

MİKROBİYOLOJİK KOROZYON VE HASAR MEKANİZMALARI

Koray Arslan

Metalurji Yük. Mühendisi

Atalay Akçadoğan

Metalurji Yük. Mühendisi

Korozyon, metal veya metal alaşımlarının bulunduğu ortam ile kimyasal veya elektrokimyasal tepkime vererek bozunması ve tahribata uğraması olayıdır. Suyun daha düşük seviyeye akışı gibi, bütün doğal olaylar da mümkün olabilen en düşük enerji seviyeli hale ulaşacak şekilde gerçekleşir. Bu bakış açısıyla, demir ve çelik de daha düşük enerjili hale dönüşmek amacıyla, doğal ortamlarda mevcut oksijen ve su ile birleşerek, orijinal demir cevherinin kimyasal yapısına benzer şekilde, pasif korozyon ürünü olan demir oksitleri (pas) oluşturur.

Deprem, iklim değişiklikleri vb. doğal afetler gibi korozyon da içme suyu, petrol ve doğal gaz boru hatları, köprüler, yapılar, konutlar, otomobiller gibi hemen hemen her şeyde riskli ve oldukça maliyetli hasarlara sebep olmaktadır. Korozyon, her yıl milyarlarca dolar kayba yol açan en ciddi sorunlardan biri olarak bilinmektedir. Korozyon harcamaları üzerine ABD, İngiltere, Japonya, Avustralya, Kuveyt, Almanya, Finlandiya, İsviçre, Hindistan ve Çin'i de içine alan çok sayıda ülkede çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Yapılan araştırmalardan çıkarılan ortak sonuç, ülkelerin yıllık korozyon harcamalarının Gayri Safi Milli

Hasılanın (GSMH) % 1'i ile % 5'i arasında değiştiğini göstermektedir. Türkiye için bu konuda yapılmış resmi bir çalışma bulunmamaktadır.

Mikrobiyolojik etkiden kaynaklanan korozyon olarak bilinen bir diğer adıyla biyokorozyon olarak da ifade edilen mikrobiyolojik korozyon (Microbiological Influenced Corrosion, MIC); mikrop, bakteri ve mantar gibi mikroorganizmalar tarafından başlatılan veya hızlandırılan korozyondur. 100 yılı aşkın bir süre önce ortaya çıkarılan MIC'in, modern endüstriyel sistemler için ciddi bir problem olduğunun farkına son 30 yılda varılmıştır.

Mikrobiyolojik korozyon, metal ve yapı malzemelerine olan korozyon zararlarının yaklaşık % 20'sini oluşturmaktadır. Dünya genelinde MIC'in direkt olarak sebep olduğu zararın yıllık 30- 50 Milyar \$ mertebesinde olduğu tahmin edilmektedir. ABD sanayi, boru hatlarında meydana gelen korozyonun % 15-30'unu oluşturan MIC ile mücadele etmek amacıyla, sadece doğal gaz endüstrisinde yılda 1,2 Milyar \$ harcama yapmaktadır.

Özellikle enerji ve petrol sanayinde, mikrobiyolojik korozyondan kaynaklanan yangın problemleri gibi zaman zaman ciddi hasarlarla sonuçlanan bir çok soruna yol açmaktadır.

Mikrobiyolojik korozyon, normal korozyon olaylarından farklı yapıda olmayıp, bazı mikro canlıların korozyonun tepkime hızını artırması şeklinde kendini gösterir. Normal korozyon olayının mevcut olmadığı ortamlarda mikrobiyolojik korozyon olayına çok nadiren rastlanır. Başka sebeplerle meydana gelen korozyon olaylarına ayrıca mikrobiyolojik korozyon olayları da katılarak korozyon hızını artırıcı etki yapar.

Sanayi	Sorunlu Alanlar
Metal	Karbon ve paslanmaz çelik borular ve tanklar; bakır, nikel, pirinç, alüminyum, bronz soğutma suyu boruları , kuleleri ve drenaj boruları
Petrol ve doğal gaz	Petrol ve gaz yükleme, taşıma,boşaltma ve yer altı boruları
Havacılık	Alüminyum kanatlar ve yakıt depoları
Su arıtma	Isı değiştiriciler ve boru sistemlerinde

Tablo 1: Mikrobiyolojik korozyondan en çok etkilenen tipik sanayi dalları

Mikrobiyolojik korozyonda mikro canlıların gelişmesi sonucu asitler ve sülfürler gibi bazı bileşenler ortaya çıkar. Bu bileşenler de korozyon hızını artırıcı rol oynarlar. Bazı durumlarda mikroorganizmalar doğrudan doğruya elektrokimyasal tepkimelere de katılabilir.

