

UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

REZUMATUL

TEZEI DE DOCTORAT

**EVALUAREA ȘI CONTROLUL COROZIUNII
MICROBIOLOGICE ÎN INDUSTRIA
PETROLIERĂ PRIN UTILIZAREA UNUI
DISPOZITIV DE PRELEVARE A BIOFILMULUI**

Autor: Ing. Mădălina PANTAZI (ANDREI)

Conducător de doctorat: Prof. habil. dr. ing. Brândușa GHIBAN

București 2020

Prezenta teză de doctorat constă în evaluarea coroziunii microbiologice din conductele de transport din industria petrolieră, prin tehnici microbiologice, metalurgice și chimice, integrarea rezultatelor pentru a demonstra prezența activității bacteriene și efectele acestora asupra metalului și, respectiv, controlul acestui tip de coroziune, prin implementarea metodelor specifice fiecărei locații unde a fost identificat fenomenul.

Activitatea microbiologică, recunoscută la nivel internațional ca un contribuitor semnificativ la problemele de coroziune, este prezentă și în zăcămintele petrolifere din România, unde au fost identificate caracteristicile acestui fenomen.

Coroziunea microbiologică, un subiect foarte important în industria de petrol și gaze din punct de vedere economic și al mediului înconjurător, a făcut obiectul unor studii ample în ultimele decenii și au fost propuse mai multe modele pentru a explica mecanismele acestui tip de coroziune [1].

Coroziunea microbiologică este o formă de coroziune produsă de microorganisme vii, cum ar fi bacterii, alge sau ciuperci, asociate, adesea, cu prezența substanțelor organice sub formă de tuberculi [2]. Deși este binecunoscut faptul că mecanismele chimice și microbiene contribuie la coroziune, nu se poate estima exact contribuția activității microbiene la coroziunea generală a conductelor. S-a estimat că 40% din coroziunea internă a conductelor din industria de petrol și gaze poate fi atribuită coroziunii microbiologice, dar sunt necesare date din aplicații practice în mediul natural pentru a confirma sau reface această estimare [3].

Investigațiile speciilor microbiene prezente în conductele de transport din industria petrolieră s-au bazat, în mod tradițional, pe cultivarea în laborator a speciilor bacteriene obținute din conducte [4]. Mediile de cultură în laborator nu pot reflecta adevăratele condiții de mediu din conducte, iar microbiologii au recunoscut că majoritatea speciilor microbiene nu pot fi cultivate în laborator [5]. O cunoaștere aprofundată a cauzelor coroziunii microbiologice este necesară, însă metodele eficiente de detectare și prevenție nu sunt suficient dezvoltate. Este binecunoscut faptul că microorganismele sunt cauza principală a coroziunii conductelor metalice, dar, în ciuda deceniilor de studiu, încă nu se știe cu certitudine câte specii de microorganisme contribuie la coroziune, cum să le fie detectată prezența înainte de producerea fenomenului de coroziune sau cum să se evalueze rapid eficacitatea biocizilor [6].

Coroziunea microbiologică este un subiect interdisciplinar și, prin urmare, diagnosticarea și evaluarea acesteia necesită cunoștințe de metalurgie, chimie și microbiologie. Investigațiile asupra tipului de coroziune trebuie integrate cu analizele microbiologice pentru a distinge coroziunea microbiologică de alte mecanisme de coroziune.

Bacteriile în formă sesilă (în biofilm) reprezintă cea mai importantă componentă microbiologică a ecologiei unui câmp petrolier, din punct de vedere al coroziunii. Analizele bazate doar pe microorganismele în formă planctonică sunt limitate pentru diagnosticarea coroziunii microbiologice [7].

În zăcămintele petrolifere din România, s-au efectuat până în prezent analize microbiologice doar asupra bacteriilor prezente în apă în formă planctonică, care au furnizat rezultate limitate pentru diagnosticarea și evaluarea coroziunii microbiologice. Prin urmare, pentru a identifica

legătura dintre activitatea microorganismelor și efectul asupra metalului și, respectiv, pentru a confirma acest tip de coroziune, este necesar să se determine tipul și numărul bacteriilor sesile, împreună cu aspectele metalurgice.

Situația actuală a zăcămintelor OMV Petrom, respectiv identificarea problemelor de coroziune a conductelor de transport cauzate de activitatea microbiologică, a condus la decizia de a proiecta și fabrica un dispozitiv unic, care permite acumularea biofilmului, pentru a evalua și confirma coroziunea microbiologică prezentă în zăcămintele petrolifere.

Dispozitivul pentru prelevarea biofilmului, proiectat și fabricat în ICPT Câmpina, permite evaluarea activității microbiologice prin acumularea biofilmului pe suprafața metalică și indică severitatea atacului coroziv.

Obiectivul general al tezei de doctorat a fost confirmarea coroziunii microbiologice în locații specifice ale zăcămintelor petrolifere, printr-o evaluare complexă, care implică analiza bacteriilor sesile, împreună cu aspectele metalurgice și analiza chimică, și implementarea metodelor de control eficiente.

Teza cuprinde 15 capitole, din care primele 7 formează cercetarea bibliografică și următoarele 8 contribuțiile originale.

Capitolul 1 cuprinde generalități despre coroziunea microbiologică. Capitolul 2 prezintă microorganismele care cauzează acest tip de coroziune. Capitolul 3 descrie etapele dezvoltării biofilmului pe suprafața metalică și factorii de mediu care o influențează. În capitolul 4 sunt prezentate cele mai cunoscute mecanisme ale coroziunii microbiologice. Efectele coroziunii microbiologice asupra echipamentelor metalice sunt prezentate în capitolul 5. Capitolul 6 constă în tehnici de analiză și diagnosticare a coroziunii microbiologice. Ultimul capitol al cercetării bibliografice descrie metodele de control al acestui tip de coroziune.

Partea de contribuții originale începe cu prezentarea strategiei de cercetare, indicându-se obiectivele propuse.

Capitolul 8 prezintă materialele, metodele de cercetare și programul experimental. În acest capitol sunt descrise dispozitivul pentru prelevarea biofilmului, metodele de analiză pentru caracterizarea eșantioanelor metalice și a depunerii, analiza microbiologică, respectiv metodologia monitorizării coroziunii. De asemenea, capitolul cuprinde programul experimental al cercetărilor efectuate din cadrul tezei de doctorat.

Capitolul 9 cuprinde datele de proiectare a dispozitivului pentru prelevarea biofilmului, precum și standardele utilizate.

Capitolul 10 constă în caracterizarea eșantioanelor metalice, înainte de expunerea în flux, în care sunt prezentate rezultatele examinării vizuale și a măsurătorilor dimensionale, rugozitatea suprafeței, respectiv analiza chimică, metalografică și examinarea microscopică.

Capitolul 11 reprezintă caracterizarea depunerii, prin analiza chimică a apei reziduale de injecție, a morfologiei depunerii, determinarea compoziției elementare, analiza microbiologică și examinarea microscopică.

Capitolul 12 constă în analiza microbiologică a biofilmului din cele 3 locații alese, prin metoda diluției în serie, fiind prezentate descrierea metodei de analiză și rezultatele fiecărei campanii de monitorizare.

Capitolul 13 prezintă morfologiile suprafeței eșantioanelor metalice din cele 3 locații alese, identificate prin examinarea microscopică folosind microscopul digital, obținându-se imagini bidimensionale și tridimensionale ale efectelor atacului coroziv.

Capitolul 14 prezintă analiza chimică a fluidului din cele 3 locații de interes, iar ultimul capitol al contribuțiilor originale constă în rezultatele monitorizării coroziunii cu ajutorul epruvetelor metalice.

În partea finală a tezei sunt prezentate concluziile și direcțiile viitoare de dezvoltare, precum și referințele bibliografice.

Rezultatele originale au fost parțial valorificate prin publicații în reviste ISI, depunerea cererii de brevetare a dispozitivului, precum și prin prezentări la conferințe.

Coroziunea este cauza principală a avarierii conductelor de transport din industria petrolieră, dar cuantificarea costurilor de exploatare și întreținere asociate coroziunii în general și, în special, coroziunii microbiologice, nu se poate realiza în mod exact și generează numeroase controverse.

Materialele feroase sunt corodate nu numai prin reacțiile fizico-chimice, ci și prin activitatea metabolică a microorganismelor [3]. Coroziunea microbiologică este un proces electrochimic rezultat din activitatea microorganismelor care reacționează cu suprafața metalică, cauzând coroziune, sau influențează alte procese de coroziune ale materialelor metalice [2].

