

# 致密气油水共存条件下 L360N 管线钢的 微生物腐蚀行为研究

王彦然<sup>1\*</sup>, 孙洪亮<sup>2</sup>, 卫国锋<sup>3</sup>, 唐永帆<sup>1</sup>,  
郑荣军<sup>3</sup>, 莫林<sup>1</sup>, 郑强<sup>3</sup>

(1. 中国石油西南油气田分公司 天然气研究院, 成都 610213;  
2. 中国石油油气和新能源分公司, 北京 100007;  
3. 中国石油西南油气田分公司 川中油气矿, 四川 遂宁 629000)

**摘要:** **目的** 通过实验模拟 L360N 管线钢在致密气油水共存条件下的微生物腐蚀 (MIC) 行为, 探究凝析油对 MIC 行为的影响。**方法** 模拟 6 组凝析油体积占比不同的腐蚀环境, 结合失重测试和电化学实验分析了凝析油对腐蚀速率的影响规律。通过最大可能计数法 (MPN 法) 计数试片表面的细菌固着量。采用激光显微镜、扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS)、光电子能谱仪 (XPS) 表征分析腐蚀形态和产物形貌、成分。**结果** 凝析油溶于水会直接影响微生物腐蚀行为。水中存在的凝析油可显著降低 L360N 管线钢的均匀腐蚀速率, 但不同条件下浸泡的试片表面均有明显的点蚀。所有试片表面的细菌固着量都不低于  $10^4$  cells/cm<sup>2</sup>, 且都有生物膜形成, 主要化学成分是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeS。另外, 在高凝析油体积占比条件下, 膜内的硫化物更倾向于局部沉积, 使得生物膜结构更加不均匀。电化学测试表明, 随着时间的延长, 各条件下的电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 和腐蚀电流密度 ( $J_{corr}$ ) 都变化至相近水平, 凝析油含量升高不能长期抑制膜下固着菌的代谢活性。**结论** L360N 管线钢在不同凝析油体积占比的油水介质中均有 MIC 发生。其原因在于凝析油含量升高不能完全抑制生物膜的形成, 还促使生物膜结构更加不均匀, 为固着菌代谢提供了适宜的环境, 有利于点蚀的发生。

**关键词:** 微生物腐蚀; 致密气; 凝析油; 生物膜; 点蚀

中图分类号: TG174 文献标志码: A 文章编号: 1001-3660(2024)12-0135-12

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.12.011

## Microbiologically Influenced Corrosion Behavior of L360N Pipeline Steel with Coexistence of Condensate and Water for Tight Gas

WANG Yanran<sup>1\*</sup>, SUN Hongliang<sup>2</sup>, WEI Guofeng<sup>3</sup>, TANG Yongfan<sup>1</sup>,  
ZHENG Rongjun<sup>3</sup>, MO Lin<sup>1</sup>, ZHENG Qiang<sup>3</sup>

(1. Research Institute of Natural Gas Technology, PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Chengdu 610213, China;  
2. PetroChina Oil Gas and New Energy Company, Beijing 100007, China; 3. Central Sichuan Oil & Gas District,  
PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company, Sichuan Suining 629000, China)

收稿日期: 2023-07-28; 修订日期: 2023-11-09

Received: 2023-07-28; Revised: 2023-11-09

基金项目: 中国石油西南油气田分公司科研项目 (20220305-12)

Fund: Research Program of PetroChina Southwest Oil & Gasfield Company(20220305-12)

引文格式: 王彦然, 孙洪亮, 卫国锋, 等. 致密气油水共存条件下 L360N 管线钢的微生物腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2024, 53(12): 135-146.

WANG Yanran, SUN Hongliang, WEI Guofeng, et al. Microbiologically Influenced Corrosion Behavior of L360N Pipeline Steel with Coexistence of Condensate and Water for Tight Gas[J]. Surface Technology, 2024, 53(12): 135-146.

\*通信作者 (Corresponding author)

**ABSTRACT:** The microbiologically influenced corrosion (MIC) behavior of L360N pipeline steel was studied in simulated tight gas produced water mixed with condensate. The effect and mechanism of condensate on MIC behavior was explored by conducting experiments.

Six groups of static immersion tests were carried out under different volume proportions of mixed condensate, and the condensate concentration dissolved in water was measured by gravimetric method. The MPN method was used to count sessile cells settled on coupon surface. The weight-loss and electrochemical measurements were applied to study the influence of condensate on the corrosion rate and mechanism of L360N pipeline steel. The laser microscope was used to analyze pit depth of coupons after removal of corrosion product. Investigation of the surface and cross-sectional morphology of corrosion product was conducted by SEM. EDS and XPS were used to analyze the composition of corrosion product.

The MIC behavior was closely affected by the dissolution of condensate. And the condensate concentration in water increased as volume proportion of condensate rose. The general corrosion rates in the presence of condensate were much lower than those without it. But the occurrence of pitting corrosion was observed for all coupons under different conditions. It indicated that the presence of condensate had a limited inhibition effect on pitting corrosion. With the existence of dissolved condensate, there were still a large amount of sessile cells at above  $10^4$  cells/cm<sup>2</sup> for both SRB and FB. The SEM analysis showed that all coupons were covered with biofilms with the composition of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeS. It suggested that the metabolic activity could not be completely prevented by the increase of condensate concentration, and the MIC was caused for all conditions. From EDS analysis, the significant difference in S mass fraction was found among different analysis regions for the same coupon. It indicated the increase of condensate concentration contributed to the formation of more heterogeneous biofilms because of inhomogeneous distribution of sulfide, which was one of the reasons for pitting corrosion occurrence. It could be seen from electrochemical measurements that although the electron transfer resistance ( $R_{ct}$ ) obtained under various conditions showed different levels,  $R_{ct}$  and corrosion current density ( $J_{corr}$ ) for all conditions had similar orders of magnitude at the end of testing. It demonstrated that the increase of condensate might promote MIC inhibition at the start of immersion, but could not consistently hinder bacteria metabolism.

The influence of condensate on MIC behavior of L360N pipeline steel in simulated tight gas produced water was revealed. The MIC occurred for all conditions and caused pitting corrosion. The reason for it was that the complete biofilm was formed on all coupons surface that exposed to simulated produced water with different concentration of condensate. Then the conformable environment under it was created for sessile cells to survive. Therefore, the metabolize of sessile cells was increasingly enhanced and localized corrosion battery was formed gradually. And the increase of condensate concentration led to the formation of biofilms with more heterogeneous structure, which could be one of mechanisms about pitting corrosion induced by MIC as well.

**KEY WORDS:** microbiologically influenced corrosion; tight gas; condensate; biofilm; pitting corrosion

四川盆地陆相致密、气储量丰富,已成为我国致密气上产的新阵地<sup>[1-3]</sup>。在致密气开发过程中,压裂液大规模重复使用,加上复杂的地层生物群落,导致部分气井有硫酸盐还原菌(SRB)和铁细菌(FB)等微生物随返排过程进入地面集输系统。在这些微生物的代谢作用下,长时间服役的集输管道极有可能因微生物腐蚀(MIC)发生失效<sup>[4-5]</sup>。据报道,MIC的破坏性极强,对于与致密气采用相似开采工艺的页岩气,已发现运行中的集输管道普遍存在MIC,腐蚀形态都以点蚀为主,最高点蚀速率达到20 mm/a以上<sup>[6-7]</sup>。因此,MIC将来可能成为制约致密气新型非常规资源高效开发的一大痛点,对此有必要加强研究,取得基础认识,为进一步开展腐蚀防治工作奠定基础。

