" Microbiology in fluenced comosion "

MIC

يعرف مصطلح Microbiology in fluenced comosion (MIC) : على انه التأثيرات التأكليه الناتجه عن الفعاليات الايضية للاحياء المجهريه الهوائيه واللاهوائيه عندما يكون المعدن متصلا مع البيئه المحيط بها وقد بينت الدراسات في الاعوام بين 1950- 1960 حدوث تأكل في خزانات الوقود المصنوعه من سبائك الالمنيوم في الطائرات النفاثه واشارت الى ان الجراثيم والفطريات والخمائر هي المسؤوله عن هذا التأكل ومنذ ذلك الوقت عد التأكل بتأثير الاحياء المجهريه مشكله خطيره وقد قسمت الاحياء

المجهريه المسببه للتأكل الى خمسه اصناف :

1-الاحياء المجهريه المنتجه للحامض Acid producing Microorganisms

تشمل الاحياء التي تؤكسد مركبات الكبريت الى حامض الكبريتيك مما يؤدي الى انخفاض قيم الاس الهيدروجيني الى 2 ،كما ان بعض الاحياء المؤكسده للكبريت تنتج حوامض عضويه مثل حامض الخليك والفورميك من المركبات العضويه ومثال على ذلك جنس Thiobacillus الذي يسبب تأكل المعادن الحديديه عن طريق انتاجه حامض الكبريتيك وتحدث هذه الحاله عندما يكون المعدن بتماس مع المركبات الكبريتية او المياه المشبعه بالكبريت في الظروف الهوائيه وقد عزلت جراثيم Thiobacillus ferrooxidans من سبائك الحديد المتأكله كما يحدث التأكل نتيجه الانخفاض في الاس الهيدروجيني الناتج عن الفعاليات الايضيه لبعض الفطريات مثل فطر Cladosporium resinae الذي يعد من اكثر انواع الفطريات انتشارا في خزانات وقود الطائرات المصنوعه من الألمنيوم .

2- الاحياء المجهريه المكونه للزوجه Slime forming Microorganisms

تشمل الطحالب والخمائر والجراثيم والفطريات ويظهر تأثيرها من خلال الترسبات التي تكونها مما يؤدي الى تكوين خلايا تركيز Concentration cells ومن امثله هذه البكتريا Pseudomonas و Flarobacterium و Bacillus .

3- الجراثيم المؤكسده لايونات المعادن Metal ions Oxidizing bacteria

تتمثل بجراثيم الحديد Iron Reducing bacteria مثل جنس shewanella وجراثيم المنغنيز

والتي تقوم بتكوين ترسبات سميكه تخلق خلايا تركيز اوكسجينيه وتشمل هذه الاجناس Gallionella و Leptothrix و Sphaerotilus .

او يتأكل الفولاذ المقاوم للصدأ Stainless steel بفعل جراثيم الحديد Gallionella ويحدث التأكل عن طريق تكون ترسبات كبيره لزجه تسمى الدرينات ذات لون بني محمر تؤدي الى تكوين خلايا تركيز اوكسجينيه على سطح المعدن ، او انها تساعد على اكسده مركبات الحديد و المنغنيز فتتكون مركبات ذات تأثير مؤذي على سطح المعدن مثل الهاليدات او كلوريد الحديد والمنغنيز اللذان يسببان هجوما موقعيا حادا على المعدن من خلال اختراق الطبقات الاوكسيديه الواقيه .تمتلك جراثيم Sphaerotilus ا لقدره على تحويل ايونات الحديدوز والمنغنيز Mn^{+2} و Fe^{+2} الذائبه الى ايونات الحديديك والمنغنيز Mn^{+4} Fe^{+3} غير الذائبه والتي تعطي ترسبات غنيه بالحديد والمنغنيز مما تسبب التأكل .

4- الاحياء المجهريه المتغذيه على الهيدروكاربونات Hydrocarbon feeding Microorganisms

اشارت الدراسات الى ان اكثر الجراثيم المتغذيه على الهيدروكاربونات تكون نواتجا ايضيه مهمه في احداث التأكل وذلك من خلال تحطيمها للطبقات الواقيه .

