

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ Ст3 В ПРИСУТСТВИИ МИКРООРГАНИЗМОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД НА УЧАСТКЕ «ЕНИСЕЙСКИЙ»

К. А. Болдырев¹, А. В. Сафонов^{1, 2}, Е. С. Абрамова², Н. А. Гладких², Д. В. Крючков¹

¹Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва

²ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 24 июня 2021 г.

С целью определения влияния микроорганизмов на стойкость основных барьеров безопасности проведено экспериментальное исследование коррозии образцов углеродистой стали Ст3 в присутствии сообщества микроорганизмов, отобранных на участке «Енисейский», и микробиоты бентонитовых глин. Биогенные и биогенно-опосредованные процессы, в зависимости от условий, привели к увеличению скорости коррозии стали в среднем в 3–30 раз. Максимальный эффект ее деструкции наблюдали при температуре 50 °С в присутствии сульфат-ионов в условиях, оптимальных для сульфатовосстанавливающих бактерий. Создана модель коррозии стали в условиях участка «Енисейский», с применением которой определено значение энергии активации аэробного и анаэробного процесса коррозии.

Ключевые слова: углеродистая сталь, микробная коррозия, анаэробная коррозия, аэробная коррозия, сульфатовосстанавливающие бактерии, геохимическое моделирование, PHREEQC, радиоактивные отходы.

Введение

Многие страны рассматривают различные вмещающие породы для создания пунктов окончательной изоляции радиоактивных отходов высокого уровня активности: гранитоидный массив (Финляндия, Швеция), гранито-гнейсовая формация (РФ, Республика Корея, Китай), глиняные формации (Франция, Бельгия), соляные формации (США) [1–3]. Стратегия обеспечения безопасности глубинного захоронения радиоактивных отходов (РАО) заключается в максимальном удержании и изоляции РАО на месте размещения при помощи каскада мультibarьерной защиты, состоящего из инженерных барьеров безопасности (ИББ) и природной среды.

В качестве материалов контейнеров для РАО обычно рассматриваются углеродистая сталь, нержавеющая сталь, медь, обескислороженная медь, сплавы на основе никеля (Ni, Cr, Mo) — Alloy 22, Alloy C-4 (Hastelloy C4) и др., титана (в том числе с микродобавками палладия, Ti 99,8+Pd), циркония (например Zircaloy), предлагаются также карбид кремния [4–11] и другие материалы.

Материалы на основе углеродистых сталей являются наиболее изученными и имеют ряд очевидных преимуществ в качестве материала ИББ, среди которых: хорошее сочетание прочности и пластичности; в целом удовлетворительная коррозионная устойчивость; относительная

предсказуемость коррозии. Кроме того, на них развивается в основном площадная, а не питтинговая (в отличие от нержавеющей стали) коррозия. Важными преимуществами углеродистых сталей также являются обширный опыт изготовления и герметизации больших цилиндрических объектов и низкая стоимость материала.

Железо и углеродистая сталь относятся к металлам, нестойким в кислых и нейтральных средах [12]. В кислой среде максимально высокая скорость коррозии наблюдается до значений $\text{pH}=4$, а при pH от 4 до 10 остается приблизительно постоянной на уровне $0,1-1,0$ мкм/год.

Кроме того, поверхность стали может подвергаться коррозии в том числе и за счет воздействия микроорганизмов, обитающих как в геологической среде, так и в массиве барьерных материалов. Во многих странах в программах исследования процессов, протекающих в геологических хранилищах, с целью прогноза безопасности, микробной или микробно-опосредованной коррозии уделяется большое внимание [13, 14]. Микробную коррозию необходимо рассматривать в качестве комплексного биогеохимического процесса. Она может протекать как при прямом контакте стали с клетками, когда железо или продукты его химической коррозии выступают донорами электронов в процессах микробного дыхания, так и быть вызвана продуктами микробного метаболизма, в первую очередь сероводородом и органическими кислотами [15]. В работе [16] показано двукратное увеличение скорости коррозии стали в присутствии бактерий. В работе [17] исследовались эти процессы для углеродистых сталей в стерильных и биотических условиях (в присутствии железоредуцирующей бактерии *Shewanella oneidensis*) при различных температурах в условиях, аналогичных подземному пункту захоронения РАО. В присутствии бактерий установлено увеличение скорости коррозии стали в $1,3-1,8$ раз. Отмечается, что в хлоридной среде скорость коррозии стали API 5LX ($0,22-0,26\%$ C, $0,9-1,2\%$ Mn) в присутствии различных чистых культур, а также в среде со смешанной культурой увеличивалась по сравнению с коррозией в стерильных условиях в $3,1$ раза (с $0,95$ до $2,95$ мм/год) [18]. В работе [19] проводилось исследование коррозии углеродистой стали 1018 термофильной микробиотой, включающей классические сульфат- и железоредукторы (*Geobacillus sp. G2*, *Bacillus sp. G9a*, *Bacillus sp. G11* и *Desulfotomaculum sp. SRB-M*). Наблюдалось четырехкратное увеличение скорости ее коррозии в присутствии бактерий; в стерильной обстановке на 25 сутки она составляла $(4,92 \pm 4,90)$ г/м².

Одной из наиболее опасных групп микроорганизмов с точки зрения микробной коррозии стали являются сульфат-восстанавливающие бактерии (СВВ), которые являются стандартными представителями микрофлоры подземных вод [20–24]. Для их жизнедеятельности необходимо присутствие сульфат-ионов, которые они используют в качестве окислителя в процессах анаэробного дыхания. Сульфат-ионы, восстанавливаясь до сульфид-ионов, являются причиной увеличения скорости коррозионного разрушения углеродистой стали в присутствии СВВ. Образующийся в результате радиолиза в условиях окончательной изоляции РАО кислород может способствовать также развитию тионовых бактерий, которые окисляют сульфид-ион до сульфат-иона, а образовавшиеся сульфат-ионы, в свою очередь, могут стимулировать развитие СВВ. Таким образом, на границе контакта углеродистая сталь — вода могут происходить комплексные синтрофные процессы окисления и восстановления соединений серы.

Температура может оказывать противоречивое воздействие на биогеохимический процесс коррозии стали. Скорость химической коррозии с ростом температуры может уменьшаться за счет образования менее растворимых минеральных фаз (в отличие от фаз продуктов коррозии, которые образовались при более низких температурах), пассивирующих поверхность [26]. В случае микробного процесса увеличение температуры может привести к развитию термофильной или термотолерантной микробиоты, что, вероятно, ускорит процесс микробной коррозии. Важную роль в протекании микробных процессов играют параметры окружающей среды, особенно наличие биофильных элементов, необходимых для жизнедеятельности клетки, и органического вещества. При контакте стали с глинистыми барьерами интенсификация микробных процессов может происходить за счет органического вещества и биофильных элементов глин [27], но использование бентонитового материала с плотностью более $1500-1900$ кг/м³ может заметно снизить микробную активность [28–30].