近年来,国内外的MIC研究正在向非常规气领

域聚焦,以页岩气为代表,研究认为微生物代谢形成的生物膜覆盖在集输管道内表面,为膜内微生物的生命活动提供了适宜的环境,从而具备诱发严重腐蚀的条件,且膜内菌落、腐蚀产物和代谢产物共同构成的复杂形态使得生物膜结构极度不均匀,导致以点蚀为主的局部腐蚀发生。Wu等<sup>[8]</sup>和吴贵阳等<sup>[9]</sup>自主建立细菌成膜腐蚀评价方法,研究页岩气返排液环境中CO<sub>2</sub>与SRB的协同作用,认为CO<sub>2</sub>浓度升高有利于MIC。Feng等<sup>[10]</sup>进一步从微观层面揭示了页岩气管线钢在MIC作用下,生物膜结构和点蚀的发展过程,以及膜下微生物代谢诱发点蚀的机理。Wang等<sup>[11-12]</sup>也发现了相似的生物膜发展过程和点蚀机理。致密气田存在与页岩气田相似的腐蚀因素,但产出介质具有一定的差异,主要表现在有凝析油伴随产出,且不同气井在不同阶段产出的油水比例不同,可能对MIC

造成不同程度的影响。目前, 国内外尚未针对致密气田的特殊介质条件开展 MIC 研究, 相关内容还鲜有报道。

本研究基于四川盆地致密气田的油水混合工况, 探究不同油水产出比例下, 集输管道材质 L360N 管线钢的 MIC 行为, 进一步分析凝析油对腐蚀行为的影响规律, 为致密气腐蚀提供基础认识。

1 实验

1.1 材料

采用致密气集输管道材质 L360N 作为实验用钢, 加工为 30 mm×15 mm×2 mm 的试片, 其化学成分(质量分数)为: C 0.153%, Si 0.381%, Mn 1.28%, P 0.011 8%, S 0.005 3%, Cr 0.040 2%, Ni 0.0178%, V 0.003 1%, Cu 0.012 2%, B 0.001 6%, Mo 0.003 1%, Nb 0.001 1%, Ti 0.000 7%, Al 0.000 5%, Fe 余量。微观组织结构如图 1 所示, 组织结构较为均匀, 晶粒尺寸的差异不大, 不存在夹杂物或偏析等现象造成的明显缺陷。实验前, 将试片用砂纸逐级打磨至 100#, 再用石油醚和无水乙醇清洗, 干燥后称取试前质量。

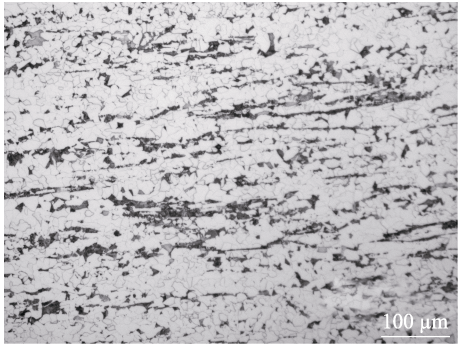


图 1 L360N 材质的微观组织结构  
Fig.1 Micro-structure of L360N material

1.2 实验介质

实验介质包括配制的模拟致密气产出水和取自致密气生产现场的凝析油, 模拟产出水和凝析油的成分分别如表 1~2 所示。实验前, 将模拟产出水溶液放入高压灭菌锅, 在 121 ℃下灭菌 20 min, 然后进行除氧, 再以 2%的体积占比向模拟产出水中分别注入体积占比 2 含有活化 SRB 和活化 FB 的培养液。凝析油的主要成分为 C<sub>8</sub>~C<sub>11</sub>, 实验时, 按照致密气现场产出的油水比范围, 将凝析油分别按照 0%、5%、10%、20%、40%和 60%的体积占比与含有活化 SRB 和 FB 的模拟产出水混合, 形成 6 组不同的腐蚀介质。参考标准 CJ/T 51—2018《城镇污水水质标准检验方法》, 采用重量法测试各组腐蚀介质水相中溶解的凝析油含量。

表 1 模拟致密气产出水的成分  
Tab.1 Composition of simulated tight gas produced water  
g/L

KCl	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	MgCl <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub>
0.7	10	2.4	0.3	0.1	0.3

表 2 致密气现场凝析油的成分  
Tab.2 Major properties of condensate in tight gas field  
wt.%

C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	iC <sub>4</sub>	nC <sub>4</sub>	iC <sub>5</sub>	nC <sub>5</sub>
0.000 2	0.005 0	0.064 9	0.084 1	0.419 1	0.194 4
C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>11+</sub>
1.131 1	7.641 1	20.176 6	15.818 7	11.312 2	43.152 4

1.3 浸泡实验

实验所用的试片、广口瓶等用紫外线灭菌 40 min, 将 L360N 试片分别悬挂于 6 组腐蚀介质的水相环境中, 在 20 ℃条件下浸泡 30 d, 实验结束后, 选取一块试片, 将固着在试片表面的细菌刮入生理溶液中, 采用最大可能计数法(MPN 方法)计数, 然后选取 3 块平行试片, 用去膜液清洗, 除去附着在试片表面的腐蚀产物, 再用无水乙醇清洗, 干燥后称取试片腐蚀后的质量, 按照式(1)计算试片的腐蚀速率:

$$V_{\text{corr}} = \frac{8.76 \times 10^4 \times \Delta m}{\rho A t}$$
 (1)

式中:  $V_{\text{corr}}$ 为腐蚀速率, mm/a;  $\Delta m$ 为试片浸泡前后的质量差, g;  $\rho$ 为试片密度, g/cm<sup>3</sup>;  $A$ 为试片表面积, cm<sup>2</sup>;  $t$ 为浸泡时间, h。

1.4 电化学实验

电化学实验采用三电极体系, 工作电极的材质为 L360N, 参比电极采用 Ag/AgCl 电极, 对电极采用铂电极, 实验前将电极在紫外线下灭菌 40 min。实验介质和条件与浸泡实验相同, 分别在凝析油体积占比不同(0%、5%、10%、20%、40%和 60%)的 6 组实验介质的水相中开展, 温度为 20 ℃, 累计浸泡时间为 30 d, 模拟水在 121 ℃下灭菌 20 min。进行交流阻抗和极化曲线的测试, 测试交流阻抗的浸泡时间分别为 1、10、20、30 d, 浸泡 30 d 后测试极化曲线。

1.5 表面分析实验

选取未去膜的平行样, 采用扫描电镜(SEM)分析生物膜的表面形态和横截面形貌, 并通过能谱仪(EDS)分析腐蚀产物的元素组成。实验前, 用含有 2.5%(体积分数)戊二醛的磷酸缓冲液浸泡 4 h, 再依次用体积分数 30%、50%、70%、90%和 100%的酒精溶液进行脱水, 每组脱水时间均为 15 min。另外, 再选取一个平行样, 采用 X 光电子能谱仪(XPS)分析腐蚀产物的化学成分; 使用激光显微镜分析试片去

膜后的腐蚀形态和点蚀深度。

2 实验结果及分析

2.1 凝析油溶解含量分析

在静态条件下,凝析油与模拟产出水混合后呈分层状态,在低凝析油体积占比条件下,两者的互溶现象相对微弱。表 3 为不同凝析油体积占比条件下,模拟产出水中溶解的凝析油含量测试结果。混合不同时间后测得的结果整体比较相近,所有条件下都有一定的凝析油溶解到模拟产出水中,并且混合介质中的凝析油体积占比越大,模拟产出水中溶解的凝析油含量越高,随着凝析油体积占比从 5%上升到 60%,溶解的凝析油含量从 100 mg/L 左右增加到 10<sup>5</sup> mg/L 以上。除了凝析油体积占比 60%的介质在混合 25 d 后形成了油包水状态,其余结果所呈现的混合状态均为水包油,这些状态下形成的腐蚀环境与纯水环境不同,因此有必要研究集输管道材质 L360N 钢在不同凝析油体积占比条件下的微生物腐蚀行为。以上结果也表明,致密气现场产出的油水比不同时,水相中溶解的凝析油含量随之变化,从而影响金属材料的微生物腐蚀行为。

