了维系生命新陈代谢的基本能量, 需要直接或者靠中间载体从 Fe 表面获取电子。具体途径有 3 种 (图 7): (1) 通过细胞外载体蛋白的电子传递; (2) 纳米导线传递; (3) 借助可溶性介体的电子传递。前两种属于直接电子传递 (Direct Electron Transfer, DET), 借助可溶性物质介体属于中介电子转移 (Mediated electron transfer, MET)。中间载体包括核黄素和黄素腺嘌呤二核苷酸 (FAD)。电子的传播途径经腐蚀产物、细胞外膜、细胞周质和细胞质膜上的 C 蛋白质传递到 SRB 细胞内部, 在细胞膜内直接把阳极释放的电子用于 SO_4^{2-} 的还原。

学者们专门做了缺少碳源的 SRB 腐蚀验证实验。Zhang 等^[35]的研究结果表明, 当 SRB 生物膜处于饥饿 (没有和微量碳源) 条件下 7 d 之后, 发现 SRB 生物膜下的点蚀坑比正常碳源条件下产生的点蚀坑更加严重, 添加对 SRB 细菌无毒性而且自身没有腐蚀性的电子载体 (核黄素等) 同样可以加快速度和均匀腐蚀的速率。Chen 等^[36]也发现在碳源完全消耗掉的前提下, 生物膜中的 SRB 通过直接从金属 Fe 中得电

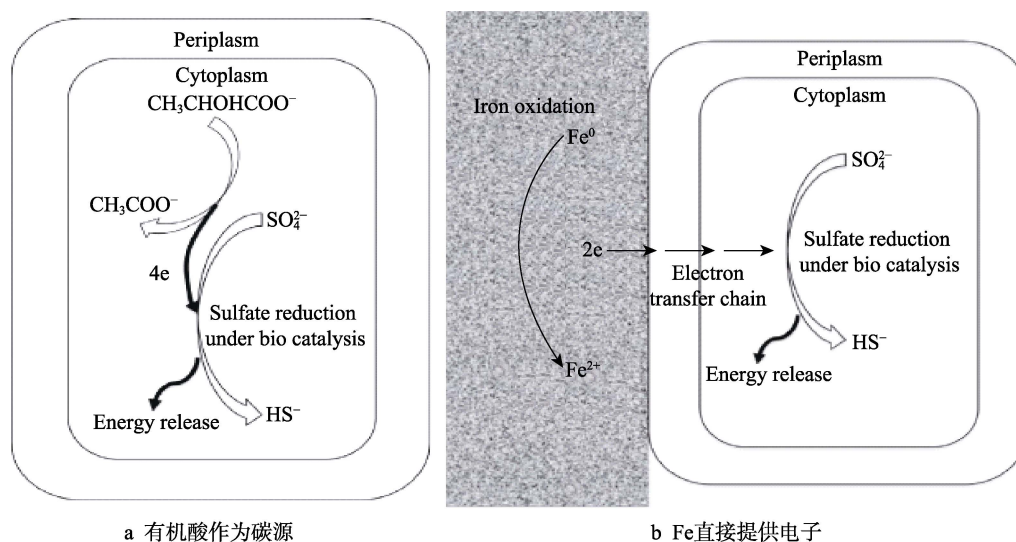
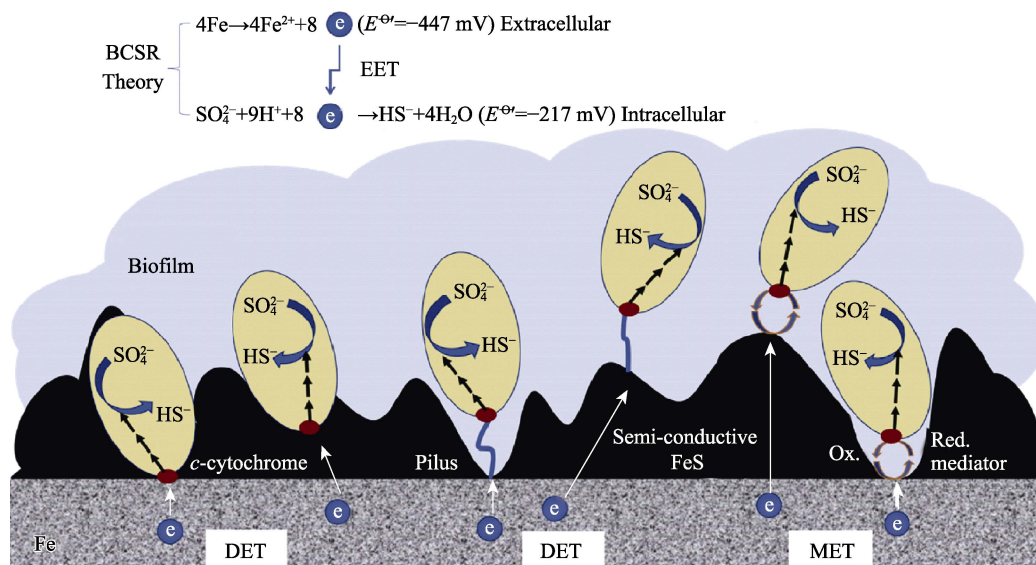
图 6 硫酸盐还原菌获得电子的不同方式示意图^[29]