В данной работе рассматриваются вопросы коррозии углеродистой стали марки Ст3 в стерильных и нестерильных условиях, моделирующей пункт глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) на участке «Енисейский». Целью работы является создание комплексной модели коррозии на основе данных, полученных в серии экспериментов как в стерильных условиях, так и с использованием микробного сообщества проб, отобранных из реальных объектов.

Материалы и методы

Для проведения экспериментов была использована углеродистая сталь марки Ст3 качества, устанавливаемого ГОСТ 380-2005 [22]. Жидкой фазой являлись растворы, моделирующие подземные воды участка «Енисейский», следующего состава: NaHCO_3 — 0,4 г/л, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 0,07 г/л, CaCl_2 — 0,075 г/л, $\text{pH}=7,0$. Образцы стали размером $30 \times 10 \times 0,5$ мм, предварительно подготовленной для эксперимента (отшлифованной, обезжиренной спиртом), взвешивали и помещали в 10 мл жидкой фазы в герметично закупоренных пенициллиновых флаконах. В анаэробных экспериментах газовой фазой служил аргон, в аэробных — воздух.

Эксперимент проводили в трех повторностях в течение двух недель при температурах 20 и 50 °С. Образцы микробиоты добавляли по 1 мл (10% от исходного объема). Контрольными служили образцы стали, помещенные в среду без внесения микробиоты. В качестве ее источника были использованы пробы вод (глубины 30–40 м) и кернов (глубины 450–500 м), отобранные в районе площадки ПГЗРО «Енисейский», а также образцы глин хакасского месторождения 10-й Хутор [31].

Анализ коррозии проводился гравиметрическим (весовым) методом, основанным на изменении массы образцов при испытаниях. После удаления продуктов коррозии удельную потерю массы определяли по формуле:

$$\frac{\Delta m}{S} = \frac{m_0 - m_1}{S}, \quad (1)$$

где: m_0 — масса образца до испытаний (г), m_1 — масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, а S — площадь образца (м^2).

Данные этого эксперимента и были положены в основу параметризации модели коррозии.

Модель коррозии углеродистой стали

В настоящей работе использовано уравнение кинетики площадной коррозии углеродистой стали от свойств среды:

$$V_{\text{кор}} = \frac{S \cdot (k_{\text{ан}} + k_{\text{аэроб}} \cdot [\text{O}_2]) \cdot k_{\text{био}} \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \cdot (1 - SR(\text{Fe}_{\text{мет}}))}{(1 + \sum_i k_1 \cdot EQ_{\text{ИПК}})^2} \quad (2)$$

где:

$V_{\text{кор}}$ — скорость коррозии стали, моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ (экспериментальное исследование);

$k_{\text{аэроб}}$ — константа скорости реакции аэробной коррозии, моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ (рассчитывается согласно экспериментам);

$k_{\text{ан}}$ — константа скорости реакции анаэробной коррозии, моль/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ (рассчитывается согласно экспериментам);

$[\text{O}_2]$ — концентрация растворенного кислорода, моль/л;

$k_{\text{био}}$ — константа учета биологического влияния (рассчитывается согласно экспериментам);

E_A — энергия активации, Дж/моль (рассчитывается согласно экспериментам);

R — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К;

T — температура, К;

S — площадь контакта воды со сталью, м^2 ;

SR — отношение текущего произведения активностей ионов к константе, описывающей реакцию растворения железа;

k_1 — рассчитываемые при калибровке модели коэффициенты для фаз двухвалентного и трехвалентного железа;

$EQ_{\text{ИПК}}$ — количество i -го образовавшегося продукта коррозии, моль/л воды.

Параметризация модели проводилась при сопоставлении данных экспериментального исследования с моделью: варьировали значения энергии активации, константы скорости и коэффициента k_1 для фаз двухвалентного и трехвалентного железа (2).

Исследование проводилось в расчетном коде геохимического моделирования PHREEQC 2.18 [33]. В модели разрешается образование следующих продуктов коррозии: сидерита, карбоната железа II (FeCO_3), гидроксидов железа II и III ($\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$) и сульфида железа II (пирротина, FeS). Использовалась база термодинамических данных *lnl.dat*, из которой были удалены формы углерода, кроме $\text{C}(\text{IV})$, для исключения образования малореалистичных степеней его окисления.

Оценка скорости коррозии стали в лабораторных условиях

Проведенный ранее анализ состава микробного сообщества подземных вод, грунтов (кернов) и глин позволил выявить несколько важных для биокоррозии групп микроорганизмов. Среди них анаэробные сульфатредуцирующие и сульфидокисляющие бактерии родов *Desulfomicrobium*, *Sulfuritalea*, *Desulfuromonas*, *Desulfovibrio*, *Thiobacillus*, бактерии с броидильным типом метаболизма, образующие органические кислоты и углекислый газ, и железоокисляющие бактерии, способные использовать металлическое железо в качестве донора электронов (представители родов *Dechloromonas* и *Novosphingobium*). При повышенных температурах (50, 70, 90 °С) регистрировалась дыхательная активность

преимущественно в образцах глин (при 50 и 70 °С). Наличие термофильных или термотолерантных микроорганизмов необходимо учитывать в прогнозе безопасности захоронения отходов первого класса, где ожидается значительное тепловыделение за счет радиационных процессов, сопровождающееся разогревом барьерной системы.

В экспериментах по оценке скорости микробной коррозии стали была изучена роль воздействия различных добавок на этот процесс. На рис. 1 представлен внешний вид корродирующих образцов углеродистой стали во время эксперимента.



Рис. 1. Внешний вид корродирующих образцов стали Ст3

На рис. 2 приведены данные скоростей коррозии стали марки Ст3, полученные после проведения экспериментов с различными добавками при температурах 20 и 50 °С.

Стоит отметить, что в целом скорость коррозии в условиях повышения температуры увеличивалась на 10–20%, что говорит о существовании активного сообщества термофильных или термотолерантных организмов, способных осуществлять процесс коррозии. Экспериментальные условия 1–5 показывают более реалистичный сценарий протекания этих процессов. Средняя скорость в модельной воде, характерной для условий ПГЗРО «Енисейский», без микроорганизмов — до 1,3–1,9 мкм/год; в пробах с реальной водой, отобранной из участка, в присутствии микробиоты в анаэробных условиях увеличивалась в 2–4 раза и находилась пределах 10 мкм/год.