Tipurile de bacterii considerate că au cel mai mare impact asupra coroziunii microbiologice sunt bacteriile sulfat-reducătoare (SRB), bacteriile sulf-oxidante (SOB), bacteriile fier-oxidante/reducătoare (IB), bacteriile mangan-oxidante, precum și bacteriile producătoare de acizi organici sau substanțe polimerice extracelulare [30]. În zonele anaerobe ale oțelului carbon este probabil ca SRB să domine, fiind cauza principală a coroziunii microbiologice [4].

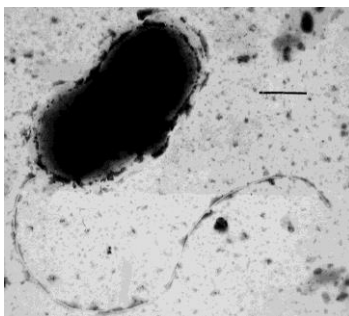


Fig.1 *Desulfovibrio vulgaris*, cea mai studiată specie de SRB [8]

Bacteriile sulfat-reducătoare sunt un grup de bacterii anaerobe care reduc compușii cu sulf, precum sulfatul, sulfitul, tiosulfatul și chiar sulful liber la sulfură [9]. Deși SRB sunt adesea considerate strict anaerobe, unele genuri tolerează oxigenul [10] și, la concentrații scăzute de

oxigen dizolvat, anumite SRB sunt capabile să respire cu Fe^{3+} sau chiar oxigen, cu hidrogen care acționează ca donor de electroni [11].

SRB sunt cele mai cunoscute și studiate bacterii implicate în coroziunea microbiologică a aliajelor de cupru și de nichel, a fontei, a oțelurilor carbon, a oțelurilor inoxidabile și a oțelurilor slab aliate [12]. Acestea sunt întâlnite în instalații de producere, transport și depozitare a petrolului și a gazelor naturale și sunt cauza cea mai probabilă pentru coroziunea echipamentelor metalice [13]. Caracteristicile atacului SRB asupra oțelului sunt formarea straturilor negre de sulfură de fier pe suprafață și coroziunea de tip pitting [14].

Pentru a investiga coroziunea microbiologică, în principal coroziunea indusă de SRB, este necesară înțelegerea mecanismului său, explicat prin teoria depolarizării catodice.

Când metalul este expus apei, în reacția anodică, el devine polarizat prin pierderea ionilor pozitivi. În reacția catodică, electronii liberi reduc protonii derivați din apă, pentru a produce hidrogen liber. SRB sunt de așteptat să consume hidrogenul format și se produce reducerea sulfatului (SO_4^{2-}) la sulfură (H_2S). La anod, numai un sfert din Fe^{2+} dizolvat reacționează cu H_2S pentru a forma FeS . În prezența CO_2 și a bicarbonatului, restul de Fe^{2+} precipită ca FeCO_3 . În absența bicarbonatului se formează $\text{Fe}(\text{OH})_2$ solubil [15].

Coroziunea microbiologică este un tip de coroziune localizată care rezultă din activitatea microorganismelor sub formă de coroziune de tip pitting, coroziune de tip crevasa sau coroziune sub depuneri [16]. Coroziunea microbiologică se caracterizează, în principal, prin pitting localizat terasat [17].



Fig.2 Pitting terasat specific coroziunii microbiologice

Diagnosticarea coroziunii ca fiind coroziune microbiologică este un proces interdisciplinar, care cuprinde analize microbiologice, metalurgice și chimice. Investigațiile constau în indentificarea microorganismelor care cauzează coroziunea microbiologică în mediul fluid sau asociate cu produșii de coroziune, a morfologiei atacului coroziv potrivită și, respectiv, a chimiei produșilor de coroziune formați de microorganisme.

De mulți ani, principala metodă de identificare a coroziunii cauzată de microorganisme a fost determinarea în mediul fluid a grupurilor de bacterii specifice (bacterii în formă planctonică) sau a bacteriilor asociate cu produșii de coroziune (bacterii sub formă sesilă). În general, metoda constă în creșterea microorganismelor într-un mediu lichid sau solid, extragerea și cuantificarea unui anumit constituent, demonstrarea și măsurarea activității celulare și demonstrarea unei relații spațiale între celulele microbiene și produșii de coroziune prin tehnici microscopice [18].

Multe aspecte privind dezvoltarea, compoziția și distribuția biofilmului, respectiv relațiile spațiale dintre substrat și produșii de coroziune sunt identificate cu ajutorul microscopiei electronice cu scanare (SEM) [19].

Coroziunea microbiologică este de obicei observată în forma de pitting localizat sub depuneri sau tuberculi, cu rol în protejarea microorganismelor de mediul exterior. Atacul coroziv este adesea caracterizat de pitting în formă de cupă, terasat, sau cavități subterane în oțelul carbon [2]. Mai mult, pitting-ul poate acționa ca inițiator al coroziunii fisurante sub tensiune (SCC), deoarece "rădăcina" pitting-ului determină multiplicarea tensiunii aplicate, rezultând eforturi mult mai mari decât rezistența la tracțiune, producând astfel avariarea metalului [20].

Unul dintre conceptele clasice pentru prevenirea efectelor dăunătoare ale coroziunii microbiologice asupra unui sistem industrial este "menținerea sistemului curat ". Deși în practică este o sarcină foarte dificilă, pot fi utilizate mai multe metode de control (fizice, chimice sau biologice) [21].

Metoda chimică cea mai comună pentru controlul microorganismelor în sistemele industriale de apă este utilizarea biocizilor. Aceștia pot fi substanțe chimice fie oxidante, fie neoxidante. Clorul, ozonul și bromul sunt trei tipuri de biocizi oxidanți de uz industrial. Biocizii neoxidanți sunt mai eficace decât cei oxidanți pentru controlul algelor, fungilor și bacteriilor, deoarece persistă mai mult și sunt independenți de pH [21].

Metoda biologică, denumită excluzia biocompetitivă, constă în injecția de nitrați, care stimulează creșterea populațiilor de bacterii competitive (bacterii nitrat-reducatoare, NRB) în sistemele de apă pentru a inhiba dezvoltarea SRB [22].

Utilizarea NRB pentru controlul coroziunii microbiologice poate fi o opțiune atractivă pentru industrie deoarece este o tehnică prietenoasă cu mediul înconjurător care poate înlocui biocizii. În această tehnică, nitratul este transformat în azot, care este un compus chimic inert [23].

Cele 2 metode de control au fost implementate în cadrul tezei de doctorat.

Astfel, scopul final al tezei a constat în evaluarea coroziunii microbiologice a conductelor de transport din industria petrolieră, prin tehnici microbiologice, metalurgice și chimice, integrarea rezultatelor pentru a demonstra efectul activității bacteriene asupra metalului și controlul acestui tip de coroziune, prin implementarea metodelor specifice fiecărei locații unde a fost identificat fenomenul.

În acest context, obiectivul general al lucrării a fost confirmarea coroziunii microbiologice în 3 locații specifice ale zăcămintelor petrolifere, printr-o evaluare complexă, care implică analiza bacteriilor în formă sesilă, împreună cu aspectele metalurgice și analiza chimică, și aplicarea strategiilor de control eficiente, precum tratarea cu biocizi, respectiv azotat.

Pentru atingerea scopului lucrării, a apărut necesitatea de a proiecta și fabrica un dispozitiv unic, care permite evaluarea activității microbiologice prin acumularea biofilmului pe suprafața metalică și indică severitatea atacului coroziv.

În cadrul tezei de doctorat, s-au avut în vedere următoarele obiective specifice:

- proiectarea și fabricarea dispozitivului pentru prelevarea biofilmului, cu respectarea cerințelor de siguranță în exploatare;
- instalarea dispozitivului pentru prelevarea biofilmului în locații de interes pentru evaluarea coroziunii microbiologice;
- utilizarea unor eșantioane metalice cu metalurgie similară cu a conductei de transport pentru reproducerea efectelor coroziunii microbiologice asupra conductelor;
- analiza depunerii acumulate pe suprafața eșantioanelor metalice, pentru a confirma prezența activității bacteriene;
- analiza microbiologică a biofilmului, prin metoda diluției în serie, pentru a determina tipul și numărul bacteriilor asociate coroziunii microbiologice;
- examinarea microscopică a eșantioanelor metalice, cu ajutorul microscopului digital, pentru a identifica diferite morfologii ale suprafeței, inclusiv atacul coroziv de tip localizat, sub formă de pitting terasat și pitting de mică adâncime, specific coroziunii microbiologice;
- analiza fluidelor care circulă prin conductele de transport, pentru cunoașterea mediului în care apare coroziunea microbiologică;
- monitorizarea coroziunii cu ajutorul epruvetelor metalice, pentru a determina agresivitatea mediului în locațiile alese;
- corelarea și integrarea rezultatelor pentru diagnosticarea și confirmarea prezenței coroziunii microbiologice.