Fig.6 Schematic drawings of different modes of acquiring electron for SRB^[29]: (a) organic acids as carbon source and (b) Fe as the electron donor

图 7 膜下 SRB 腐蚀过程的电子传递的 3 种方式^[34]Fig.7 Three electron transfer ways in SRB corrosion under the biofilm^[34]

子能继续存活 40 d 甚至更久,其结果就是导致 Fe 基体更深的点蚀。此外,管道腐蚀学者们基于微生物电化学腐蚀的机理提出了诸多腐蚀速率预测模型,用来表达 SRB 腐蚀环境中点蚀深度 ΔL 随时间 Δt 的变化,模型考虑了微生物膜密度、厚度、硫化物扩散、莫诺方程等通用因素,但均受限于实际腐蚀环境的瞬间变化。

2 阴极保护条件下管道的 SRB 腐蚀研究

阴极保护 (Cathodic Protection, CP) 与防腐涂层联用是当前工程应用中最为有效的管道防腐方法。含有 SRB 的环境下,即使施加 -0.85 V (Cu/CuSO_4 ,

以下均以此为标准) 阴极保护电位,管道仍然会发生较为严重的 MIC。Chen 等^[37]研究在无 SRB 存在的情况下,施加 -0.775 V 阴极保护电位可以防止 X70 管线钢剥离涂层下的缝隙腐蚀,然而 SRB 的存在使其阴极保护失去作用。笔者课题组分别选取自腐蚀电位及 -0.7 、 -0.875 、 -0.95 V 四种条件,对 L245 浸泡腐蚀 7 d 的局部腐蚀情况进行试验,结果如图 8 所示。随着阴极电位负值的降低,表面点蚀坑密度虽有所减缓,但是深度呈现加重趋势。经过对点蚀深度的测量, -0.95 V 电位下的点蚀坑最深,达到 $34 \mu\text{m}$ 。

具体解释为,由于 CP 的施加,一方面阴极发生析氢反应, H 能促进含有氢化酶的细菌 SRB 生长繁殖;另一方面,根据直接电子传递理论,阴极保护电位提供的过量电子诱发 SRB 细胞的电话性,促进了

新陈代谢能力。Liu 等^[38]发现施加 CP 促进了 SRB 附着在钢表面的数量增长, 电位值越负, 钢表面固着的细胞数量越多。当电位足够负至 -1.2 V 时, SRB 可利用 CP 提供的电子作为电子供体来维系生命, Fe^0 不

再是唯一的电子供体, 如图 9a 所示。由于 SRB 生物膜的屏蔽效应引起的电位波动, 导致局部保护电位不足, 该区域过于密集的 SRB 团簇将利用 Fe^0 中的电子, 导致阴极保护条件下点蚀的发生 (图 9b)。

