

ЗАЩИТА ОТ МОРСКОЙ КОРРОЗИИ СТАЛЕЙ В ЗАМКНУТЫХ ОБЪЕМАХ

В.А.Карпов¹, Ю.И.Кузнецов², И.А.Беленева³,
У.В.Харченко⁴, Ю.Л.Ковальчук¹, Ле Тхи Ми Хиен⁵

ВВЕДЕНИЕ

В процессе добычи нефти в морских условиях существует проблема защиты от коррозии конструкционных сталей кессонов МЛСП. Балластные цистерны общим объемом 58000 м³, изготовлены из стали РСД36 по ТУ 5.961-11679-02 с толщиной стенок 25 - 37 мм. Покрытие внутренних поверхностей отсутствует. Объемы заполняются окружающей морской водой, как правило, соленостью 30-33 промилле (рН = 8), герметизируются и не вскрываются до конца срока службы платформы (в течение 25 лет). Температура воды в объемах может изменяться в пределах от 0°С до + 40 °С.

Известно, что скорость коррозии различных металлов в морской среде в значительной степени зависит от деятельности развивающихся на их поверхности микроорганизмов [1-4]. Ряд методов защиты от коррозии в заполненных водными средами замкнутых ёмкостях (системы охлаждения на промышленных предприятиях, балластные цистерны на судах, кессоны и т.д.) основан, в первую очередь, на подавлении жизнедеятельности коррозионно-активной микрофлоры. Использование для этой цели биоцидных препаратов экологически небезопасно из-за возможности попадания их в окружающую среду, например, при необходимости периодического их обновления, ремонте кессонов и т.д. Одним из экологически безопасных методов является подщелачивание среды. Известно, что при значении рН морской воды выше 10 жизнедеятельность большинства микроорганизмов замедляется или прекращается.

В балластных цистернах создаются условия, при которых отсутствует поступление кислорода и света в морскую воду - анаэробные условия. В морской воде в анаэробной среде развиваются наиболее коррозионно-опасные микроорганизмы, стимулирующие развитие коррозии. В то же время подщелачивание среды замедляет коррозионные процессы сталей. При попадании в водоёмы в разбавленном состоянии щелочи не будут оказывать негативного влияния на флору и фауну.

Целью работы явилось определить условия морской среды, обеспечивающие возможность длительной эксплуатации герметично закрытых кессонов МЛПС, исключающих коррозию и применение экологически опасных биоцидов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для испытаний промаркированные стальные образцы марки Ст. 3 и корпусной стали РСД36 (с очищенной и обезжиренной поверхностью, взвешенные на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.) помещали в стеклянные емкости объемом 2 литра (предварительно промытые стерильной морской водой) с естественной морской водой.

Морская среда для проведения испытаний готовилась следующим образом. В морскую воду, отобранную на глубине 1-1.5 м в районе МНИИС Дам Бай, добавляли гидроксид натрия (NaOH) в количестве, необходимом для установления pH среды 9, 10, 10.5, 11, 11.5, 12 и 13. Содержимое тщательно перемешивалось. Замеры pH проводили с помощью портативного pH-метра HI98127 фирмы HANNA. В контрольную емкость гидроксид натрия не добавлялся. Параллельно с опытными герметично закрытыми емкостями на испытания выставляли открытые емкости с образцами.

Перед началом испытаний отбирали пробы воды стерильной пипеткой со всех емкостей, включая контрольную, с предосторожностями, принятыми в микробиологии, и производили посев пробы на питательную среду.

Образцы помещали в подвешенном или наклонном состоянии в стеклянные емкости (2 литровые) с морской водой (соотношение площади к объему воды 1:4.5) и емкости герметично укупоривались. Для соблюдения соотношения площади образца и объема воды, соответствующим кессонным бакам МЛСП, в каждую емкость помещали по 3 образца Ст.3 размером 50x150 мм или по 2 образца РСД36.

Порядок съема образцов с испытаний. Емкость вскрывалась. Вначале стерильной пипеткой отбиралась проба воды для микробиологического анализа, затем отбиралась проба для замера pH, после этого извлекали образцы стале. При наличии следов коррозии, производилось их химическое травление по ГОСТ 9-407 и ISO DIS8407. Образцы осматривали визуально и с помощью микроскопа при увеличении 60х, фиксировали состояние поверхности. Образцы взвешивали на аналитических весах. Взвешивание образцов производилось при температуре 25- 27°C и относительной влажности воздуха 70-75%, на весах с точностью до 0.0001 г.