Mikrobiyolojik korozyonun başlaması için ortamda mikroorganizma, bir enerji kaynağı, karbon kaynağı, elektron alıcı, elektron verici ve su bulunması gerekir. Mikrobiyolojik korozyon olayına soğutma suyu sistemlerinde özellikle durgun bölgelerde çok rastlanır. Mikrobiyolojik korozyon genellikle tabanda durgun bölgelerde oluşur ve büyük oyuklar meydana getirir.

Mikrobiyolojik korozyon metalik ve bir o kadar da metalik olmayan yapıların etkilenmesinde mikroorganizmaların rolünü muhtemel kılan korozyon şeklidir. Mikrobiyolojik korozyon yeni bir korozyon mekanizması değildir ama, korozyon olaylarında mikroorganizmaların rolünü gösterir. Bir başka ifade ile mikrobiyolojik korozyon, metallerin korozyon kinetikleri üzerine mikroorganizmaların etkilerini inceler.

Mikrobiyolojik korozyon ile ilgili mikroorganizmaların genel özellikleri aşağıda verilmiştir:

- Genellikle bir mikrometreden (μm) daha küçüktürler.
- Her yerde bulunabilirler ve su ile temasta olan her yüzeye yapışabilirler.

- Geniş bir aralıktaki sıcaklık, basınç, pH ve oksijen derişimlerine dayanıklıdır veya değişimlere kolayca adapte olabilirler.
- Karışık koloniler içerisinde çoğalırlar. Bir çok organizmanın tek başına iken yaşayamadığı bir yaşama ortamını oluşturabilirler.
- Belirli şartlar altında hızla ürerler.
- Bir çok kimyasal maddeye dayanıklıdır.
- Asetik asit, sülfürik asit ve formik asit gibi çok farklı asitleri üretebilirler.
- Metalleri veya metalik iyonları yükseltgeyebilir veya indirgeyebilirler.

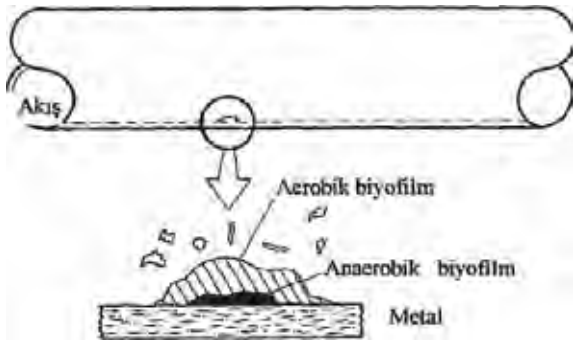
Mikroorganizmaların kütesinin büyük bir kısmını su oluşturur. Boyutları çok küçük olduğu için mikroorganizmalar hava, su ve cisimler tarafından çok kolay taşınırlar. Farklı tip mikroorganizmalar çeşitli ortamlarda sürekli olarak birbirlerine karışmış olarak bulunurlar ve şartların uygun olması halinde çoğalırlar ve yayılırlar. Organizmalar, fiziksel ve besin maddesi açısından farklı ortamlara dayanıklı oldukları için fonksiyonlarını genellikle devam ettirebilmektedir.

Mikrobiyolojik yaşamın sürmesi için gerekli koşullar araştırılmış ve Tablo 2'de verilen koşullar elde edilmiştir.

Sıcaklık	-5°C ile -120°C arasında
pH	0 ile 13 arasında
Redoks(indirgenme-yükseltgenme) potansiyeli	-450 mV ile +850 mV arası
Basınç	En çok 1000 bar kadar
Tuzluluk	Saf suda ve tuzlu suda
Besin konsantrasyonu	En az 10 $\mu\text{g/L}$ (sulu ortamdaki miktar)
Radyasyon	UV lambalarının üzerinde ki, aydınlatma ünitelerinde ki ve nükleer enerji alanlarındaki biyofilmlerde

Tablo 2: Mikrobiyolojik yaşam için gerekli koşullar

Mikroorganizmalar malzeme yüzeyinde bir film tabakası oluşturarak biyokorozyon mekanizmasına yol açarlar. Bu film tabakası "biyofilm" olarak da adlandırılmaktadır. Metalik yüzeylerin su ile temas etmesi anından itibaren biyofilm oluşumu başlar. Algler, mantarlar ve çeşitli bakteriler metal yüzeylerinde biyofilm oluştururlar. Şekil 1'de bir borunun iç yüzeyinde biyofilm oluşumu şematik olarak gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, bir biyofilimde tabakalar halinde farklı yapılarda bakteriler vardır. Anaerobik bakteriler metal yüzeyine en yakındırlar. Aerobik bakteriler onların üstünde oluşur ve ihtiyaçları olan oksijeni ya doğrudan sudan temin ederler veya anaerobik bakteriler onlar için oksijen üretir.