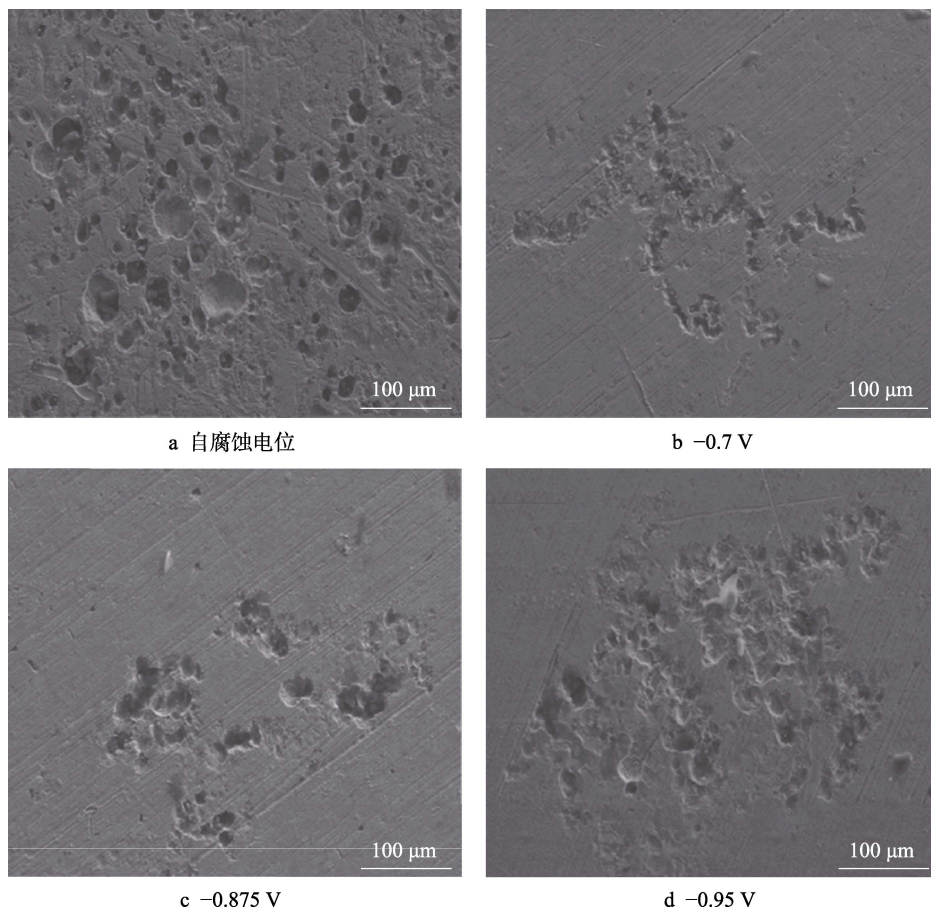


图 8 不同极化电位下 L245 在 SRB 介质中去除腐蚀产物之后的腐蚀形貌

Fig.8 Surface morphologies of L245 steel after removal of the corrosion products at various cathodic polarization potentials in the SRB medium: a) OCP; b) -0.7 V ; c) -0.875 V ; d) -0.95 V

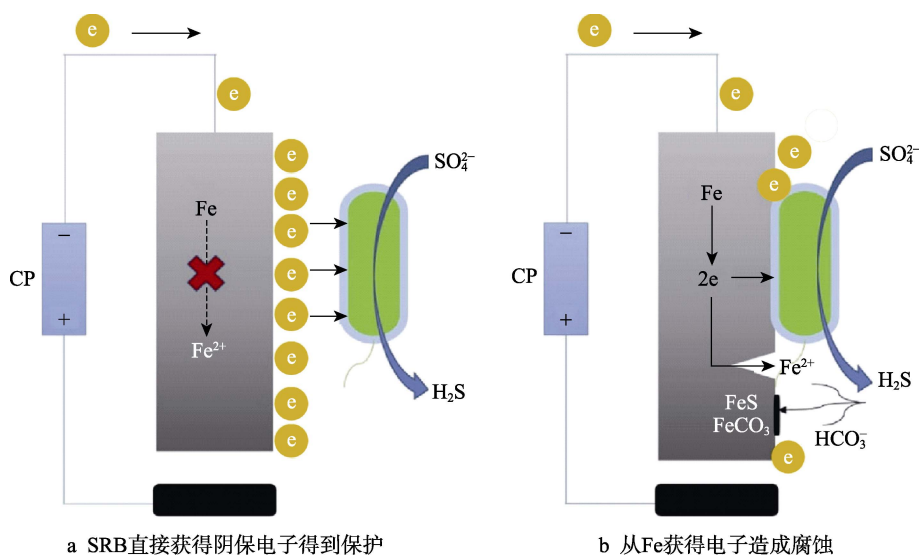


图 9 SRB 直接获得阴保电子得到保护及从 Fe 获得电子造成腐蚀

Fig.9 (a) SRB acquires CP electrons for protection, (b) corrosion induced by obtaining electrons from Fe

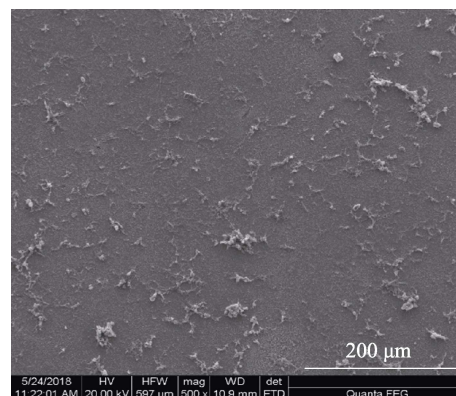
北京科技大学相关课题组研究了不同阴极保护电位下 EQ70 钢在 SRB 环境下的腐蚀情况。通过代谢因子的检测, 证明在 -0.85 V 和 -0.95 V 的阴极极化下, SRB 的代谢活动得以促进, 电极表面发生了明显的点蚀。在 -1.05 V 阴极极化电位下, 电极表面附近所产生的强碱环境 ($\text{pH}>14$) 不再适合 SRB 生存, 所以试片表面未发生点蚀^[39]。