2.2 固着细菌数量分析

表 4 为 L360N 管线钢浸泡 30 d 后,表面固着的

细菌量与腐蚀介质中凝析油体积占比的关系。凝析油体积占比小于 10%的范围内,水中的凝析油含量在 10<sup>3</sup> mg/L 以内,无法有效抑制细菌的附着,SRB 的固着量从 2.67×10<sup>4</sup> cells/cm<sup>2</sup> 逐渐升高到 2.67×10<sup>7</sup> cells/cm<sup>2</sup>。当凝析油体积占比达到 20%后,随着水中凝析油含量进一步升高,对细菌附着的抑制作用逐渐增强,SRB 和 FB 在 L360N 管线钢表面的固着量出现降低趋势。但凝析油的体积占比达到 60%时,试片表面 SRB 和 FB 的附着量仍不低于 10<sup>4</sup> cells/cm<sup>2</sup>,表明高凝析油体积占比条件下,即使水中溶解的凝析油含量达到 10<sup>5</sup> mg/L 的水平,也未能充分抑制细菌向 L360N 管线钢表面的吸附,仍有大量的细菌在试片表面发生固着。

2.3 腐蚀速率分析

图 2 为 L360N 管线钢在不同油水比例组成的腐蚀介质中浸泡 30 d 后的腐蚀速率计算结果。浸泡在纯水环境中的 L360N 试片的腐蚀速率为 0.105 mm/a,远高于混合有凝析油时的值,表明油水共存条件下,水中溶解的凝析油对 L360N 管线钢的均匀腐蚀具有抑制作用,使得 L360N 管线钢的腐蚀速率显著降低。但是,当凝析油体积占比从 5%上升至 60%的过程中,L360N 试片的腐蚀速率相对比较稳定,在 0.018~0.046 mm/a 范围内波动,凝析油在水中的溶解量增大,并未显著增强对 L360N 管线钢均匀腐蚀的抑制作用。

表 3 模拟产出水中溶解的凝析油含量测试结果  
Tab.3 Testing results of condensate concentration dissolved in simulated produced water

Volume proportion of condensate	mg/L				
	5 d	10 d	20 d	40 d	60 d
5%	92.1	2.79×10 <sup>2</sup>	2.84×10 <sup>2</sup>	1.03×10 <sup>3</sup>	1.14×10 <sup>5</sup>
15%	99.5	4.55×10 <sup>2</sup>	1.02×10 <sup>2</sup>	5.56×10 <sup>2</sup>	6.02×10 <sup>5</sup>
25%	36.5	7.26×10 <sup>2</sup>	3.12×10 <sup>3</sup>	1.70×10 <sup>4</sup>	4.95×10 <sup>5</sup>

表 4 不同凝析油体积占比下 L360N 管线钢表面的细菌固着量

Tab.4 Amount of bacteria adhered to L360N pipeline steel surface under different volume proportion of condensate

Concentration of condensate	cells/cm <sup>2</sup>	
	SRB cell count	FB cell count
0%	2.67×10 <sup>4</sup>	7.49×10 <sup>5</sup>
5%	7.49×10 <sup>6</sup>	2.67×10 <sup>7</sup>
10%	2.67×10 <sup>7</sup>	6.42×10 <sup>6</sup>
20%	2.67×10 <sup>5</sup>	7.49×10 <sup>5</sup>
40%	2.67×10 <sup>5</sup>	2.67×10 <sup>4</sup>
60%	2.67×10 <sup>4</sup>	2.67×10 <sup>4</sup>

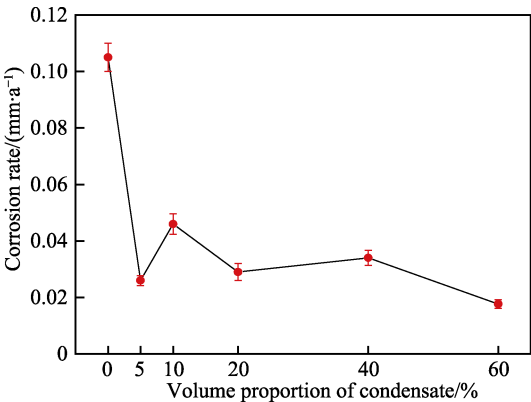


图 2 L360N 管线钢在不同凝析油体积占比腐蚀介质中的腐蚀速率  
Fig.2 Corrosion rate of L360N pipeline steel in corrosive medium with different volume proportion of condensate



2.4 腐蚀形态与点蚀深度分析

图 3 为 L360N 管线钢试片去除生物膜后, 利用激光显微镜分析表面腐蚀形态的实验结果。在不同凝析油体积占比的条件下, L360N 试片表面都观察到形状接近圆形的蚀孔, 表明微生物腐蚀作用下, L360N 材质在致密气油水混合介质中仍会发生点蚀。无凝析油条件下的点蚀深度最大, 约为 26  $\mu\text{m}$ 。凝析油存在的各组条件下, 蚀孔深度都低于无凝析油条件下的值, 且不同凝析油含量下, L360N 管线钢表面形成的蚀孔深度比较接近, 均在 17~20  $\mu\text{m}$ 。以上结果表明, 在油水共存的混合介质中, 凝析油的溶解可在有限的程度上减缓点蚀, 但无法完全抑制其发生, 且静态条件下凝析油含量对点蚀行为的影响较小, 随着凝析油体积占比增大, 水中的凝析油含量不断升高, 对点蚀的抑制作用未明显增强。

2.5 电化学分析

2.5.1 交流阻抗分析

图 4 为 L360N 管线钢在凝析油体积占比不同的腐蚀介质中浸泡不同时间后的交流阻抗测试结果, 数据采用 ZSimWin 软件进行拟合得到 Nyquist 图, 等效电路和相关参数如图 5 所示。不含凝析油的条件下 (图 4a), 容抗弧的半径呈现出先升高后降低的变化趋势, 但不同时间段的差异较小, 该变化的主要原因是前期生物膜附着提供一定的保护作用以及后期膜内细菌代谢活性上升, 腐蚀加重。在凝析油体积占比为 5% 的条件下 (图 4b), 少量凝析油溶于水, 20 d 以内的容抗弧半径的变化趋势和数值与无凝析油条件相近, 但 30 d 时的值明显大于无凝析油条件。凝析油体积占比达到 10% 后 (图 4c~f), 水中的凝析油含量达到 10<sup>2</sup> mg/L 以上, 使得反应初期容抗弧半径都