Коррозионные потери рассчитывают гравиметрически по формуле

$$K = \frac{\Delta m}{S\tau} = \frac{m_0 - m_\tau}{S \cdot \tau},$$

где Δm - потеря массы металла до и после испытаний, г;

m_τ - масса металла после испытаний, г;

m_0 - масса металла в исходном состоянии, г;

S - площадь поверхности металла, м²;

τ - время испытаний, ч.

Для изучения процессов развития микрофлоры в опытных и контрольных емкостях в воде и на поверхности металла с асептическими предосторожностями отбирали пробы морской воды. Методика отбора проб с поверхности металла заключается в следующем. С помощью трафарета с каждого выбранного участка стерильным инструментом делали соскоб биопленки площадью 1 см^2 , микробную массу снимали стерильной ватной палочкой, которую затем вместе с биомассой помещали в пробирку с 5 мл стерильной морской воды.

После серийных разведений полученную суспензию высевали по 0.1-0.3 мл на чашку Петри с необходимыми бактериальными средами - средой Ёшемица - Кимура (Y-K) для подсчета гетеротрофных бактерий, для учета других групп микроорганизмов была использована разбавленная среда TSA, приготовленная на минеральной основе для морских сред (г/л NaCl 20, MgSO₄ 3, CaCl₂×2H₂O 0,15, Nерес 0,5, Tris 0,6, KCl-0.7, KН₂PO₄ 0,1, NH₄Cl 0,2) - TSA. Чашки с посевами выдерживали при температуре 25-28°C. Подсчет колониеобразующих единиц (КОЕ) проводили через 1-3 суток в зависимости от среды выделения.

Анаэробные сульфатредуцирующие бактерии культивировали в пробирках Хангейта объемом 18 мл с 5 мл среды, приготовленной с использованием анаэробной техники. Для качественного определения роста сульфатвосстанавливающих бактерий был использован вариант среды [5] с минимальным количеством сульфида, как восстановителя. В присутствии солей железа рост сульфатвосстанавливающих бактерий сопровождается выпадением черного осадка. Восстановитель (цистеин и сульфид) добавляется в пробирки со средой в концентрации, достаточной для обесцвечивания резазурина, но не вызывающей интенсивного выпадения осадка FeS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы была поставлена задача определить диапазон значений pH морской воды, при которых коррозия стали отсутствует. Были исследованы емкости с морской водой и углеродистой сталью Ст.3, в которых pH составляла от 8,0 до 13,0. Установлено, что в закрытых емкостях с pH от 10,5 и выше коррозия на образцах отсутствует. В емкостях с pH ниже 9,0 обнаружены продукты коррозии, осадок ржавчины на дне. Анаэробная микрофлора, которая вызывает коррозию, в запечатанных емкостях отсутствовала. В емкостях с pH > 11,0 микроорганизмы не развивались (табл.1, 2). В закрытых емкостях выявлено незначительное изменение pH в сторону подкисления, там, где появилась коррозия (см. табл. 1).

В открытых емкостях с течением времени отмечено изменение рН среды в сторону подкисления (с 8,0 до 6,0 - опыт №1 и с 10,5 до 7,4 - опыт №2) очевидно за счет продуктов жизнедеятельности микроорганизмов (рис.1). В первые три месяца экспозиции образцов в опыте №2 отмечено снижение коррозионных потерь стали Ст.3 в 2,4-2,5 раза и незначительное снижение рН (10,5 до 9,2). Таким образом, даже в открытых емкостях при рН более 10 наблюдался эффект подавления коррозионных процессов.

Таблица 1. Характеристика проб морской воды и коррозии стали Ст.3 после 4 месяцев экспозиции в герметично закрытых емкостях. Контроль - закрытая емкость без добавления NaOH. Исходная концентрация кислорода 5.4 мг/л

№ ем-кости	рН исходный	рН на день отбора проб	Концентрация кислорода мг/л	Характеристика коррозии образцов
1 Конт-роль	8,0	7,2	3,2	Трехслойный осадок, равномерная коррозия по всей поверхности
2	8,5	6,4	2,0	Ржавый осадок, равномерная коррозия по всей поверхности
3	9,0	6,8	2,0	Ржавый осадок, равномерная коррозия на 50% поверхности
4, 5	10,0	8,0	2,0	Темное пятно с ржавым ореолом на 50% пластины
6	10,5	10,5	2,0	Коррозия отсутствует
7	11,0	11,0	2,0	Коррозия отсутствует
8	11,5	11,5	2,0	Коррозия отсутствует
9	12,0	12,0	-	Коррозия отсутствует
10	13,0	13,0	-	Коррозия отсутствует