SRB 代谢活性与极化电位密切相关^[40]。一般来说, 弱阴极极化条件下会促进 SRB 代谢活性, 使得管道非但得不到保护, 反而加重了 MIC 点蚀程度, 使得应力腐蚀敏感性提高, 所以 SRB 的存在是管线应力腐蚀开裂的重要诱因之一^[41]。强阴极极化电位下界面处产生的强碱性环境虽限制了管道的 SRB 腐蚀, 但强烈的析氢反应无疑会增大钢管氢致开裂的可能性。所以, SRB 环境下如何设置阴极保护电位值依然是管道防腐领域中的一个难题。

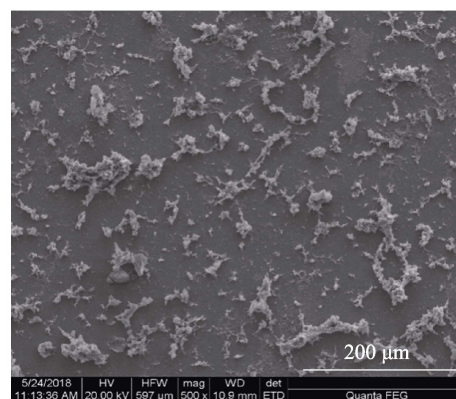
3 管道材料自身因素与 SRB 腐蚀的关联性

过去腐蚀学者研究 MIC 多从微生物自身与环境因素考虑, 包括 SRB 代谢能力、腐蚀产物膜、界面电化学反应, 而对于材料本身属性与 MIC 的相关性研究偏少。从本质上讲, 微观组织、表面粗糙度、合金成分等因素对 MIC 也能产生较大的影响。Mara 和 Williams 研究了碳钢中的 C 含量对 SRB 腐蚀行为的影响^[42]。结果表明, 随着钢中碳元素的增加, 微生物腐蚀速率增大, 但是并未阐述其机理。还有研究者认为, 碳钢的晶粒尺寸与其附着的细菌数量成反比, 晶粒尺寸越小, 微生物腐蚀速率随之增大^[43-44]。滕彧等^[45]研究了 X70 钢不同热处理条件下不同显微组织在含有 SRB 的 NaCl 溶液 (质量分数 3.5%) 中的腐蚀形貌和腐蚀产物成分。水冷试样 (板条状马氏体和少量块状铁素体组成) 表面生物膜在浸泡第 8 d 破裂, 空冷试样 (粒状珠光体分布在铁素体晶界上) 表面生物膜在浸泡第 10 d 破裂, 而炉冷试样 (片状珠光体和先共析铁素体) 表面的生物膜完整性则较好。可见, 炉冷试样的耐蚀性最好, 水冷试样的耐蚀性最差。V. S. Liduino 等^[46]研究了 X65 碳钢焊接焊缝区域的 SRB 腐蚀, 确定表面粗糙度和金属微观结构局部变化对 MIC 的影响。结果显示, 未抛光焊缝试片、抛光的焊缝试片、抛光的基体试片的 SRB 细菌数量依次减小, 未抛光焊缝试片比抛光试片具有更高的点蚀程度。焊丝填充材料为生物膜的发展创造了更有利的条件, 从而加剧了焊缝的局部腐蚀。表面粗糙度越大, SRB 越易附着, 焊接引起的微观结构变化也是影响微生物附着的因素之一。笔者所在课题组通过对管线钢 L245 焊缝试样在 SRB 环境下不同时间段的腐蚀浸泡实验, 研究了焊缝区与基体区的微生物腐蚀差异。

24 h 浸泡结果表明, 焊缝处微生物膜的覆盖程度明显高于基体处的覆盖程度, 如图 10 所示。试样腐蚀 72 h 且去除腐蚀产物后, 靠近熔合线焊缝区的点蚀程度要明显高于基体, 焊缝处的平均点蚀深度可达 $14.3\text{ }\mu\text{m}$, 而基体区仅为 $9.1\text{ }\mu\text{m}$, 这可能归因于焊缝与基体之间的电化学表面电势差异, 导致对 SRB 早期吸附不同。



a 基体区



b 焊缝区

图 10 L245 管线钢试样的腐蚀产物形貌 (浸泡 24 h)
Fig.10 Morphology of corrosion products of the L245 steel specimen (after 24 hours incubation): a) base metal, b) welding metal

4 管道 SRB 腐蚀的控制技术

油气管道抗 SRB 腐蚀的防护工作主要经历了三个阶段: (1) 化学或物理方法直击攻击 SRB 菌体本身方式; (2) 处理 SRB 与金属表面界面的隔绝方式; (3) 新型抗菌钢材料的开发。