Controlul coroziunii microbiologice s-a realizat în 2 locații, concomitent cu programul de monitorizare din cadrul tezei de doctorat, prin tratare cu azotat, respectiv biocizi, eficiența acestuia fiind prezentată în concluziile lucrării.

Date despre condițiile de operare sonde, caracteristicile conductei, caracteristicile fluidelor, altele decât constituenții chimici, au fost colectate și analizate ca parte importantă a procesului complex de evaluare a coroziunii microbiologice, dar nu pot fi dezvăluite conform acordului de confidențialitate OMV Petrom.

Dispozitivul pentru prelevarea biofilmului, denumit în continuare dispozitivul, proiectat și fabricat în ICPT Câmpina, permite evaluarea activității microbiologice prin acumularea biofilmului pe suprafața metalică și indică severitatea atacului coroziv, prin urmare, se pot recomanda metode adecvate de control al coroziunii microbiologice.



Fig.3 Dispozitiv instalat în locația nr.1

Dispozitivul poate fi instalat pe orice conductă de transport al produselor petroliere unde a fost identificată activitatea microbiană. Dispozitivul acumulează mai multe componente ale sistemului petrolier, cum ar fi biofilmul care conține bacteriile sesile, fluidul care circulă prin conductă și produșii de coroziune.

Testele de laborator efectuate asupra biofilmului și a altor componente ale fluxului tehnologic permit recomandarea unor metode eficiente pentru prevenirea sau controlul coroziunii microbiologice.

Importanța dispozitivului în controlul coroziunii microbiologice constă în faptul că permite evaluarea activității microbiologice prin acumularea biofilmului, se sigilează și nu permite contaminarea cu aer, reproduce exact condițiile naturale de depunere a bacteriilor pe suprafața metalică și permite transportul fluidelor colectate și al biofilmului în laborator, menținând condițiile din mediul petrolier (presiune, conținut de gaze, compoziția chimică a fluidului și a biofilmului etc.).

Piesa principală a dispozitivului este șurubul special care conține eșantioanele metalice pe care se acumulează biofilmul. Eșantioanele sunt montate într-o protecție de teflon, fabricată în două părți, care permite scoaterea eșantioanelor metalice fără contaminarea biofilmului. 15 eșantioane metalice sunt expuse intern în dispozitiv, în pozițiile “ora 12”, “ora 3”, “ora 6” și, respectiv, “ora 9” pe circumferința dispozitivului, pentru a compara creșterea bacteriană.



Fig.4 Șurubul special

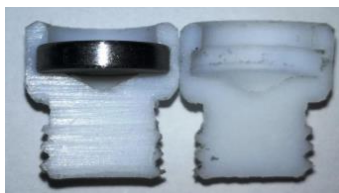


Fig.5 Eșantion metalic în protecția din teflon

Eșantioanele metalice pot fi fabricate din orice tip de oțel, pot avea o compoziție chimică și o rugozitate specifice, reproducând astfel efectele MIC asupra oricărui tip de echipament metalic din industria petrolieră.

Programul de monitorizare a coroziunii microbiologice a fost implementat în 3 locații:

- locația nr.1, la o conductă de transport fluid bifazic;
- locația nr.2, la o conductă de transport apă reziduală de injecție;
- locația nr.3, la o conductă de transport apă reziduală de injecție.

Aceste locații au fost considerate adecvate pentru evaluarea coroziunii microbiologice datorită istoricului analizelor microbiologice care au arătat prezența bacteriilor planctonice în fluide și identificării problemelor de coroziune a echipamentelor metalice suspectate a fi cauzate de activitatea microbiologică.

Pentru caracterizarea structurală a eșantioanelor metalice, înainte de expunerea acestora în flux, au fost realizate investigații precum examinarea vizuală și măsurători dimensionale cu șublerul, rugozitatea suprafeței cu rugozimetrul digital. Compoziția chimică a metalului a fost determinată prin metoda spectrochimică, conform ASTM E350-12. Examinarea metalografică a suprafeței a fost realizată cu ajutorul unui stereomicroscop de tip OLYMPUS SZX, dotat cu soft QuickMicroPhoto 2.2.

Caracteristicile suprafeței metalice au fost examinate utilizând microscopul digital marca Keyence și microscopul electronic cu baleiaj (SEM) marca Philips.



Fig.6 Microscopul digital Keyence

Pentru caracterizarea depunerii de pe suprafața eșantioanelor metalice s-au utilizat analize chimice, analiza la microscopul electronic cu baleiaj (SEM), precum și spectroscopia cu raze X cu dispersie energetică (EDS), utilizată pentru a obține informații compoziționale privind depunerile, precum și identificarea compoziției elementare a metalului.

Analiza chimică a apei reziduale de injecție s-a realizat prin metode de analiză specifice, analiza pH-ului conform 4500-H+B, determinarea conductivității conform 2510 B, determinarea conținutului de materii în suspensie conform STAS 6953/81, determinarea alcalinității totale conform SR EN ISO 9963/2002, determinarea conținutului de sulfuri conform SR 7510/97, determinarea elementelor selectate prin spectroscopie de emisie optică cu plasmă cuplată inductiv (ICP-OES) conform SR EN ISO 11885/2009, determinarea anionilor dizolvați prin cromatografia ionilor în fază lichidă conform SR EN ISO 10304-1:2009, determinarea alcalinității carbonatice conform SR EN ISO 9963/2002 și determinarea numărului de bacterii conform AWWA 2012.

Analiza microbiologică s-a realizat prin metoda diluției în serie pe medii specifice a căror salinitate a fost adusă la un nivel similar probelor. Incubarea s-a făcut la temperatura camerei (22-240 °C) pe o perioadă de cca. 14 zile. Metoda diluției în serie este o metodă statistică prin care se efectuează diluții zecimale înseriate până când, teoretic, în ultima diluție nu se mai găsește nici o bacterie. Populația bacteriană estimată se obține dintr-un tabel statistic [24].

Pentru analizele microbiologice din apă, se menționează că, în cazul SRB, prezența unei singure bacterii este o potențială problemă, deoarece sunt bacterii atașate pe substrat, iar metoda de lucru detectează doar bacteriile planctonice. Totuși valorile maxim admise sunt de până la $10^2/\text{cm}^2$ pentru SRB, APB, bacterii aerobe și anaerobe [25].

Pregătirea, instalarea și analiza epruvetele pentru monitorizarea coroziunii s-a realizat conform metodologiei interne OMV Petrom, care corespunde standardului NACE RP0775 [26].

Programul de monitorizare a coroziunii microbiologice prin utilizarea dispozitivului de prelevare a biofilmului a fost implementat în 3 locații petroliere considerate adecvate pentru evaluarea și controlul coroziunii microbiologice.

Eșantioanele metalice utilizate au avut o metalurgie similară cu a conductei de transport pentru reproducerea efectelor coroziunii microbiologice asupra conductei. Compoziția chimică, rugozitatea suprafeței și microstructura metalului au corespuns unui oțel carbon nealiat utilizat pentru fabricarea conductelor.

Compoziția chimică a metalului a fost determinată prin metoda spectrochimică [27]. Compoziția chimică a metalului a corespuns unui oțel carbon nealiat, tip AISI 1035. Examinarea metalografică a suprafeței a arătat incluziuni nemetalice de tip oxid conform ASTM E45 [28] și structură omogenă de ferită și perlită, specifică oțelului carbon. Caracteristicile suprafeței metalice au fost examinate cu ajutorul microscopului digital și al SEM pentru a observa și a compara modificările care vor apărea după atacul coroziv.

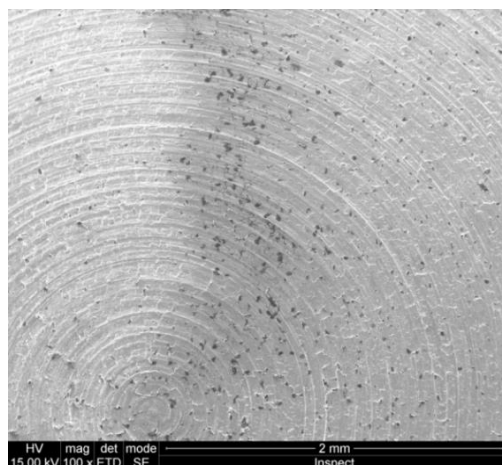


Fig. 7 Imagine a suprafeței metalice la SEM, 100X

Evaluarea coroziunii microbiologice s-a realizat prin analiza depunerii acumulate pe suprafața eșantioanelor metalice pentru a confirma prezența activității bacteriene, analiza microbiologică a biofilmului pentru a determina tipul și numărul bacteriilor, examinarea microscopică a eșantioanelor metalice pentru a identifica morfologia suprafeței specifice, analiza fluidelor care circulă prin conductele de transport pentru cunoașterea mediului în care apare coroziunea microbiologică, precum și monitorizarea coroziunii cu ajutorul epruvetelor metalice pentru a determina agresivitatea mediului în locațiile alese.

