

التأثير التآكلي للجراثيم المختزلة للكبريت المذولة من أنظمة تبريد الشركة العامة للأسمدة الكيماوية الجنوبية

أ.م.د. عدنان نعمة عبد الرضا/ جامعة ديالى/ كلية التربية

م.د. عبد الكريم فليح/ جامعة البصرة/ كلية الهندسة

م.م. هديل توفيق الحديثي/ جامعة البصرة/ كلية العلوم

م.م. علاء سامي خلف/ جامعة البصرة / كلية العلوم

م.م. وجدان حسين/ جامعة البصرة/ كلية العلوم

الخلاصة

اختبرت قابلية الجرثيم المختزلة للكبريت والمعدولة من أنظمة تبريد الشركة العامة للأسمدة الكيماوية الجنوبية) على إحداث التآكل في الحديد المطاوع في مزارع خليطة غير مشخصة ومزارع نقية للنوع thermoacetoxidons Desulfotomaculum ثم حسب من معدلات التآكل خلف خمس فترات زمنية (٢٨، ٤٢، ٥٦، ٧٠، ٨٤) يوماً باستخدام طريقتي الفقد أن في الوزن والاستقطاب الخطي، كما حسبت أعداد النقر وأعماق أكبر ها باستخدام المجهر الضوئي وصورت بالمجهر الالكتروني الماسح و أجري فحص حدود الأشعة السينية لدراسة حالة سطوح العينات قبل وبعد التآكل.

أظهرت النتائج حصول زيادة في معدلات التآكل بزيادة الفترة الزمنية للتعرض إذ سجلت للمزارع الخليطة أعلى معدل للتآكل (١١.٩٠٧ ، ١٣.١٧٠٠) مل/ سنة مقارنة بالمزرعة النقية التي بلغ معدل التآكل فيها (١٠.٥٣٧ و ١٠.٥١٣٨) مل/سنة بطريقتي الفقدان في الوزن والاستقطاب الخطي على التو إلى خلال ٨٤ يوماً، كما بلغت أعداد وأعماق النقر المحدثة بفعل المزارع الخليطة (٢١٨ نفرة ٣ ' ٥ مايكرومتر) على التو ألي مقارنة بالمزارع النقية (١٠٢ نفرة، ١٥ مايكرومتر) خلال ٨٤ يوماً.

