



TEKNOLOGISK
INSTITUT

Mikrobielt betinget korrosion og Biofouling

Bo Højris Olesen og Christian Højerslev

Teknologisk Institut, Teknologiparken, Kongsvang Allé 29, 8000 Århus C

Kemi- og Vandteknik, Bo.Hojris@teknologisk.dk

Materialeprøvning, Christian.Hojerslev@teknologisk.dk

Abstract

Microorganisms in the form of bacteria have been found in practically all the aquatic environments that have been investigated. This goes not only for natural habitats but also for the technical and manmade systems that handles water in some way. In terms of corrosion, bacteria can turn the prerequisites for corrosion upside down causing a significant increase in the corrosion rate or initiating corrosion where not expected. The actions of microbiologically influenced corrosion is many numerous. The effect could be caused by e.g. acidification of the near surface regions, by deposition of cathodically active minerals like manganese dioxide, or by action of sulphate reducing bacteria in terms of e.g. cathodic depolarisation. It has become evident that microbiological activity may influence corrosion processes significantly and that early considerations regarding hygienic construction and clean maintenance are necessary in order to combat the bacteria.

Introduktion

Mikroorganismer i form af bakterier findes i stort set alle de vandige miljøer, man p.t. har undersøgt. I forbindelse med korrosion kan bakterierne vende op og ned på de kemiske retningslinier, der bestemmer, om et metal korroderer eller ikke. De kan eksempelvis forårsage, at korrosionen sker lokalt på bestemte steder i stedet for jævnt fordelt over hele overfladen. Effekten af bakterievækst på metaloverflader kan også betyde, at ellers passive metaller, som fx rustfrit stål, korroderer. Det er derfor vigtigt under arbejde med korrosion i vandige miljøer at tage højde for denne ofte oversete korrosionsform.

Bakterier og biofilm

I modsætning til de højerestående organismer, vi normalt forbinder med liv, er mikroorganismer encellede organismer, der er så små, at de ikke kan ses enkeltvis med det blotte øje. Mikroorganismene er - skønt de ligner hinanden af ydre - meget forskellige med hensyn til deres funktioner. Mikroorganismer kan leve af mange forskellige stoffer og opdeles ofte i kategorier på den baggrund; fx aerobe bakterier (bruger ilt som elektronacceptor) og denitrifikanter (bruger nitrat og andre kvælstofforbindelser); sådanne bakterier forekommer bl.a. i spildevandsrensingsanlæg), sulfatreducerende bakterier (bruger sulfat), jernreducerende bakterier (bruger jernforbindelser) eller fermenterende bakterier (forgærer organisk stof).

Siden sidst i 70'erne har forskere været opmærksomme på, at langt de fleste bakterier (95 % skønnet) ikke lever som frie celler, men derimod lever fastsiddende på alle slags overflader i såkaldte biofilm. Denne opdagelse har betydet, at en lang række naturlige biologiske processer nu er lettere at forklare. Desuden har denne opdagelse bidraget til forståelse af flere industrielle problemer af hidtil uforklarlig karakter – og dermed deres (principielle) løsning.

Årsagen til, at bakterierne fortrinsvis lever i biofilm, er at den enkelte fastsiddende bakterie derved opnår en række fordele:

- ♦ Tilgængeligheden af næringsstoffer er ofte fordelagtig i en biofilm: Typisk vil næringsstofferne "kontinuerligt" transporteres hen langs biofilmen som følge af et væskeflow. Den enkelte bakterie i væsken/vandet kan kun udnytte de næringsstoffer, der er i dens umiddelbare nærhed. I tilfælde af væskestrømning vil en enlig bakterie flyde med strømmen, hvorfor det ikke er forventeligt, at næringsstoffer "kontinuert" tilflyder den.
- ♦ Bakterier, der vokser ved siden af hinanden i biofilm, kan drage nytte af hinandens processer. Således kan eksempelvis en bakteriegruppe udnytte en andens affaldsstoffer.
- ♦ Biofilmbakterier er bedre beskyttet end frie bakterier mod ændringer i det omgivende miljø (fx pludselige ændringer i pH, temperatur, saltkoncentration, næringsstoffer eller tilstedeværelsen af toksiske komponenter), hvilket eksempelvis gør dem mere modstandsdygtige over for biocider end den enkelte bakterie. I en biofilm vil det ofte kun være de yderste celler, der oplever de pludselige ændringer eller de højere doser biocid. De underliggende celler oplever i stedet en mere jævn ændring eller en lavere biocidkoncentration, fordi biocidet først skal diffundere igennem og reagere med de overliggende lag.
- ♦ Som følge af den nære kontakt er sandsynligheden/muligheden for udveksling af genetisk materiale mellem bakterier i biofilm betragteligt større end mellem individuelle bakterier. Denne udveksling muliggør tilpasning til ydre ændringer.

En biofilm er et mere eller mindre kompakt lag mikroorganismer fæstnet til en overflade. Tykkelsen af biofilm varierer sædvanligvis fra 10 til 500 μm , men lag af film på adskillige centimeters tykkelse er observeret. Biofilm er til stede på næsten enhver våd overflade – på sten i strandkanten, på skibsskrog, på tænder hos mennesker, på indersiden af vandførende rør osv.

Biofilm karakteriseres ved:

- ❖ Højt vandindhold (70-95 % af den totale biofilmmasse)
- ❖ Højt indhold af organiske stoffer (50-90 % af den totale tørstofmængde)
- ❖ Højt celleantal. Cellebiomassen udgør 10-90 % af den samlede mængde organiske stoffer
- ❖ Højt indhold af kulhydrater og proteiner
- ❖ (I de fleste tilfælde) lavt indhold af uorganiske stoffer.

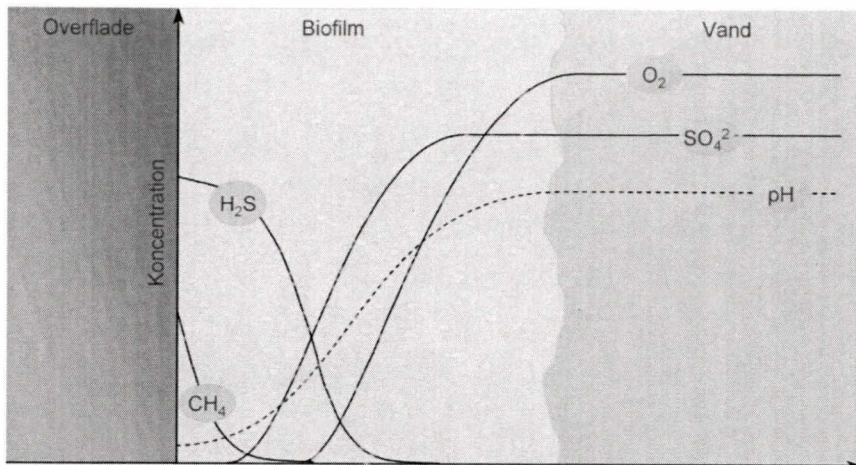
I modsætning til de celler, der lever enkeltvis, danner bakterier i biofilm en gel (kaldet *extracellulære polymeriske stoffer* eller forkortet EPS), hvis funktion er at holde biofilmens bestanddele sammen, og at hæfte biofilmen til overfladen. EPS er desuden med til at beskytte bakterierne i biofilmen mod ydre påvirkninger.

Biofilm findes i alle systemer, hvor der forekommer vand. Det gælder ikke blot naturlige systemer, men også de fleste industrielle vandsystemer. Ved stranden kan man ofte finde bakterier og andre mikroorganismer som et fedt lag på de sten, der ligger ved bredden. I industrielle systemer er det sjældent, at biofilm når tilsvarende tykkelser. Man vil dog med stor sandsynlighed kunne finde biofilm på alle de overflader, der er i berøring med vand.