5- الجراثيم المختزله للكبريت Sulfate Reducing Bacteria (SRB)

وهي اكثر الانواع الشائعه المسببه للتأكل اذ تختزل الكبريتات الى كبريتيد في الظروف اللاهوائيه وتزيل الاستقطاب الكاثودي من سطح المعدن عن طريق استهلاك الهيدروجين وتشمل الجراثيم المختزله للكبريت SRB والجراثيم المختزله للثايتوكبريتات TRB والتي يكثر تواجدها في منشأتا نتاج النفط والغاز .

يتم اختزال الكبريتات اما تمثيلي assimilatory او غير تمثيلي dissimilatory ، في الاختزال التمثيلي تختزل الكبريتات او مركبات الكبريت الى مركبات عضويه تستخدم في بناء الاحماض الامينيه والبروتينات ولايؤدي الى تحرر الكبريتيد ، بينما في الاختزال غير التمثيلي تختزل الكبريتات او مركبات الكبريت الى الكبريتيد او H_2S .

وسواء كان الاختزال تمثيلي او غير تمثيلي فانها تبدأ بتنشيط الكبريتات بواسطه adenosine triphosphate (ATP) حيث ترتبط الكبريتات ب ATP فتكون adenosine phosphor sulphate (APS) وتتم هذه الخطوه بوجود انزيم ATP sulphurylase بعدها اذا كان

الاختزال غير تمثيلي الكبريتات الموجوده في APS تختزل الى So_3^{-2} sulphite ومن ثم الى S^{-2} او H_2S بواسطه انزيم APS reductase بينما اذا كان الاختزال تمثيلي تضاف ذره فسفور اخرى الى APS لتكون phospho sulfate (PAPS) Phospho adenosine يختزل هذا المركب الى So_3^{-2} sulphiteوالذي يختزل بدوره الى S^{-2} sulphide بوجود انزيم sulphite reductase والسلفايد المتكونه في هذه الحاله يدخل بتكوين المركبات العضويه الكبريتيه (الحوامض الامينيه والبروتينات) لذا بينت الكثير من الدراسات ان العديد من الاحياء المجهريه تسبب تأثيرات تأكليه الا انها اقل اهميه من الجراثيم المختزله للكبريت التيى تكون سريعه التكاثر وواسعه الانتشار كما انها تحتمي تحت طبقه الغشاء الاحيائي Biofilm الذي يكون له دورا بارزا في توفير الظروف الملائمه لنموها وبالتالي قيامها بدورها التأكلي .

دور الجراثيم المختزله للكبريت في تأكل المعادن : SRB

درس دور الجراثيم المختزله للكبريت في احداث التأكل في سلسله من البحوث ابتدأت من عام 1922 وفي عام 1924 بين كل من May و Bongough الى ان كبريتيد الهيدروجين المتكون يؤثر على المعادن ويسبب تأكلها بدرجه كبيره . وفي عام 1934 وضعت النظريه الاكثر قبولا في تفسير التأكل بفعل SRB وسميت بنظريه ازاله الاستقطاب الكاثودي cathodio depolarization وفسرت حدوث التأكل من خلال قدره الجراثيم المختزله للكبريت على ازاله الهيدروجين المستقطب على سطح المعدن عن طريقه اكسدته بواسطه انزيم Hydrogenase فيتعرض المعدن للبيئه المحيطه ويفقد ايوناته التي تتفاعل مع ايونات الكبريتيد s^{-2} الناتجه من اختزال الكبريتات اذ يتكون كبريتد الحديدوز Fes كما موضعح في المعادلات التاليه :

تفاعلات الانود $4Fe \longrightarrow Fe^{+2} + 8e^-$

تفاعلات الكاثود $8H^+ + 8e^- \longrightarrow 8H$

ازاله الاستقطاب الكاثودي بفعل SRB

$$So_4^{=} + 8H \longrightarrow S^- + 4H_2o$$

نواتج التأكل في موقع الانود

$$Fe^{+2} + S^- \longrightarrow FeS$$

يعد انزيم Hydrogenase المحفز البايلوجي لعمليه اختزال الكبريتات وان نسبه التسبب على اختزال الكبريتات بواسطه الهيدروجين اذ وجد ان جراثيم Desulforibrio تحتوي انزيم Hydrogenase ذو فعاليه عاليه بينما التجارب التي اجريت على النوع orientis Desulfotomaculam بنيت عدم حدوث ازاله استقطاب كاثودي لانها لاتمتلك ذلك الانزيم .