«-» замеры не проводились

На втором этапе работы была поставлена задача исследовать поведение корпусной стали РСД36 в морской воде в герметичных условиях со значением рН от 8,6 до 12,5. Через 6 мес. часть емкостей была открыта и взяты пробы из воды, осадка и с пластин на микробиологический анализ. В табл. 3 приведены результаты определения численности аэробных бактерий в пробах. Кроме этого в емкостях произведены замеры рН, содержания кислорода и солености. После этого с пластин удаляли продукты коррозии в соляной кислоте с уротропином, высушивали и взвешивали. Результаты представлены в табл. 4 и на рис. 1-4. Содержание растворенного кислорода в исходной воде составляло 5.2 - 5.6 мг/л, значение солености - 33 ‰.

Таблица 2. Коррозионные потери и изменение pH среды в открытых ёмкостях с образцами стали Ст.3. Опыт №1 - исходная pH 8,0, опыт №2 - исходная pH 10,5

Продолжительность экспозиции, сутки	Опыт №1		Опыт №2	
	Δm , г/м ²	pH на день отбора проб	Δm , г/м ²	pH на день отбора проб
10	0,0605	7,9	0,0242	10,5
20	0,7100	7,8	0,2829	10,4
30	1,6603	7,8	0,6588	10,2
60	1,9230	7,6	0,8013	9,5
90	3,4600	7,4	1,4476	9,2
120	3,6370	7,2	1,5091	8,8
150	4,8713	7,0	2,4356	8,6
180	5,0284	6,8	3,3523	8,0
210	5,3966	6,4	3,8547	7,8
240	6,1620	6,4	4,7400	7,6
270	6,5213	6,2	5,7813	7,6
300	6,8543	6,2	5,9281	7,4
330	8,7602	6,0	7,3002	7,4

Таблица 3. Результаты микробиологических исследований закрытых емкостей с образцами стали PCD36 в морской среде после 6 месяцев экспозиции

№ сосуда, (исходный pH)	pH конечный	Объект отбора проб	Количество аэробных кл./мл	Наличие анаэробных бактерий
1 (10,0)	7,2	пластинка	$1 \cdot 10^4$	Нет роста
		осадок	$5 \cdot 10^3$	Вероятное наличие железоокисляющих бактерий, есть рост на лактате, но не сульфатредукторов
		вода	$8 \cdot 10^3$	Нет роста
		поверх. пленка	$2 \cdot 10^4$	Нет роста
2 (8,5)	6,4	осадок	$1 \cdot 10^4$	Рост на лактате, но не сульфатредукторов
3 (9,0)	6,8	пластинка	$2 \cdot 10^3$	Нет роста
		осадок	$9 \cdot 10^3$	Нет роста
4 (10,0)	8,0	пластинка	$9 \cdot 10^3$	Нет роста
5(10,0)	8,0	пластинка	$2 \cdot 10^3$	Нет роста
5(10,0)	8,0	осадок	$3 \cdot 10^5$	Нет роста
6 (10,5)	10,6	пластинка	$1 \cdot 10^3$	Нет роста
7 (11,0)	11,5		Нет роста	Нет роста
8 (11,5)	12,2	пластинка	$4 \cdot 10^1$	Нет роста
9 (12,0)	12,7		Нет роста	Нет роста
10 (13,0)	13,0		Нет роста	Нет роста

Анаэробных бактерий, коррозионно-опасных микроорганизмов в опытных емкостях не обнаружено. Развитие аэробных бактерий (до $2 \cdot 10^5$ кл/мл), которые потребляют кислород, привело к снижению его содержания в сосудах и соответственно скорость коррозии снизилась по сравнению с контролем (открытые емкости). Таким образом, при pH более 10 и герметичных условиях анаэробные коррозионно-опасные микроорганизмы не развиваются.