Betydning af mikrobiologi i forhold til korrosion

Biofilm kan spille en afgørende rolle i forhold til korrosion, idet de kemiske forhold under biofilmen - og dermed også forudsætningerne for korrosion - kan afvige signifikant fra det omkringliggende vandige miljø. Selv i miljøer med tilsyneladende veldefineret og optimal vandkvalitet, som fx i køle- og fjernvarmesystemer, kan biokorrosion nedsætte systemernes levetid betydeligt^{ii,iii}.

Er der tale om systemer uden biologisk aktivitet, er korrosionsprocesserne - om end de kan være komplekse - normalt forudsigelige på baggrund af kemiske og fysiske parametre. Er der derimod mikrobiologi indblandet, er historien en anden. Ikke alene kan vandets sammensætning af salte, organisk stof og andre komponenter ændres, men mikroorganismer i form af biofilm kan bevirke, at kemien ved overfladen (af for eksempel et rør eller en vekslerplade) er væsentlig forskellig fra den, man måler i vandet udenfor (se Figur 1). Selvom størstedelen af en biofilm udgøres af vand, kan bakterierne inde i biofilmen producere eller forbruge stoffer langt hurtigere end disse kan transporteres frem eller tilbage mellem biofilmen og det omkringliggende vandige miljø.



Figur 1. Biologiske processer forårsaget af bakterier i en biofilm kan ændre på kemien ved overfladen. Den viste biofilm er et tænkt eksempel, hvor vandet omkring bl.a. indeholder ilt (O_2) og sulfat (SO_4^{2-}) ved en relativt høj pH. I de øverste lag af biofilmen forbruges ilt af aerobe bakterier. Efterhånden som ilt forsvinder, overtager de anaerobe bakterier, fx sulfatreducerende bakterier, der omdanner sulfat til sulfid (her angivet som svovlbrinte, H_2S). Længere nede i filmen, hvor sulfaten er forsvundet, kan der evt. dannes metan (CH_4).

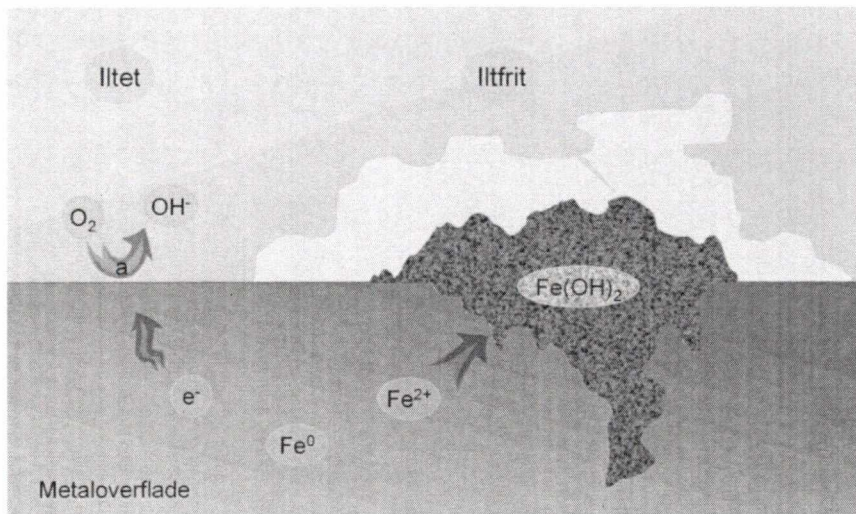
Korrosion i vandige miljøer er oftest fastlagt ved væskens kemi. Men, som eksemplificeret i figuren nedenfor, modificeres væskens kemiske egenskaber (belyst ved ændringen i pH) som hovedregel af tilstedeværelsen af en biofilm på overfladen. Den biologiske aktivitet vil ofte forstærke allerede igangværende korrosion, eller den kan forårsage korrosion i et system, hvor korrosion ikke normalt forventes. Uanset hvilken af disse to typer, der gør sig gældende, vil den observerede virkning være den samme – nemlig en væsentlig forkortelse af levetiden.

Den største fare ved biokorrosion er den lokale korrosion, der ofte iagttages som følge af mikrobiologisk aktivitet på overflader. Ved sådanne lokale angreb kan levetiden i værste fald nedsættes fra adskillige år til få måneder.