Şekil 1: Bir çelik borunun iç yüzeyinde biyofilm oluşum

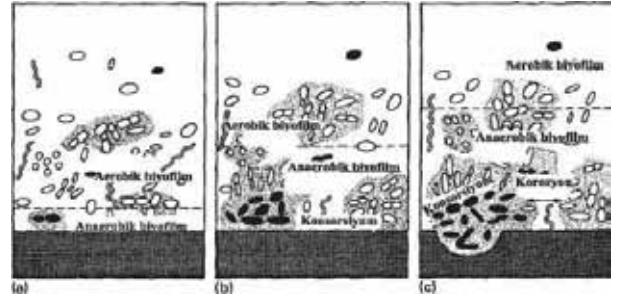
Şekil 1'de görüldüğü üzere metal üzerinde biyofilm tabakasının oluşması ve gelişmesi dört aşamada olur:

1. Metalin yüzeyinde, organik moleküllerin kimyasal bir adsorpsiyonundan ileri gelen bir değişim; organizmalar bu aşamada doğrudan etkili değillerdir (Alt tabaka için başlangıç mekanizması).
2. Yüzeyde yavaş yavaş bir kolonileşme (hücrelerarası polimer yapı oluşur).
3. Çok tabakalı bir yapıya ulaşan mikroorganizmalar tarafından çeşitli organik maddelerin sentezi (EPS, polymeres extracellulaires gibi).
4. Olgunlaşmış biyofilmin gelişmesi (kolonizasyon)

Biyofilmin oluşmasından itibaren pek çok mikrobiyolojik faaliyet başlar. Şekil 3'de biyofilm oluşmasından itibaren ortaya çıkan aşamalar ve mikrobiyolojik korozyon oluşumu şematik olarak gösterilmiştir. Bu aşamalar şöyledir:

- Gelişmiş bir biyofilm tabakası oluşur ve bu tabakanın altında anaerobik zon mevcuttur (Şekil 2a).
- Mikroorganizmalar konsorsiyum oluştururlar. Böylece iyonları bölgede hapsederek, metal yüzeyinde kimyasal ve fiziksel gradyan oluşur (Şekil 2b).
- Elektro-kimyasal hücre oluşur. Hücrenin aktifleşmesi ile metal çözünmeye başlar ve çukur korozyonu gözlenir (Şekil 2c).

Mikroorganizmalar daha önce görülmemiş yeni bir korozyon reaksiyonu kesinlikle oluşturmazlar.



Şekil 2: Mikrobiyolojik korozyon oluşumu

Mikrobiyolojik korozyondan kaynaklanan başarısızlıkların doğrulanması için tespit, teşhis ve gözlem önemlidir. Bu amaçla mikrobiyolojik, kimyasal ve metalürjik muayene teknikleri ve su, birikimler ve metal yüzeyleri için farklı numune alma teknikleri kullanılarak, işletme parametrelerinin ve sistemdeki değişikliklerin (sıcaklık vb.) gözlenmesini kapsar.

Mikrobiyolojik korozyondan kaynaklanan başarısızlıkta, mevcut bakteri tipi ve bu bakterinin korozyon tesiri arasındaki ilişkinin sebebi ve etkisi hakkında doğrudan bilgi elde etmek çoğu zaman zordur. Araştırmacılar, mikrobiyolojik etkiye ilişkin delilleri korumak amacıyla, özenle numune almışlardır. Bu, mikrobiyolojik korozyon dışındaki diğer korozyon mekanizmalarından kaynaklanan korozyonun gözlenmesi için de en iyi başlangıçtır.