В Системах 6 и 7 с добавками органического вещества, избытком сульфата и водорода наблюдается наиболее пессимистичный сценарий коррозии. При добавлении трегалозы (добавка в

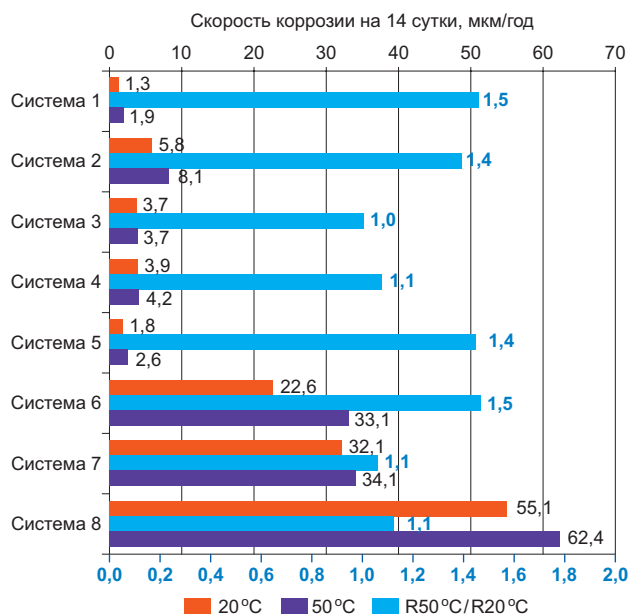


Рис. 2. Скорость коррозии стали Ст3 (мкм/год) при температурах 20 и 50 °С в различных условиях на 14 сутки. Система 1 — стерильная среда, анаэробные условия; Система 2 — стерильная среда, аэробные условия; Система 3 — вода участка «Енисейский», нативная микрофлора, без дополнительного стимулирования, анаэробные условия; Система 4 — вода участка «Енисейский», нативная микрофлора, анаэробное стимулирование в водороде; Система 5 — анаэробная обстановка, вода участка «Енисейский», микробное сообщество бентонита марки 10-й Хутор; Система 6 — вода участка «Енисейский», анаэробное стимулирование трегалозой; Система 7 — вода участка «Енисейский», анаэробное стимулирование сульфатом (500 мг/л) и водородом; Система 8 — смесь микробных сообществ подземной воды участка «Енисейский» и бентонита марки 10-й Хутор, анаэробное стимулирование сульфатом (500 мг/л) и водородом; R_i — скорость, мкм/год, R50 °C/R20 °C — отношение скоростей при температурах 50 и 20 °C (ось снизу)

Системе 6), являющейся невосстанавливающим химически инертным дисахаридом, наблюдается увеличение скорости коррозии в 17 раз в аэробных и анаэробных условиях. При этом выделяются метаболиты, способствующие ускоренной биокоррозии: углекислый газ, анаэробные и органические кислые продукты брожения. Известно, что в бентонитовых глинах содержание органического вещества может достигать 5%. Это может привести к интенсификации микробных процессов.

Большое влияние на скорость коррозии оказывало добавление сульфатов концентрацией 500 мг/л и водорода в газовую фазу, что вызывало ее увеличение до 34,1 мкм/год. Наличие в среде сульфатов стимулирует рост сульфатовосстанавливающих бактерий, которые продуцируют агрессивный метаболит — сероводород,

способный связываться с Fe^{2+} и восстанавливать гидроксид железа (III) с образованием плотного осадка сульфида железа. Тем самым создается гальваническая пара железо (анод) — сульфид железа (катод), что вызывает ускорение процесса коррозии.

Наибольшее значение скорости коррозии наблюдалось в пробе Системы 8 — до 62,4 мкм/год. В этом случае интенсификация микробных процессов происходила при активации смешанного микробного сообщества подземных вод и глин при добавлении сульфата и водорода, а также органического вещества и биофильных элементов глин, стимулирующих рост микроорганизмов. Таким образом, синергетический эффект смешанного микробного сообщества может приводить к значительному увеличению интенсивности процесса коррозии стали.

Важно отметить, что рассчитанное отношение скоростей коррозии, $R_{50\text{ °C}}/R_{20\text{ °C}}$, при температурах 20 и 50 °C в стерильных условиях, как правило, выше, чем в системах с биотически опосредованной коррозией (кроме Систем 5 и 6), что позволяет предположить аддитивность процессов биотической и абиотической коррозии. В этом случае скорость биологически опосредованной коррозии либо постоянна, либо мало меняется в данном промежутке температур. При этом вклад абиотического процесса окисления ниже биотического (значения скорости коррозии в Системе 1 при температурах 20 и 50 °C находятся в пределах 1,3–1,9 мкм/год).

Моделирование коррозии

В табл. 2 представлена параметризация модели — коэффициенты в уравнении (2) — на основе экспериментальных данных из табл. 1. Сопоставление модельных и расчетных показателей приведено на рис. 3. Регрессионные уравнения скорости коррозии, а также ее прогнозные значения, мкм/год, на 365 сутки в стерильных условиях приведены в табл. 3.

Обращает на себя внимание тот факт, что определенное в настоящей работе значение энергии активации анаэробного процесса ниже литературного, составляющего 56 кДж/моль для анаэробной коррозии, согласно [34]. Также рассчитанные значения коэффициента для фаз двухвалентного железа выше, чем для трехвалентного, так как продукты окисления последнего более рыхлые, образование их в меньшей степени пассивирует поверхность.

Как видно из полученных результатов, модельные данные довольно близко сходятся с экспериментальными. Также заметно малое

Таблица 1. Результаты определения скорости коррозии в стерильной обстановке в анаэробных и аэробных условиях

| Сутки | Скорость коррозии, мкм/год. | | | Ср. знач. | Ст. отклон. |
|---------------------------|-----------------------------|---------------|------|-----------|-------------|
| | Экспериментальные значения | | | | |
| | макс. | промежуточное | мин. | | |
| Анаэробные условия | | | | | |
| Температура 20 °C | | | | | |
| 3 | 8,4 | 7,8 | 2,7 | 6,3 | 3,13 |
| 7 | 5,1 | 3,2 | 1,6 | 3,3 | 1,75 |
| 10 | 3,2 | 1,8 | 0,9 | 2,0 | 1,16 |
| 14 | 1,8 | 1,4 | 0,7 | 1,3 | 0,56 |
| 30 | 2 | 1 | 0,4 | 1,1 | 0,81 |
| Температура 50 °C | | | | | |
| 3 | 12,3 | 7,6 | 5,7 | 8,5 | 3,40 |
| 7 | 5,3 | 2,8 | 2,1 | 3,4 | 1,68 |
| 10 | 2,8 | 2,6 | 1,8 | 2,4 | 0,53 |
| 14 | 2,6 | 1,7 | 1,3 | 1,9 | 0,67 |
| 30 | 1,8 | 1,7 | 0,6 | 1,4 | 0,67 |
| Аэробные условия | | | | | |
| Температура 20 °C | | | | | |
| 7 | 14,4 | 12,1 | 8,4 | 11,6 | 3,03 |
| 14 | 9,1 | 6,1 | 2,2 | 5,8 | 3,46 |
| 30 | 4,7 | 3,2 | 3,1 | 3,7 | 0,90 |
| Температура 50 °C | | | | | |
| 7 | 18,9 | 14,6 | 13,2 | 15,6 | 2,97 |
| 14 | 12,6 | 8,8 | 2,9 | 8,1 | 4,89 |
| 30 | 8,9 | 5,2 | 3,3 | 5,8 | 2,85 |