Forskellige former for biokorrosion

Generelt gælder, at enhver biologisk proces, der foregår på en metaloverflade, vil have indflydelse på korrosion af metallet. I dag er adskillige mekanismer bag korrosion forårsaget/forstærket af tilstedeværelsen af biofilm – ofte betegnet biokorrosion - erkendte. Nogle få af disse tjener som eksempler i det følgende:

Bakteriernes iltforbrug kan også - selvom der måtte være meget lidt ilt i vandet - resultere i lokal korrosion under biofilmen. Et fænomen, der er meget lig tildækningskorrosion, men hvor bakterierne forstærker effekten (se Figur 2).



Figur 2. Favorisering af lokal korrosion under biofilm. Bakterierne i biofilmen bruger iltten hurtigere, end den kan transporteres fra vandet udenfor. Der er derfor mindre ilt under biofilmen end på overfladen udenfor. Overfladen under biofilmen vil derfor favoriseres som anode, mens områderne udenfor vil fungerer som katode under reduktion af ilt.

Under iltfrie forhold kan nogle bakterier omdanne sulfat til sulfid, som kan skabe lokal korrosion og øge korrosionsraten på flere forskellige måder. Det kan bl.a. ske gennem forøgelse af den hastighed, med hvilken de traditionelle korrosionsprocesser forløber. Eksempelvis kan udfældet jernsulfid og i særdeleshed pyrit katalysere den katodiske dannelse af brint under sure iltfrie forhold, mens den biologiske udfældning af mangandioxid direkte yder en katodeproces (mangandioxid er fx kendt fra brunstensbatterier).

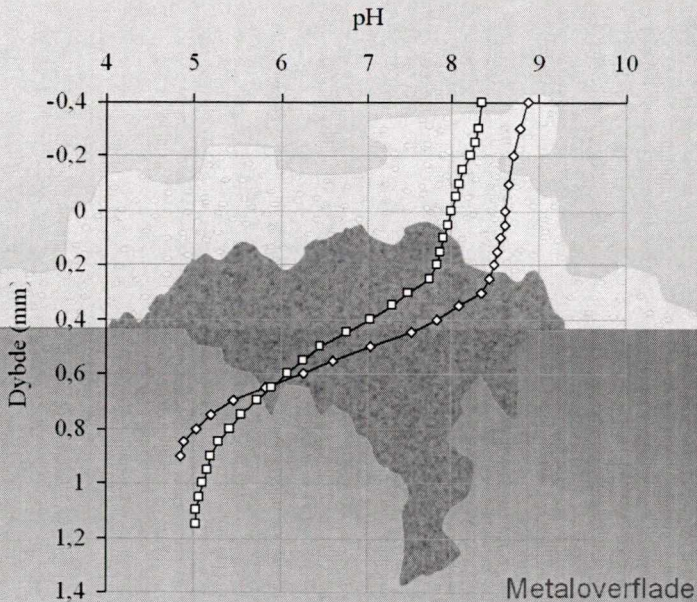
Mange bakterier kan forårsage lokal korrosion ved at sænke pH ved metallets overflade under biofilmen. En effekt, der yderligere kan forstærkes ved udfældning af sulfidholdige jernforbindelser. Derudover er der identificeret en lang række andre bakterier og bakterieprocesser, som kan have indflydelse på, hvordan metallerne korroderer.

Det er svært at sige noget generelt, når det kommer til bekæmpelse og forebyggelse af mikrobielt betinget eller mikrobielt påvirket korrosion, ud over at man ved at forebygge vækst af mikroorganismer selvfølgelig også eliminerer deres effekter. Ved at opretholde en "god

husholdning” med, hvilke kilder der tilføres et system, er det muligt at minimere kilderne til vækst og dermed minimere risikoen for biologisk påvirkning af korrosionsprocesserne. I specielle tilfælde vil det være muligt at undgå bestemte biologiske processer som specifikt er årsag til øget korrosion. Det kunne fx være kemisk blokering af sulfatreduktion eller fjernelse af mangan ved biologisk filtrering. Denne strategi kræver at man opnår et detaljeret kendskab til de processer der er involveret i den pågældende korrosionstype, ikke blot kemisk og fysisk men også mikrobiologisk.