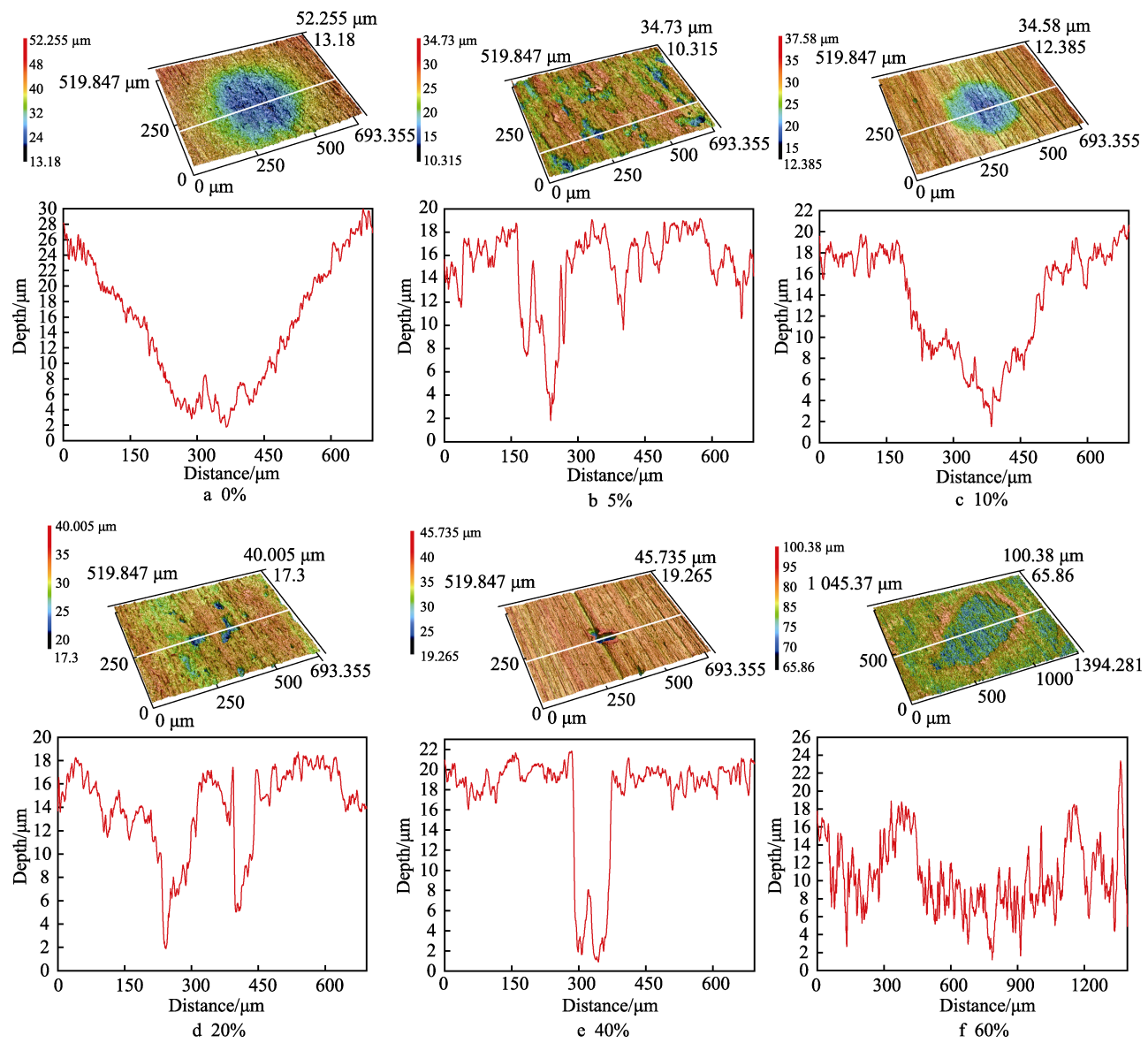


图 3 L360N 管线钢在不同凝析油体积占比腐蚀介质中的点蚀形貌及最大深度  
Fig.3 Pitting morphology and maximum depth of L360N pipeline steel in corrosive medium with different volume proportion of condensate

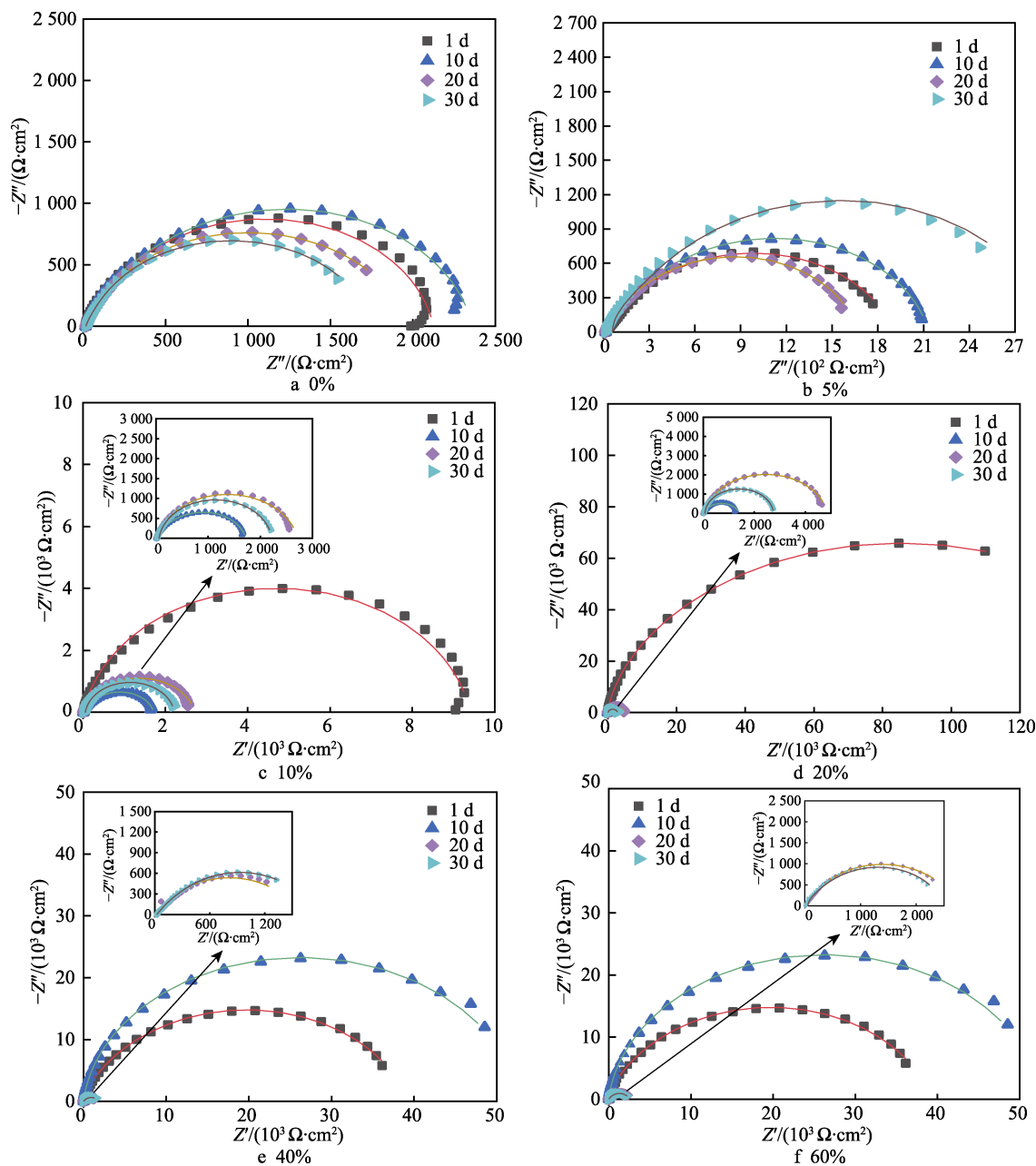


图 4 L360N 管线钢在不同凝析油体积占比腐蚀介质中的 Nyquist 图

Fig.4 Nyquist plots of L360N pipeline steel in corrosive medium with different volume proportion of condensate

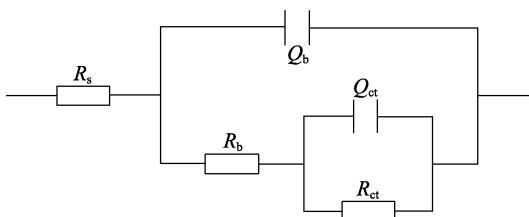


图 5 阻抗等效电路图

Fig.5 Impedance equivalent circuit

显著增大了 1 倍以上, 且容抗弧半径减小的速度更慢。凝析油体积占比不低于 40% 的实验组 (图 4e 和 f), 容抗弧半径在 10 d 以后才显著减小, 表明凝析油体积占比升高, 水中凝析油含量增大, 有利于抑制细

菌在反应初期的代谢活性, 使得反应前期的微生物腐蚀较轻微。但是, 浸泡时间达到 20 d 以后, 各组条件下所得的容抗弧半径都变化为相近的数量级, 拟合得到的电荷转移电阻值 ( $R_{ct}$ ) 也呈现出相同的变化规律, 如表 5 所示。以上结果表明, 凝析油体积占比升高在前期有利于加强对细菌的附着和代谢活性的抑制, 但膜内的固着细菌后期代谢活性升高, 造成电极腐蚀迅速增强, 所以仍无法避免点蚀的发生。