اليه حدوث التأكل بفعل SRB

لقد بنيت الدراسات الحديثه الى ان احد اهم القوى المشجعه على حدوث التأكل الموقعي بفعل هذه الجراثيم هو حدوث التمايز الحامضي Differential acidification بين منطقه الانود والكاثود ، اذ ان المنتجات الايضيه الناتجه من فعاليات مختزلات الكبريت في منطقه الانود (النقر) تساهم في خفض الاس الهيدروجيني في هذه المنطقه الى 5.4 بينما يكون الاس الهيدروجيني في منطقه الكاثود 6.7 مما يؤدي الى تكوين خلايا تمايز حام ضي differential PH cells ، كما ان وجود ثاني اوكسيد الكاربون وكبريتيد الهيدروجين وكبريتيد الحديدوز والمركبات الاخرى تساهم في حدوث التمايز الحامضي وتشجع التأكل خصوصا كبريتيد الحديدوز لانه يعد من نواتج التأكل الموصله للتيار Conduction Corrosion products اثبتت هذه الميكانيكيه واعتبرت من اهم النظريات التي تفسر حدوث التأكل بفعل SRB ، يتميز التأكل الذي يحدث بفعل SRB بانه يكون على هيئه نقر Pites وهو من اخطر انواع التأكل عزلت SRB من مواقع الصناعات المختلفه مثل المبادلات الحراريه للمفاعلات النوويه ومكائن مصانع الورق ومن ابار النفط وانظمه تبريد الصناعات البتروكيمياويه وانابيب نقل النفط الخام .

يحدث التأكل بالتمايز الحامضي عندما تكون بكتريا SRB غير ذاتيه التغذيه Heterotroph فاستهلاك البكتريا للمركبات العضويه كالاكتيت والاستين والبروبيونين وغيرها يؤدي الى تكون مركبات تخفض قيمه الاسس الهدروجيني PH في المنطقه التي تنمو فيها البكتريا على سطح المعدن مسببه اختلاف في ال PH في منطقتين مختلفتين من سطح المعدن وهذا الاختلاف يولد فوق جهد يؤدي التي تكون تيار تأكلي وفقا للمعادلات الاتيه :

in complete oxidation

$$2CH_3CHoHCoo + SO_4^{=} + 2H^{+} \longrightarrow 2CH_3COO^{-} + 2HCO_3 + H_2S$$