Mikrobiyolojik korozyonun basit gözle muayene ile tespiti zordur. Mikrobiyolojik korozyonun bulunup bulunmadığının tespiti veya doğrulanmasına yardımcı olabilmek amacıyla bir seri gözlem bilgileri aşağıda verilmiştir ;

1. Yüzey korozyonundan ziyade çukur korozyonun oluşması
2. Mikrobiyolojik salgı kütlelerinin oluşması
3. Anaerobik sistemlerde hidrojen sülfürün açığa çıkması
4. Aerobik sistemlerde demir hidroksit oluşması
5. Geniş bakteri veya mantar popülasyonu
6. Sulu sistemlerde veya su içermeyen sistemlerde, bazı alanlarda su birikmesi
7. pH değerinin 4,0 – 9,0 arasında olması (genellikle MIC bu pH aralığında meydana gelir)

Yukarıda sayılan belirtilerin bir veya bir kaçının gözlenmesi durumunda mikrobiyolojik korozyon ihtimalinin mevcut olduğu göz önüne alınmalıdır.

Mikrobiyolojik korozyonu tanımak için deneysel teknikler de kullanılmaktadır. Direkt mikroskopik inceleme ve membran-filtre muayene teknikleri, mikrobiyolojik etkili korozyonla ilişkili mikroorganizmaların tespit edilmesinde kullanışlı yöntemlerdir. Direkt mikroskopik inceleme tekniği, demir yükseltgeyici bakterin tespitinde, kültürleme tekniklerinden (bakteri sayımı gibi) daha güvenilir ve uygun bir yöntemdir.

Mikrobiyolojik etkili korozyonun hiç oluşmadan önlemek için kaplama ve katodik korumanın birlikte kullanılması etkili bir koruma şeklidir.

Mikrobiyolojik korozyonun oluşmadan önlenmesi, var olanın azaltılması veya yok edilmesine göre çok daha az maliyetlidir. Bu amaçla sürekli olarak bakteri sayımı yapılmalı ve miktar kritik değerlerin altında tutulmaya çalışılmalıdır. Su olmadan mikrobiyolojik korozyon ile ilgili korozyon olamayacağından, sisteme giren su ile ilgili aşağıdaki bilgiler sürekli olarak kayıt edilmelidir:

- Suyun kaynağı
- pH değeri
- Sertliği
- Tuz miktarı
- Çözünmüş oksijen miktarı
- Diğer iyonlar
- Sıcaklık
- Akış hızı

Belirtilen faktörler kritik değerler arasına girdiği anda mikrobiyolojik korozyon bağlantılı korozyondan şüphelenmek ve gerekli incelemeleri yaparak tedbir almak gereklidir. Alınacak tedbirler, korozyonun kontrolü ile ilgili tedbirler ve bakteri miktarının kontrol altına alınması ile ilgili tedbirler olarak ikiye ayrılabilir.

Bakteri miktarının kontrol altına alınması için çalışma şartları öncelikle bakterinin çoğalmasını önleyecek şekilde seçilmelidir. Örneğin; kükürt ve kükürt içeren bileşikler kanalizasyon sularının havalandırılmasıyla bu ortamlardan uzaklaştırılabilir veya ortamdaki rutubeti önlemek gibi. Eğer çalışma şartlarının değiştirilmesi mümkün değil ise, o takdirde biyosit uygulamalarına başlanılır. Her bakterinin çoğalmasını yavaşlatan veya onu tamamen yok eden bir biyosit (mikrobiyolojik inhibitörler olarak da tanımlanabilen biyositler, sistem içindeki bakteriyel aktiviteyi kontrol altında tutarlar) vardır. Uygun kültür çalışmaları yapılarak bu biyositler tespit edilmeli, tesiste durgun bölgelerde kullanılmalıdır. Biyositlerin biyofilmin alt kısımlarına ulaşmaları mümkün olmayabilir. Bu durumda biyositin etkisi azalacak veya tamamen yok olacaktır. Diğer taraftan bakteriler belirli bir süre sonra biyositlere karşı bağışıklık kazanmaktadırlar. Sürekli kültür çalışmaları ile yeni ve daha etkili biyositler bulunmalıdır.

Biyositler, yükseltgen (oksitleyici) ve yükseltgen olmayan diye iki ana grupta toplanabilir. Klor, ozon ve brom yükseltgen biyositlerdir. 6,5 - 7,5 aralığındaki pH değerlerinde çok etkili bir biyosit olan klor, mikroorganizmaların kontrolünde en çok kullanılan bir biyositir ve sisteme gaz olarak ilave edilir. Yükseltgen olmayan biyositler, mikroorganizmanın metabolizmasına etki ederler. Böylece elektron alışverişi kontrol altına alınarak mikroorganizmaların çoğalması yavaşlatılır. Bu tip biyositler; organotins, bis (trichloromethyl) sulphone, methylenebisthiocyanate (MBT), β -brom- β -nitrostyrene (BNS), dodecylguanidine tuzları, di-bromonitropropaneamide (DBNDP), glutaraldehitler, aminler, karbonatlar, kuarternar amonyum tuzlarıdır.