### 2.5.2 极化曲线分析

图 6 为 L360N 管线钢在凝析油体积占比不同的腐蚀介质中浸泡 30 d 后的极化曲线, 表 6 为拟合结果。不同凝析油体积占比的条件下, 极化曲线的形状

表 5 L360N 管线钢在不同凝析油体积占比腐蚀介质中拟合得到的  $R_{ct}$  值

Tab.5 Fitting results of  $R_{ct}$  of L360N pipeline steel in corrosive medium with different volume proportion of condensate  $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Volume proportion of condensate	1 d	10 d	20 d	30 d
0%	$6.249 \times 10^2$	$8.211 \times 10^2$	$8.108 \times 10^2$	$1.131 \times 10^3$
5%	$1.732 \times 10^3$	$6.852 \times 10^2$	$1.139 \times 10^3$	$2.261 \times 10^3$
10%	$2.409 \times 10^3$	$7.833 \times 10^2$	$2.677 \times 10^3$	$2.160 \times 10^3$
20%	$5.273 \times 10^4$	$4.870 \times 10^4$	$1.249 \times 10^3$	$2.688 \times 10^3$
40%	$1.294 \times 10^5$	$1.830 \times 10^4$	$1.249 \times 10^3$	$1.507 \times 10^3$
60%	$2.611 \times 10^4$	$5.310 \times 10^4$	$2.125 \times 10^3$	$1.895 \times 10^3$

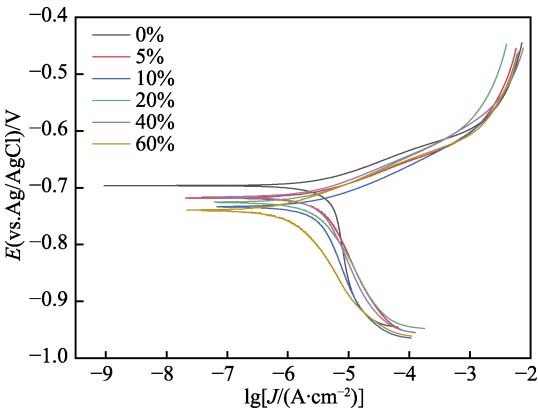


图 6 L360N 管线钢在不同凝析油体积占比  
腐蚀介质中的极化曲线

Fig.6 Polarization curves of L360N pipeline steel in corrosive medium with different volume proportion of condensate

相似, 腐蚀过程均表现为阳极活性溶解, 表明水相中混合的凝析油并不能长期抑制微生物腐蚀作用下的阳极溶解。分析拟合结果可知, 凝析油体积占比升高, 含量增大, 腐蚀电流密度整体呈现出一定的下降趋势, 但差距不大, 与交流阻抗测试的结果相同, 同样表明膜内固着细菌在长时间浸泡后, 代谢活性升高, 造成的腐蚀程度加重, 最终达到与无凝析油条件相近的程度。

2.6 生物膜微观形貌和结构分析

2.6.1 生物膜表面微观形貌和结构分析

图 7 为 L360N 管线钢在油水体积比不同的腐蚀

介质中浸泡 30 d 后形成的生物膜的表面微观形貌。由图 7 可知, 各组 L360N 管线钢试片表面都有生物膜形成, 且表面结构相似, 生物膜内都存在固着的细菌菌体, 试片在不同油水体积比的条件下均有明显的微生物腐蚀现象。另外, 生物膜内还存在细小颗粒、针状晶体、立方晶体和较为连续致密的膜层, 膜中分布有脱水处理过程中产生的裂纹。在无凝析油条件下 (图 7a), 连续致密的膜层结构较少, 生物膜比较疏松, 存在较多微观裂隙和孔洞, 有利于腐蚀性介质和腐蚀产物的扩散; 在凝析油存在的条件下 (图 7b~f), 试片表面覆盖有更多的致密膜层, 物质传输的通道减少。由此可见, 凝析油存在时的腐蚀速率显著低于无凝析油条件下的值。在凝析油体积占比为 0% 和 5% 的条件下, 生物膜内普遍存在密集的细菌菌落, 菌落的分布范围广且相对比较均匀; 但是, 在凝析油体积占比达到 10% 以上时, 菌落分布更加不均匀, 呈现出在局部区域的密集固着, 而部分平整致密的膜层表面附着的细菌菌体相对较少, 表明水中溶解的凝析油含量升高会影响细菌向金属表面附着, 一方面使得固着细菌数量在一定程度上减少, 另一方面造成细菌更倾向于在某些局部区域附着并形成菌落。

表 7 为生物膜的 EDS 分析结果, 每组选择 2 处区域进行分析。生物膜的主要组成元素包括 Fe、C、O 和 S, 均为细胞体、细菌代谢产物和金属腐蚀产物的主要元素, 表明生物膜的主要成分是细菌代谢分泌的胞外聚合物 (EPS) 和金属腐蚀沉积的腐蚀产物。对于凝析油比例为 0% 和 5% 的 2 组实验, 各自对应的

表 6 L360N 管线钢在不同凝析油体积占比腐蚀介质中的极化曲线拟合结果

Tab.6 Fitting results of polarization curves of L360N pipeline steel in corrosive medium with different volume proportion of condensate

Volume proportion of condensate	$B_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$B_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0%	51.83	288.53	-0.718	$4.45 \times 10^{-6}$
5%	44.83	138.48	-0.740	$9.64 \times 10^{-7}$
10%	54.44	393.47	-0.733	$4.09 \times 10^{-6}$
20%	50.36	812.10	-0.696	$5.81 \times 10^{-6}$
40%	55.08	191.47	-0.726	$3.05 \times 10^{-6}$
60%	52.89	274.70	-0.716	$3.73 \times 10^{-6}$



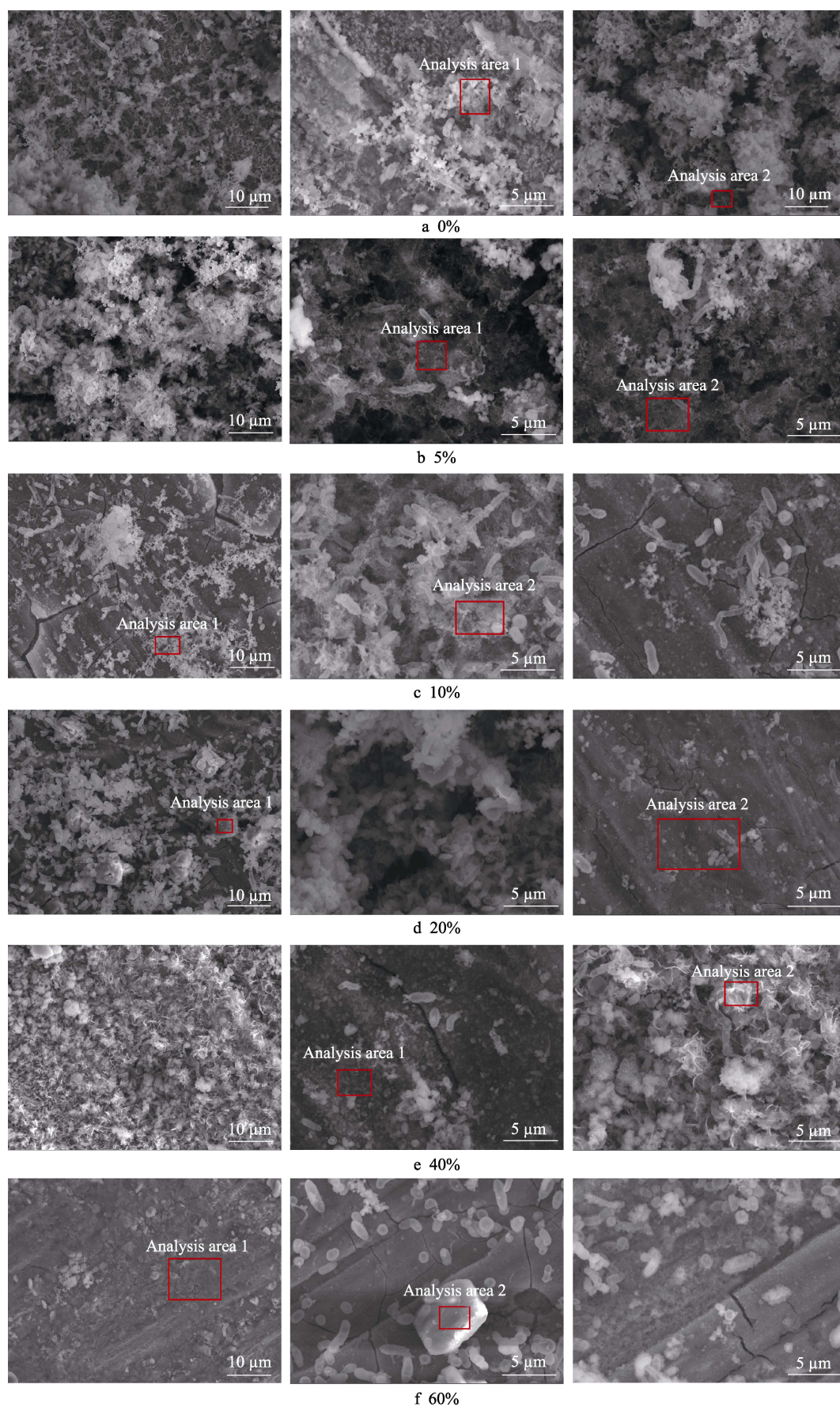


图 7 L360N 管线钢在不同凝析油体积占比腐蚀介质中形成的生物膜的表面微观形貌  
Fig.7 Surface morphology of biofilm on L360N pipeline steel in corrosive medium with different volume proportion of condensate