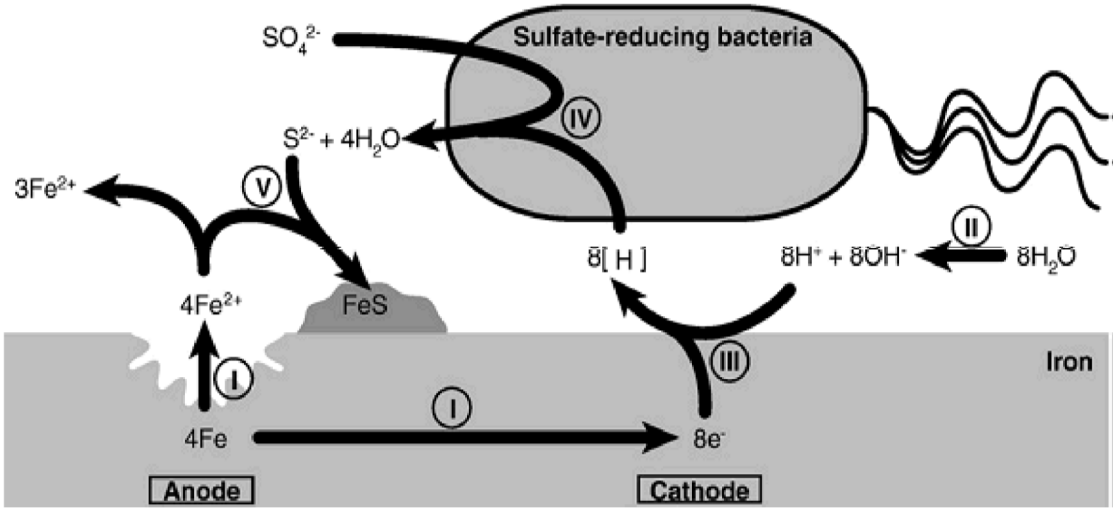
Complete oxidation

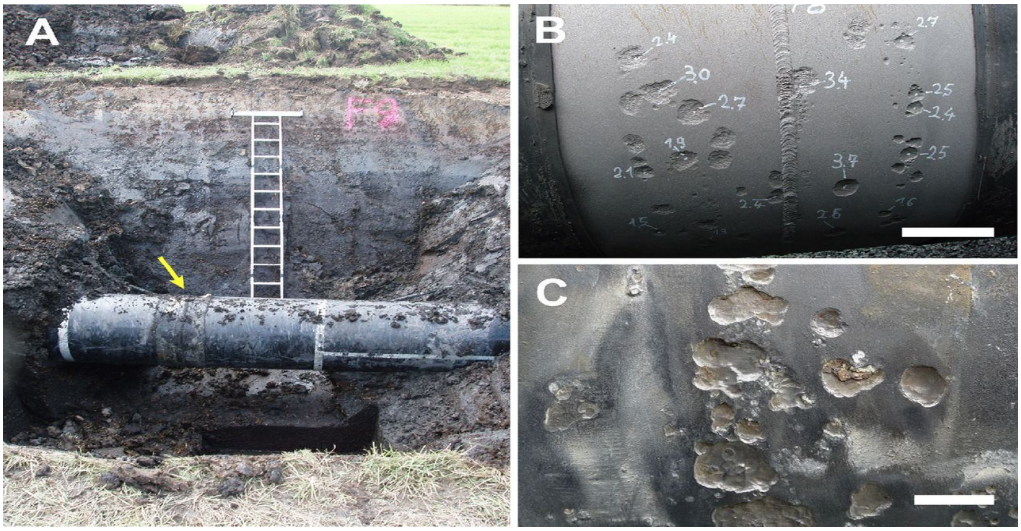
$$2CH_3CHoHCoo^- + So_4^{=} + 2H^+ \longrightarrow 6HCo^-_3 + 3H_2$$

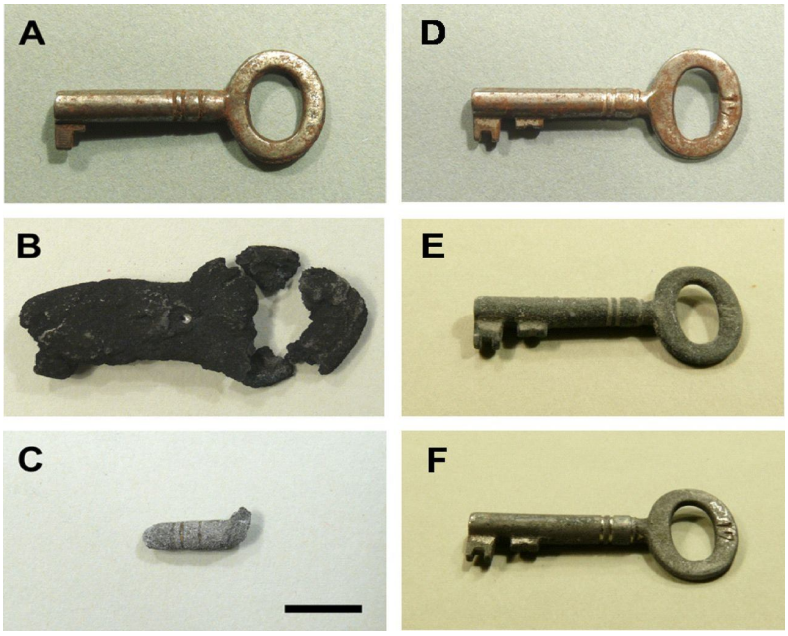
تؤكسد ال SRB الماده العضويه اكسده تامه الى Co_2 و H_2S تحتاج الكبريتات في هذه الحاله الى عدد من الانزيمات مثل cytochrom c,b