Endüstriyel su sistemlerinde biyokorozyonu kontrol etmek için en çok kullanılan yöntem biyosit kullanımınıdır. Yükseltgen ve yükseltgen olmayan biyositler veya iki yükseltgen olmayan biyositlerin farklı kombinasyonları, endüstriyel su sistemlerinde mikrobiyolojik korozyonu en aza indirmek amacıyla kullanılmaktadır.

SRB bakterilerinin çoğalmasını ve böylelikle sülfür açığa çıkmasını önlemek amacıyla etkin biyositler geliştirilmesine yönelik araştırmalar halen devam etmektedir. Örneğin petrol üretiminde, enjeksiyon kuyularında, depolarda ve boru hatlarında SRB çoğalmasını kontrol etmek amacıyla enjeksiyon suyu periyodik olarak bir biyosit ile işleme tabii tutulmaktadır. SRB, boru ve diğer malzeme yüzeylerini kaplayan biyofilm içinde diğer aerobik ve anaerobik bakterilerle bir arada bulunduğu için ortama biyosit ilave edilmesi sınırlı bir etkinliğe sahiptir. Bu tür biyofilmlerde, biyosit biyofilm içerisine etkin olarak nüfuz edemediği için SRB bir nevi korunmaktadır. Bundan dolayı, SRB aktivitesini kontrol etmek amacıyla ortama biyosit ilavesi, hızlı mikrobiyal çoğalma sebebiyle zaman zaman anlamlı olamamaktadır. Glutaraldehit biyosit, hem aerobik hem de anaerobik ortamda hızla faaliyet gösterebilen kuvvetli bir antimikrobiyal madde olması sebebiyle, çeşitli endüstri tesislerinde özellikle proses sularındaki mikroorganizma miktarını kontrol altında tutmak amacıyla kullanılmaktadır. Glutaraldehit sülfat indirgeyici bakterileri (SRB) de kapsayan çok sayıda bakteri, alg ve mantarlara karşı kullanılır.

Bakteri miktarının kontrol altına alınması için fiziksel metotlardan basınçlı su ile temizleme en klasik ve basit metottur fakat etkinliği limitlidir. Etkinliğini artırmak için sert veya yumuşak sünger kullanımı ile biyofilmi yüzeyden temizleme yöntemi de endüstride oldukça yaygındır. Bunun yanında, sert sünger kullanımı yüzeydeki koruyucu film tabakasına zarar verebilmekte, yumuşak sünger kullanımı ise sıkı biyofilmlerde etkili bir temizlik yapmamaktadır.

Bazı mikrobiyolojik korozyon örnekleri ve tespit edilen mikroorganizmalar aşağıdaki resimlerde gösterilmektedir.



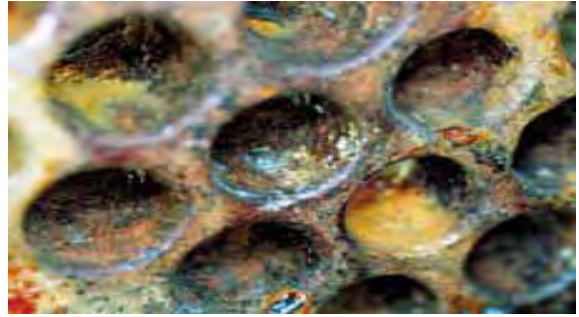
Şekil 3: Bir çelik boru içerisinde MIC bağlantılı bakteri kolonilerinin oluşması ve korozyon başlangıcı



Şekil 4: Ham petrol boru hattında kullanılan bir çelik boruda SRB bakterilerinden kaynaklanan çukur oluşumu ve boru delinmesi



Şekil 5: MIC bağlantılı çukur korozyonu neticesi oluşmuş çelik boru delinmeleri



Şekil 6: Kalorifer kazanlarında kullanılan çelik borularda SRB den kaynaklanan MIC

Mikrobiyolojik korozyon ile ilgili olarak son yıllarda yapılmış çalışmalardan bir kısmı aşağıda özet olarak verilmiştir:

