

W. KURTZ, J. RACKI

## KOROZJA MIKROBIOLOGICZNA ORAZ ROLA BAKTERII W PRZEMYSŁE KOPALIN CHEMICZNYCH

W światowej literaturze fachowej opublikowano w ostatnich latach dużo prac dotyczących udziału mikroorganizmów w pewnego typu korozji zachodzącej w naturze. Prace te doprowadzają do skojarzenia technologii nieorganicznej z mikrobiologią oraz biologią — nauk, które dotychczas niewiele miały wspólnych problemów.

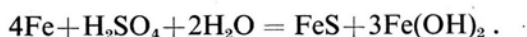
### Badania nad korozją mikrobiologiczną

Powszechnie wiadomo, że naturalna korozja przeciętnych stopów żelaza zachodząca w przyrodzie odbywa się przy współdziałaniu wody i tlenu na drodze chemicznej, a raczej na drodze elektrochemicznej. Na powierzchni czystego metalu, przy współdziałaniu wody i tlenu powstają mikroogniwa, w których żelazo, w zależności od warunków, w pewnych punktach stanowi anodę, w innych katodę. Efektem współdziałania szeregu tych ogniw jest powstawanie na powierzchni metalu wodorotlenku żelazowego, przechodzącego następnie w tlenek  $Fe_2O_3$  lub z biegiem czasu w  $Fe_3O_4$ .

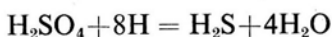
Nie jest powszechnie wiadomo, że korozja żelaza i stali może zachodzić również i bez dostępu tlenu atmosferycznego. Dopiero badania ostatnich lat wykazały, że istnieje szereg warunków naturalnych, technologicznych w aparaturze przemysłowej i kopalnianej, w fundamentach, przewodach rurowych, do których dostęp tlenu jest ograniczony lub zamknięty korozja jednak występuje i urządzenia ulegają często nawet dość szybkiemu zniszczeniu.

Badania wykazują, że tego typu korozja powstaje przy współdziałaniu mikroorganizmów (20 i 21), bakterii beztlenowych, tzw. anaerobów, które mają możliwość w czasie swego procesu życiowego utleniać żelazo, czyli powodować korozję. Tlen, potrzebny zarówno do spalania substancji organicznych, jak i utleniania żelaza czerpia z tlenowych związków, najczęściej wapnia (gipsu, wapiaku). Oznaką

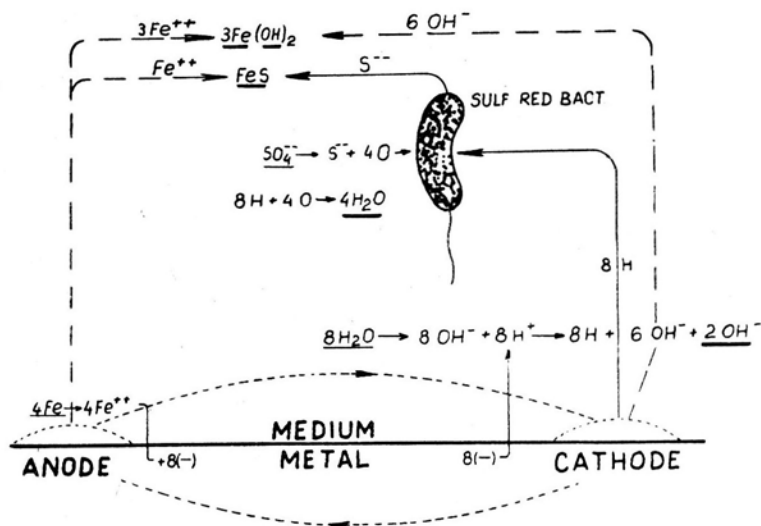
działania korozji bakteryjnej jest pojawienie się ciemnego osadu siarczku żelaza, powstającego w wyniku sumarycznej reakcji zachodzącej na drodze biochemicznej:



również i reakcja:



daje obraz działania drobnoustrojów w środowisku soli kwasu siarkowego i wyjaśnia wpływ korozyjny na żelazo.