Таблица 2. Параметризация модели на основе экспериментальных данных

| Параметр в уравнении (2) | Значение | |
|--------------------------|----------------------|------------------|
| $k_{\text{аэробн}}$ | 0,924 | |
| $k_{\text{ан}}$ | $6,08 \cdot 10^{-5}$ | |
| k_1 | $4,5 \cdot 10^3$ | $4,5 \cdot 10^3$ |
| | $2,8 \cdot 10^3$ | $2,8 \cdot 10^3$ |
| E_A | Анаэробный процесс | 19 кДж/моль |
| | Аэробный процесс | 21 кДж/моль |
| $k_{\text{био}}$ | 4–17 | |

расхождение прогнозируемых значений для модельных и экстраполяционных зависимостей. Необходимо указать, что в аэробных модельных системах фактически после исчерпания кислорода (на 71 сутки для 50 °C и 121 сутки для 20 °C) происходил переход от аэробной к анаэробной коррозии. По этой причине был сделан перерасчет скорости коррозии в полностью аэробной обстановке (результаты выделены в скобках полужирным шрифтом, табл. 3).

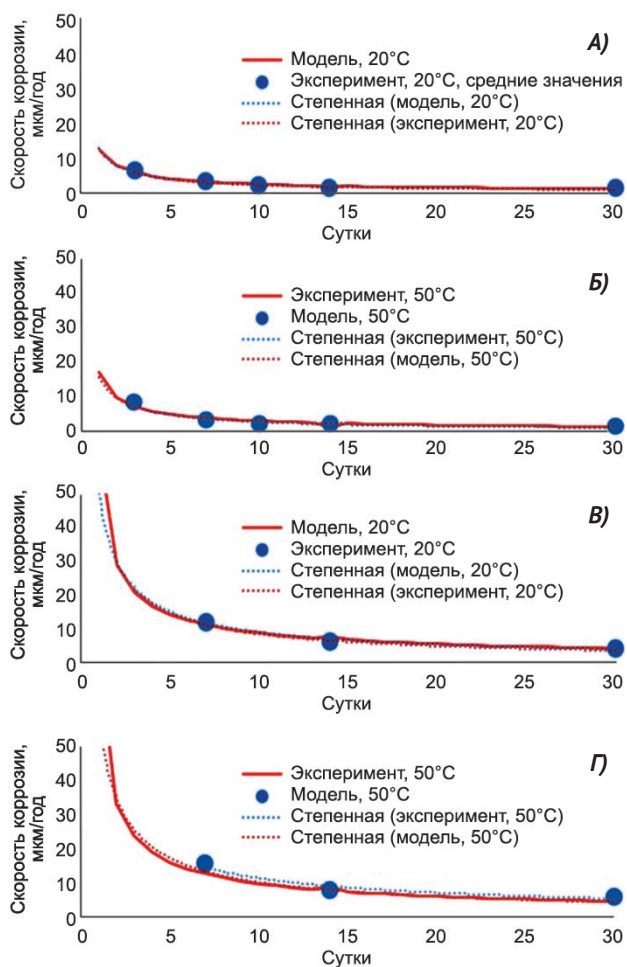


Рис. 3. Сопоставление модельных и расчетных данных скорости коррозии в стерильных условиях:
 А) анаэробные условия, 20 °С; Б) анаэробные условия, 50 °С;
 В) аэробные условия, 20 °С; Г) аэробные условия, 50 °С

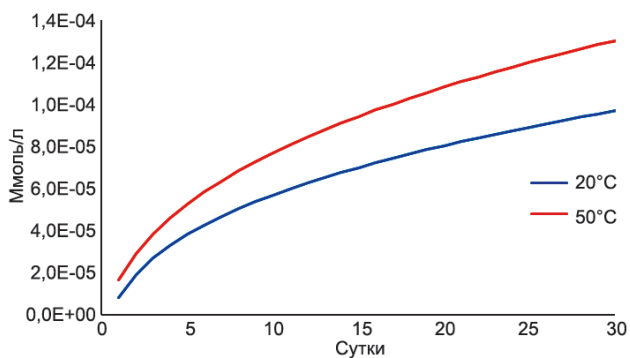


Рис. 4. Модельное накопление пирротина при коррозии образцов стали в стерильных экспериментах

В модели при анаэробных условиях коррозии отмечается образование сульфида железа и пирротина, что подчеркивает ее реалистичность — в процессе экспериментального исследования наблюдалось почернение образцов стали, обусловленное образованием сульфидных фаз (рис. 1 отображает этот процесс, а рис. 4 показывает

Таблица 3. Регрессионные уравнения скорости коррозии и ее прогнозные значения, мкм/год, на 365 сут в стерильных условиях

| Система | Регрессионное уравнение, R – скорость, мкм/год | R2 | Скорость, согласно регресс. уравнению, мкм/год | Скорость, согласно химической модели на 365 сут, мкм/год |
|---------------------|--|-------|--|--|
| Анаэробная коррозия | | | | |
| 20 °С, эксп. | $R = 12,556 [\text{сут}]^{-0,703}$ | 0,927 | 0,20 | 0,23 |
| 20 °С, модель | $R = 14,015 [\text{сут}]^{-0,799}$ | 0,995 | 0,13 | |
| 50 °С, эксп. | $R = 17,695 [\text{сут}]^{-0,807}$ | 0,950 | 0,15 | 0,30 |
| 50 °С, модель | $R = 15,713 [\text{сут}]^{-0,701}$ | 0,979 | 0,25 | |
| Аэробная коррозия | | | | |
| 20 °С, эксп. | $R = 51,448 [\text{сут}]^{-0,79}$ | 0,979 | 0,49 | 0,24 (0,8) |
| 20 °С, модель | $R = 50,631 [\text{сут}]^{-0,748}$ ($R = 50,027 [\text{сут}]^{-0,747}$) (0,993) | 0,992 | 0,61 (0,61) | |
| 50 °С, эксп. | $R = 54,253 [\text{сут}]^{-0,674}$ | 0,956 | 1,02 | 0,21 (1) |
| 50 °С, модель | $R = 58,501 [\text{сут}]^{-0,755}$ ($R = 58,559 [\text{сут}]^{-0,753}$) (0,988) | 0,990 | 0,69 (0,75) | |

модельное накопление пирротина). Кроме того, в процессе коррозии образуются и другие соединения — магнетит или гидроксид железа (III) (для условий анаэробной коррозии), гидроксид железа (II) и сидерит (для условий аэробной коррозии).