T.S. Rao, T. N. Sairam ve arkadaşları, taze su soğutma sisteminde kullanılan karbon çeliğinde, demir yükseltgeyici ve sülfat indirgeyici bakterilerin sebep

olduğu korozyonu araştırmışlardır. Karbon çeliği, üzerinde meydana gelen mikrobiyal üreme ve korozyonun incelenmesi amacıyla, nükleer deney reaktörünün soğutma suyu sistemine direkt olarak maruz bırakılmıştır. Demir bakterileri, sülfat indirgeyici bakteriler (SRB) ve kültürel aerobik heterotrofik bakteriler (CAHB) soğutma suyu içerisinde ve karbon çelik parçalarda incelenmiştir. Korozyon hızı kütle kaybı ve korozyon ürünleri X-ışını difraksiyon (XRD) analizi ve Mossbauer spektroskopisi ile tespit edilmiştir. Karbon çeliği üzerinde büyük yumruların oluştuğu gözlenmiştir. SEM resimlerinin faz analizlerinden γ -Fe₂O₃, FePO₄, FePS₃, Fe(PO₃)₃ ve BaFeO₃ bileşiklerinin ortamda mevcut olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmadan, demir bakterilerinin ve SRB'nin karbon çeliğinin korozyonu üzerinde etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

Z. Jinglei ve arkadaşları, 16 Mn çeliğinin korozyon davranışı üzerine sülfat indirgeyici bakterilerin etkisini incelemiştir. Yapılan çalışmada SRB kaynağı olarak deniz çamuru kullanılmış, deneyler bakteri içeren ve içermeyen çamur ortamında laboratuvar şartlarında gerçekleştirilmiştir. Bakteri içeren ortamdaki 16Mn çeliğinin korozyon hızı, içermeyen ortamdaki korozyon hızından yaklaşık 4 kat daha fazla bulunmuştur.

Isabella Dupont ve arkadaşları, deniz suyunda paslanmaz çeliğin korozyon potansiyeli üzerine glukoz oksidaz aktivitesinin etkisini araştırmışlardır. Doğal deniz suyunda paslanmaz çeliğin korozyon potansiyeli, mevcut oksijen ve mikroorganizma miktarına bağlı olarak artar. Bu çalışmada, steril deniz suyuna bir mikrobiyal enzim olan glukoz oksidaz ilave edilerek etkisi araştırılmıştır. Glukoz içeren steril ve havalandırılmış deniz suyuna glukoz oksidaz enzimi ilave edilmesi, paslanmaz çeliğin korozyon potansiyelinde önemli ölçüde bir artışa sebep olmuştur. Yapılan deneyler ile paslanmaz çeliğin korozyon potansiyelindeki artışın enzimatik aktivite sonucunda açığa çıkan hidrojen peroksidin ve glukonik asitin müşterek etkisinin bir sonucu olduğu belirlenmiştir.

S. E. Werner ve arkadaşları, 304 tip paslanmaz çeliğin nötral 0,1 M NaCl çözeltisindeki çukur korozyonuna sülfat indirgeyici bakterinin etkisini oda sıcaklığında araştırmışlardır. Deneylerden elde edilen sonuçlar, H₂S'in çukur korozyonu artırmasına rağmen SRB'nin çukur korozyondaki etkisinin, SRB tarafından üretilen H₂S'in derişim seviyesinden beklenenden daha az olduğunu göstermiştir.

KAYNAKLAR

- Bard A.J., Stratmann M.**, Corrosion and Oxide Films, Encyclopedia of Electrochemistry, Wiley – VCH Weinheim, Volume 4 337 (2003)
- Borenstein S. W.**, Microbiologically influenced corrosion handbook, Industrial Press Inc., New York, 11-43 (1994)
- Roberge P. R.**, Handbook of Corrosion Engineering, McGraw-Hill ASM Handbook Volume 13-13A, McGraw-Hill, 1140 (2000)
- Koç T.**, Mikrobiyolojik Etkili Korozyon, VIII. Uluslararası Korozyon Sempozyumu, Korozyon Derneği, Eskişehir, 270-289 (2002).
- Yalçın H., Koç T.**, Mühendisler İçin Korozyon, TMMOB Kimya Mühendisleri Odası, Ankara, 1-31 (1999).
- Rao T.S., Sairam T.N., Viswanathan B.**, Corrosion Science 42 1417 (2000)
- Zhang J., Hou B., Guo G.**, Chin. J. Oceanol. Limnol. 11 172 (1993)
- B.J. Webster, S.E. Werner, D.B. Wells, P.J. Bremer**, Microbiologically Influenced Corrosion of Copper in Potable Water Systems—pH Effects, Corrosion, 56, 942-950 (2000)