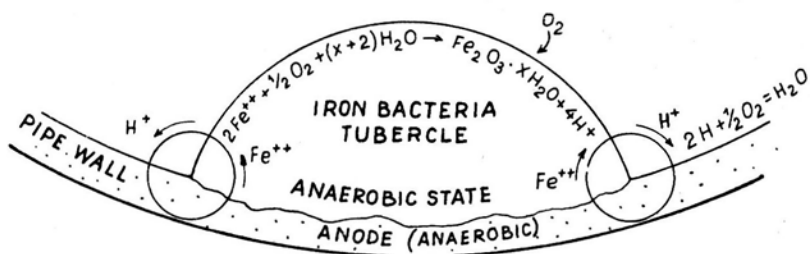
Rys. 1. Diagram obrazujący mechanizm korozji powodowanej przez bakterie redukujące siarczany

Brak jest dotychczas naukowego wyjaśnienia biochemicznych przemian powodowanych przez bakterie, dokładnego poznania rodzajów mikroorganizmów współdziałających, czynników modyfikujących szybkość działania korozyjnego — jest jeszcze szereg problemów niewyjaśnionych w tej dziedzinie. Nie jest dostatecznie wiadomo, w jakim stopniu udział biorą w spostrzeganych zjawiskach spotykane mikroorganizmy, a więc prócz bakterii żelazistych (*Gallionella*, *Crenothrix* i in.), bakterie siarkowe, bakterie redukujące siarczany (*Desulfovibrio desulfuricans*, *Spirillum desulfuricans* i in.); nieznana jest również rola glonów i grzybów tworzących szlamy w strefie zachodzącej korozji.

Brak jest również skutecznej techniki badań korozji mikrobiologicznej; są pewne metody badawcze w opracowaniu i wypróbowaniu. Wszyscy badacze tej dziedziny zgadzają się jednak, że podstawową rolę w zachodzącej korozji odgrywają bakterie redukujące siarczany, jak np. *Desulfovibrio desulfuricans*.

Skarpley (18) podaje hipotetyczny schemat Olsena i Szybalskiego zachodzącej anaerobowej reakcji, (rys. 1).

Według Sharpleya (18) bakterie typu *Desulfovibrio* wytwarzają enzym nazwany hydrogenazą, który prawdopodobnie wpływa katalitycznie na redukcję siarczanów środowiska korozyjnego i ułatwia wykorzystanie wodoru powstałego w mikrokatodach miejsca korodowanego. W konsekwencji tego działania tlen pochodzący z siarczanów zostaje zużyty do utleniania żelaza, do stopniowej przemiany w  $Fe_2O_3$ . Starkey i inni (19, 3, 11, 15) dowodzą, że w przeciętnych warunkach korozja powodowana przez drobnoustroje jest zjawiskiem bardzo powolnym; zjawisko to jest potęgowane w wypadku, gdy obiekt żelazny podlega działaniu elektrochemicznemu, przez kontakt np. z metalem bardziej elektrododatnim, przy zanurzeniu w wodzie, lub w wilgotnym środowisku; szybko niszczące działanie powstaje szczególnie wobec anaerobów w części metalu stanowiącej anodę.



Rys. 2. Diagram obrazujący mechanizm korozji powodowanej przez bakterie żelaziste

Stwierdzono (Norvath, Solti (13), że działanie bakterii korodujących powoduje powstanie różnicy potencjału elektrycznego między strefą atakowaną przez drobnoustroje, a strefą wolną od działania bakteryjnego — powstająca różnica potencjałów prowadzi następnie do tworzenia się lokalnych wżerów.

Okresowe zmiany środowiska, substancji utleniających, decydują o czynnościach życiowych mikroorganizmów utleniających lub redukujących, posiadają decydujący wpływ na korozję metali w ziemi (15).

Farrer (6) badał procesy korozji konstrukcji żelaznych zakopanych w ziemi i stwierdził, że tanina działa zabójczo na bakterie redukujące siarczany, które żerując na katodzie przeciwdziałają polaryzacji katodowej i umożliwiają dalszą korozję.