Controlul coroziunii microbiologice s-a realizat concomitent cu programul de monitorizare, prin tratare cu azotat, respectiv biocizi, în 2 locații. Interpretarea și integrarea rezultatelor au condus la optimizarea tratamentului și recomandări pentru direcții viitoare.

Programul experimental urmărit și realizat în cadrul prezentei teze de doctorat este redat în figura 8.

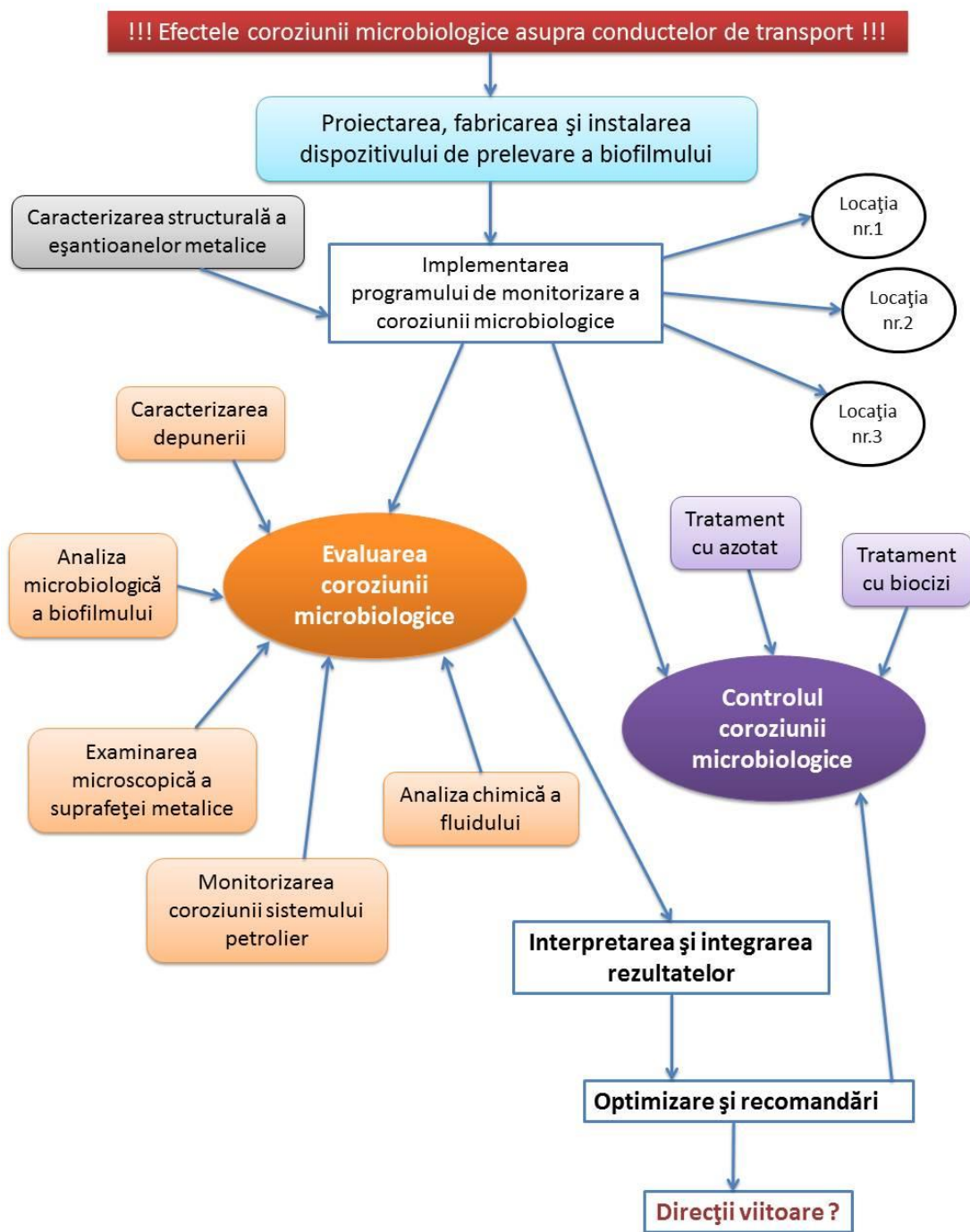


Fig.8 Programul experimental al cercetărilor efectuate din cadrul prezentei tezei de doctorat

În prima campanie de monitorizare, depunerea acumulată pe suprafața eșantioanelor metalice a fost analizată pentru a demonstra prezența microorganismelor sub formă de biofilm responsabile de coroziunea microbiologică. Analiza s-a efectuat doar pentru depunerea prelevată din locația nr.2, rezultatele fiind considerate relevante și pentru celelalte locații.

Depunerea este o acumulare de substanțe transportate sau corodate pe suprafața interioară a conductei [29]. Depunerile întâlnite în conductele de apă de injecție includ carbonați, sulfati, fosfați ai metalelor alcalino-pământoase, silice, produși de coroziune, microorganisme și compuși în suspensie [2]. De obicei, depunerile acumulate pot crea condiții favorabile pentru MIC [29].

Analiza depunerii a indicat activitate bacteriană, confirmată prin analiza apei reziduale de injecție. Caracterizarea apei reziduale de injecție a indicat prezența indicatorilor pentru activitatea bacteriană. Conținutul de H_2S este cel mai important indicator al activității microbiene într-un sistem petrolier. Acizii organici, propionic și acetic, sunt produși secundari ai metabolismului microbial. Au fost identificate populații planctonice de SRB și APB. De asemenea, pH-ul acid indică prezența activității bacteriene în apă.

Morfologia și compoziția elementară a depunerii au fost caracteristice depunerilor de crustă, conținând particule anorganice, mai ales cristale de sare, în diferite faze de hidratare. Din cauza cantității mari de săruri, masa microbiologică nu a putut fi diferențiată, cu excepția depunerii prelevate din poziția "ora 12", unde s-ar putea să fi fost identificate forme asemănătoare bacteriilor.

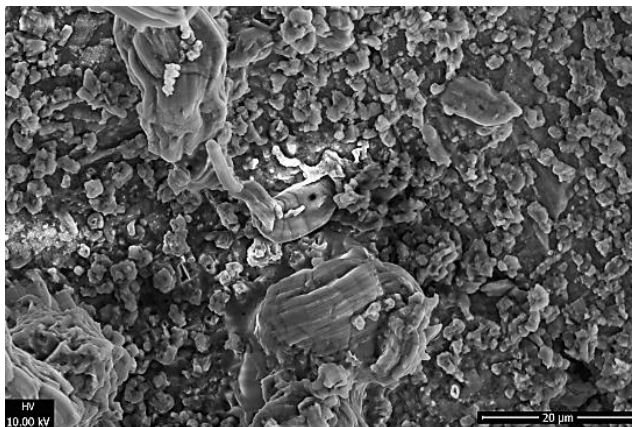


Fig.8 Morfologia depunerii la SEM, poziția "ora 12", 5000X

Compoziția elementară a depunerii corespunde unei cruste, conținând concentrații mari de săruri, reprezentate de compușii Na și Cl. Zn este prezent în mod natural în apă și, prin urmare, în depunerea hidratată. De asemenea, sunt prezenți silice, oxizi și carbonați reprezentați de Si, O și C. Produșii de coroziune identificați sunt Fe, Mn și Cr. Conform spectrului, depunerea se poate clasifica de tip carbonat de calciu.

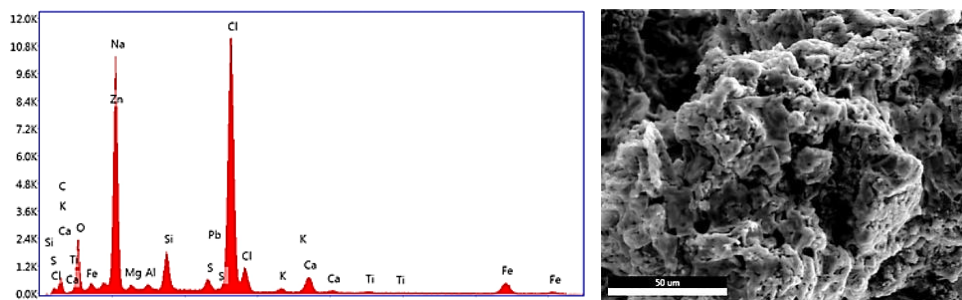


Fig.9 Spectrul EDS al depunerii și imagine la SEM a zonei din care a fost generat spectrul

De aceea, depunerea a fost analizată microbiologic pentru a confirma prezența biofilmului conținând bacterii. Metoda utilizată pentru creșterea bacteriilor menționate mai sus a fost diluția în serie. Numărul de bacterii a fost calculat pentru fiecare probă de depunere, în funcție de suprafața expusă a eșantioanelor metalice de 63,62 mm².