Таблица 4. Численность аэробных бактерий в закрытых емкостях со сталью PCD36 (контроль - без добавления NaOH)

Номер емкости	Количество бактерий, кл/мл·10 ⁵	pH до опыта	pH после опыта	Содержание O ² , мг/л после опыта	Соленость, % после опыта
Контроль, вода	630	8,19	8,0	3,8	30
Контроль, осадок	840	-	-	-	-
2, вода	1,79	9,0	8,5	1,44	30
2, осадок	4,55	-	-	-	-
3, вода	0,89	10,04	8,9	0,48	27,5
3, осадок	1,16	-	-	-	-
4, вода	2,07	9,5	8,5	1,87	27
4, осадок	4,02	-	-	-	-
4, пластина, кл/см ²	0,213	-	-	-	-
5, вода	1,11	11,06	9,2	2,3	28
5, осадок	4,36	-	-	-	-

Таблица 5. Коррозионные потери образцов стали PCD36 после 6 месяцев испытаний в закрытых емкостях (контроль - без добавления NaOH)

Номер емкости, образца	pH до опыта	pH после опыта	Вес до испытаний, г	Вес после испытаний, г	Потеря массы, г
Контроль, 25	8,59	8,0	258,286	256,906	1,380
26	-	-	258,395	257,030	1,365
27	-	-	258,084	256,724	1,359
2	9,0	8,5	279,668	278,987	0,680
3	10,04	8,9	281,686	280,969	0,717
4	9,5	8,5	276,872	276,015	0,857
5	11,06	10,7	271,983	271,977	0,006

Применять NaOH вместо дорогостоящего биоцида для подавления коррозии в замкнутых ёмкостях экономически выгодно. Стоимость защиты одного кессона ёмкостью 3000 м³ импортным биоцидом составляет 2 400 000 рублей (80 000 долл. США) при расходе биоцида 0,5 кг/м³. Стоимость защиты кессона с помощью NaOH составляет 391 000 руб (13 000 долл.США). Необходимо учитывать, что срок действия биоцида непродолжителен и его надо периодически менять. Срок действия щелочи неограничен, он эффективен в течение 5 лет и более.

ВЫВОДЫ

1. При внесении в морскую воду щелочи (гидроокиси натрия) до значений pH >11 в герметичных условиях полностью подавляется коррозия стали Ст.3 и корпусной стали РСД36, что позволяет отказаться от применения органических биоцидов.

2. Микробиологические анализы воды и поверхности образцов показали полное отсутствие в герметичных ёмкостях анаэробной микрофлоры, ответственной на развитие биокоррозии.

3. В контрольных емкостях с pH ниже 10.5 на образцах развивалась коррозия сталей с разной интенсивностью в зависимости от значения pH.

4. Экономическая целесообразность: только по стоимости применяемых материалов для защиты от коррозии корпусной стали РСД36 в 6 раз дешевле использовать гидроокись натрия. Учитывая сроки эффективного действия гидроокиси натрия, эта цифра возрастает на порядок и более.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплин Ю.М., Никитин В.М., Филоненко Н.Ю. *Микробиологический аспект коррозии высоколегированных сталей в природной морской воде* // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 6. С. 609-613.
2. Карпов В.А., Полтаруха О.П., Ковальчук Ю.Л. *Исследование коррозии стали-10 в Южно-Китайском море* // Коррозия: материалы, защита. 2006. № 2. С. 21-24.
3. Карпов В.А., Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Ильин И.Н. *Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии*. М.: Товарищество научных изданий КМК. 2007. 156 с.
5. Харченко У.В. *Влияние аэробных морских бактерий на катодное поведение некоторых сплавов в морской воде* // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 5. С. 46-48.
6. Postgate J.R. *Laboratory practice*. 1996. N.15. P. 1239-1244.

TÓM TẮT

Đã xác định được các điều kiện của môi trường biển đảm bảo khả năng khai thác sử dụng lâu dài trong các kết cấu kín không bị ăn mòn và không sử dụng chế phẩm sinh học. Đã chứng minh được rằng khi giá trị độ pH của môi trường lớn hơn 11 thì sự ăn mòn thép sẽ bị kìm hãm. Trong khoảng 1 năm thì trong các thể tích kín không phát hiện được các nhóm vi sinh vật ăn mòn nguy hiểm.

Ключевые слова: биологическая коррозия, кессоны, pH среды, коррозионно-активные микроорганизмы

Nhận bài ngày 08 tháng 10 năm 2012

Hoàn thiện ngày 12 tháng 11 năm 2012

⁽¹⁾ *Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н.Северцова РАН, Москва*

⁽²⁾ *Институт физической электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

⁽³⁾ *Институт биологии моря ДВО РАН, Владивосток*

⁽⁴⁾ *Институт химии ДВО РАН, Владивосток*

⁽⁵⁾ *ПО Тropicentra, Нячанг, СРВ*