表 7 L360N 管线钢在不同凝析油体积占比腐蚀  
介质中形成的生物膜的 EDS 分析结果  
Tab.7 EDS analysis result of biofilm on L360N pipeline  
steel in corrosive medium with different volume  
proportion of condensate

Volume proportion of condensate	Number of analysis area	wt. %			
		Fe	C	O	S
0%	1	39.57	8.51	46.04	5.88
	2	68.13	5.95	20.68	5.25
5%	1	47.86	9.35	39.75	3.04
	2	48.84	10.30	37.58	3.27
10%	1	58.70	3.88	33.57	3.85
	2	44.74	10.12	32.07	13.07
20%	1	62.55	7.50	26.91	3.04
	2	22.14	10.04	54.37	13.45
40%	1	63.02	4.14	31.77	1.06
	2	48.36	9.97	21.31	20.36
60%	1	71.17	7.77	20.43	0.62
	2	64.74	5.95	25.97	3.34

2 处分析区域内 S 的质量分数都比较相近, 分别为 5%~6%和 3%~4%; 而凝析油体积占比不低于 10%的条件下, 在 4 组试片的部分分析区域, S 质量分数随凝析油体积占比的升高而降低 (从 3.85%减少到 0.62%), 但同时发现每一组试片都存在局部区域 S 质量分数显著偏高的现象, 达到 10%以上, 其中, 凝析油体积占比为 40%和 60%的 2 组尤其明显, 局部区域 S 的质量分数甚至超过 20%, 以上结果表明, 凝析油体积占比升高对细菌的附着或代谢活性产生影响,

水中的凝析油含量增大使得细菌的生命活动整体上受到更强的抑制, 但局部区域内固着的细菌仍保持较高的代谢活性, 会产生更多的硫化物。

2.6.2 生物膜截面微观形貌和结构分析

图 8 为 L360N 管线钢在油水体积比不同的腐蚀介质中浸泡 30 d 后形成的生物膜的截面微观形貌。由图 8 可见, 无凝析油条件下形成的生物膜具有分层现象, 靠近金属基体的部分相对更致密, 表层较疏松, 微观裂隙较多, 厚度约为 100 μm; 而凝析油存在的条件下, 生物膜的分层现象不明显, 平均厚度也显著减小, 为 1~20 μm, 同样表明了水中溶解的凝析油抑制了 L360N 管线钢的均匀腐蚀。但是, 图 8a~f 中均可观察到金属基体表面存在不同程度的局部腐蚀, 见图 8c, 试片表面产生了环向面积逐渐减小的蚀孔, 孔内有腐蚀产物沉积, L360N 管线钢在油水混合介质中仍能够形成生物膜, 诱发局部腐蚀, 与表面微观形貌和腐蚀形态分析结果一致。

2.7 生物膜化学成分分析

选取在凝析油体积占比为 5%的腐蚀介质中浸泡的试片开展 XPS 试验, 分析 L360N 管线钢试片表面生物膜的化学成分, 所得的 XPS 精细谱如图 9 所示。分析 C 元素拟合得到的特征峰, 发现生物膜内的 C 元素都来源于有机物, 包括 C 与 C、C 与 O 和 C 与 N 形成的物质, 表明生物膜中富含细菌代谢分泌的 EPS。Fe 拟合后得到的 2 个特征峰, 对应的物质分别是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 FeS, 其中, FeS 是 SRB 代谢后的腐蚀产物, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 可能是 FB 代谢后的腐蚀产物, 也可能是试片取出后腐蚀产物被空气氧化形成的。综上, 生物

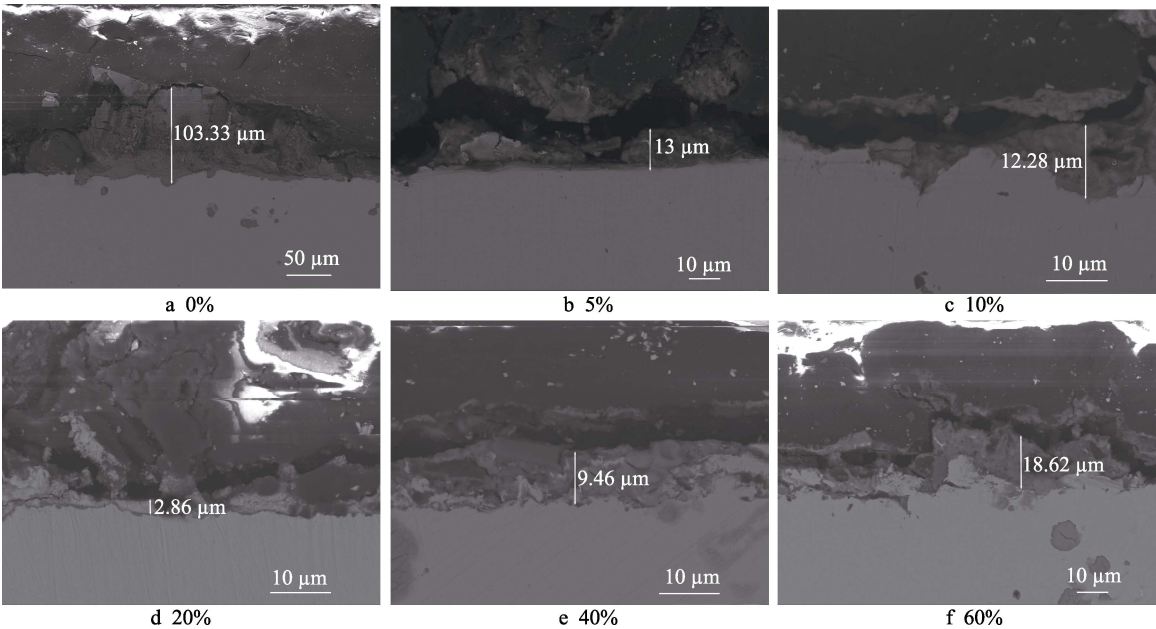


图 8 L360N 管线钢在不同凝析油体积占比腐蚀介质中形成的生物膜的截面微观形貌  
Fig.8 Cross-sectional morphology of biofilm on L360N pipeline steel in corrosive medium with  
different volume proportion of condensate



