

Biokorozja w przemysłowych systemach wodnych

Cz. 1. Warunki powstawania korozji

dr hab. Anna Salek, International Bio-Consulting, Germany

Abstract

Corrosion is an electrochemical process consisting of an anodic reaction involving the ionization (oxidation) of the metal (the corrosion reaction), and a cathodic reaction based on the reduction of a chemical species. Biocorrosion processes at metal surfaces are associated with microorganisms, or the products of their metabolic activities including enzymes, exopolymers, organic and inorganic acids, as well as volatile compounds such as ammonia or hydrogen sulfide. These can affect cathodic and/or anodic reactions, thus altering electrochemistry at the biofilm/metal interface.

Various mechanisms of biocorrosion, reflecting the variety of physiological activities carried out by different types of microorganisms, are identified and recent insights into these mechanisms reviewed. Many modern investigations have centered on the microbially-influenced corrosion of ferrous and copper alloys and particular microorganisms of interest have been the sulfate-reducing bacteria (SRB) and metal (especially manganese)-depositing bacteria.

The importance of microbial consortia and the role of extracellular polymeric substances in biocorrosion are emphasized. The contribution to the study of biocorrosion of modern analytical techniques, such as atomic force microscopy, Auger electron, X-ray photoelectron and Mössbauer spectroscopy, attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy and microsensors, is discussed.

Streszczenie

Korozja to proces elektrochemiczny składający się z reakcji anodowej, obejmującej jonizację (utlenianie) metalu podczas procesu korozji oraz z reakcji katodowej, opartej na redukcji substancji chemicznych. Procesy biokorozji na powierzchniach metali są związane z obecnością drobnoustrojów, lub z produktami ich aktywności metabolicznej, w tym z enzymami, pozakomórkowymi polimerami, organicznymi i nieorganicznymi kwasami, jak również z lotnymi związkami typu amoniak czy siarkowodór. Powyższe substancje mogą wpływać na reakcje katodowe lub anodowe, zmieniając w ten sposób potencjał elektrochemiczny na granicy metalu z biofilmem.

Ostatnio zidentyfikowano i opisano zróżnicowane mechanizmy biokorozji, odzwierciedlające odmienną aktywność fizjologiczną różnych typów drobnoustrojów. W wielu nowoczesnych badaniach skoncentrowano się na wyjaśnieniu mikrobiologicznej indukcji korozji (MIC) związków żelazowych (Fe^{2+}) i stopów miedzi, ze szczególnym uwzględnieniem bakterii redukujących siarczany (SRB) oraz manganu.

Objektem ogromnego zainteresowania w problemie biokorozji są mikroorganizmy zdolne do aglomeracji i tworzenia skupisk, tzw. biofilmu, w którym bakterie są oblepione wydzielanymi poza komórkę substancjami polimerycznymi. Obecnie dyskutuje się nad wykorzystaniem do badań nad biokorozją nowoczesnych metod analitycznych, m.in. takich jak mikroskopia atomowa (atomic force microscopy), spektroskopia fotoelektronów promieniowania rentgenowskiego, spektroskopia Mössbauera i spektroskopia w podczerwieni oraz mikrosensory.

Słowa kluczowe: *MIC mikrobiologicznie indukowana biokorozja w wodociągach, bakterie żelazowe, bakterie redukujące siarczany.*

Niszczenie metali jest zwykle efektem współdziałania procesów korozji spowodowanej czynnikami fizycznymi, chemicznymi lub biologicznymi. Każde środowisko zawierające wodę z rozpuszczonymi w niej gazami i solami mineralnymi wykazuje aktywność korozyjną. Procesy te przyczyniają się do powstania oraz zachowania warunków dogodnych dla intensywnego rozwoju drobnoustrojów (bakterii, sinic, promieniowców, grzybów, glonów oraz porostów), na których niszczące działanie są narażone różnego typu materiały użyte do budowy systemów wodnych i ich konstrukcji, w tym najbardziej metale.