Analiza microbiologică a evidențiat prezența bacteriilor responsabile de coroziunea microbiologică și diversitatea comunităților bacteriene în probele de biofilm din diferite poziții pe circumferința dispozitivului. De asemenea, în depunere s-au distins forme de bacterii utilizând microscopul optic.

Confirmarea activității bacteriene în depunere a permis analiza și tratarea acestora din punct de vedere microbiologic, cu scopul implementării unor metode de control al coroziunii microbiologice (de exemplu, tratamentul cu biocizi) specifice acestei locații.

Pentru a caracteriza biofilmul, numărul de bacterii a fost clasificat în:

- ridicat, peste 10⁵ / suprafața expusă;
- mediu, între 10² și 10⁵ / suprafața expusă;
- scăzut, sub 10² / suprafața expusă.

A fost observată o diversitate de comunități bacteriene în biofilm din fiecare poziție pe circumferința dispozitivului. Bacteriile asociate coroziunii microbiologice au fost identificate în toate probele de biofilm.

Probele de biofilm prelevate din fiecare locație au fost analizate din punct de vedere microbiologic, prin metoda diluției în serie, pentru a determina următoarele tipuri de bacterii asociate coroziunii microbiologice:

- bacterii aerobe;
- bacterii anaerobe;
- bacterii sulfat-reducătoare (SRB);
- bacterii producătoare de acid (APB);
- bacterii fier-oxidante;
- bacterii sulf-oxidante;
- bacterii nitrat-reducătoare (NRB).

Un exemplu al analizei microbiologice a biofilmului este prezentat în tabelul 1. Analiza microbiologică a biofilmului în campania de monitorizare 1 a indică un număr ridicat de bacterii anaerobe, APB și SRB, un număr mediu de bacterii sulf-oxidante și un număr scăzut de bacterii

fier-oxidante. Toate valorile depășesc limita acceptabilă. Probele de biofilm de la "ora 6" și "ora 9" conțin o populație bacteriană de APB și SRB mai mare decât probele de biofilm de la "ora 12" și "ora 3". Nu s-a aplicat tratamentul cu azotat în această perioadă.

Tabelul 1 Rezultatele analizei microbiologice a biofilmului în campania 1

Proba de biofilm		Numărul bacteriilor / suprafața expusă				
		Bacterii anaerobe Clostridium	APB	SRB	Bacterii fier-oxidante	Bacterii sulf-oxidante
"ora 12"	1	10^7	10^7	10^3	<10	10^3
	2	10^7	10^2	10^3	10	10^3
	3	10^7	10^7	<10	10^2	10^3
"ora 3"	1	10^4	10^3	10^2	10^2	10^2
	2	10^3	10^4	10^2	10	10^2
	3	10^2	10^2	10^3	<10	10^3
"ora 6"	1	10^7	10^7	10^5	10^4	<10
	2	10^6	10^6	$>10^7$	<10	
	3	10^6	10^5	$>10^7$	<10	10^2
"ora 9"	1	10^4	10^2	$>10^7$	10	10^4
	2	10^7	10^7	$>10^7$	10	
	3	10^7	10^7	$>10^7$	10^4	10^3

În locația nr.1 a fost aplicat tratament cu azotat, în concentrații prestabilite, pentru reducerea numărului de SRB. Concentrația inițială de azotat a fost 230 ppm, pentru a produce o dezvoltare rapidă a NRB, urmată de o concentrație mai redusă, de 100 ppm, după o lună de tratament, din considerente economice.

În locația nr.2 a fost aplicat tratamentul cu biocizi, pentru reducerea numărului de bacterii responsabile de coroziunea microbiologică. Tratamentul a constat în aplicarea alternativă a 2 biocizi, pentru ca bacteriile să nu se adapteze unui singur biocid, periodic, în concentrație de 50 ppm, stabilită în funcție de volumul de apă. De asemenea, din cauza tendinței formării de crustă pe suprafața conductelor, a fost aplicat tratament continuu cu inhibitor de crustă, în concentrație de 5 ppm.

În locația nr.3, nu s-a aplicat niciun tratament, pentru a observa dezvoltarea naturală a biofilmului în interiorul dispozitivului.

Examinarea microscopică a suprafeței metalului după expunerea în flux a fost efectuată folosind microscopul digital și s-au obținut imagini bidimensionale și tridimensionale ale efectelor atacului coroziv. Au fost investigate eșantioanele metalice din fiecare poziție de pe circumferința dispozitivului pentru a compara dezvoltarea biofilmului și efectul asupra suprafeței metalice. Morfologia coroziunii pe suprafața metalului a fost diferită pentru fiecare locație.

Prin examinarea microscopică a eșantioanelor metalice s-au identificat diferite morfologii ale suprafeței, inclusiv atacul coroziv de tip localizat, sub formă de pitting terasat și pitting de mică adâncime, specific coroziunii microbiologice.

În locația nr.1, coroziunea microbiologică a fost observată pe suprafața următoarelor eșantioane metalice în pozițiile:

- "ora 12" și "ora 6", de tipul pitting de mică adâncime localizat, în campania de monitorizare 2;
- "ora 12" și "ora 9", de tipul pitting mică adâncime localizat, în campania de monitorizare 3;
- "ora 3", de tipul pitting terasat și, respectiv, "ora 12" și "ora 9", de tipul pitting mică adâncime localizat, în campania de monitorizare 5;
- în toate pozițiile, de tipul pitting terasat, în campania de monitorizare 6;
- "ora 6", de tipul pitting terasat, în campania de monitorizare 7.

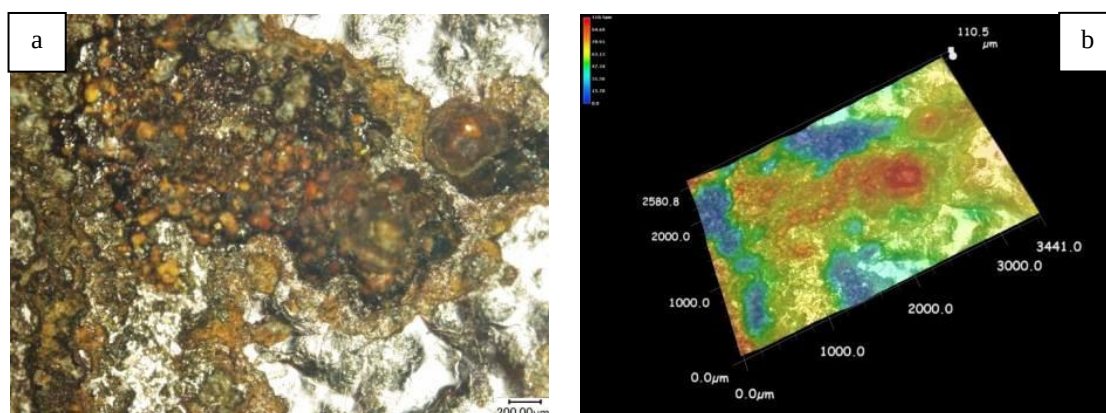


Fig.10 Morfologia suprafeței metalice a eșantioanelor din poziția „ora 6”, campania de monitorizare 7, 2D (a) și 3D (b), 100X

Intensitatea coroziunii a fost mai accentuată pe suprafața eșantioanelor metalice în poziția "ora 6", unde tipul predominant de coroziune a fost coroziune generală. Intensitatea coroziunii poate fi corelată cu numărul ridicat de bacterii prezente în probele de biofilm.

Apariția coroziunii microbiologice pe suprafața eșantioanelor metalice a fost influențată de perioada de expunere. Eșantioanele metalice expuse o perioadă mai lungă, de aprox. 2 luni, în campaniile de monitorizare 5, 6 și 7 prezintă o coroziune microbiologică mai severă decât cele expuse o lună.

În locația nr.2, prin examinarea microscopică a eșantioanelor metalice s-au identificat diferite morfologii ale suprafeței, inclusiv atacul coroziv de tip localizat, sub formă de pitting terasat și pitting de mică adâncime, specific coroziunii microbiologice.

Coroziunea microbiologică a fost observată pe suprafața următoarelor eșantioane metalice în pozițiile:

- "ora 6" și "ora 9", de tipul pitting terasat, în campania de monitorizare 2;
- "ora 3", de tipul pitting de mică adâncime localizat, în campania de monitorizare 3;
- "ora 12" și "ora 3", de tipul pitting de mică adâncime localizat, în campania de monitorizare 4.