化学药剂法或物理方法消杀 SRB 是石油工业中使用最早, 也是最为普遍的方法^[47-48]。当前已开发出多种非氧化性环境友好型杀菌剂, 如季胺盐、胺类化合物、葱醌和醛类等, 典型代表就是十二烷基二甲苯基氯化铵, 主要通过破坏 SRB 细胞结构来抑制 SRB 生物膜的形成。局限是对于管道内壁上已形成的生物膜中的 SRB 杀害效果十分微弱, 即使溶液环境中细菌含量极低, 膜中 SRB 的存在仍会对管壁造成严重的点蚀, 况且杀菌剂长期使用会导致 SRB 变异, 产

生耐药性, 很难彻底清除^[49]。

物理灭菌法可以作为化学杀菌法的有效补充。如使用紫外线照射、弱磁场或者超声波杀菌, 超声波产生的高能气泡可产生高压和高温, 并以此来破坏生物膜和其中的 SRB 细胞个体。利用智能清管设备或外力刮擦来处理管道内壁的细菌、生物膜及腐蚀产物等。一般工程上采用添加化学药剂与物理方法结合的方法, 效果更佳。利用微生物竞争生长原理探寻新型靶向性噬菌体的生物防治法也是一种趋势, 在脱氮硫杆菌、硫化细菌、短芽苞杆菌及假单胞菌等的存在下, 均可抑制 SRB 生长^[50]。

通过处理隔绝金属表面与 SRB 的接触, 如在钢管表面涂覆防附着的超滑或超疏水涂层, 使其表面不易被微生物附着, 进而使金属与 SRB 环境彻底隔离, 从而防止 MIC 的发生。但是, 由于涂层的脱落性, 需要定期检修, 对于管道外涂层尚有修复的空间, 而修复运行状态的管道内壁涂层就显得尤为困难。

针对以上方法的局限性, 材料研究学者转变思路, 通过设计创新, 对钢材料本身进行改性。目前已开发出适用于 SRB 环境下的含 Cu 新型抗菌管线钢, 并应用到现场。虽然该类型材料展现了其良好的抗 SRB 腐蚀性能, 但是富 Cu 析出相的物理状态与耐 MIC 性能之间的关系解释不清; Cu 元素的存在价态 (Cu^0 、 Cu^+ 或 Cu^{2+}) 在抑制形成细菌生物膜的机理尚不明确。在工程实际应用上也存在一些问题, 如 Cu 加入管线钢对焊接性能产生的影响仍是未知, 不同强度的管线钢中的最佳 Cu 含量设计有待于进一步明确^[51-52]。所以, 如何兼顾考虑含 Cu 管线钢的综合性能是未来重点要解决的问题。

5 总结与展望

近年来, 腐蚀专家们通过对 MIC 模拟实验的精心设计和对 SRB 生命活动特征的深入研究, 对钢管微生物膜下 MIC 机制的理解逐渐清晰。由于在役管线运行条件的特殊性, SRB 引发的腐蚀问题不可避免。虽然目前的管道领域抗 SRB 防护技术在工程应用上取得了长足进步, 但要彻底解决 MIC 问题还需在 3 个方面进行研究: 一是继续致力于加强对管道 MIC 机理的本质认识, 综合微生物生命科学、材料学、电化学等多领域学科背景知识, 利用原位微观检测手段拓展对 MIC 现象的研究, 实现对腐蚀机理认识的本质性突破, 这样才能对腐蚀防控提供根本性的指导; 二是建立事先预防机制, 开发管道的 MIC 风险监测系统, 比如设计在线微生物膜取样装置, 结合微生物分析技术, 监测生物膜中微生物分布、代谢情况, 以及生物膜下的腐蚀程度^[53], 实现对管道中 SRB 的数量、生态因子及系统中微生物种群数量进行快速、准确地预测和评估, 利用相应的 MIC 预测模型推断

腐蚀程度; 三是要足够重视新型材料自身的开发, 对管线钢添加有益元素和探索新生产工艺, 形成抗菌性能与力学要求优势互补, 开发复合型耐微生物腐蚀管线钢是 MIC 防控工作的一个重要方向。

参考文献:

- [1] SHERAR B W A, POWER I M, KEECH P G, et al. Characterizing the effect of carbon steel exposure in sulfide containing solutions to microbially induced corrosion[J]. Corros sci, 2011, 53: 955-960.
- [2] 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: 409-418.
- [3] LIU H W, XU D K, WU Y N, et al. Research progress in corrosion of steels induced by sulfate reducing bacteria[J]. Corros sci prot technol, 2015, 27: 409-418.
- [4] WANG X, MELCHERS R E. Corrosion of carbon steel in presence of mixed deposits under stagnant seawater conditions[J]. J loss prev process ind, 2017(45): 29-42.
- [5] JAVAHERDASHTI R. Microbiologically influenced corrosion: An engineering insight[M]. London: Springer, 2008.
- [6] LI S Y, KIM Y G, JEON K S, et al. Microbiologically influenced corrosion of underground pipelines under the disbanded coatings[J]. Met mater, 2000, 6: 281-286.
- [7] ABEDI S, ABDOLMALEKI A, ADIBI N. Failure analysis of SCC and SRB induced cracking of a transmission oil products pipeline[J]. Eng fail anal, 2007, 14: 250-261.
- [8] ENNING D, GARRELFS J. Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: New views of an old problem[J]. Appl environ microbiol, 2014, 80: 1226-1234.
- [9] ALABBAS F M, WILLIAMSON C, BHOLA S M, et al. Influence of sulfate reducing bacterial biofilm on corrosion behavior of low-alloy, high-strength steel (API-5L X80) [J]. Int biodeter, 2013, 78: 34-42.
- [10] STOODLEY H, STOODLEY P. Biofilm formation and dispersal and the transmission of human pathogens[J]. Trends microbi, 2005, 13(1): 7-10.
- [11] CHANDRA J, KUHN D M, MUKHERJEE P K, et al. Biofilm formation by the fungal pathogen candida albicans: Development, architecture, and drug resistance[J]. J bacteriol, 2001, 183(18): 5385-5391.
- [12] WANG H. Effects of microbial attachment and biofilm formation on microbiologically influenced corrosion[D]. Akron: University of Akron, 2014.
- [13] ALABBAS F M, SPEAR J R, KAKPOVIA A, et al. Bacterial attachment to metal substrate and its effects on microbiologically-influenced corrosion in transporting hydrocarbon pipelines[J]. J pipeline eng, 2012, 11(1): 63-72.
- [14] STOODLEY P, SAUER K, DAVIES D G, et al. Biofilms as complex differentiated communities[J]. Ann rev microbiol, 2002, 56: 187-209.
- [15] CHITRA S, ANAND B, VAIDIYANATHAN R, et al. A