Procesy niszczenia metalu stymulowane mikrobiologicznie w pośrednich lub bezpośrednich procesach metabolicznych drobnoustrojów są określane jako **biodeterioracja**, korozja biologiczna, biokorozja lub też korozja wywołwana przez mikroorganizmy (*Microbiologically Influenced/Induced Corrosion – MIC*) [4, 8, 16, 20]. MIC tworzy w przybliżeniu 10% całej metalicznej korozji. W USA koszty bezpośrednie w wyniku MIC były szacowane na 16 do 17 mld USD rocznie [6].

Woda i tlen są przyczyną powstawania rdzy na/w rurociągach systemów wodnych lub na zbrojeniach budowlanych. Rdzę tworzą wodorotlenki i węglany żelaza, których obecność prowadzi do niekorzystnych zmian w materiale, np. rur wodociągowych oraz do ich porowatości. Znaczna agresywność rdzy ułatwia dostęp korodujących czynników do stali i dalsze niszczenie rurociągów, a w skrajnych przypadkach do powstawania dziur. Tym procesom sprzyja rozwój mikroorganizmów, które odgrywają istotną rolę w intensyfikacji korozji stali (m.in. zbrojeniowej), natomiast warunki środowiska determinują rodzaj występujących w nim mikroorganizmów.

Indukcja biokorozji materiałów

Indukcja i rozwój mikrobiologicznej deterioracji materiałów są uwarunkowane czynnikami fizycznymi (natlenienie, temperatura oraz połączenie z innymi materiałami) lub chemicznymi środowiska, jak dostępność wody, oporność właściwa $<1000 \Omega \cdot \text{cm}$, pH podłoża $<4,5$ i jego skład chemiczny (np. obecność chlorków $>500 \text{ mg/l}$ oraz siarczanów), przy czym wspomagającą rolę w biokorozji odgrywa obecność substancji odżywczych dla drobnoustrojów. Wiele mikroorganizmów wykazuje odporność na działanie ekstremalnych wysokości temperatury (od $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ do $+99 \text{ }^\circ\text{C}$). Niektóre tolerują znaczne zakwaszenie lub alkalizację środowiska (pH 0–10,5), a także wysokie stężenia jonów metali, w tym ciężkich oraz innych substancji toksycznych, np. alkoholi i pestycydów.

Aktywność metaboliczna mikroorganizmów powoduje modyfikacje środowiska, których przejawem mogą być zmiany właściwości fizykochemicznych wód, tj. stopnia natlenienia, kwasowości, określanej przez odczyn pH, czy potencjału utleniająco-redukującego [10].

Do konstrukcji metalowych, podatnych na MIC, można zaliczyć wszelkiego rodzaju rurociągi, kable podziemne, wieże chłodnicze, instalacje hydrotechniczne, tanki, zbiorniki wody i inne elementy mające kontakt z wodą. Dla tych elementów zmiany temperatury są istotne nie tylko z punktu widzenia kinetyki procesów elektrochemicznych i chemicznych, lecz również z uwagi na rodzaj mikroorganizmów rozwijających się w danym środowisku (tab.1).

Tabela 1. Wybór niektórych mikroorganizmów indukujących *Microbiologically Influenced Corrosion*, MIC [9]