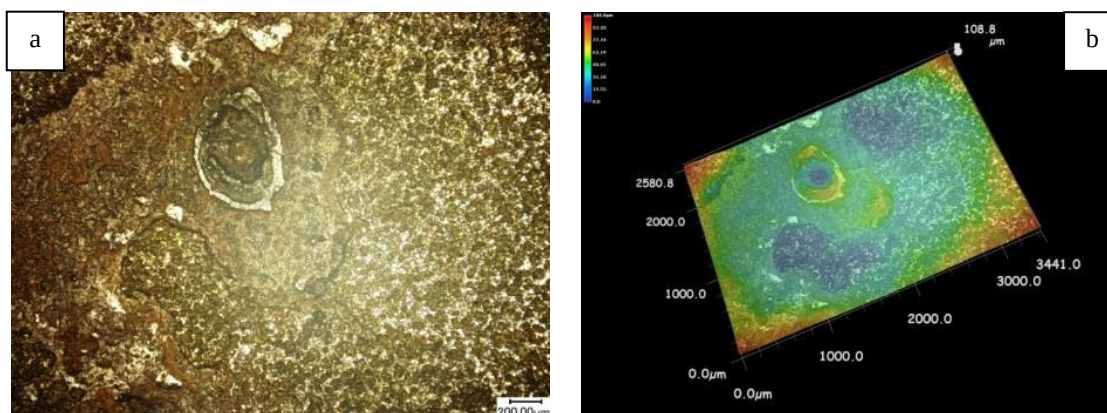


Fig.11 Morfologia suprafeței metalice a eșantioanelor din poziția „ora 6”, campania de monitorizare 2, 2D (a) și 3D (b), 100X

În campania de monitorizare 1 nu s-a identificat coroziune microbiologică pe suprafața eșantioanelor metalice, apărând apoi în următoarele campanii de monitorizare, aleatoriu, în fiecare poziție pe circumferința dispozitivului. Această apariție poate fi influențată de variații ale turbulenței curgerii apei reziduale de injecție prin conducte, care antrenează bacteriile planctonice și permite adeziunea și dezvoltarea biofilmului pe diferite zone ale suprafeței metalice.

Intensitatea coroziunii a fost cea mai scăzută pe suprafața eșantioanelor metalice în poziția "ora 12", putând fi corelată cu numărul scăzut de bacterii sulfat-reducătoare și bacterii producătoare de acid prezente în probele de biofilm.

În locația nr.3, prin examinarea microscopică a eșantioanelor metalice s-au identificat diferite morfologii ale suprafeței, inclusiv atacul coroziv de tip localizat, sub formă de pitting terasat și pitting de mică adâncime, specific coroziunii microbiologice.

Coroziunea microbiologică a fost observată pe suprafața următoarelor eșantioane metalice în pozițiile:

- "ora 3" și "ora 9", de tipul pitting terasat, respectiv "ora 12", de tipul pitting de mică adâncime localizat, în campania de monitorizare 1;
- "ora 12" și "ora 3", de tipul pitting terasat, respectiv "ora 6" și "ora 9", de tipul pitting de mică adâncime localizat, în campania de monitorizare 3.

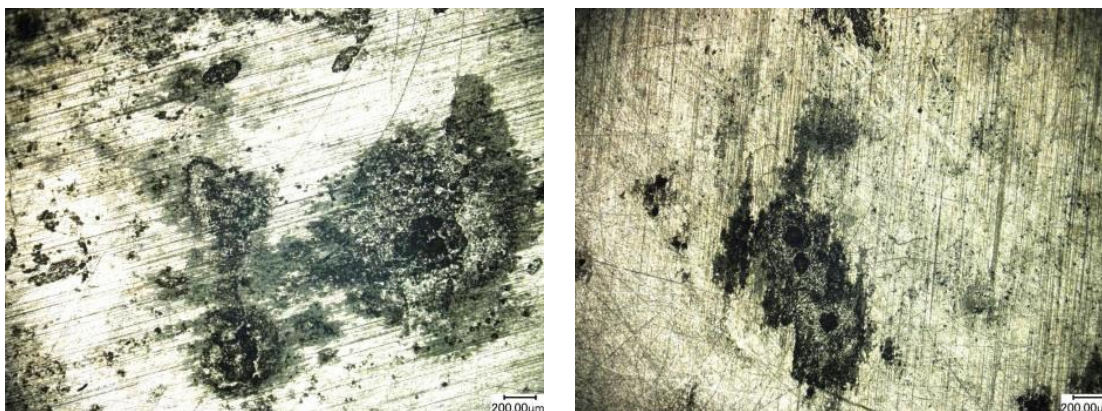


Fig.12 Morfologia suprafeței metalice a eşantioanelor din poziția „ora 12”, campania de monitorizare 3, 2D, 100X

Apariția coroziunii microbiologice pe suprafața eşantioanelor metalice a fost influențată de perioada mai lungă de expunere, observându-se morfologii foarte reprezentative. De asemenea, intensitatea coroziunii microbiologice a fost determinată de lipsa tratamentului cu biocid, dezvoltarea biofilmului nefiind influențată.

În plus față de analiza microbiologică a biofilmului și examinarea microscopică a suprafeței metalice, s-a efectuat analiza fluidelor care circulă prin conductele de transport din cele 3 locații, iar tratamentul cu azotat, respective, biocid a fost implementat în urma rezultatelor.

Cunoașterea constituenților fluidelor, în special ai apei, care circulă prin conductele de transport și a proprietăților acestora este esențială în procesul de control al coroziunii, respectiv coroziunii microbiologice, într-un mediu petrolier.

Analiza fluidelor care circulă prin conductele de transport din cele 3 locații s-a efectuat conform metodologiei interne OMV Petrom. Probele de fluid au fost prelevate din conductele de transport utilizând recipiente sterile. Probele de fluid au fost prelevate din două puncte de prelevare, situate în aval, respectiv amonte de locul în care este montat dispozitivul.

Analiza fluidelor a evidențiat prezența indicatorilor activității bacteriene în toate locațiile, precum conținutul de H_2S , cel mai important indicator al activității microbiene într-un sistem petrolier, acizii organici, propionic și acetic, produși secundari ai metabolismului microbial și, respectiv, populație planctonică de SRB și APB.

Monitorizarea coroziunii cu ajutorul epruvetelor metalice a fost implementată în aceleași locații unde este montat dispozitivul și s-a realizat în aceeași perioadă.

Conform standardului NACE TM0212-2012, coroziunea a fost clasificată în funcție de viteza de coroziune astfel:

- scăzută, sub 0,025 mm/an;
- moderată, 0,025-0,12 mm/an;
- ridicată, 0,13-0,25 mm/an;
- severă, peste 0,25 mm/an [7].

În locația nr.1, tipul de coroziune identificat pe suprafața epruvetelor metalice a fost, în general, coroziune severă, conform valorilor vitezei de coroziune. De asemenea, s-a observat morfologia de tipul pitting terasat, respectiv, pitting de mică adâncime localizat, specific coroziunii microbiologice.

În locația nr.2, tipul de coroziune identificat pe suprafața epruvetelor metalice a fost coroziune severă, respectiv, moderată, conform valorilor vitezei de coroziune. De asemenea, s-a observat morfologia specific, de tipul pitting terasat, în campania de monitorizare 4.

În locația nr.3, tipul de coroziune identificat pe suprafața epruvetelor metalice a fost coroziune moderată, respectiv, ridicată, conform valorilor vitezei de coroziune. Creșterea valorilor vitezei de coroziune a fost cauzată de lipsa tratamentului cu inhibitori în această locație. S-a observat pitting-ul terasat, specific coroziunii microbiologice, în toate campaniile de monitorizare.

În concluzie, corelarea și interpretarea analizelor microbiologice și a examinării metalurgice, împreună cu analiza chimică și monitorizarea coroziunii sistemului petrolier, efectuate în cadrul tezei de doctorat, a demonstrat efectele activității bacteriene asupra suprafeței metalice a eșantioanelor și a permis o evaluare adecvată și eficientă a coroziunii microbiologice a conductelor de transport, precum și implementarea și optimizarea metodelor de control.

Abordarea subiectului interdisciplinar al coroziunii microbiologice nu ar fi putut fi posibilă fără implementarea în locațiile de interes a dispozitivului de prelevare a biofilmului, cea mai importantă componentă ecologică a mediului petrolier din punct de vedere al coroziunii.

Unicitatea și noutatea aduse de dispozitiv constau în evaluarea activității microbiologice prin acumularea biofilmului pe suprafața metalului, unde se observă severitatea atacului coroziv.