Использование разработанной модели для прогнозирования скорости коррозии углеродистой стали

На рис. 5 представлены результаты расчета скорости площадной анаэробной коррозии углеродистой стали в условиях отсутствия и присутствия биогенного окисления (согласно вкладу, аналогичному Системе 3). Поскольку экспериментальное исследование биогенной коррозии в настоящей работе проводилось в диапазоне 20–50 °С, прогноз биогенного вклада для других температур не проводился.

Результаты расчета скорости площадной коррозии углеродистой стали в зависимости от времени в условиях отсутствия биогенного окисления представлены на рис. 6. Регрессионные уравнения скорости коррозии представлены в табл. 4.

Заметно, что присутствие бактерий приближает скорость анаэробного окисления к аэробной коррозии (см. табл. 3).

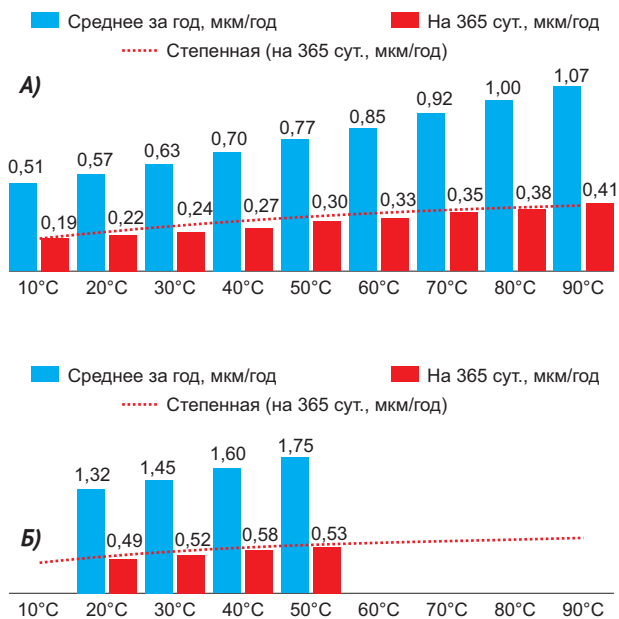


Рис. 5. Результаты расчета усредненных параметров скорости анаэробной площадной коррозии углеродистой стали в зависимости от времени:

А) в условиях отсутствия биогенного окисления;
Б) в условиях присутствия биогенного окисления

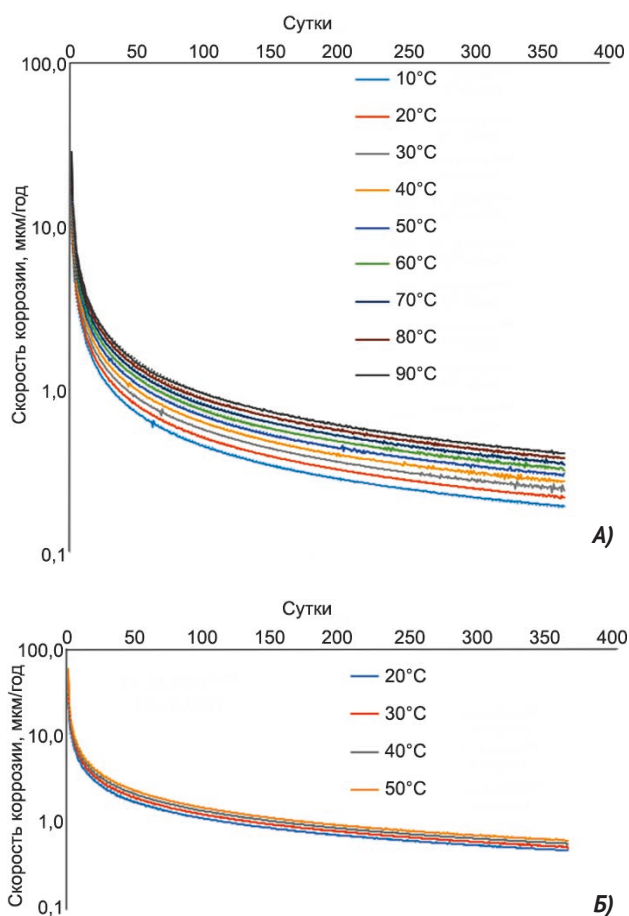


Рис. 6. Результаты расчета скорости коррозии углеродистой стали в зависимости от времени: А) в условиях отсутствия биогенного окисления; Б) в условиях присутствия биогенного окисления

Таблица 4. Регрессионные уравнения скорости коррозии в анаэробных условиях

| Температура, °C | Регрессионное уравнение, R – скорость, мкм/год | R2 |
|--------------------------------------|--|--------|
| В отсутствие бактериального влияния | | |
| 10 | $R = 10,074 [\text{сут}]^{-0,675}$ | 0,9981 |
| 20 | $R = 10,702 [\text{сут}]^{-0,662}$ | 0,9995 |
| 30 | $R = 11,678 [\text{сут}]^{-0,658}$ | 0,9993 |
| 40 | $R = 12,795 [\text{сут}]^{-0,656}$ | 0,9992 |
| 50 | $R = 13,996 [\text{сут}]^{-0,655}$ | 0,9992 |
| 60 | $R = 15,277 [\text{сут}]^{-0,655}$ | 0,9989 |
| 70 | $R = 16,598 [\text{сут}]^{-0,655}$ | 0,9987 |
| 80 | $R = 18,008 [\text{сут}]^{-0,656}$ | 0,9985 |
| 90 | $R = 19,472 [\text{сут}]^{-0,658}$ | 0,9984 |
| В присутствии бактериального влияния | | |
| 20 | $R = 23,385 [\text{сут}]^{-0,657}$ | 0,9965 |
| 30 | $R = 26,717 [\text{сут}]^{-0,664}$ | 0,9969 |
| 40 | $R = 29,983 [\text{сут}]^{-0,669}$ | 0,9972 |
| 50 | $R = 33,157 [\text{сут}]^{-0,672}$ | 0,9971 |

Рассчитанные значения скоростей коррозии стали, представленные на этих рисунках, а также полученные регрессионные уравнения могут быть использованы для оценки скорости коррозии в условиях ПГЗРО на участке «Енисейский» вне контакта с бентонитом.

