

俄罗斯西伯利亚南部原油中的细菌及其腐蚀性

张一玲¹, 孔德宏², 姜征峰²

(1. 中国石油管道科技研究中心, 廊坊 065000; 2. 石油管道工程有限公司, 廊坊 065000)

摘要: 对俄罗斯西伯利亚南部原油中的细菌进行分离和培养, 确定了原油中的细菌种类; 将培养的微生物配制成溶液, 进行模拟环境的钢铁挂片试验, 并与原油钢铁挂片试验的试验结果进行对比。配制溶液中钢片腐蚀明显, 而原油中因基本不含水, 试片很少变化。

关键词: 微生物; 原油; 腐蚀; 硫酸盐还原菌(SRB); 真菌

中图分类号: TG172.7

文献标识码: A

文章编号: 1005-748X(2008)07-0414-02

Corrosion Behavior of Microbes in the Crude Oil from South Siberian of Russia

ZHANG Yi-ling, KONG De-hong, JIANG Zheng-feng

(1. R&D Center of PetroChina Pipeline Company, Langfang 065000, China;

2. China Petroleum Pipeline Engineering Corporation, PetroChina, Langfang 065000, China)

Abstract: The kinds of microbes separated from the crude oil of south Siberian of Russia were determined. Those microbes were cultivated and put into solutions. Some steel specimens were tested in the solution and in the crude oil under the same conditions for about 6 month. The corrosive behavior of microbes was compared and analyzed by observation of the corrosion characteristics on the surface of steel specimens. The steel specimens were markedly corroded in the solutions with microbes.

Key words: microbe; crude oil; corrosion; SRB; epiphyte

0 引言

俄罗斯西伯利亚南部原油通过管道引入了我国。与国内原油相比, 西伯利亚南部原油硫含量较高, 蜡含量和酸值较低, 在原油的管道运输和存储过程中可能会对管线和输油设备产生腐蚀^[1]。在各种腐蚀类型中, 微生物腐蚀是不容忽视的一个重要方面。因此通过实验, 分析确定俄罗斯西伯利亚南部原油中的微生物种类以及其腐蚀行为, 对研究该地区原油的腐蚀性具有重要意义。

1 俄罗斯西伯利亚南部原油物性分析

参照相应的原油物性分析标准, 对俄罗斯西伯利亚南部原油进行了分析测试, 原油基本不含水、酸值 0.410 mgKOH, 硫含量 0.65% (质量分数), 与国内原油相比, 硫含量明显偏高。通常认为硫含量在 0.5 mg/L 以上, 酸值在 0.5 mgKOH/g 以上的原油, 在加工、运输和存储工程中, 对设备和管线将

产生不同程度的腐蚀^[2]。

2 微生物腐蚀实验

2.1 微生物的分离和培养

微生物培养所用的培养基组成如下: SRB 培养基: K_2HPO_4 (无水) 0.5 g/L; NH_4Cl 1.0 g/L; Na_2SO_4 0.5 g/L; $CaCl_2$ 0.1 g/L; $MgSO_4$ 2.0 g/L; 乳酸钠 3.5 g/L; $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ 0.1 g/L; 抗坏血酸 0.1 g/L; 酵母汁 1.0 g/L; pH7.0~7.2。

真菌培养基: 蛋白胨 5 g/L; 葡萄糖 10 g/L; K_2HPO_4 1 g/L; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g/L; 琼脂 15 g/L; 孟加拉红溶液(1/30 000) 100 ml/L。

异氧菌培养基: 蛋白胨 10 g/L; NaCl 5 g/L; 牛肉膏 3 g/L; 琼脂 15~20 g/L; pH7.2~7.4。

铁细菌培养基: $(NH_4)_2SO_4$ 0.5 g/L; $CaCl_2$ 0.2 g/L; $NaNO_3$ 0.5 g/L; K_2HPO_4 0.5 g/L; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 0.5 g/L; 柠檬酸铁铵 10 g/L; pH6.8~7.2。

细菌培养以及实验中所用的各种玻璃仪器均进行严格的消毒和灭菌。培养基、生理盐水以及细菌

测试瓶等均高压蒸汽消毒 30 min;抗坏血酸和硫酸亚铁铵溶液抽滤灭菌。

称量一定质量的原油,置于无菌瓶中,加入 9 ml 无菌水,振荡摇匀,此为种子瓶(10^{-1} I),I 为单位腐蚀产物中含有的微生物浓度,通常为 108 个/ml。取种子瓶中的菌液 1 ml 加入一新的无菌瓶中,加入 9 ml 无菌水,此瓶中的菌液为 10^{-2} I。以此类推,配成 10^{-3} I、 10^{-4} I、 10^{-5} I、 10^{-6} I 的菌液。在培养皿中按浓度梯度分别加入不同浓度的菌液,并分别加入真菌和异氧菌培养基,振荡摇匀至冷却。在小试管中按浓度梯度分别加入不同浓度的菌液,并分别加入硫酸盐还原菌(SRB)和铁细菌培养基。SRB 的培养试管密闭好。把以上培养皿和培养试管放入生物培养箱中($30\pm 1^{\circ}\text{C}$)进行连续培养。