- review on microbial mediated corrosion on mild steel by inactivating the extracellular polysaccharide secreted by aerobic/anaerobic microorganism[J]. Chem sci rev lett, 2014, 3: 56-62.
- [15] DONG Z H, LIU T, LIU H F. Influence of EPS isolated from thermophilic sulphate-reducing bacteria on carbon steel corrosion[J]. Biofouling, 2011, 27(5): 487-495.
- [16] RAJAHRAM S S, HARVEY T J, WALKER J C, et al. Investigation of erosion-corrosion mechanisms of UNS S31603 using FIB and TEM[J]. Tribol in, 2012(46): 161-173.
- [17] KUEHR V W C A H, VLUGT van der L S. The graphitization of cast iron as an electro biochemical process in anaerobic soil[J]. Water, 1934, 18(16): 147-153.
- [18] IVERSON W P. Direct evidence for cathodic depolarization theory of bacterial corrosion[J]. Science, 1966, 151(3713): 986-988.
- [19] BOOTH G H, TILLER A K. Cathodic characteristics of mild steel in suspensions of sulfate-reducing bacteria[J]. Corrosion science, 1968, 8: 583-600.
- [20] COSTELLO J A. Cathodic depolarization by sulphate-reducing bacteria[J]. South African journal of science, 1974, 70(7): 202-206.
- [21] PANKHANIA I, MOOSAVI I, HAMILTON W. Utilization of cathodic hydrogen by *desulf vibrio vulgaris* (hidden-borough)[J]. Microbiology, 1986, 132(12): 3357-3365.
- [22] STAROSVETSKY D, STAROSVETSKY J, ARMON R, et al. A peculiar cathodic process during iron and steel corrosion in sulfate reducing bacteria (SRB) media[J]. Corros sci, 2010, 52(4): 1536-1540.
- [23] KJELLERUP B V, OLESEN B H, NIELSEN J L S, et al. In-situ detection of bacteria involved in cathodic depolarization and stainless steel surface corrosion using micro-autoradiography[J]. J appl microbiol, 2008, 105(6): 2231-2237.
- [24] ZEGEYE A, HUGUET L, ABDELMOULA M, et al. Biogenic hydroxysulfate green rust, a potential electron acceptor for SRB activity[J]. Geochimica et cosmochimica acta, 2007, 71(22): 5450-5462.
- [25] YUAN S, LIANG B, ZHAO Y, et al. Surface chemistry and corrosion behaviour of 304 stainless steel in simulated seawater containing inorganic sulphide and sulphate-reducing bacteria[J]. Corrosion science, 2013, 74(3): 353-366.
- [26] JAVAHERDASHTI R. A review of some characteristics of mic caused by sulfate-reducing bacteria: Past, present and future[J]. Anti-corrosion methods mater, 1999, 46: 173-180.
- [27] GU T Y. New understandings of biocorrosion mechanisms and their classifications[J]. Journal of microbial & biochemical technology, 2012, 4: 3-6.
- [28] GU T Y, XU D K. Carbon source starvation triggered more aggressive carbon steel by the *desulfovibrio vulgaris* biofilm[J]. International biodeterioration & biodegradation, 2014, 91: 74-81.
- [29] LI Ying-chao, XU Da-ke. Anaerobic microbiologically influenced corrosion mechanisms interpreted using bioenergetics and bioelectrochemistry: A review[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34, 1713-1718.
- [30] ENNING D, VENZLAFF H, GARRELF S J, et al. Marine sulfate-reducing bacteria cause serious corrosion of iron under electroconductive biogenic mineral crust[J]. Environmental microbiology, 2012, 14: 1772-1788.
- [31] VENZLAFF H, ENNING D, SRINIVASAN J, et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria[J]. Corros sci, 2013, 66: 88-96.
- [32] 刘相局, 黄彦良. 微生物作用下碳钢阴极保护氢渗透研究方法[J]. 装备环境工程, 2018, 15(10): 72-76.
- LIU Xiang-ju, HUANG Yan-liang. Investigation methods for hydrogen permeation of carbon steel with cathodic protection in presence of microorganisms[J]. Equipment environmental engineering, 2018, 15(10): 72-76.
- [33] KATO S. Microbial extracellular electron transfer and its relevance to iron corrosion[J]. Microb biotechnol, 2016, 9: 141.
- [34] JIA R, YANG D, XU D, et al. Carbon steel biocorrosion at 80 °C by a thermophilic sulfate reducing archaeon biofilm provides evidence for its utilization of elemental iron as electron donor through extracellular electron transfer[J]. Corros sci, 2018, 145: 47-54.
- [35] ZHANG P, XU D K, LI Y, et al. Electron mediators accelerate the microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the *desulfovibrio vulgaris* biofilm [J]. Bioelectrochemistry, 2015, 101: 14-21.
- [36] CHEN Y J, HOWDYSHELL R, HOWDYSHELL S, et al. Characterizing pitting corrosion caused by a long-term starving sulfate-reducing bacterium surviving on carbon steel and effects of surface roughness[J]. Corrosion, 2014, 70(8): 767-780.
- [37] CHEN X, WANG G F, GAO F J, et al. Effects of sulphate-reducing bacteria on crevice corrosion in X70 pipeline steel under disbonded coatings[J]. Corros sci, 2015, 101: 1-11.
- [38] LIU T, CHENG Y F. The influence of cathodic protection potential on the biofilm formation and corrosion behavior of an X70 steel pipeline in sulfate reducing bacteria media[J]. J alloy compd, 2017, 729: 180-188.
- [39] ZHAO X D, DUAN J Z, YU L, et al. Influence of cathodic protection potential on corrosion of carbon steel in sea mud containing SRB[J]. Dev appl mater, 2008, 23(3): 43-48.
- [40] BUSALMEN J P, SÁNCHEZ S R D. Electrochemical polarization-induced changes in the growth of individual cells and biofilms of *pseudomonas fluorescens* (ATCC 17552)[J]. Applied & environmental microbiology, 2005, 71(10): 6235-6240.
- [41] WU T Q, XU J, SUN C, et al. Microbiological corrosion