W Anglii przeprowadza się próby ochrony zakopanych rurociągów przed korozją bakteryjną za pomocą ochrony katodowej oraz dodawania różnych środków antyseptycznych do osłon izolacyjnych.

Poza bakteriami siarkowymi i żelazistymi jest szereg innych bakterii będących bezpośrednio lub pośrednio przyczyną korozji urządzeń np. w przemyśle naftowym.

Sharpley (18) podaje schemat mechanizmu korozji powodowanej bakteriami żelazistymi wg Bogtstra (rys. 2).

Współdziałanie wyżej wymienionych gatunków bakterii może spowodować duże szkody korozyjne. W walce z tym działaniem najlepsze rezultaty dają prawidłowo nałożone powłoki ochronne, o specjalnym składzie, ew. łącznie z ochroną katodową.

Opracowano i omawiano zjawiska w korozji biologicznej wynikające z przemian zachodzących w środowisku wody morskiej (Callame B., 2 oraz 1 i 4). Bakterie, zwłaszcza beztlenowe, przyczyniają się do zmian chemicznych w wodzie morskiej, co z kolei powoduje korozję biologiczną (7 i 22). Stosowano tutaj farbę lakierową zawierającą różne trujące substancje. Obecnie stosuje się farbę, w skład której wchodzi tlenek rtęciowy. Hamilton (8) omawia zagadnienia ochrony katodowej w środowisku wody morskiej. Wyżej omówione zagadnienia dotyczące korozji biologicznej — zachodzą niewątpliwie i w urządzeniach kopalnianych ze względu na przenikające wody z zawartością węglanów, siarczanów i in.

Międzynarodowa Komisja 13 krajów obradowała w La Rochelle w początku 1961 r. (14) nad biologiczną korozją w wodach morskich i rozpatrywała przyczynę rdzewienia podwodnych części statków.

Petterson (16) badał korozję biologiczną zachodzącą pod wpływem działania mułu w ujściu rzek. Stwierdził wpływ temperatury na intensywność korozji powodowanej przez bakterie oraz zależność stopnia korodowania od głębokości i zanurzenia próbek. Petterson badał również wpływ ochrony katodowej na działanie bakteryjne.

Ross (17 i 12) śledził uszkodzenia farb antykorozyjnych i powłok lakierowych wywołane przez mikroorganizmy, np. pleśnie jak *Pullularia pullans* oraz uszkodzenia farb emulsyjnych na skutek działania bakterii rozkładających białka. Farby olejne zawierające pigmenty ołowiowe, można chronić przez dodatek pigmentów cynkowych, np. tlenku cynku, który jednak jest przyczyną kruchości powłok. Z wyjątkiem kilku składników trujących opartych na związkach miedzi, inne środki konserwujące działają jedynie krótki okres czasu, nie dłużej niż 1,5—2 lat. Dotyczy to chlorofenoli jak i związków rtęci. Długotrwałe działanie przeciwpleśniowe, wykazują borany baru, szczególnie metaboran barowy.

Ostatnio badano efekt zastosowania różnych pigmentów dla określenia odporności powłok lakierowych na działanie mikroorganizmów. Badano również wpływ stosowanych obecnie związków organicznych, miedzi, rtęci, chlorowanych fenoli, salicylamidów i in. fungicydów. Badania dowiodły poza tym, że duży wpływ w walce z korozją biologiczną daje stosowanie inhibitorów, ochrony katodowej, jak również usuwanie siarki ze środowiska korozyjnego (jeśli to jest możliwe).

Należy podkreślić (jak wyżej podano), że wszyscy naukowcy zajmujący się korozją bakteryjną przypisują najważniejszą rolę w tym działaniu bakteriom siarkowym i żelazistym. Poniżej opisano bakterie siarkowe z pominięciem bakterii żelazistych, które obszernie omówiono już w literaturze światowej.