Выводы

В работе проведено экспериментальное исследование влияния микроорганизмов на свойства стальных барьеров безопасности. Определена скорость коррозии образцов углеродистой стали Ст3 как в стерильных условиях, так и в присутствии сообщества микроорганизмов, выделенных из образцов участка «Енисейский», а также глин бентонита 10-й Хутор. Выявлено ускорение скорости коррозии в присутствии микроорганизмов по сравнению с абиотическим процессом коррозии в 2–30 раз. Обнаружено, что с ростом температуры с 20 до 50 °C скорость коррозии увеличивается до 1,5 раз. Создана модель, учитывающая химические процессы окисления и образования твердых фаз продуктов коррозии, а также пассивирование поверхности стали новыми продуктами коррозии.

Литература

1. NEA/EC. Engineered Barrier Systems and the Safety of Deep Geological Repositories: State-of-the-art Report, OECD Publishing, Paris, 2003.

2. Wang J. et al. The Beishan underground research laboratory for geological disposal of high-level radioactive waste in China: planning, site selection, site characterization and in situ tests // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. 2018. Vol. 10. No. 3. Pp. 411–435.
3. Дорофеев А. Н., Большов Л. А., Линге И. И., Уткин С. С., Савельева Е. А. Стратегический мастер-план исследований в обоснование безопасности сооружения, эксплуатации и закрытия пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2017. № 1. С. 34–43.
4. Galtayries A., Marcus P., Terlain A., Desgranges C., Gauvain D., and Feron D. Oxidation of Materials for Nuclear Waste Containers Under Long Term Disposal // Corrosion-2001, paper 01119. NACE International, Houston, TX, 2001.
5. Smailos E. et al. Corrosion studies on selected packaging materials for disposal of heat-generating radioactive wastes in rock-salt formations. Final report 1991–1994. № FZKA-5587. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH Technik und Umwelt (Germany). Inst. fuer Nukleare Entsorgungstechnik. Funding organisation: Commission of the European Communities, 1995.
6. Rebak R. B. Selection of corrosion resistant materials for nuclear waste repositories. no. UCRL-PRDC-221893. Yucca Mountain Project, Las Vegas, Nevada, 2006.
7. Vehovar L., Tandler M. Stainless steel containers for the storage of low and medium level radioactive waste // Nuclear engineering and design. 2001. Vol. 206. no. 1. Pp. 21–33.
8. Werme L. O. Fabrication and Testing of Copper Canister for Long-Term Isolation of Spent Nuclear Fuel // MRS Online Proceedings Library. 1999. Vol. 608. № 77. DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-608-77>.
9. Dunn D. S. et al. The localized corrosion resistance and mechanical properties of alloy 22 waste package outer containers // JOM. 2005. Vol. 57. no. 1. Pp. 49–55.
10. Druyts F., Kursten B. Influence of chloride ions on the pitting corrosion of candidate HLW overpack materials in synthetic oxidized boom clay water // CORROSION-99. OnePetro, 1999.
11. Бабаянц Г. И. Использование карбида кремния для создания пеналов для долговременного хранения и захоронения ВАО и ОЯТ // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды, 2013.
12. DOE-DP-STD-3016-99. DOE Limited Standard. Hazard analysis reports for nuclear explosive operations. 1999.
13. Beech I. B., Sunner J. A., Hiraoka K. Microbe-Surface Interactions in Biofouling and Biocorrosion Processes // Int. Microbiol. 2005. no. 8. Pp. 157–168.
14. Lewandowski Z., Beyenal H. Mechanisms of Microbially Influenced Corrosion. In: Flemming H. C., Murthy P. S., Venkatesan R., Cooksey K. (eds) Marine and Industrial Biofouling. Springer Series on Biofilms, vol 4. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-540-69796-1_3.
15. Kip N., van Veen J. The dual role of microbes in corrosion // The ISME Journal: Multidisciplinary Journal of Microbial Ecology. 2015. Vol. 9. no. 3. Pp. 542–551. DOI: <https://doi.org/10.1038/ismej.2014.169>.
16. Schütz M. K., Schlegel M. L., Libert M., Bildstein O. Impact of iron-reducing bacteria on the corrosion rate of carbon steel under simulated geological disposal conditions // Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 49. no. 12. Pp. 7483–7490.
17. Schütz M. K., Schlegel M. L., Libert M., Bildstein O. Impact of iron-reducing bacteria on the corrosion rate of carbon steel under simulated geological disposal conditions. // Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 49. no. 12. Pp. 7483–7490.
18. Elumalai P. et al. Influence of thermophilic bacteria on corrosion of carbon steel in hyper chloride environment // International Journal of Environmental Research. 2017. Vol. 11. no. 3. Pp. 339–347.
19. Valencia-Cantero E., Peña-Cabriales J. J. Effects of Iron-Reducing Bacteria on Carbon Steel Corrosion Induced by Thermophilic Sulfate-Reducing Consortia // J. Microbiology and Biotechnology. 2014. Vol. 24. no. 2. Pp. 280–286.
20. El H. H. et al. Microbial corrosion of P235GH steel under geological condition // Physics and Chemistry of the Earth. 2010. Vol. 35. Pp. 248–253.
21. Féron D., Crusset D. Microbial induced corrosion in French concept of nuclear waste underground disposal // Corrosion Engineering Science and Technology. 2014. Vol. 49. no. 6. Pp. 540–547.
22. Venzlaff H., Srinivasan J., Mayrhofer K. J. J. et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria // Corrosion Science. 2013. Vol. 66. Pp. 88–96. DOI 10.1016/j.corsci.2012.09.006.
23. Abdullah A. et al. Microbial corrosion of API 5L X-70 carbon steel by ATCC 7757 and consortium of sulfate-reducing bacteria // Journal of Chemistry. 2014. Vol. 2014. Pp. 1–7. DOI: 10.1155/2014/130345.
24. Xu C. et al. Localized corrosion behavior of 316L stainless steel in the presence of sulfate-reducing and iron-oxidizing bacteria // Materials Science and Engineering: A. 2007. Vol. 443. no. 1–2. Pp. 235–241.
25. Ismail M., Noor N. Md., Yahaya N. et al. The Effect of pH and Temperature on Corrosion of Steel Subject To Sulphate-Reducing Bacteria // Journal of Environmental Science and Technology. 2014. Vol. 7. Iss. 4. Pp. 209–217. DOI: 10.3923/jest.2014.209.217.
26. Jullien M., Raynal J., Kohler É., Bildstein O. Physicochemical Reactivity in Clay-Rich Materials: Tools for Safety Assessment // Oil and Gas Science and Technology. 2005. Vol. 60. Pp. 107–120. DOI: 10.2516/ogst:2005007.