Mikroorganizmy	Zakres pH	Zakres temp. -C	Stosunek do tlenu	Korodujący metal	Procesy metaboliczne
<i>Desulfovibrio</i>	4 -5	10 -40	Anaerob	Stal, Fe, Al, Zn, Cu	Redukcja siarczanów do siarczków i H ₂ S
<i>Desulfomonas</i>	6 -8	10 - 40	Anaerob	Stal, Fe	Redukcja siarczanów do siarczków i H ₂ S
<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>	0,5 - 8	10 - 40	Aerob	Stal, Fe, Cu	Utlenianie siarki i siarczków do H ₂ SO ₄
<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	1 - 7	10 – 40	Aerob	Stal, Fe	Utlenianie jonów Fe ²⁺ do jonów Fe ³⁺
<i>Gallionella</i>	7 – 10	20 – 40	Aerob	Stal, Fe	Utlenianie jonów Fe ²⁺ do jonów Fe ³⁺ i jonów Mn ²⁺ do Mn ³⁺
<i>Leptothrix</i>	6,5 - 9	10 – 35	Aerob	Stal, Fe	Utlenianie jonów Fe ²⁺ do jonów Fe ³⁺ i jonów Mn ²⁺ do Mn ³⁺
<i>Sphaerotilus</i>	7 - 10	20 -40	Aerob	Stal, Fe	Utlenianie jonów Fe ²⁺ do jonów Fe ³⁺ i jonów Mn ²⁺ do Mn ³⁺
<i>Sphaerotilus</i>	-	-	-	Al	-
<i>Pseudomonas sp.</i>	4 -9	20 – 40	Aerob	Stal, Fe	Redukcja Fe ³⁺ do Fe ²⁺ przez niektóre szczepy
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	4 -8	20 - 40	Aerob	Al	-

Jak już wspomniano, szczególnie istotne znaczenie w stabilności materiału odgrywa obecność wody w otaczającym środowisku. Konsekwencją oddziaływania wód, czy ścieków zanieczyszczonych różnymi substancjami chemicznymi, jest wzrost na powierzchni materiałów określonych mikroorganizmów, których rozwój generuje biologicznie czynną warstwę, zwaną biofilmem, składającą się z wydzielonych przez drobnoustroje śluzów (EPS, *extracellular polymeric substances*, które są egzopolisaccharydami), umożliwiających adhezję (przyczepność) błony (biofilmu) do podłoża [2, 15]. Śluzy stanowią również matrycę dla osadzanych w nich komórek mikroorganizmów, a ponadto ułatwiają pochłanianie i zatrzymywanie wilgoci oraz przemianę różnych substancji, co w konsekwencji stymuluje rozwój procesów korozyjnych.

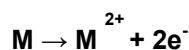
Kolonizację materiału i tworzenie biofilmu inicjują tzw. gatunki pionierskie, dla których zmodyfikowana powierzchnia stanowi specyficzne mikrośrodowisko, bogate w odpowiednie substraty energetyczne i odżywcze. W następstwie rozwijających się procesów anaboliczno-metabolicznych następuje wzbogacenie błony o nowe gatunki mikroorganizmów i sukcesywna wymiana gatunków pionierskich na zespoły bardziej złożone. Intensywność i przebieg biokorozji zależy również od właściwości chemicznych materiałów.

MIC jest więc interesującym, ale kosztownym i frustrującym problemem w przemysłowych systemach wodnych. W praktyce mamy z jednej strony do czynienia ze sceptycyzmem i tendencją do ignorowania MIC, jeśli do wyjaśnienia przypadku korozji wystarczą procesy abiotyczne, a z drugiej strony – z wykorzystywaniem MIC jako „karty atutowej” w sytuacjach, kiedy nie jest możliwe wiarygodne wyjaśnienie korozji na gruncie procesów chemicznych lub elektrochemicznych.

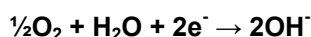
Korozja abiotyczna (elektrochemiczna)

Korozja to zjawisko elektrochemiczne, w którym elektryczne potencjały dwu metalowych powierzchni przylegających do siebie, w środowisku przewodzącym prąd, różnią się względem siebie, przy czym jeden obszar jest anodą, a drugi katodą [1, 14]. Metale lub ich jony występują w przyrodzie w postaci utlenionej, z wyjątkiem kilku metali szlachetnych, które są w stanie natywnym [5].