### Bakterie w rudzie siarkowej

Zainteresowanie bakteriami siarkowymi w przemyśle kopalnictwa surowców chemicznych nie ogranicza się do działania korozyjnego. Raczej można uznać, że pojęcie korozji w tym wypadku należałoby poszerzyć przez włączenie do niego

zjawisk zachodzących w rudzie siarkowej. W Związku Radzieckim spostrzeżono już, że wydobyta ruda siarkowa leżąca w hałdach po pewnym czasie ulega przemianom. Temperatura wewnątrz hałdy podnosi się nawet od 30—60°C, powyżej temperatury otoczenia. Zmienia się nieco wygląd rudy i co najważniejsze zmienia się stopniowo w niej zawartość wolnej siarki. Ruda powoli ulega niekorzystnym, z punktu widzenia technologicznego przemianom, zaczyna tracić siarkę. Zjawisko to spostrzeżono nie tylko w hałdach, a również we wierzchnich warstwach pokładów w kopalni odkrywkowej. Zmiany podobnego typu zauważono również w polskim kopalnictwie rudy siarkowej w Tarnobrzegu.

Zapoczątkowane badania w Związku Radzieckim wykazały, że przyczyną tych niekorzystnych przemian jest działanie bakterii siarkowych zawartych w rudzie (9 i 10). Stwierdzono obecność gatunków:

*Thiobacillus thioeparus*, *Thiobac. thiooxidans*, *Thiobac. ferrooxidans*,  
oraz podano orientacyjne dane ilościowe.

Do niedawna bakterie siarkowe nie były przedmiotem zbyt wielkiego zainteresowania. Wiadomo, że występują głównie w ziemi, w wodach, kanałach, spływach ściekowych.

W krótkim zarysie historycznym należałoby zaznaczyć, że pierwsze prace nad bakteriami siarkowymi wyszły ze szkoły Pasteura i Kocha (1885 r.). Duclaux prowadził hodowlę bakterii siarkowych na pożywkach bakteryjnych celem ustalenia miejsca w systematyce dla tych szczególnych mikroorganizmów.

Beijerinck (1895 r.) pracował nad bakteriami siarkowymi i bakteriami redukującymi siarczany i uważał, że redukcja siarczanów zachodzi w wyniku prostego działania katalitycznego protoplazmy bakterii redukujących siarczany.

W 1911 roku Winogradski S. pracuje nad bakteriami siarkowymi purpurowymi, występującymi w środowiskach mineralnych zawierających  $H_2S$ .

Kleil (1912) wznowił badania nad bakteriami siarkowymi, publikując pracę pt. «Zur Physiologie der Schwefelbakterien», opierając się na wynikach Winogradskiego.

Upłynęło wiele lat od czasu gdy Van Niel wyodrębnił, po raz pierwszy w czystej hodowli jeden z gatunków *Thiorhodaceae*.

Na podstawie dłuższej prowadzonej hodowli, inni badacze stwierdzili, że bakterie siarkowe potrzebują do rozmnażania się i poruszania —  $H_2S$  i przez swoje procesy życiowe odkładają w swoich komórkach siarkę w postaci kuleczek. W Instytucie Kwasu Siarkowego i N. F. w Warszawie w 1955 r. analizując biologicznie wodę siarkowodorową przywiezioną z Machowa (otwór 301 C głębokość 80 m) znaleziono takie właśnie typowe bakterie z rodzaju *Beggiatoa*.

Lipman i Waksman podają, że wszystkie gatunki utleniające siarkę i jej pochodne należą do autotrofów, najciekawszy jest z nich *Thiobacillus thiooxidans* (znaleziony między innymi w rudzie siarkowej złożonej w hałdach w Związku Radzieckim) z powodu energicznego wytwarzania kwasu siarkowego i wytrzymywania pH = 2 w swym siedlisku. Z bakterii redukujących interesujący jest gatunek *Spirillum desulfuricans*, powodujący redukcję siarczanów, siarczynów i podsiar-

czynów wytwarzający siarkowodór trujący dla żywych organizmów tak w glebie, jak i w zbiornikach wodnych.

Później wykazano (Iwanow i inni), że rola bakterii siarkowych w przyrodzie jest bardzo rozpowszechniona, stwierdzono bowiem, że występują one w większych skupiskach niż wówczas sądzono.