Principala caracteristică a dispozitivului, aceea că, prin modul constructiv, nu permite contaminarea biofilmului și menține condițiile adecvate pentru creșterea bacteriilor, în general anaerobe, a fost valorificată prin utilizarea unor eșantioane metalice cu metalurgie similară cu a conductei, astfel fiind reproduse efectele coroziunii microbiologice asupra conductelor de transport din industria petrolieră.

Cu ajutorul dispozitivului, în cadrul lucrării de doctorat au fost efectuate investigații asupra celor mai importanți 2 componenți din punct de vedere al coroziunii microbiologice, bacteriile sesile și morfologia suprafeței corodate. Rezultatele cercetării au demonstrat eficiența și importanța implementării dispozitivului în procesul de control al coroziunii microbiologice.

Programul de monitorizare a coroziunii microbiologice prin utilizarea dispozitivului de prelevare a biofilmului a fost implementat în 3 locații petroliere considerate adecvate pentru evaluarea și controlul coroziunii microbiologice, astfel locația nr.1, la o conductă de transport fluid bifazic, locația nr.2, la o conductă de transport apă reziduală de injecție și, respectiv, locația nr.3, la o conductă de transport apă reziduală de injecție.

Aceste locații au fost considerate adecvate pentru implementarea programului experimental datorită istoricului analizelor microbiologice care au arătat prezența bacteriilor planctonice în fluide și identificării problemelor de coroziune a echipamentelor metalice suspectate a fi cauzate de activitatea microbiologică.

În locația nr.1, tratamentul cu azotat a condus la descreșterea populației bacteriene, în special, a bacteriilor țintă pentru care s-a aplicat acest tip de tratament, bacteriile sulfat-reducătoare. Populația bacteriilor sulfat-reducătoare a variat de la un număr ridicat, în prima campanie de monitorizare, la un număr mediu, în ultima campanie de monitorizare. În campania de monitorizare 6, numărul bacteriilor sulfat-reducătoare a crescut, fapt ce a impus creșterea concentrației de azotat aplicate. În urma optimizării tratamentului, populația bacteriană a scăzut.

Conform principiului metodei, eficiența tratamentului cu azotat în locația nr.1 a fost demonstrată prin descreșterea numărului de bacterii sulfat-reducătoare, concomitent cu apariția și creșterea numărului de bacterii nitrat-reducătoare. Durata limitată a tratamentului, considerentele economice, precum și diversitatea mediului petrolier au determinat imposibilitatea descreșterii numărului bacteriilor până la zero.

Efectele activității bacteriene asupra suprafeței metalice a eșantioanelor sunt evidente în poziția „ora 6” pe circumferința dispozitivului. Numărul ridicat al populației bacteriene este direct proporțional cu intensitatea atacului coroziv. Fluctuațiile regimului de curgere și modificările în compoziția chimică a fluidului au determinat apariția aleatorie a coroziunii microbiologice în fiecare poziție pe circumferința dispozitivului.

De asemenea, legătura dintre numărul bacteriilor și apariția coroziunii microbiologice a fost observată în campania de monitorizare 6. Creșterea numărului bacteriilor, în principal bacteriile sulfat-reducătoare și bacteriile producătoare de acid, a influențat apariția coroziunii microbiologice, în modul caracteristic al pittingului terasat și de mică adâncime localizat, pe toate cele 4 eșantioane metalice examinate.

Agresivitatea mediului coroziv a limitat eficiența tratamentului cu azotat. Coroziunea severă a sistemului petrolier, identificată cu ajutorul epruvetelor metalice, nu poate fi controlată și diminuată doar prin tratarea contra activității bacteriene. Tratamentul cu inhibitori de coroziune și de crustă nu a făcut obiectul acestei cercetări.

În locația nr.2, tratamentul cu biocizi a fost aplicat concomitent cu tratamentul cu inhibitor de crustă cu scopul reducerii concentrației ridicate de bacterii sulfat-reducătoare și bacterii producătoare de acid și, implicit, a agresivității coroziunii microbiologice, respectiv, tratării și prevenirii depunerilor de crustă, care afectează integritatea conductelor. Eficiența tratamentului a fost demonstrată.

Astfel, populația bacteriilor sulfat-reducătoare s-a micșorat de la o populație ridicată la una medie, în ultima campanie de monitorizare. De asemenea, numărul bacteriilor producătoare de acid prezente în probele de biofilm a fost scăzut în ultima campanie de monitorizare.

Apariția coroziunii microbiologice pe suprafața eșantioanelor metalice a fost în strânsă legătura cu diversitatea populației bacteriene. În cazul unei activități bacteriene mai scăzute, nu s-au identificat efectele coroziunii microbiologice prin examinarea microscopică a suprafeței. După creșterea numărului de bacterii, în a doua campanie de monitorizare, s-a observat apariția pitting-ului, terasat și de mică adâncime localizat, specific.

Eficiența tratamentului cu biocizi a fost, de asemenea, demonstrată prin monitorizarea coroziunii cu ajutorul epruvetelor metalice. Se observă o scădere semnificativă a vitezei de

coroziune după 6 luni de tratament. Creșterea vitezei de coroziune în campania de monitorizare 4 a fost cauzată de modificarea concentrației de solide în suspensie în fluxul de apă și de acidizări la sondă. Prin urmare, pentru controlul agresivității mediului, trebuie implementate sisteme de filtrare și separare a particulelor în suspensie și, de asemenea, aplicarea tratamentului cu inhibitor de coroziune, în special, în timpul acidizărilor.

Pentru a preveni creșterea populației bacteriene și problemele asociate, precum apariția coroziunii microbiologice, respectiv, formarea sulfurii de fier, este necesară continuarea tratamentului alternativ cu cei 2 biocizi, eventual, optimizarea concentrației de tratare. De asemenea, este importantă continuarea tratamentului cu inhibitor de crustă, pentru prevenirea depunerilor pe conductă.

În locația nr.3, efectul activității bacteriene asupra suprafeței metalice a fost „nealterat”, nefiind aplicată nicio metodă de control, și a fost cel mai interesant de observat.

Această locație a fost aleasă pentru studiu ca etalon, pentru a compara dezvoltarea naturală a biofilmului pe suprafața eșantioanelor cu dezvoltarea influențată și inhibată de tratamente.

Cu toate că populația bacteriană s-a menținut la un număr scăzut, respectiv mediu, de bacterii sulfat-reducătoare și bacterii producătoare de acid, efectele asupra suprafeței metalice au fost cele mai spectaculoase dintre cele 3 locații analizate, fiind observat pitting-ul specific coroziunii microbiologice, mai ales în campania de monitorizare 3.

Intensitatea coroziunii microbiologice pe suprafața eșantioanelor metalice poate fi corelată cu durata mai mare de expunere în flux, de 4 luni, față de o lună, respectiv, două sau trei luni, în cazul celorlalte locații.

S-a observat creșterea vitezei de coroziune a epruvetelor metalice, ceea ce demonstrează importanța implementării unei metode eficiente de control al coroziunii, în general, precum și necesitatea aplicării tratamentului cu inhibitor de coroziune.

Scopul final al tezei de doctorat, evaluarea și controlul coroziunii microbiologice a conductelor de transport din industria petrolieră, a fost atins prin definirea clară a obiectivelor, implementarea unei strategii de monitorizare și utilizarea tehnicilor și metodelor de analiză complexe și moderne.

În primul rând, monitorizarea coroziunii microbiologice s-a realizat în 3 locații considerate adecvate pentru evaluarea acestui tip de coroziune din cauza problemelor de coroziune ale echipamentelor metalice suspectate a fi cauzate de activitatea microbiologică.

În al doilea rând s-a confirmat, inițial, prezența bacteriilor sesile sub formă de biofilm în depunerea acumulată pe suprafața eșantioanelor metalice. Morfologia depunerii obținută la microscopul electronic cu scanare (SEM), compoziția elementară în urma analizei spectroscopice cu raze X cu dispersie energetică (EDS), analiza microbiologică prin metoda diluției în serie, precum și examinarea microscopică utilizând microscopul optic au fost tehnici definitorii pentru confirmarea activității bacteriene în depunere, ceea ce a permis analiza și tratarea acestora din punct de vedere microbiologic.

În al treilea rând, prin metoda diluției în serie, s-au identificat bacteriile responsabile de coroziunea microbiologică în probele de biofilm, în principal bacteriile sulfat-reducătoare și bacteriile producătoare de acid.

De asemenea, utilizând microscopul digital, s-a examinat morfologia suprafeței eșantioanelor metalice și s-a observat tipul de pitting localizat, terasat și de mică adâncime, specific coroziunii microbiologice, atribuit activității bacteriilor.

În plus, pentru fiecare campanie de monitorizare, s-a efectuat analiza chimică a fluidului și a apei reziduale de injecție prin analize chimice caracteristice, precum și monitorizarea coroziunii conductelor cu ajutorul epruvetelor metalice.