Korozja jest zjawiskiem typowym dla wszystkich metali nieszlachetnych w środowisku wodnym, lub wilgotnym [8]. Utlenianie metalu i jego ubytek z powierzchni materiału ma miejsce po stronie anody (reakcja anodowa) [1, 14]:

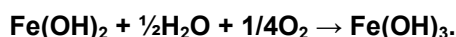


Podczas aeracji środowiska wodnego elektrony są akceptowane przez metale w trakcie reakcji katodowej. Tlen bierze najczęściej udział w reakcjach na katodzie, przy neutralnych albo zasadowych wartościach pH [1, 14]:



W warunkach kwasowych, protony determinują również reakcję katodową ($2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$), prowadząc jednak do wytwarzania wodoru cząsteczkowego [14].

W wyniku procesów na anodzie i katodzie powstają zwykle produkty korozji, jak np. w przypadku żelaza: $Fe^{2+} + 2(OH)^{-} \rightarrow Fe(OH)_2$ [17]. Obecność tlenu stymuluje zamianę wodorotlenku żelazawy w wodorotlenek żelazowy, wytrącający się pod postacią $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, formującego w ten sposób rdzę [17]:



Ostatecznie, rdza zdeponowana jest na powierzchni stali, tworząc trzy cienkie warstwy żelaza o różnym stopniu utlenienia i luźnym ułożeniu [18]. Najgłębiej położona warstwa to dużej mierze zielonkawy wodorotlenek żelazawy, $Fe(OH)_2$; zewnętrzna warstwa składa się przeważnie z pomarańczowego wodorotlenku żelazowego, $Fe(OH)_3$, a czarną warstwę, pośrednią, pomiędzy wodorotlenkiem żelazawym i żelazowym, tworzy magnetyt (Fe_3O_4).

Mikrobiologicznie Indukowana Korozja (MIC)

Klasyczną reakcją korozji jest reakcja elektrochemiczna, która stanowi najważniejszy proces w mikrobiologicznie indukowanej korozji, tj. w tzw. MIC [8, 12]. Jednak zaangażowanie poszczególnych drobnoustrojów w tym procesie jest bardzo zróżnicowane, uzależnione od stopnia natlenienia środowiska (warunki aerobowe lub anaerobowe), i w związku z tym trudne do zdefiniowania. Stąd mikroorganizmy koegzystujące w biofilmie i współuczestniczące w procesach elektrochemicznych, indukujących biokorozję, dzielą się na dwie klasy: tlenowców i beztlenowców, z wyraźnie odmiennymi typami reakcji biokorozji i ich efektywnością [12, 23]. Do tej grupy drobnoustrojów należą: bakterie redukujące siarczany (SRB), bakterie utleniające siarkę oraz jej związki, bakterie utleniające bądź redukujące żelazo (IRB) oraz bakterie wytwarzające agresywne chemicznie kwasy organiczne i nieorganiczne.

Na przykład obecność siarkowodoru lub innych zredukowanych związków siarki jest na ogół równoznaczna z narażeniem materiału na atak biogenego kwasu siarkowego, wytworzonego przez utleniające bakterie siarkowe, głównie z gatunku *Acidithiobacillus thiooxidans* (tab. 1) [9]. Z kolei w środowisku, w którym zwykle występuje znaczna koncentracja związków azotu, można się spodziewać korozji pod wpływem kwasu azotowego wydzielanego do środowiska przez bakterie nitryfikacyjne [7, 19, 21]. Ponadto elementy niektórych metalowych instalacji mogą być narażone na działanie innego biogenego kwasu, np. węglowego [19]. Obserwuje się także zmiany jakościowe i ilościowe w zakresie występowania mineralnych składników środowiska, w tym powstawanie siarki czy żelaza.