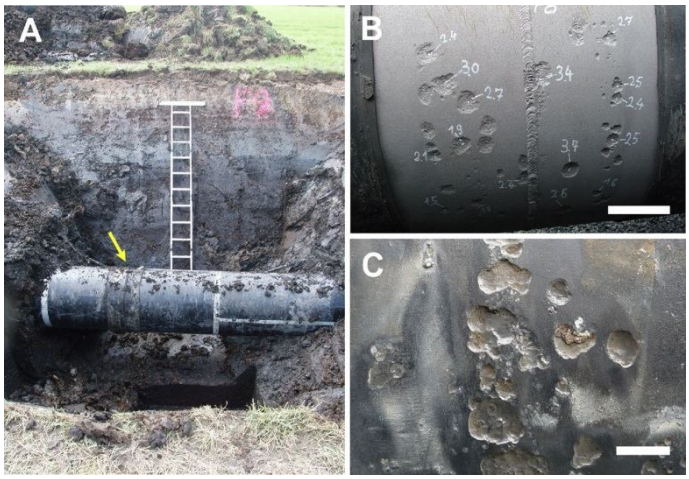
ATP phosphorylase

ATP sulfurylase




A
B
C


A
D
B
E
C
F


A
B
C

قياس معدل التآكل Corrosion Rate C.R.

1- فقدان الوزن Weight Loss

تدعي هذه الطريقة أحيانا بـ(الطريقة الوزنية) والتي تستعمل بشكل واسع لإيجاد معدلات التآكل العام وخاصة تلك التي تسبب فقدان محسوس بالوزن في حين يصعب استخدام هذه الطريقة لإيجاد معدلات التآكل الموضعي والذي يصعب التحسس بالوزن المفقود القليل أو المعدوم .
تتضمن طريقة قياس معدل التآكل بطريقة فقدان الوزن الخطوات الاتية-:
1-أعداد النماذج بأشكال هندسية معينة واكثر هذه الأشكال استخداماً هي المستطيلة.
2-تزن النماذج بميزان حساس ويحسب الوزن الأصلي لها (Original Weight) بالملغرام.
3-تحسب المساحة السطحية المعرضة للمحلول (A) بالـ (دسم (**1دسم 10 =سم**) او سم او ملم)
4-تغمر النماذج في الوسط (المحلول) لفترة زمنية كافية (t) تقاس بالأيام حتى يحصل التاكل .
5-ترفع النماذج من الوسط ثم تغسل بالماء المقطر لإزالة آثار المحلول ثم تجفف وتنظف من نواتج التآكل .
6-تزن النماذج ثانية (reweight) ثم يحسب مقدار التغير بالوزن .

7-يحسب معدل التآكل بدلالة (m/cm/d) وهي تمثل الوزن المفقود ب (mg) لكل وحدة مساحة ب (cm^2) ولفترة غمر تحسب بـ (days) .....(1)
تكون وحدات معدل التآكل بالطريقة الوزنية أما -:
أ -غرام / متر2 / يوم ويرمز له بg/m/d
ب -ملغرام / دسم2 / يوم ويرمز لها ب m/d/d .....(2)

2- طريقة التغلغل Penetration Method

تعتمد هذه الطريقة على حساب مقدار تغلغل التآكل في المعدن. تكون وحدة التغلغل هي وحدة طول لفترة زمنية معينة غالباً ما تكون هذه الفترة سنة كاملة (Year) أو اكثر. تكون وحدات قياس معدل التآكل بطريقة التغلغل هي:

1-ملم / سنة ويرمز لها بـ (mm/ y) وهي تمثل (Year millimeters Penetration Per)
2-انج / سنة ويرمز لها ب (ip/y) وهي تمثل (inches penetration per year)
3-مل/ سنة ويرمز لها بـ (mp/y) وهي تمثلMils penetration per year - حيث أن كل واحد مل = 10-3انج.
يمكن تحويل وحدات معدل التآكل بالفقدان بالوزن إلىوحدات تغلغل وفقاً للمعادلات الاتية :
mpy = (1.44 / S .G.) * (m/d/d) ..... (3) حيث أن S.G. تمثل الكثافة النوعية للمعدن .
g/m/d = 2.74 (S.G.) (mm/ y) ..... (4)
mm/ y = (0.365 / S.G.) (g/m/d) ..... (5)

(6) .....(m/d/d) (S.G. / 0.00144) = i/p/y

(7) ……..... (ipy) (S.G.) 696 = mdd

(8) ..... (ipy) 25.4 = y/mm