27. Marshall M. H. M. et al. Characterization of natural organic matter in bentonite clays for potential use in deep geological repositories for used nuclear fuel // Applied Geochemistry. 2015. Vol. 54. Pp. 43–53.
28. Pusch R. Mobility and survival of sulphate-reducing bacteria in compacted and fully water saturated bentonite – microstructural aspects. SKB TR-99-30. Svensk Kärnbränslehantering AB, 1999.
29. Pedersen K. Microbial processes in radioactive waste disposal. SKB TR-00-04. Svensk Kärnbränslehantering AB, 2000.
30. Stroes-Gascoyne S., Hamon C. J., Dixon D. A. The effects of dry density and porewater salinity on the physical and microbiological characteristics of highly compacted bentonite. Ontario Power Generation Report No. 06819-REP-01200-10016-R00, 2006.
31. Belousov P. E. et al. Bentonite clays from 10th Khutor deposit: features of genesis, composition and adsorption properties // RUDN Journal of Engineering Researches. 2017. Vol. 18. no. 1. Pp. 135–143.
32. ГОСТ 380-2005. Межгосударственный стандарт. Сталь углеродистая обыкновенного качества.
33. Parkhurst D. L. et al. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations // Water-resources investigations report. 1999. Vol. 99. no. 4259. P. 312.
34. A Survey of Steel and Zircaloy Corrosion Data for Use in the SMOGG Gas Generation Model. Report to the NDA RWMD. SA/ENV-0841. Issue 3. 2010.

Информация об авторах

Болдырев Кирилл Александрович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: kaboldyrev@ibrae.ac.ru.

Сафонов Алексей Владимирович, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корпус 4); Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: alexeysafonof@gmail.com.

Абрамова Елена Сергеевна, инженер, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корпус 4), e-mail: gorchicta246@mail.ru.

Гладких Наталья Андреевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корпус 4), e-mail: fuchsia32@bk.ru.

Крючков Дмитрий Вячеславович, кандидат технических наук, заведующий лабораторией, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: dvk@ibrae.ac.ru.

Библиографическое описание статьи

Болдырев К. А., Сафонов А. В., Абрамова Е. С., Гладких Н. А., Крючков Д. В. Исследование коррозии углеродистой стали Ст3 в присутствии микроорганизмов, выделенных из подземных вод на участке «Енисейский» // Радиоактивные отходы. 2021. № 3 (16). С. 103–113. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-3-103-113.

RESEARCH ON THE ST3 CARBON STEEL CORROSION IN THE PRESENCE OF MICROORGANISMS ISOLATED FROM THE GROUNDWATER AT THE YENISEISKIY SITE

Boldyrev K. A.¹, Safonov A. V.², Abramova E. S.², Gladkikh N. A.², Kryuchkov D. V.¹

¹Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²Federal State Budgetary Institution of Science A. N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Article received on June 24, 2021

The paper presents the experimental study exploring the corrosion of carbon steel St3 samples in the presence of a microbiological community sampled at the Yeniseiskiy site and the microbiota of bentonite clays. Depending on

the conditions, an average 3–30-fold increase in the corrosion rate of steel was observed due to the biogenic and biogenic-mediated processes. The maximum steel degradation effect was observed at a temperature of 50°C in the presence of sulfate ions under conditions being considered optimal for sulfate-reducing bacteria. The developed steel corrosion model was used to determine the activation energy of the aerobic and anaerobic corrosion process.

Keywords: carbon steel, microbial corrosion, anaerobic corrosion, aerobic corrosion, sulfate-reducing bacteria, geochemical modeling, PHREEQC, radioactive waste.

References

1. NEA/EC. *Engineered Barrier Systems and the Safety of Deep Geological Repositories*. State-of-the-art Report, OECD Publishing, Paris, 2003.
2. Wang J. et al. The Beishan underground research laboratory for geological disposal of high-level radioactive waste in China: planning, site selection, site characterization and in situ tests. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2018, vol. 10, no. 3, pp. 411–435.
3. Dorofeev A. N., Bolshov L. A., Linge I. I., Utkin S. S., Saveleva E. A. Strategicheskii master-plan issledovaniy v obosnovanie bezopasnosti sooruzheniya, ehkspluatatsii i zakrytiya punkta glubinnogo zakhoroneniya radioaktivnykh otkhodov [Strategic Master Plan for R&D Demonstrating the Safety of Construction, Operation and Closure of a Deep Geological Disposal Facility for Radioactive Waste]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste*, 2017, no. 1, pp. 32–41.
4. Galtayries A., Marcus P., Terlain A., Desgranges C., Gauvain D., and Feron D. Oxidation of Materials for Nuclear Waste Containers Under Long Term Disposal. *Corrosion-2001, paper 01119*. NACE International, Houston, TX, 2001.
5. Smailos E. et al. *Corrosion studies on selected packaging materials for disposal of heat-generating radioactive wastes in rock-salt formations*. Final report 1991–1994. № FZKA-5587. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH Technik und Umwelt (Germany). Inst. fuer Nukleare Entsorgungstechnik. Funding organisation: Commission of the European Communities, 1995.
6. Rebak R. B. *Selection of corrosion resistant materials for nuclear waste repositories*. No. UCRL-PRDC-221893. Yucca Mountain Project, Las Vegas, Nevada, 2006.
7. Vehovar L., Tandler M. Stainless steel containers for the storage of low and medium level radioactive waste. *Nuclear engineering and design*, 2001, vol. 206, no. 1, pp. 21–33.
8. Werme L. O. Fabrication and Testing of Copper Canister for Long-Term Isolation of Spent Nuclear Fuel. *MRS Online Proceedings Library*, 1999, vol. 608, no. 77. DOI: <https://doi.org/10.1557/PROC-608-77>.
9. Dunn D. S. et al. The localized corrosion resistance and mechanical properties of alloy 22 waste package outer containers. *JOM*, 2005, vol. 57, no. 1, pp. 49–55.
10. Druyts F., Kursten B. Influence of chloride ions on the pitting corrosion of candidate HLW overpack materials in synthetic oxidized boom clay water. *CORROSION-99*. OnePetro, 1999.
11. Babayants G. I. Ispol'zovanie karbida kremniya dlya sozdaniya penalov dlya dolgovremennogo khraneniya i zakhoroneniya VAO i OYAT [Application of Silicon Carbide in the Production of Canisters for Long-term Storage and Disposal of HLW and SNF]. *Bezopasnost' yadernykh tekhnologii i okruzhayushchei sredy — Nuclear Technology and Environmental Safety*, 2013.
12. DOE-DP-STD-3016-99. DOE Limited Standard. Hazard analysis reports for nuclear explosive operations. 1999.
13. Beech I. B., Sunner J. A., Hiraoka K. Microbe-Surface Interactions in Biofouling and Biocorrosion Processes. *Int. Microbiol.*, 2005, no. 8, pp. 157–168.
14. Lewandowski Z., Beyenal H. Mechanisms of Microbially Influenced Corrosion. In: Flemming H. C., Murthy P. S., Venkatesan R., Cooksey K. (eds) *Marine and Industrial Biofouling. Springer Series on Biofilms*, vol. 4. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-540-69796-1_3.
15. Kip N., van Veen J. The dual role of microbes in corrosion. *The ISME Journal: Multidisciplinary Journal of Microbial Ecology*, 2015, vol. 9, no. 3, pp. 542–551. DOI: <https://doi.org/10.1038/ismej.2014.169>.
16. Schütz M. K., Schlegel M. L., Libert M., Bildstein O. Impact of iron-reducing bacteria on the corrosion rate of carbon steel under simulated geological disposal conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, vol. 49, no. 12, pp. 7483–7490.
17. Schütz M. K., Schlegel M. L., Libert M., Bildstein O. Impact of iron-reducing bacteria on the corrosion rate of carbon steel under simulated geological disposal conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, vol. 49, no. 12, pp. 7483–7490.
18. Elumalai P. et al. Influence of thermophilic bacteria on corrosion of carbon steel in hyper chloride environment. *International Journal of Environmental Research*, 2017, vol. 11, no. 3, pp. 339–347.
19. Valencia-Cantero E., Peña-Cabrales J. J. Effects of Iron-Reducing Bacteria on Carbon Steel Corrosion Induced by Thermophilic Sulfate-Reducing Consortia. *J. Microbiology and Biotechnology*, 2014, vol. 24, no. 2, pp. 280–286.
20. El H. H. et al. Microbial corrosion of P235GH steel under geological condition. *Physics and Chemistry of the Earth*, 2010, vol. 35, pp. 248–253.