" جزء من دراسة أنجزت في الشركة العامة للأسمدة الجنوبية\البصرة

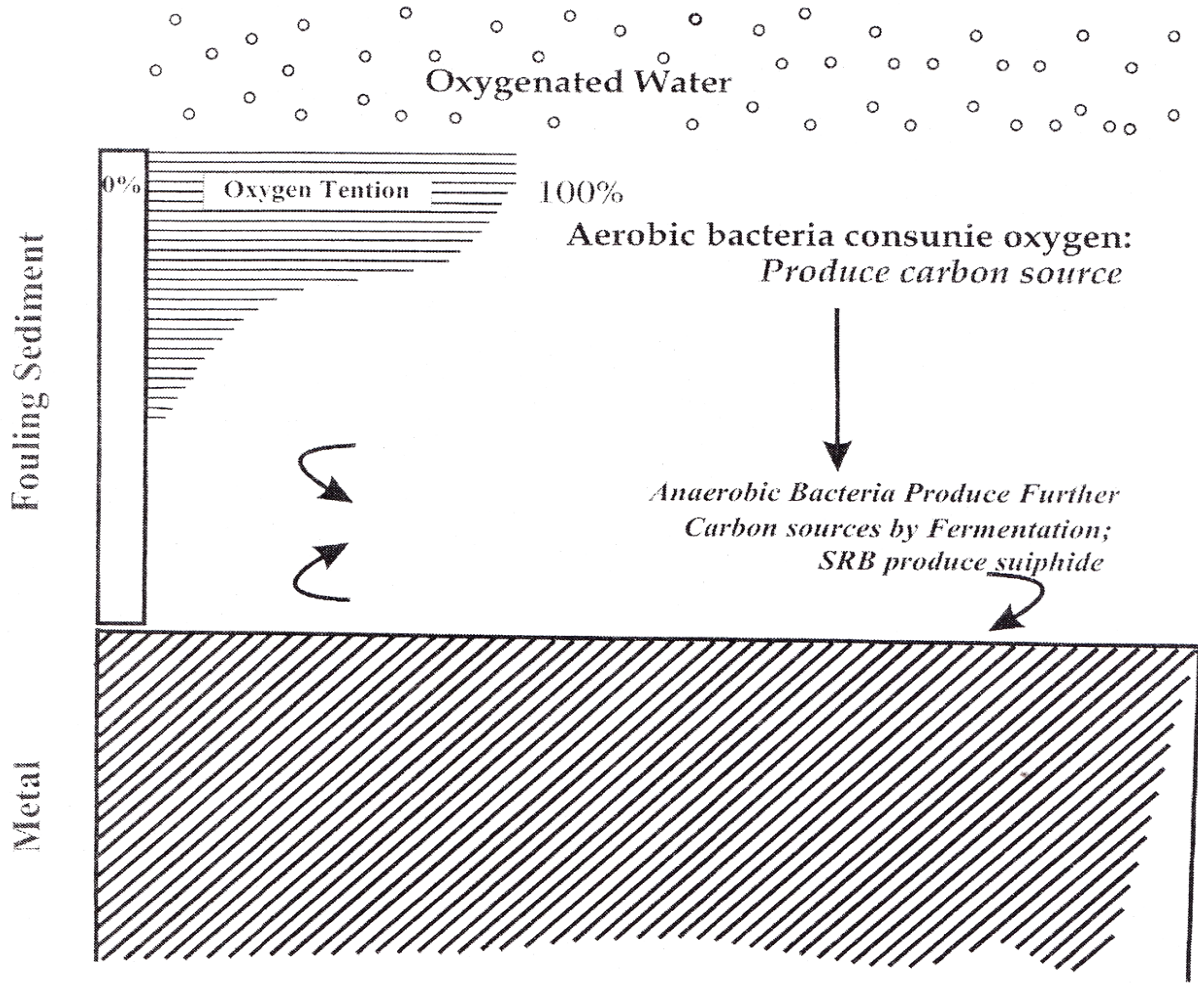
يعرف التآكل Corrosion على أنه التحلل الكيماوي للمواد المعدنية فاقدة قوتها:ومحولة إلى مواد هشة (٢) كما يعرف على أنه عملية كهروكيميائية يعتمد فيها التفاعل على اختلاف في الجهد بين مناطق مختلفة من سطح المعدن الذي يسببه مرور- تيار كهربائي في المحلول يؤثر في المعدن فيتآكل.

اما التآكل بتأثير الأحياء المجهرية influenced Cnrrrosion

Microbiology (MIC) يعرف على أنه التأثيرات التأكسدية الناتجة عن الفعاليات الأيضية للأحياء المجهرية الهوائية واللاهوائية عندما يكون المعدن متصلاً بالبيئة المحيطة به (٣) فقد عزلت الجراثيم المنتجة للحمض في الظروف الهوائية من سبائك الحديد المتأكلة مثل *Thiohacillus ferrooxidans* كما يحدث التآكل نتيجة الانخفاض في الأس الهيدروجيني الناتج عن الفعاليات الأيضية لبعض الفطريات مثل فطر *Cladosporium resinae* الذي يعد أكثر أنواع الفطريات انتشاراً في

خزانات وقود الطائرات المصنوعة من الألمنيوم (٧.٦.٥.٤). أشار (١٩٨١) Tatnall (و جماعته إلى تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ *Stainless Steel* بفعل جراثيم مؤكسدة للأيونات مثل *gallionella* عن طريق تكوين ترسبات كبيرة لزجة تسمى الدرنات ذات اللون البني. أما الجراثيم المختزلة للكبريت (*Sulfur Reducing Bacteria* (SRB هي أكثر الأنواع الشائعة المسببة للتآكل، إذ تختزل الكبريتات إلى كبريتيد في الظروف اللاهوائية وتزيل *الاستقطاب الكاثودي* من سطح المعدن عن طريق استهلاك الهيدروجين وتشمل الجراثيم المختزلة للكبريت والجراثيم المختزلة للثايوكبريتات التي يتركز وجودها في منشآت إنتاج النفط والغاز (١٠). ويكون لهذه الجراثيم القدرة على استهلاك الأحماض الأمينية والبيبتيدات بشكل أساسي وإنتاج الحوامض العضوية كنواتج نهائية للفعاليات الأيضية كما تنتج كميات كبيرة من غاز كبريتيد