Corelarea analizei microbiologice cu morfologia suprafeței corodate, chimia fluidului, precum și cu monitorizarea coroziunii mediului a demonstrat efectele activității bacteriilor asupra suprafeței metalice și a permis evaluarea eficienței tratamentului aplicat și optimizarea acestuia.

Însă, managementul coroziunii microbiologice include etape suplimentare, care nu au făcut obiectul acestei cercetări. Investiția semnificativă de fonduri în managementul coroziunii microbiologice, care să acopere toate aspectele de interes, este necesară pentru diminuarea costurilor și consecințelor acestui tip de coroziune. Într-o anumită locație, cauza coroziunii nu este doar activitatea microbiologică, ci implică și alți factori. Pentru a fi tratată, trebuie mai întâi să se diferențieze de alte tipuri de coroziune, apoi implementată o strategie de combatere a tuturor factorilor care determină coroziunea sistemului metalic.

Principalele costuri asociate combaterii coroziunii microbiologice sunt:

- cheltuielile de exploatare (OPEX), care includ curățarea prin pigging, injecția de biocizi, activități de monitorizare ș.a.;
- cheltuielile de capital (CAPEX), care sunt legate de echipamentul necesar injecției chimice, filtrelor etc.

Dacă diagnosticarea coroziunii microbiologice nu se realizează în mod potrivit fiecărei locații și dacă nu se iau în considerare și ceilalți factori, cum ar fi prezența gazelor agresive, a solidelor care determină eroziunea ș.a., responsabili de alte tipuri de coroziune, fondurile alocate programului de control sunt cheltuite inefficient.

Implementarea dispozitivului, tehnicile și analizele efectuate, precum și aplicarea metodelor de control, realizate în cadrul tezei de doctorat, reprezintă doar o mică parte în înțelegerea clară a comportamentului unic al coroziunii microbiologice și în procesul de control atât de complex din industria petrolieră.

În timpul cercetării din cadrul tezei de doctorat au fost identificate unele aspecte, noi sau actuale, care pot fi luate în considerare sau îmbunătățite.

Deoarece coroziunea microbiologică nu afectează doar conductele de transport, propun extinderea cercetării efectelor coroziunii microbiologice asupra suprafeței metalice și a altor tipuri de oțeluri, de exemplu, oțeluri utilizate la fabricarea prăjinilor de pompare sau a țevelor de extracție.

De asemenea, propun implementarea dispozitivului de prelevare a biofilmului în zone de producție unde se transportă fluid trifazic.

Tehnicile moderne de analiză, precum microscopia electronică și spectroscopia cu raze X, trebuie valorificate în fiecare etapă a monitorizării și evaluării coroziunii microbiologice.

Un alt indicator al severității atacului coroziv asupra eșantioanelor metalice este viteza de coroziune, calculul acesteia nefiind realizat în cadrul tezei, dar care trebuie luată în considerare pe viitor.

Și nu în ultimul rând, cea mai interesantă strategie de control al coroziunii microbiologice, întâlnită în literatură, este aplicarea ozonului, cu acțiune biocidă asupra bacteriilor și toxicitate foarte scăzută față de mediu. Cercetări amănunțite sunt necesare.

Toate aceste etape au fost analizate, împreună cu colegii de la ICPT Câmpina, și se vor realiza în cadrul unui proiect intern OMV Petrom.

Bibliografie

1. Beech, I. B., Corrosion of technical materials in the Presence of biofilms-current understanding and state-of-the-art methods of study. *Int Biodeterior Biodegradation*, 53: 177-183, 2004.
2. *** API (2003), Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry. RECOMMENDED PRACTICE 571 FIRST EDITION, DECEMBER 2003, American Petroleum Institute Standards department.
3. Graves, J. W., Sullivan E. H., Internal corrosion in gas gathering systems and transmission lines, *Mater. Prot.*, 5:33-37, 1996.
4. Pope, D. H., Pope, R. M., Guide for the monitoring and treatment of microbiologically influenced corrosion in the natural gas industry, 1998, GRI report GRI-96/0488, Gas Research Institute, Des Plaines.
5. Zhu, X. Y., Zhong, T., Pandya, Y., Joerger, R. D., 16S rRNA-based analysis of microbiota from the cecum of broiler chickens, 2002, *Appl. Environ. Microbiol.* 68:124-137.
6. Angell, P., Understanding microbially influenced corrosion as biofilm-mediated changes in surface chemistry, 1999, *Curr. Opin. Biotechnol.* 10:269-272.
7. *** NACE Standard TM0212:2012 - Detection, Testing, and Evaluation of Microbiologically Influenced Corrosion on Internal Surfaces of Pipelines.
8. Sulfate-reducing bacteria, accessed in November 2017, https://en.wikipedia.org/wiki/Sulfate-reducing_bacteria.
9. Bak, F., Cypionka, H.A., Novel type of energy metabolism involving fermentation of inorganic sulfur compounds, 1987, *Nature*, 326: 891-892.
10. Abdollahi, H., Wimpenny, J.W.T., Effects of oxygen on the growth of *Desulfovibrio desulfuricans*, 1990, *J. Gen. Microbiol.*, 136: 1025-1030.
11. Dilling, W., Cypionka, H., Aerobic respiration in sulfatereducing bacteria, 1990, *FEMS Microbiol. Lett.*, 71: 123-128.
12. Zuo R., Ornek D., Syrett B.C., Green R.M., Hsu C-H., Mansfeld F.B., Wood T.K., Inhibiting mild steel corrosion from sulfate-reducing bacteria using antimicrobial-producing biofilms in Three-Mile-Island process water, 2004, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 64:275-283.
13. Beech, I.B., Sunner, J., Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals, 2004, *Curr. Opin. Biotechnol.* 15, 181-186.
14. Zuo R., Kus E., Mansfeld F., Wood T.K., The importance of live biofilms in corrosion protection, 2005, *Corros. Sci.* 47:279-87.
15. Hang, D.T., Microbiological study of the anaerobic corrosion of iron, in Trabajo de Grado para el titulo de Doctor en Ciencias Naturales, 2003, Universidad de Bremen, Alemania.

16. Skovhus, T.L., Enning, D., Lee, J., Microbiologically Influenced Corrosion in the Upstream Oil and Gas Industry, 2017, CRC Press, Boca Raton, FL.
17. Little B.J., Lee J.S., Ray R.I., Diagnosing microbiologically influenced corrosion: A state-of-the-art review, Corrosion 62 (2006) 1006-1017.
18. Postgate, J.R., The Sulphate-Reducing Bacteria, 1979, Cambridge University Press, p. 26, U.K.
19. Zintel, T.P, Kostuck, D.A., Cookingham, B.A., Evaluation of Chemical Treatments in Natural Gas Systems vs. MIC and Other Forms of Internal Corrosion Using Carbon Steel Coupons, CORROSION/2003. paper no. 03574, p. 6, Houston. TX.
20. Javaherdashti, R., Microbiologically influenced corrosion:an engineering insight, 2008, Springer, London.
21. Romero, J.M., Velazquez, E., Garcia-Villalobos J.L., Amaya, M., Le Borgne, S., Genetic Monitoring of Bacterial Populations In a Seawater Injection System, Identification of Biocide Resistant Bacteria and Study of Their Corrosive Effect, CORROSION/2005. paper no. 05483, p. 9, Houston, TX.
22. Grigoryan, A.A., Cornish, S.L., Buziak, B., Lin, S., Cavallaro, A., Arensdorf, J.J., Voordouw, G., Competitive oxidation of volatile fatty acids by sulfate- and nitrate-reducing bacteria from an oil field in Argentina, 2008, Appl. Environ. Microbiol. 74, 4324-4335.
23. Bodtker, G., Thorstenson, T., Lillebo, B.L.P., Thorbjornsen, B.E., Ulvoen, R.H., Sunde, E., Torsvik, T., The effect of long-term nitrate treatment on SRB activity, corrosion rate and bacterial community composition in offshore water injection systems, 2008, J. Indust. Microbiol. Biotechnol. 35, 1625-1636.
24. *** NACE Standard TMOI94-2004: Field Monitoring of Bacterial Growth in Oil and Gas Systems, Houston, TX.
25. Applied Water Technology, Third Edition- Charles C.Patton, A. Foster, cap.5 , Water Treatment Microbiology.
26. *** NACE Standard RP0775, Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, Houston, TX.
27. *** ASTM E350 - 12 - Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron.
28. *** ASTM E45 – 18 - Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel.
29. *** Development of protocols for corrosion and deposits evaluation in pipes by radiography, IAEA-TECDOC-1445, International Atomic Energy Agency, Industrial Applications and Chemistry Section, Vienna, 2005, p.1,4.