W warunkach tlenowych tlen w sposób ciągły lokuje się przy katodzie, a usuwanie nierozpuszczalnych tlenków żelaza i wodorotlenków następuje przy anodzie [14]. Rola drobnoustrojów polega na tworzeniu i ciągłym udziale w reaktywności ogniwa elektrolitycznego (działanie pośrednie) albo w stymulowaniu reakcji anodowych ew. katodowych (działanie bezpośrednie) [14].

Według niektórych autorów [3, 11, 22] mikroorganizmy wywołują korozję na kilka sposobów:

- Użytkowanie tlenu przez tlenowe organizmy w obszarze anody. Zlokalizowane różnice w koncentracji tlenu przesuwają potencjał powierzchni metalu, co kończy się tworzeniem zlokalizowanych ogniw korozji.
- Użytkowanie wodoru przez drobnoustroje w reakcjach katodowych - depolaryzuje katodę, co zwiększa straty metalu przy anodzie.
- Mikrobiologiczna degradacja powłok ochronnych na powierzchniach metalu.
- Mikrobiologiczna degradacja związków chemicznych ochraniających metale w przemysłowych instalacjach wodociągowych.
- Mikrobiologiczna produkcja końcowych metabolitów drobnoustrojów, które są często agresywnymi kwasami organicznymi i nieorganicznymi.
- Uboczne produkty metabolizmu bakterii mogą wytrącać jony metalu, np. H₂S indukuje powstawanie żrącego siarczku żelaza.
- Przemiany biologiczne zachodzą na powierzchni metalu w granicach biofilmu. Drobnoustroje wydzielają pozakomórkowe polimery, które tworzą biofilm ułatwiający adhezję produktów korozji. Procesy abiotyczne wpływają na tempo, zasięg i dystrybucję kolonizowania poszczególnych mikroorganizmów, jak również na skład chemiczny i właściwości fizyczne wydzielanego biofilmu [18].

Wyróżnia się pięć czynników, będących przyczyną MIC, tj.:

- 1) natlenienie środowiska,
- 2) podwyższone stężenie jonów,
- 3) utlenianie żelaza lub manganu (np. Fe^{2+} do Fe^{3+} i Mn^{2+} do Mn^{4+} przez bakterie *Gallionella*),
- 4) produkcja kwaśnych metabolitów (jak kwasów organicznych przez pleśnie *Cladosporium* sp.),
- 5) tworzenie się warunków beztlenowych, promujących wzrost bakterii redukujących siarczany (SRB, *sulfate reducing bacteria*) [14].

Z uwagi na fakt, że procesy korozji są procesami kompleksowymi, obejmującymi dużą ilość możliwych reakcji, jednoznaczna identyfikacja MIC jest praktycznie ogromnie utrudniona, szczególnie w różnych rejonach przemysłowego systemu wodnego [14]. Badania mechanizmów korozji hamuje ogromna ilość czynników środowiskowych [18].

Podsumowanie

Rozpatrując możliwość wystąpienia MIC metali należy pamiętać, że głównie warunki środowiska determinują rodzaj występujących w nim mikroorganizmów. Podstawową zasadą w każdym przypadku powinna być wnikliwa analiza środowiska, w jakim znajdzie się metal, bowiem na zewnętrznych powierzchniach podziemnych rurociągów i zbiorników oraz w ich wnętrzu rozwijają się często tlenowe i beztlenowe mikroorganizmy, produkujące kwasy (zarówno mineralne, jak i organiczne), a także utleniające bakterie siarkowe, bakterie redukujące siarczany oraz bakterie utleniające jony żelaza i manganu. W przypadku chłodni kominowych, oprócz wymienionych grup mikroorganizmów można się spodziewać glonów i mikroskopijnych grzybów.