Eksempel 1 pH profil målt ned gennem lokal biokorrosionstue

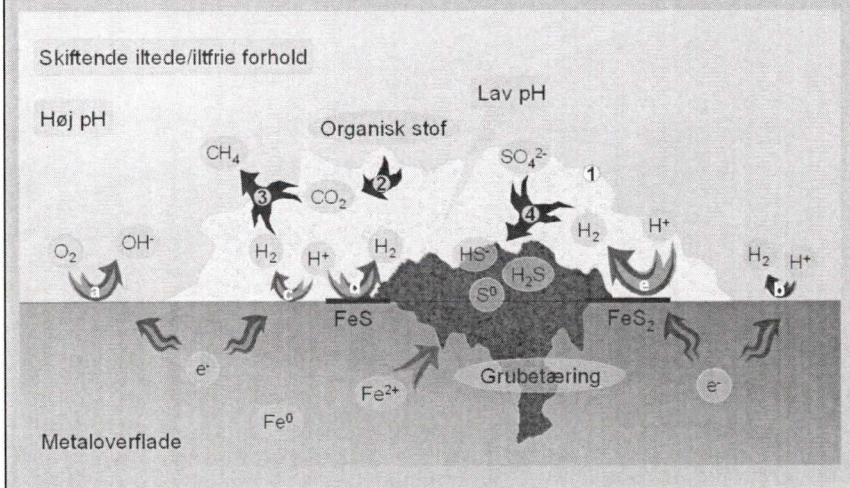
I forbindelse med et EFP-projekt ”Udvikling af nye metoder til forebyggelse og bekæmpelse af biokorrosion” er pH værdien i forbindelse med lokale korrosionsangreb under biofilm undersøgt med mikroelektroder. Det ovenliggende vand viste en pH-værdi på 8,5-9, mens pH-værdien nede i korrosionstuen var på omkring 5. Der er altså tale om en væsentlig forsurening af miljøet grundet de processer, der finder sted i tuen.



Eksempel 2 Model af mikrobielt betinget korrosion i fjernvarmesystem

Nedenstående model er fremsat på baggrund af undersøgelsesresultater^{iv}. De kemiske forbindelser og biologiske processer der indgår i modellen er påvist på korroderede overflader fra fjernvarmesystemer.

Udfyldte pile markerer biologiske processer, 1) metanproduktion, 2) syreproduktion, 3) sulfatreduktion, 4) aerob omsætning i de yderste biofilmlag, såfremt der er ilt til stede og 5) jernreduktion. De øvrige pile markerer mulige elektrokemiske katodeprocesser, a) reduktion af ilt, såfremt der er ilt til stede, b) reduktion af brintioner ved lav pH under biofilmen, c) reduktion af brintioner katalyseret af jernsulfid, d) reduktion af brintioner katalyseret af pyrit, e) reduktion af brintioner på den frie overflade (meget langsom ved høj pH) og f) opløsning af jern (anodereaktion). For katodereaktionerne angiver pilenes størrelse relative reaktionshastigheder baseret på en objektiv vurdering af de lokale kemiske forhold i og omkring biofilmen.



ⁱ W. G. Characklis and K. C. Marchall (eds.), "Biofilms", John Wiley & Sons, Inc., New York (1989)

ⁱⁱ G. G. Geesey, Z. Lewandowski, and H. C. Flemming (eds), "Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems", Lewis Publishers, London (1994)

ⁱⁱⁱ E. Heitz, H.-C. Flemming, and W. Sand (eds), "Microbiologically Influenced Corrosion of Materials", Springer, New York (1996)

^{iv} Udvikling af nye metoder til forebyggelse og bekæmpelse af biokorrosion (EFP j.nr. 1373/01-0063)