2.2 微生物的微观观察

用生物显微镜观察培养出来的细菌。挑取培养皿中的一个单菌落置于载玻片上,用去离子水使之铺展开来。滴加结晶紫溶液染色 3~5 min。观察 1 000 倍菌样时在试样表面覆盖一滴低荧光的沉浸油,用油镜观察。在本试验中使用的显微镜为带有 PNT-628II 摄像头的 Nikon YS2-H 型显微镜。

2.3 挂片试验

将原油中提取并培养的菌种配制成实验溶液进行材料挂片试验,将相同的挂片浸泡在俄罗斯西伯利亚南部原油中,作对比试验。

3 试验结果及分析

(1) 硫酸盐还原菌 将挂片的腐蚀产物取至烧瓶中,加入盐酸,瓶口放置润湿的醋酸铅试纸,密闭加热,发现醋酸铅试纸变黑,证明有 H_2S 的生成。SRB 代谢后产生 FeS , FeS 与盐酸反应生成硫化氢,这说明了 SRB 是存在的。从原油中提取菌种培养的 SRB 培养基一星期后变混浊,管壁和管底有黑色沉淀物附着。这是 SRB 生长的典型特征,因此可以确定原油中 SRB 的存在。

(2) 铁细菌 培养基一个星期后由原来澄清的紫红色培养液变为底部有深紫色沉淀附着的两层体系。这说明了原油中铁细菌的存在,这种情况随时间的增加而加剧。并且随接种菌液浓度的降低而降低,菌液浓度为 10^{-1} 、 10^{-2} 、 10^{-3} 的情况特别明显,而菌液 10^{-4} 没有显著变化,空白试样(加生理盐水)的培养基无变化。这说明铁细菌的存在,并且量还比较大。图 1 为从原油中提取出的浓度为 10^{-1} I

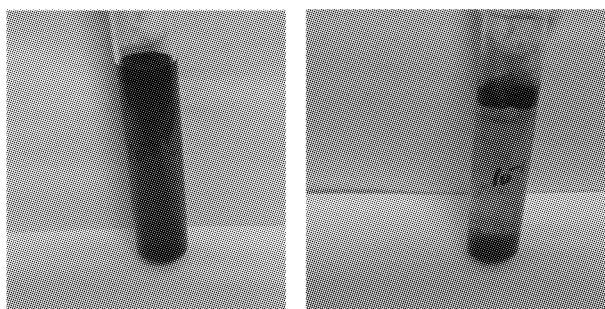


图 1 铁细菌培养的不同阶段

的铁细菌培养的不同阶段。

(3) 真菌 真菌培养基中在一星期后呈现出典型的真菌形貌,第 8 天的真菌培养基上可以看到很大的一块黑褐色物质,证明了真菌的存在。图 2 为从原油中提取出的浓度为 10^{-1} I 的真菌培养的不同阶段。

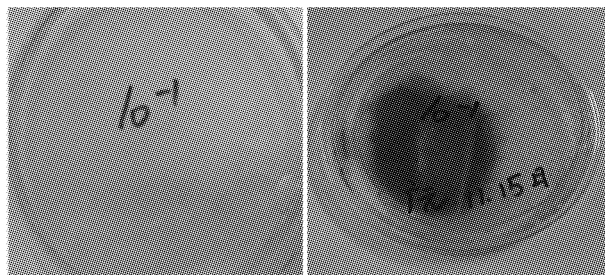


图 2 真菌培养的不同阶段

(4) 异氧菌 淡黄色的异氧菌培养基在生物培养箱中放置 4~6 天后,均发现有褐色斑点出现。通过生物显微镜观察,可以看到异氧菌的典型形貌,证实了原油腐蚀产物中含有异氧菌。第一天的异氧菌培养皿上表面为平整的固体培养基,第三天时,培养皿上已经长出了密密麻麻的点(为菌簇),菌簇的个数随培养皿中菌液浓度的增加而增加。

(5) 挂片结果 将培养的微生物配制成溶液,进行模拟环境的挂片试验。试验材料是 X60、X70 以及 A3 钢,试验按照标准 JB/T 7901—1999《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试样方法》进行。将每种试样分成三组平行试样,每组 10 个试样,将试样浸入 3 000 ml 的原油及微生物溶液中,每 100 h 取一个试样进行表面观察。