Wykaz literatury (23 poz.) znajduje się w redakcji

LITERATURA

1. Barton, L.L. Sulphate-reducing Bacteria. International workshop on Industrial Biofouling and Biocorrosion. Mulheim, Germany, September, 1997.
2. Beech I., Gaylarde C.C. Recent advances in the study of biocorrosion – an overview. *Revista de Microbiologia*, 30:177-190, 1999.
3. Beech I., Bergel A., Mollica A., Flemming H. C., Scotto V., Sand V. Simple methods for the investigation of the role of biofilms in corrosion. Brite-Euram Thematic Network on Microbially Influenced Corrosion of Industrial Materials. Task 1: Biofilms Publication, 2000.
4. Borenstein, S.W. Microbially influenced corrosion handbook. Woodhead, Cambridge, UK, 1994.
5. Brözel, V.S. Aspects of bacterial biofouling control in water systems. M.Sc Thesis. University of Pretoria, Pretoria, South Africa, 1990.
6. Brözel, V.S., and Cloete, T.E. The role of sulphate-reducing bacteria in microbial induced corrosion. Paper SA.11/12/89: 30–36, 1989.
7. De Belie N., Richardson M., Braam C. R., Svennerstedt B., Lenahan J. J., Sonck B.: Durability of building materials and components in the agricultural environment: Part I, The agricultural environment and timber structures. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 75:225–241, 2000.

8. De Bruyn, E. Microbial ecology of sulphide-producing bacteria in water cooling systems. PhD Thesis. University of Pretoria. South Africa, 1992.
9. Dexter, S.C. *Microbiologically Influenced Corrosion*, Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, ASM International, 13A:398-416, 2003.
10. Ehrlich H.L. Geomicrobiology, Marcel Dekker Inc., New York 1999.
11. Flemming, H.-C. Biofouling and microbiologically influenced corrosion (MIC)-an economical and technical overview. In: E. Heitz, W. Sand and H.-C. Flemming (eds.) *Microbial Deterioration of Materials*, Springer, Heidelberg, pp. 5-14, 1996.
12. Ford, T., and Mitchell, R. The ecology of microbial corrosion. *Advances in Microbial Ecol.* 11:231–262, 1990.
13. Gaylarde C. C., Morton L. H. G., Deteriogenic biofilms on buildings and their control: a review. *Biofouling* 14 (1):59–74, 1999.
14. Hamilton, W.A. 1985. Sulphate reducing bacteria and anaerobic corrosion. *Ann. Rev. Microbiol.* 39:195–217, 1985.
15. Herb S., Stair J. O., Ringelberg D. B., White D. C., Flemming H. C., Characterization of biofilms on corroded concrete surfaces in drinking water reservoirs. *Water Science and Technology*, 32:141–147, 1995.
16. Iverson, I.P.; Olson, G.J. Anaerobic corrosion by sulfatereducing bacteria due to highly reactive volatile phosphorus compound. In: *Microbial Corrosion*, Metals Society, London, pp. 46-53, 1983.
17. Iverson, W. Microbial corrosion of metals. *Advances in Applied Microbiology* 32:1–36, 1987.
18. Lee, W., Lewandowski, Z., Nielsen, P.H., and Hamilton, W.A. 1995. Role of sulfate-reducing bacteria in corrosion of mild steel: A review. *Biofouling* 8:165–194, 1995.
19. Łęcki W., *Korozja i ochrona przed korozją budowli rolniczych*. PWRiL, Poznań 1986.
20. Perego P., Fabiano B., Corrosion, microbial. In: Flickinger M. C., Drew S. W. (Eds) *Encyclopedia of Bioprocess Technology: Fermentation, Biocatalysis and Bioseparation*. John Wiley & Sons, Inc., New York 1999.
21. Sand W., Bock E. Biodeterioration of mineral materials by microorganisms – biogenic sulfuric and nitric acid corrosion of concrete and natural stone. *Geomicrobiological Journal* 9 (2–3):129–138, 1991.
22. Videla H. A., Microbially induced corrosion: an updated overview. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 48:176–201, 2001.
23. Von Holy, A. Microbial Corrosion. International workshop on Industrial Biofouling and Biocorrosion. Mulheim, Germany, September, 1997.