الهيدروجين (١١). يأتي دور الغشاء الإحيائي (biofilm) في التشجيع المايكروبي من خلال تعايش المجاميع الجرثومية المكونة له، ففعالية مجموعة معينة توفر الظروف البيئية المناسبة لنمو مجموعة أخرى، فمثلاً توفر المتطلبات الغذائية والظروف اللاهوائية لنمو (SRB) أت من نمو الجراثيم الهوائية وتؤدي التفاعلات الكيماوية التي تحصل في الغشاء الإحيائي إلى تكون أيونات معدنية جلاتينية تشجع تكون الخلايا الكلفانية، ويعد النحاس وسبائكه أكثر المعادن استعداداً للتآكل بهذه الطريقة (١٢, ١٣). وكما مبين بالشكل (١) الآتي:



شكل (1) التداخلات بين مجاميع جرثومية مختلفة ضمن الغشاء الأحيائي

ذكر Battersby وجماعته (١٩٨٥) أن الجراثيم المختزلة للكبريت تسبب أضراراً كبيرة لمنتجات النفط والغاز ومنظومات التبريد وذلك نتيجة لفعالياته الأيضية مما يرفع نسبة الحموضة في النفط والغاز المنتج مما يقلل من قيمته الشرائية فضلاً عن تأثير غاز كبريتيد الهيدروجين على العاملين في حقول إنتاج النفط، إذ تعد سميته تعادل سمية سيانيد الهيدروجين، وقد يسبب الموت الفوري للإنسان عند وجوده بتركيز (١-٣) ملغم/لتر من الهواء.

تسبب الجرثيم المختزلة للكبريت الانسداد في المرشحات والصمامات و مكائن وصهاريج النفط نتيجة لتفاعل الكبريتيد مع أيونات الحديد إذ ينتج عنه كبريتيد الحديدوز، أو راسب غروي يتحد مع كتل خلايا الجراثيم المختزلة للكبريت، قد

تتكون ترسبات صلبة ذات لون أسود وكتل جيلاتينية لزجة في أحواض الخزن (١٥، ١٦، ١٧) .

تهدف الدراسة الحالية حساب معدلات التآكل لعينات الحديد المطاوع بفعل مزارع خليطه ونقية لجر أثيم مختزلة للكبريت.

المواد وطرق العمل:

١ - وسط إنماء الجراثيم المختزلة للكبريت:

استخدم وسط API السائل المحور عن (API، ١٩٨١) لتنمية البكتريا المختزلة للكبريت، وحضر من إضافة خلاصة الخميرة (١) غم وكبريتات المغنيسيوم المائية (٠.٢) غم وكبريتات الحديدك الأمونياكية (٠.٢) غم وكلورايد الصوديوم (١) غم وثنائي بوتاسيوم هيدروجين فوسفات (٠.٠١) غم وحامض لاسكوريك (٠.١) غم ولاكتات الصوديوم (٢.٢٤) غم و الأكثر (١٥) غم : أكمل الحجم إلى ١٠٠٠ مل بالماء المقطر. ثم أضيفت إليه العوامل المختزلة قبل

عملية الزرع بعد تعقيمها بجهاز الموصدة.

٢- المزارع الخليطة والنقية للبكتريا المختزلة للكبريت:

تم الحصول على المزارع الخليطة والمزرعة النقية التي تم تشخيصها وهي Desulfotomaculum thermoacetoxidans من مواقع محددة في أنظمة لتبريد التابعة للشركة العامة للأسمدة الجنوبية/ البصرة.