可以看出,浸泡在溶液中的钢铁挂片上出现了红褐色的锈迹,而作为对比试验浸泡在原油中的挂片上没有明显变化。说明原油中的微生物对钢铁挂

(下转第 417 页)

同形状(直径、长度等)选择为:

① 平板状态的预抛:用手推电动抛光小车,由操作者掌握抛轮与工作物的接触面及小车速度。

② 大直径筒体内壁的抛光:将筒体放置在焊接用反转架上,筒体以 400~700 mm/min 低速旋转,将抛光小车用吊杆置于横臂上伸入筒内,或用四轮抛光小车直接放在筒内进行圆弧抛光,送进量由操作者控制。

③ 小直径筒体的内壁抛光:轧在四爪长盘上,经减速转动,用特别的长轴抛轮伸入筒体作回转抛光,由操作者控制送进量。

④ 封头内壁椭圆曲线部分抛光,可将工作物固定在有倾斜角 $20^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 的转盘上,用小直径的风动工具装在抛轮上,沿周长方向由外向中心部分抛磨。

(10) 磨光采用分段打磨,(每段 200~300 mm)磨轮在焊缝上横向移动,须注意防止长期停在一个地点上,避免局部发热产生挠曲。

2 酸洗钝化工艺

(1) 目的 在制造过程中,由于加热,焊接、敲打、搬运等破坏了钢材表面的钝化膜,使表面生成水锈及氧化皮,损害了产品的外观,降低了不锈钢耐腐蚀性能,酸洗后的表面应是干净光滑,然后作钝化处理,使加工后的表面重新生成新的钝化膜(Cr_2O_3),因此酸洗钝化应在抛光后进行,属于最后一道工序。

(2) 酸洗配方的选择 采用以 HNO_3 为主的配

方。

(3) 酸洗钝化工艺操作

(a) 酸洗液配制适用涂酸:按体积比将 20% 的 HNO_3 与 5% 的 HF 和 75% H_2O 在室温下混和均匀。

钝化液的配制:按体积比将 40%~50% 的 HNO_3 与 60%~50% 的 H_2O 在室温下混和均匀。

(b) 先用有机溶剂(香蕉水、松香水等)清除不锈钢表面的局部油漆,然后用工具铲除焊渣和去除飞溅物。

(c) 用 10% Na_2CO_3 水溶液洗去不锈钢表面上的油污(严重的油污可用 7%~8% NaOH 水溶液清洗然后用水冲净擦干)。

(d) 用酸洗毛刷反复洗刷不锈钢内外表,焊缝边沿用钢丝刷洗刷,酸洗过程应始终保持湿润状态不应中断。

(e) 酸洗不能过度,随时注意不得发生点蚀及斑蚀现象,一般表面呈银白色即可。

(f) 酸洗的表面应尽快地进行钝化处理。

(g) 与容器有关碳的钢件,立即涂红丹保护,以免生锈。

3 结 语

通过采用上述方法,不锈钢质量检验罐得到了很好的保护,从三峡机场建成到现在已经 11 年,检验罐一直使用良好。



(上接第 415 页)

片的腐蚀性很小,而经过培养的微生物溶液却对钢铁挂片产生了严重的腐蚀。图 3 为浸泡在微生物溶液中的挂片经过 400 h 后的腐蚀形貌。

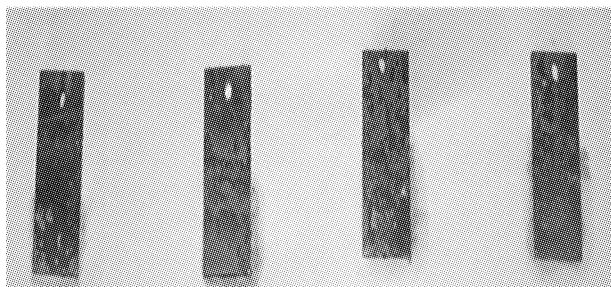


图 3 钢的微生物腐蚀形貌

由于微生物的激活和生长需要一定的外部环境支持,其中包括含水量、氧气的供给等。实验原油中基本不含水,因此钢片的微生物腐蚀并未表现出来。

而在微生物溶液浸泡实验中,微生物被激活生长后,则表现出了较强的腐蚀性。

4 结 论

得到如下初步结论:俄罗斯西伯利亚南部原油中含有真菌、硫酸盐还原菌、铁细菌、异氧菌多种菌种。挂片试验说明,微生物的存在并不一定对钢铁产生腐蚀,但这些菌种在合适的环境下可以被激活并生长,对管线和输油设备构成潜在的威胁。

参考文献:

- [1] 中国石油化工总公司原油科技情报站. 原油科技信息 [M]. 北京:中国石化出版社,1994,284~288.
- [2] 卢绮敏. 石油工业中的腐蚀与防护 [M]. 北京:化学工业出版社,2001:175~178.