- of pipeline steel under yield stress in soil environment[J]. Corros sci, 2014, 88: 291-305.
- [42] JAVED M, NEIL W, STODDART P, et al. Influence of carbon steel grade on the initial attachment of bacteria and microbiologically influenced corrosion[J]. Biofouling, 2016, 32: 109-122.
- [43] SREEKUMARI K R, NANDAKUMAR K, KIKUCHI Y. Bacterial attachment to stainless steel welds: Significance of substratum microstructure[J]. Biofouling, 2001, 17: 303-316.
- [44] JAVED M A, STODDART P R, MCARTHUR S L, et al. The effect of metal microstructure on the initial attachment of *escherichia coli* to 1010 carbon steel[J]. Biofouling, 2013, 29: 939-952.
- [45] 滕彧, 陈旭. 显微组织对 X70 钢在含有硫酸盐还原菌的 3.5%NaCl 溶液中腐蚀行为的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2017, 37(2): 169-174.
- TENG Yu, CHEN Xu, et al. Effect of microstructure on corrosion behavior of X70 steel in 3.5%NaCl solution with SRB[J]. J Chin Soc Corros Prot, 2017, 37(2): 169-174.
- [46] LIDUINOVA V S, LUTTERBACH M T S, SÉRVULOVA E F C. Biofilm activity on corrosion of API 5L X65 steel weld bead[J]. Colloids and surfaces B: Biointerfaces, 2018, 172: 43-50.
- [47] POPOOLA L T, GREMA A S, LATINWO G K, et al. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation[J]. Int j ind chem, 2013, 4: 35-50.
- [48] XU D, JIA R, LI Y, et al. Advances in the treatment of problematic industrial biofilms[J]. World j microbiol biotechnol, 2017, 33: 97-107.
- [49] XU D K, WEN J, GU T Y, et al. Biocide cocktail consisting of glutaraldehyde, ethylene diamine disuccinate (Edds), and methanol for the mitigation of souring and biocorrosion[J]. Corrosion, 2012, 68(11): 994-1002.
- [50] JAYARAMAN A, HALLOCK P J, CARSON R M, et al. Inhibiting sulfate-reducing bacteria in biofilms on steel with antimicrobial peptides generated in-situ[J]. Appl microbiol biotechnol, 1999, 52(2): 267-275.
- [51] SHI X B, YAN W, WANG W, et al. Novel Cu-bearing high-strength pipeline steels with excellent resistance to hydrogen-induced cracking[J]. Mater des, 2016, 92: 300-305.
- [52] 史显波, 严伟, 王威, 等. 新型含 Cu 管线钢的抗氢致开裂性能[J]. 金属学报, 2018, 54: 1343-1349.
- SHI X B, YAN W, WANG W, et al. Hydrogen-induced cracking resistance of novel Cu-bearing pipeline steels[J]. Acta metall sin, 2018, 54: 1343-1349.
- [53] SOOKNAH R P S, REVIE R W. A sulfide oxidase biosensor for monitoring sulfide[C]// NACE corrosion 2008. Houston: [s. n.], 2014.
- (上接第 100 页)
- [61] ASSADI H, KREYE H, GARTNER F, et al. Cold spraying—A materials perspectives[J]. Acta materialia, 2016, 116: 382-407.
- [62] 陈梦婷, 石建军, 陈国平. 粉末冶金发展状况[J]. 粉末冶金工业, 2017, 27(4): 66-72.
- CHEN Meng-ting, SHI Jian-jun, CHEN Guo-ping. Development of powder metallurgy[J]. Powder metallurgy industry, 2017, 27(4): 66-72.
- [63] NOWOTNY S, SCHAREK S, KEMPE F, et al. COAXn: Modular system of powder nozzles for laser beam build-up welding[C]//International Congress on Applications of Lasers & Electro-Optics. Jacksonville: Laser Institute of America, 2003.
- [64] VARDELLE A, MOREAU C, AKEDO J, et al. The 2016 thermal spray roadmap[J]. Journal of thermal spray technology, 2016, 25(8): 1376-1440.
- [65] 宋凯强, 丛大龙, 何庆兵, 等. 先进冷喷涂技术的应用及展望[J]. 装备环境工程, 2019, 16(8): 65-69.
- SONG Kai-qiang, CONG Da-long, HE Qing-bing, et al. Application and prospect of advanced cold spray technology[J]. Equipment environmental engineering, 2019, 16(8): 65-69.
- [66] TYAGI R, DAS A K, MANDAL A. Electrical discharge coating using WS₂ and Cu powder mixture for solid lubrication and enhanced tribological performance[J]. Tribology international, 2018, 120: 80-92.
- [67] LUZIN V, SPENCER K, ZHANG M-X. Residual stress and thermo-mechanical properties of cold spray metal coatings[J]. Acta materialia, 2011, 59(3): 1259-1270.
- [68] FACCOLI M, CORNACCHIA G, MAESTRINI D, et al. Cold spray repair of martensitic stainless steel components[J]. Journal of thermal spray technology, 2014, 23(8): 1270-1280.
- [69] CHAMPAGNE V, KAPLOWITZ D, CHAMPAGNE V K, et al. Dissimilar metal joining and structural repair of ZE41A-T5 cast magnesium by the cold spray(CS) process[J]. Materials & manufacturing processes, 2016, 33(2): 130-139.
- [70] GRIGORIEV S, OKUNKOVA A, SOVA A, et al. Cold spraying: From process fundamentals towards advanced applications[J]. Surface and coatings technology, 2016, 268: 77-84.
- [71] SHUO Y, PASQUALE C, BARRY A, et al. Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications[J]. Additive manufacturing, 2018, 21: 628-650.
- [72] LI W Y, KANG Y, SHUO Y, et al. Solid-state additive manufacturing and repairing by cold spraying: A review[J]. Journal of materials science and technology, 2018, 34(3): 440-457.
- [73] YU M, SUO X K, LI W Y, et al. Microstructure, mechanical property and wear performance of cold sprayed Al5056/SiC_p composite coatings: Effect of reinforcement content [J]. Applied surface science, 2014, 289: 188-196.