٣- عينات الحديد المطاوع:

استخدم في تجارب التآكل الحديد المطاوع Mild Steel المجهز محليا من قبل كلية الهندسة- جامعة البصرة، وحددت النسب المئوية للعناصر الداخلة في تركيبه الكيميائي، وكما مبين في الجدول الآتي:

جدول (١) النسب المئوية للعناصر الداخلة في التركيب الكيميائي للمعدن.

النسبة المئوية	العنصر
99.40	الحديد Fe
0.05	المنغنيز Mn
0.25	السلكون Si
0.30	الكربون

٤ - اختبار قابلية الجر أثيم المختزلة للكبريت على تآكل المعادن.

٥ - تم إجراء تجارب التآكل على مزارع خليطة و، اخرى تقيية ولفترات زمنية مختلفة لدراسة قابلية الجر اثيم المختزلة للكبريت على تآكل المعادن وكما يلي:

١- التآكل في المزارع الخليطة:

نظفت عينات الحديد المطاوع المصقولة بمادة الأسيتون لإزالة الشحوم، ثم وضعت في دورق حاو على حامض الهيدروكلوريك (n^2) مدة (٣٠) دقيقة لإزالة الطبقات الواقية ولتصبح نظيفة ومهياة تماما للتآكل، ثم وزنت العينات بدقة بميزان حساس وعقمت بالحرق على لهب مصباح بنزن ثم وضعت في دوارق زجاجية تحتوي على ٢٥٠ مل من الوسط الزراعي (API) المعقم، لقح كل دورق ب (٢٥) مل من مزرعة خليطة منشطة غير مشخصة من الجراثيم المختزلة للكبريت . حضنت الدوارق على درجة حرارة ٣٧ م واستمرت التجربة ٨٤ يوما توزعت على الفترات الزمنية (٢٨, ٤٢, ٥٦, ٧٠, ٨٤) يوما بواقع مكررين لكل عينة ، وفي الوقت نفسه حضرت عينات سيطرة باستخدام دوارق زجاجية تحتوي على الوسط الزراعي والمعدن فقط.

ب- التآكل في المزارع النقية:

حضرت العينات بنفس الطريقة المذكورة سابقا، إذ وزع الوسط الزراعي على دوارق زجاجية ٢٥٠ ملم وشبع الوسط بغازي النتروجين وثاني أوكسيد الكربون،

أضيف إليه العوامل المختزلة (١٩)، ثم أضيفت العينات بعد حرقها باللهب ولقح كل ورق ب ٢٥ مل من مزرعة نقية منشطة للنوع Desulfotomaculum thermoactoxidans . حضنت الدوايق بدرجة حرارة ٣٧ م حسب الفترات الزمنية المذكورة سابقا وبواقع مكررين لكل عينة، وبنفس الوقت حضر من عينات سيطرة. ولغرض الحصول على مزارع دفعة شبه مستمرة Semicontinuous batch culture استبدلت ١٠٠ مل من المزارع ب (١٠٠) مل من وسط زرع جديد لمزارع خليطة ووسط مدعم بالعوامل المختزلة مع الغاز للمزارع النقية أسبوعيا وعلى طول فترة التجربة.

أتبعت طريقة Bell و lim (١٩٨١) (٢٠) لإزالة نواتج التآكل ، إذ غسلت العينات جيدا بماء ساخن ووضعها في ورق زجاجي يحتوي على حامض الخليك الثلجي مدة ٣٠ دقيقة لإزالة كل نواتج التآكل بعدها غسلت بالماء المقطر وجففت باستخدام ورقة الترشيح.

استخدم المجهر الضوئي المجهز من شركة Olympus لحساب أعداد النقر في ١ ملم ٢ من سطح المعدن، كما تم قياس أعماق النقر للكشف عن شدة التآكل على سطح المعدن خلال الفترات الزمنية المذكورة أعلاه. استخدمت طريقة فقدان الوزن في حساب التآكل (٣١).