Pewne gatunki bakterii siarkowych mogą w zależności od warunków przetwarzać związki tlenowe siarki w siarkę wolną lub dalej w siarkowodór, inne mogą przetwarzać siarkowodór i siarkę w związki tlenowe. Warunkiem, jaki tu ma decydujący wpływ jest działanie bez tlenu atmosferycznego lub w odwrotnym kierunku — przy dostępie tlenu.

Niewątpliwie destrukcyjna praca bakterii siarkowych spostrzeżona w kopalnictwie (9 i 10), jest spowodowana zmianą warunków naturalnych złoża, wskutek zakłócenia pewnej równowagi biochemicznej, zakłócenia spowodowanego dostępem tlenu atmosferycznego i usunięciem z pewnej strefy siarkowodoru.

Biochemiczne zjawiska zachodzące w korozji żelaza, jak i w kopalnictwie rudy siarkowej są przedmiotem początkowych badań naukowych, przede wszystkim dlatego, że dopiero w ostatnich latach problem ten spostrzeżono.

Dotychczas zbadano fragmenty tego zagadnienia, a więc rodzaje bakterii biorące udział w tych zmianach, warunki ich życia. W opracowaniu na razie są metody badań zmian biochemicznych powodowanych przez bakterie.

Szczególne zmiany biochemiczne zachodzące w rudzie siarkowej nie były dotychczas znane, gdyż kopalnictwo rudy siarkowej na skalę wielkoprzemysłową powstało w ostatnich dziesiątkach lat (jak wiadomo na skalę wielkoprzemysłową siarkę otrzymywano głównie metodą Frasha).

Zarówno działanie biochemiczne w korozji żelaza, jak również działanie bakterii w rudzie siarkowej występuje w kopalnictwie surowców chemicznych i dlatego problem powyższy jest przedmiotem zainteresowania.

W związku z niniejszą pracą wprowadzającą w temat, w konkluzji należy dodać chociaż częściowe wyniki niektórych wstępnych doświadczeń:

1. Wyhodowano bakterie siarkowe (wg Winogradskiego) w cylindrach miarowych z dodatkiem wygotowanego siana (w celu wywołania gnicia resztek roślinnych) i świeżo strąconego  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Po pewnym czasie analiza jakościowa osadu pokrywającego płytki stalowe włożone do cylindrów wykazała obecność  $\text{FeS}$  oraz większy ubytek na wadze płytek stalowych (od 0,102—0,120 g) w środowisku bakterii. Stwierdzono korozję mikrobiologiczną.

2. Wyhodowano bakterie żelaziste (wg Winogradskiego z opiłkami żelaznymi). W środowisku tych bakterii ubytek na wadze większy (od 0,160—0,165), co wskazuje na działalność korodującą tych bakterii.

3. Stwierdzono korozję mikrobiologiczną w środowisku bakterii żelazistych z rodz. *Chlamydothrix* (z torfowiska kampinoskiego) ubytek na wadze płytek stalowych większy (od 0,040—0,045 g)

4. Zapoczątkowano badania nad korozją mikrobiologiczną w środowisku mikroorganizmów planktonowych. Okazało się, że glony tworzą na powierzchni

plytek warstewkę hamującą korozję. Największa korozja okazała się w warunkach bez tych organizmów, ubytek na wadze płytek stalowych większy (od 0,105—0,135 g). Pracę należy kontynuować.

5. W związku ze znalezieniem bakterii siarkowych z rodz. *Beggiatea* w wodzie siarkowodorowej przywiezionej z Machowa w 1955 r., wyhodowano piękne okazy tych bakterii, widoczne w ruchu. Z bakteriami tymi wykonano cały szereg doświadczeń (oddzielna praca w toku dotycząca tylko bakterii z rodz. *Beggiatoa*) mających b. dużą wartość dla zbadania genezy złóż siarki rodzimej w naszej kopalni. Nad zagadnieniami tymi pracuje dr J. Czermiński. Pracę należy koniecznie kontynuować.

6. Wyhodowano bakterie siarkowe utleniające tiosiarczany na pożywce Starkey'a z dodatkiem glukozy, w celu przeprowadzenia szeregu doświadczeń z rudą siarkową, doświadczenia nie skończono.