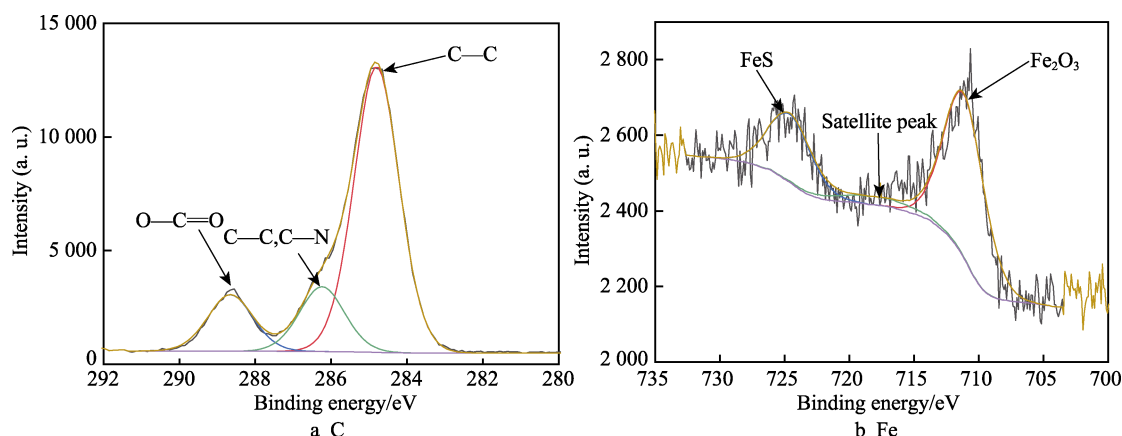


图9 L360N 管线钢在凝析油体积占比为 5% 的腐蚀介质中形成的生物膜的化学成分分析结果  
Fig.9 Chemical composition of biofilm on L360N pipeline steel in corrosive medium  
with volume proportion of condensate of 5%

膜主要由细菌代谢产生的 EPS 和以硫化物、氧化物为主的腐蚀产物构成。

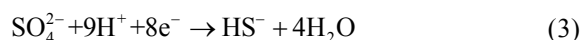
### 3 讨论

在致密气油水共存的介质条件下,凝析油能够在一定程度上溶入水相中,且生产中的油水比越高,溶解到水中的凝析油越多,使得致密气田的腐蚀环境区别于其他气田。结合失重实验和电化学实验结果可知,L360N 管线钢的均匀腐蚀在一定程度上受到水中溶解的凝析油的抑制。研究表明,固着细菌数量和细菌代谢活性是影响金属微生物腐蚀行为的 2 个主要因素<sup>[13-15]</sup>。凝析油体积占比大于 10% 后,水中溶解的凝析油含量迅速升高,试片表面固着的细菌数量呈现下降的趋势,表明凝析油对细菌向金属表面的附着行为具有一定的抑制作用,从而减弱微生物腐蚀。凝析油的存在还会对 SRB 的生命活动产生不利的影响,使得 SRB 的代谢活性下降<sup>[16]</sup>, $R_{ct}$  的变化趋势表明凝析油体积占比升高,使得 SRB 代谢活性在浸泡初期受到更多的制约。因此,相对于无凝析油的实验组,凝析油存在时 L360N 管线钢的腐蚀速率明显降低。

由微观形貌分析可知,即使在凝析油体积占比达到 60%,L360N 管线钢表面仍形成了完整复杂的生物膜,说明凝析油的存在虽然能够抑制微生物的生命活动,但静态条件下油水介质的混合程度有限,抑制作用比较有限。对于组织均匀、无明显缺陷的试验材质,膜内细菌的分布都呈现出较大的随机性和较高的固着量,因此,在油水共存环境下,即使无组织结构差异和缺陷的 L360N 管道也会存在大量的细菌随机固着,并代谢成膜。生物膜的形成固着细菌提供了保护,降低环境中的凝析油等有害介质对细菌的侵害程度,非常有利于提高膜下细菌代谢活性,为诱发严重腐蚀提供了基础条件<sup>[17-19]</sup>。另一方面,电化学实验结果也显示:浸泡 10 d 以后,高凝析油体积占比条件下的阻抗弧半径迅速减小,后期各组条件下的阻抗弧

半径和极化曲线已发展为相近的状态,说明生物膜结构的形成有利于降低凝析油等对固着细菌的侵害,使得膜下细菌的活性逐渐升高,最终 L360N 管线钢在凝析油体积占比不同的条件下发生相似的微生物腐蚀行为。EDS 和 XPS 分析结果表明,含油状态下的生物膜内同样包含 EPS、硫化物等产物,与页岩气等类似环境中形成的生物膜相似,各类物质在膜内同样存在化学浓度梯度,造成不同的氧化还原电位,从而促使膜下微环境内构成阴阳极区域,产生局部腐蚀电池<sup>[20-23]</sup>。生物膜表面和截面微观形貌以及 EDS 分析均表明,混合介质中的凝析油体积占比升高,溶入水中的凝析油含量增大,使得细菌更倾向于局部附着,硫化物更倾向于局部沉积,产生更加不均匀的生物膜结构。各组条件下形成的不均匀膜结构易于造成金属表面电位差异,细菌附着密度更高的区域充当阳极,形成小阳极-大阴极的电偶腐蚀模型,诱发电蚀的产生,并促进蚀孔持续深挖<sup>[24-26]</sup>。

在致密气油水混合介质中,固着在膜下的 SRB 等细菌是造成点蚀的主要因素,在高凝析油体积占比条件下仍然具有较高的腐蚀活性。电化学微生物腐蚀 (EMIC) 相关理论表明,生物膜的存在阻挡了膜下 SRB 获取有机碳源,处于饥饿状态的 SRB 与金属间可近距离发生直接电子传递过程,远距离下也可利用生物膜中 FeS、核酸等物质的导电性,实现间接电子传递,从而诱发局部腐蚀<sup>[24,27-28]</sup>。同时, $SO_4^{2-}$  可进入细胞作为电子受体被还原,引起局部酸化,加重局部腐蚀,该生物催化作用下发生的阴阳极反应见式 (2) ~ (3) <sup>[29-31]</sup>。



FB 的存在通常对膜下固着的 SRB 代谢具有促进作用<sup>[32]</sup>。因反应前期有少量残留的氧气溶解在模拟产出水中,FB 的生命活动能够消耗少量溶氧,分泌代谢产物,加速形成完整的生物膜<sup>[33-34]</sup>,为固着在膜下

的 SRB 阻挡凝析油和溶氧, 有利于 SRB 快速提高活性, 加速腐蚀, 但由于溶氧有限, FB 的代谢活性整体低于 SRB。

## 4 结论

1) 现场产出的油水混合介质中, 一定量的凝析油会溶入水相, 形成不同于纯水条件的腐蚀环境。凝析油在一定程度上会抑制细菌的吸附固着和细菌的代谢活性, 减缓均匀腐蚀。凝析油体积占比升高, L360N 管线钢表面固着的细菌数量呈减少趋势, 腐蚀初期对细菌活性的抑制呈增强趋势, 电荷转移电阻整体更高。

2) 凝析油无法完全抑制细菌代谢形成生物膜, 膜下细菌诱发微生物腐蚀并产生点蚀。L360N 管线钢表面均被菌体和代谢产物构成的生物膜完全覆盖, 且存在深度相近的蚀孔, 凝析油体积占比升高, 水中的溶解量增大, 对点蚀的抑制作用有限。

3) 凝析油体积占比升高, 溶解量增大, 促进生物膜内菌落和硫化物呈现出更显著的局部富集特征。凝析油体积占比高于 20% 的条件下, 虽然整体上细菌的固着量减少, 但生物膜内的 S 含量分布更加不均匀, 菌落密集的部位明显更高, 这类不均匀的 S 分布增大了金属表面的电位差, 从而导致高凝析油体积占比时仍有点蚀发生。