وكذلك تم حساب الاستقطاب الخطي Linear Polarization باستخدام جهاز - EG and Corrosion consule measurement model 350-A والمجهز -- شركة Parcal في الحصول على البيانات الضرورية لرسم منحنيات الاستقطاب الخطي للمزارع النقية والخليطة وعينات السيطرة، إذ استبدلت عينتا المزرعة والسيطرة بعينات جديدة مصقولة غمرت في الأوساط الزرعية بعد انتهاء كل فترة زمنية وعرضت لغازي النتروجين وثاني أكسيد الكربون لمدة ساعة ثم وضع الوسط في خلية زجاجية سعتها ٢٥٠ مل ووصلت بالجهاز واستخرج معدل التآكل من رسم منحنيات الاستقطاب باستخدام العلاقة الآتية:

$$0.13 \times \text{كثافة التيار (نانوأمبير/سم}^2\text{)} \times \text{الوزن المكافئ}$$

$$\text{معدل التآكل (مل/سنة)} = \frac{\text{كثافة النوعية (غم/سم}^3\text{)}}{\text{كثافة النوعية (غم/سم}^3\text{)}}$$

الكثافة النوعية (غم/سم³)

إذ إن الوزن المكافئ = ٢٧.٩٣ (غم/سم^٣)

تم استخدام المجهر الإلكتروني الماسح Scanning Electron Microscope المجهزين شركة Deol موديل ٣٥-jsm لإجراء الفحوصات على سطح عينة الحديد المطاوع واستكشاف النقر الناتجة من التآكل. كذلك أجرينا فحوصات (X-Ray Diffraction XRD باستخدام جهاز حيوي الأشعة السينية المجهر من شركة Philips B.W. ١٢٥٣ للعينات قبل التآكل وبعده لبيان تأثير التآكل على سطح العينة من خلال التأثير على قمة حدود المستوى البلورية، وقد استخرجت المسافة بين مستويين بلورين لمدن الحديد المطاوع باستخدام قانون براغ Bragg's Law من المعادلة التالية:

الطول الموجي × مستوى الانعكاس الأول

المسافة بين مستويين بلوريين (d) =

2 × جيب زاوية الحيود

الطول الموجي = 1.54 أنغستروم

مستوى الانعكاس الأول = 1

زاوية الحيود = 45°

٥- التحليل الإحصائي:

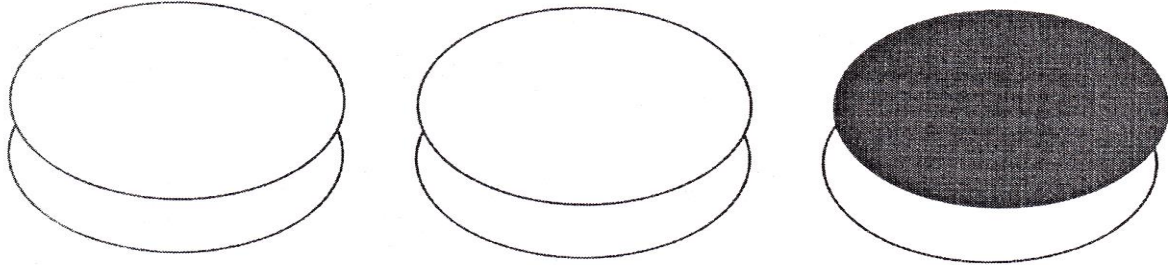
تم التحليل الإحصائي للنتائج باستخدام تحليل التباين AN OVA test و استخدمت طريقة أقل فرق معنوي معدل R.L.S.D لمقارنة المتوسطات (١).

النتائج والمناقشة:

أ- التآكل:

أظهرت نتائج الكشف عن حدوث التآكل في سطوح عينات الحديد المطاوع في المزارع الخليطة والنقية ووجود طبقة الغشاء الإحيائي، Biofilm على سطوح العينات على شكل طبقة نصفية سوداء اللون لزجة القوام وقد أحدثت كل من المزروع الخليفة و النقية تاكلًا ملحوظًا في عينات الحديد المطاوع وازدادت معدلات

التآكل بزيادة الفترة الزمنية للتعرض، وقد قورنت تلك النتائج مع التآكل الكيماوي الحاصل في عينات السيطرة بفعل الوسط الزراعي شكل (٢).