7. Wyhodowano bakterie z rudy siarkowej na pożywce agarowej Starkeya, rodzaju bakterii jeszcze nie ustalono.

#### LITERATURA

1. Caldwell J., Little N., 1953, Korozja bakteryjna w konstrukcjach pływających. *Corrosion* 9, 6, 5, s. 165 (tłum.).
2. Callame B., 1959, Czynniki biologiczne korozji w środowisku morskim. *Corr. et Anticorr.* 7, 5, s. 173—177. (tłum.).
3. Clark J. S., 1954, *Microbiological Corrosion*. *Gil. Gas. J.* 41, 52, s. 150.
4. Dauphin M., 1956, Korozja rurociągów pod wpływem mikroorganizmów znajdujących się w wodzie. *Ann. Inst. Techn. Batin. Frav. Publ.* 9, 97, s. 75—77. (tłum.).
5. Deuber G. S., 1953, Działanie bakterii jako ważna przyczyna szybkiej korozji rur w ziemi. *Amer. Gaz. J.* 17, 2, 5, s. 31—35.
6. Farrer T., 1955, Tanina i jej wpływ na korozję bakteryjną. *Petrol. TMS* 59, 1507, s. 539 (tłum.).
7. Fejgina Z. S., 1954, Walka z osadami biologicznymi na budowach wodnych. *Sorod, Chos.* 3, s. 26 (tłum.).
8. Hamilton A., 1955, Mieszanki przeciwwodorostowe. *Ship. a. Boat. Build.* 8, 5, s. 109 (tłum.).
9. Iwanow M. S., 1961, Rola mikroorganizmów w tworzeniu i niszczeniu złóż siarki. *Żurn. Mikrob.*, s. 33—45.
10. Karawajko G. L., 1961, O mikrostrafowym rozmieszczeniu procesów utleniających w rozdolskich złożach. *Żurn. Mikrob.* 2, s. 287—288. (tłum.).
11. 1936, Kilka problemów korozji biologicznej. *Rev. Mater. Costr.* 485, s. 50 (tłum.).
12. 1956, Niszczenie powłok ochronnych przez pleśnie i bakterie (praca bibliograficzna) *Off. Dig.* 28, 382, s. 954—984. (tłum.).
13. Norvath J., Solti Z. B., 1959, Beitrag zum mechanismus der anaeroben mikrobiologischen Korrosion der Stalle in Boden. *Werks. u. Korros.* 10, 10, s. 624—630.
14. 1961, Obrastanie kadłubów, nowe badania ekspertów. *Fish. News.* 2503, s. 11 (tłum.).
15. Olsen R., Szybalski W., 1949, *Aerobic Microbiological Corrosion of Water Pipes*. *G. T. a. Chem. Scand* 3, s. 1094—1105.
16. Petterson S. W., 1954, Korozja pod wpływem działania mułu w ujściu rzek. *J. Appl. Chem.* 4, 12, s. 661—666. (tłum.).

17. Ross R. T., 1958, Mikrobiologiczne niszczenie powłok ochronnych. *Canad Daint. Vorn.* 32, 7, s. 42—43. (tłum.).
18. Sharpley J. M., 1961, Mikrobiological Corrosion in Waterfloods. *Corrosion* 17, 8, s. 92—96.
19. Starkey R. J., 1958, Ogólna fizjologia bakterii redukujących siarczany z punktu widzenia korozji. *Prod. Mon.* 22, 8, s. 12, 14, 16, 19, 20—23, 26—30. (tłum.).
20. Updegraff D. M., 1955, Mikrobiologiczna korozja stali. *Corrosion.* 11, 10, s. 442—446. (tłum.).
21. 1959, Wpływ bakterii na korozję nierdzewnych stali. *Dok. Akad. Nauk. SSSR* 125, 4, s. 909—912. (tłum.).
22. Ziewina G. B., 1957, Zagadnienie obrastania statków na morzu Kaspijskim. *Trudy Wsies. Hidrobiolog. Obszcz.* 8, s. 305—320. (tłum.).