21. Féron D., Crusset D. Microbial induced corrosion in French concept of nuclear waste underground disposal. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2014, vol. 49, no. 6, pp. 540–547.
22. Venzlaff H., Srinivasan J., Mayrhofer K. J. J. et al. Accelerated cathodic reaction in microbial corrosion of iron due to direct electron uptake by sulfate-reducing bacteria. *Corrosion Science*, 2013, vol. 66, pp. 88–96. DOI 10.1016/j.corsci.2012.09.006.
23. Abdullah A. et al. Microbial corrosion of API 5L X-70 carbon steel by ATCC 7757 and consortium of sulfate-reducing bacteria. *Journal of Chemistry*, 2014, vol. 2014, pp. 1–7. DOI:10.1155/2014/130345.
24. Xu C. et al. Localized corrosion behavior of 316L stainless steel in the presence of sulfate-reducing and iron-oxidizing bacteria. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, vol. 443, no. 1–2, pp. 235–241.
25. Ismail M., Noor N. Md., Yahaya N. et al. The Effect of pH and Temperature on Corrosion of Steel Subject To Sulphate-Reducing Bacteria. *Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, vol. 7, iss. 4, pp. 209–217. DOI:10.3923/jest.2014.209.217.
26. Jullien M., Raynal J., Kohler É., Bildstein O. Physicochemical Reactivity in Clay-Rich Materials: Tools for Safety Assessment. *Oil and Gas Science and Technology*, 2005, vol. 60, pp. 107–120. DOI: 10.2516/ogst:2005007.
27. Marshall M. H. M. et al. Characterization of natural organic matter in bentonite clays for potential use in deep geological repositories for used nuclear fuel. *Applied Geochemistry*, 2015, vol. 54, pp. 43–53.
28. Pusch R. Mobility and survival of sulphate-reducing bacteria in compacted and fully water saturated bentonite — microstructural aspects. SKB TR-99-30. Svensk Kärnbränslehantering AB, 1999.
29. Pedersen K. Microbial processes in radioactive waste disposal. SKB TR-00-04. Svensk Kärnbränslehantering AB, 2000.
30. Stroes-Gascoyne S., Hamon C. J., Dixon D. A. The effects of dry density and porewater salinity on the physical and microbiological characteristics of highly compacted bentonite. Ontario Power Generation Report No. 06819-REP-01200-10016-R00, 2006.
31. Belousov P. E. et al. Bentonite clays from 10th Khutor deposit: features of genesis, composition and adsorption properties. *RUDN Journal of Engineering Researches*, 2017, vol. 18, no. 1, pp. 135–143.
32. GOST 380-2005. *Mezhhgosudarstvennyi standart. Stal' uglerodistaya obyknovennogo kachestva* [Interstate Standard. Carbon Steel of Ordinary Quality].
33. Parkhurst D. L. et al. User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Water-resources investigations report*, 1999, vol. 99, no. 4259, pp. 312.
34. *A Survey of Steel and Zircaloy Corrosion Data for Use in the SMOGG Gas Generation Model*. Report to the NDA RWMD. SA/ENV-0841. Issue 3. 2010.

Information about the authors

Boldyrev Kirill Aleksandrovich, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulkaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: kaboldyrev@ibrae.ac.ru.

Safonov Aleksey Vladimirovich, Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher, Federal State Budgetary Institution of Science A. N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (31, bld. 4, Leninsky prospect, Moscow, 119071, Russia); Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulkaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: alexseysafonof@gmail.com.

Abramova Elena Sergeevna, engineer, Federal State Budgetary Institution of Science A. N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (31, bld. 4, Leninsky prospect, Moscow, 119071, Russia), e-mail: gorchicta246@mail.ru.

Gladkikh Natalya Andreevna, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Federal State Budgetary Institution of Science A. N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (31, bld. 4, Leninsky prospect, Moscow, 119071, Russia), e-mail: fuchsia32@bk.ru.

Kryuchkov Dmitry Vyacheslavovich, Candidate of Technical Sciences, Head of the Laboratory, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulkaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: dvk@ibrae.ac.ru.

Bibliographic description

Boldyrev K. A., Safonov A. V., Abramova E. S., Gladkikh N. A., Kryuchkov D. V. Research on the St3 Carbon Steel Corrosion in the Presence of Microorganisms Isolated from the Groundwater at the Yeniseyskiy Site. *Radioactive Waste*, 2021, no. 3 (16), pp. 103–113. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-3-103-113. (In Russian).