## 参考文献:

- [1] 张道伟, 杨雨. 四川盆地陆相致密砂岩气勘探潜力与发展方向[J]. 天然气工业, 2022, 42(1): 1-11.  
ZHANG D W, YANG Y. Exploration Potential and Development Direction of Continental Tight Sandstone Gas in the Sichuan Basin[J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(1): 1-11.
- [2] 贾爱林, 位云生, 郭智, 等. 中国致密砂岩气开发现状与前景展望[J]. 天然气工业, 2022, 42(1): 83-92.  
JIA A L, WEI Y S, GUO Z, et al. Development Status and Prospect of Tight Sandstone Gas in China[J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(1): 83-92.
- [3] 孙龙德, 邹才能, 贾爱林, 等. 中国致密油气发展特征与方向[J]. 石油勘探与开发, 2019, 46(6): 1015-1026.  
SUN L D, ZOU C N, JIA A L, et al. Development Characteristics and Orientation of Tight Oil and Gas in China[J]. Petroleum Exploration and Development, 2019, 46(6): 1015-1026.
- [4] JIANG X, ZHANG Q, QU D R, et al. Corrosion Behavior of L360 N and L415 N Mild Steel in a Shale Gas Gathering Environment – Laboratory and On-Site Studies [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 82: 103492.
- [5] 王月, 袁曦, 王彦然, 等. 页岩气田细菌腐蚀与控制技术研究及应用[J]. 石油与天然气化工, 2021, 50(5): 75-78.  
WANG Y, YUAN X, WANG Y R, et al. Study and Application of Bacterial Corrosion Control Techniques in Shale Gas Field[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2021, 50(5): 75-78.
- [6] 朱丽霞, 罗金恒, 李丽锋, 等. 页岩气输送用转角弯头内腐蚀减薄原因分析[J]. 表面技术, 2020, 49(8): 224-230.  
ZHU L X, LUO J H, LI L F, et al. Cause Analysis for Internal Corrosion Thinning of Corner Elbow for Shale Gas Transportation[J]. Surface Technology, 2020, 49(8): 224-230.
- [7] 谢明, 唐永帆, 宋彬, 等. 页岩气集输系统的腐蚀评价与控制——以长宁—威远国家级页岩气示范区为例[J]. 天然气工业, 2020, 40(11): 127-134.  
XIE M, TANG Y F, SONG B, et al. Corrosion Evaluation and Control of a Shale Gas Gathering and Transportation System: A Case Study of the Changning-Weiyuan National Shale Gas Demonstration Area[J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(11): 127-134.
- [8] WU G Y, ZHAO W W, WANG Y R, et al. Analysis on Corrosion-Induced Failure of Shale Gas Gathering Pipelines in the Southern Sichuan Basin of China[J]. Engineering Failure Analysis, 2021, 130: 105796.
- [9] 吴贵阳, 王俊力, 袁曦, 等. 页岩气气田集输系统腐蚀控制技术研究与应用[J]. 石油与天然气化工, 2022, 51(2): 64-69.  
WU G Y, WANG J L, YUAN X, et al. Research and Application of Corrosion Control Technology in Gathering and Transportation System of Shale Gas Field[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2022, 51(2): 64-69.
- [10] FENG S Q, LI Y C, LIU H M, et al. Microbiologically Influenced Corrosion of Carbon Steel Pipeline in Shale Gas Field Produced Water Containing CO<sub>2</sub> and Polyacrylamide Inhibitor[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 80: 103395.
- [11] WANG Y R, YU L, TANG Y F, et al. Pitting Behavior of L245N Pipeline Steel by Microbiologically Influenced Corrosion in Shale Gas Produced Water with Dissolved CO<sub>2</sub>[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2023, 32(13): 5823-5836.
- [12] WANG Y R, TANG Y F, YU H L. Microbial Corrosion of L360N Steel in Simulated Flowback Water of Shale Gas Field[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2022, 17(11): 221163.
- [13] JAVED M A, STODDART P R, WADE S A. Corrosion of Carbon Steel by Sulphate Reducing Bacteria: Initial Attachment and the Role of Ferrous Ions[J]. Corrosion Science, 2015, 93: 48-57.
- [14] 李鑫, 李子墨, 尚东芝, 等. L245 管线钢及焊缝在硫酸盐还原菌环境下的腐蚀行为研究[J]. 表面技术, 2021, 50(3): 356-365.  
LI X, LI Z M, SHANG D Z, et al. Study on Corrosion

- Behavior of L245 Pipeline Steel and Joints in Sulfate Reducing Bacteria Environment[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(3): 356-365.
- [15] 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(7): 1772-1787.
- [16] 王彦然, 赵健名, 卫国锋, 等. 致密气集输管道微生物腐蚀风险及控制措施研究[J]. *石油与天然气化工*, 2022, 51(5): 99-103.
- WANG Y R, ZHAO J M, WEI G F, et al. Study on Risk and Control Measures of Microbiologically Influenced Corrosion of Tight Gas Gathering and Transportation Pipelines[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas*, 2022, 51(5): 99-103.
- [17] 吕美英, 李振欣, 杜敏, 等. 微生物腐蚀中生物膜的生成、作用与演变[J]. *表面技术*, 2019, 48(11): 59-68, 139.
- LYU M Y, LI Z X, DU M, et al. Formation, Function and Evolution of Biofilm in Microbiologically Influenced Corrosion[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(11): 59-68, 139.
- [18] SPADAFORA A, PERRI E, MCKENZIE J A, et al. Microbial Biomineralization Processes Forming Modern Ca: Mg Carbonate Stromatolites[J]. *Sedimentology*, 2010, 57(1): 27-40.
- [19] STADLER R, WEI L, FÜRBETH W, et al. Influence of bacterial exopolymers on cell adhesion of *Desulfovibrio vulgaris* on high alloyed steel: Corrosion inhibition by extracellular polymeric substances (EPS)[J]. *Materials and Corrosion*, 2010, 61(12): 1008-1016.
- [20] ZHOU X B, WANG Q, SU H, et al. Accelerated Tidal Corrosion of X80 Pipeline Steel by *Desulfovibrio Desulfuricans*[J]. *Corrosion Science*, 2022, 201: 110272.
- [21] YUAN S J, 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: 353-366.
- [22] PADILLA-VIVEROS A, GARCIA-OCHOA E, ALAZARD D. Comparative Electrochemical Noise Study of the Corrosion Process of Carbon Steel by the Sulfate-Reducing Bacterium *Desulfovibrio Alaskensis* under Nutritionally Rich and Oligotrophic Culture Conditions[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(18): 3841-3847.
- [23] 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]. *Corrosion Science*, 2011, 53(3): 955-960.
- [24] FAN Y X, CHEN C Y, ZHANG Y X, et al. Early Corrosion Behavior of X80 Pipeline Steel in a Simulated Soil Solution Containing *Desulfovibrio Desulfuricans*[J]. *Bioelectrochemistry*, 2021, 141: 107880.
- [25] 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.
- [26] 娄云天, 何盛宇, 陈旭东, 等. 海洋环境中油气管道的微生物腐蚀研究进展[J]. *表面技术*, 2022, 51(5): 129-138.
- LOU Y T, HE S Y, CHEN X D, et al. Research Progress on Microbiologically Influenced Corrosion of Oil and Gas Pipelines in Marine Environment[J]. *Surface Technology*, 2022, 51(5): 129-138.
- [27] LOU Y T, DAI C D, CHANG W W, et al. Microbiologically Influenced Corrosion of FeCoCrNiMo<sub>0.1</sub> High-Entropy Alloys by Marine *Pseudomonas Aeruginosa*[J]. *Corrosion Science*, 2020, 165: 108390.
- [28] LIU H W, CHEN C Y, YUAN X, et al. Corrosion Inhibition Behavior of X80 Pipeline Steel by Imidazoline Derivative in the CO<sub>2</sub>-Saturated Seawater Containing Sulfate-Reducing Bacteria with Organic Carbon Starvation[J]. *Corrosion Science*, 2022, 203: 110345.
- [29] 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.
- [30] 万红霞, 李婷婷, 宋东东, 等. X80 管线钢在硫酸盐还原菌作用下的腐蚀行为[J]. *表面技术*, 2020, 49(9): 281-290.
- WAN H X, LI T T, SONG D D, et al. Effect of SRB on Corrosion Behavior of X80 Pipeline Steel[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(9): 281-290.
- [31] 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 X, SHANG D Z, YU H B, et al. Research Progress on Oil & Gas Pipeline Corrosion Induced by SRB[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(2): 211-220.
- [32] 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.
- [33] 刘宏伟, 陈翠颖, 张雨轩, 等. 油气田微生物腐蚀与防护研究进展[J]. *装备环境工程*, 2020, 17(11): 1-9.
- LIU H W, CHEN C Y, ZHANG Y X, et al. Research Progress of Microbial Corrosion and Protection in Oil and Gas Fields[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2020, 17(11): 1-9.
- [34] LIU H X, CHEN W, TAN Y, et al. Characterizations of the Biomineralization Film Caused by Marine *Pseudomonas Stutzeri* and Its Mechanistic Effects on X80 Pipeline Steel Corrosion[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 125: 15-28.