أ- عينة متآكلة ب- عينة سيطرة ج- عينة مصقولة
شكل (2) عينات الحديد المطاوع المستخدمة في تجارب التآكل

وقد اتفقت هذه النتيجة مع كل من Bell (٢٠ و ١٩٨١) Lim و weimer وجماعته (١٩٨٨) و Moreno وجماعته (٢٠٠٠)

٢ - فحص التنقيير:

ظهر فحص تنقيير المعادن أن أعداد وأعماق النقر ازدادت بزيادة الفترة الزمنية للتعرض في المزارع الخليطة والنقية مقارنة مع عينات السيطرة جدول رقم (٢)، إذ ضاقت أعدادها في المزارع الخليطة المسجلة في المزارع النقية و بفارق معنوي $p > 0.05$ ، وقد بلغ عدد- النقر المحدثه بفعل المزارع الخليطة في ملم ٢ من سطح العينه ٦٨ (نقرة خلال ٢٨ يوما وفي المزارع النقية بلغت (٤٢) نقرة وازدادت تلك الإعداد خلال ٨٤ يوما، إذ بلغت ٢١٨ نقرة في عينات المزارع الخليطة، و ١٠٢. نقرة في عينات المزارع النقية مقارنة مع عينات السيطرة

جدول (2) أعداد النقر وأقصى عمق لها في العينات المعرضة للمزارع والخليطة والنقية وعينات السيطرة خلال الفترات الزمنية المحددة .

فترة التعرض (يوم)	المزارع الخليطة		المزارع النقية		عينات السيطرة (RLSD)=27.7	
	أقصى عمق للنقر (مايكرومتر)	أعداد النقر/ملم ²	أقصى عمق للنقر (مايكرومتر)	أعداد النقر/ملم ²	أقصى عمق للنقر (مايكرومتر)	أعداد النقر/ملم ²
28	4	68	2	42	1	5
42	9	77	5	56	2	8
56	14	134	9	86	5	11
70	23	198	11	93	6	19
84	53	218	15	102	8	27

أما أعماق النقر فلم تسجل فروق معنوية بيت عينات المز أراع الخليطة والنقية فقد بلغت ٤ و ٢. مايكرومتر على التوالي خلال ٢٨ يوم، وسجلت زيادة ملحوظة في أعماقها في عينات المز أراع الخليطة والنقية خلال ٨٤ يوما بلغت ٥٣ و ١٥ مايكرومتر على التوالي مقارنة مع عينات السيطرة بجدول رقم (٢).

أشار ٩ Orgura و ٢٢ (١٩٨١) Ohama) إلى أن نشوء النقر يحدث نتيجة لعدم تجانس الجسيمات غير المعدنية في السطح ووجود الترسبات ومنتجات التآكل في بعض المواقع التي يمكن اعتبارها مناطق أنود موضعية وبالتالي فإن هناك مناطق أنود عديدة في سطح المعدن وأن جهد تكوين النقر هو جهد مختلط بسبب اشتراك تفاعلات الكاثود على الطبقات الواقية الملاصقة للنقر والذوبان الحاصل للحديد (الأنود) في قعر النقر، إذ يؤثر ذلك على الخواص الميكانيكية للسبائك ويعد هذا النوع من التآكل (التنقر) من أخطر الأنواع لأنه يسبب ثقب المعدن وبالتالي فشله (٢٣). فقد أشار ٢٤ (١٩٨٨) Tiller) إلى أن الجراثيم المختزلة للكبريت سبب في ثقب أنابيب سمكها يصل إلى ٦ ملم خلال أربع سنوات.

ذكر Morries وجماعته (١٩٨٠) (٢٥) أن التنقيب الشديد يسبب خشونة سطح المعدن، وكلما ازداد التنقر كان المعدن أسرع في التآكل بسبب زيادة المساحة السطحية له. وقد أوضح فحص التنقيب والتصوير بالمجهر الإلكتروني الماسح أن

أعماق النقر تزداد بزيادة الفترة الزمنية للتعرض (١٢)، أظهرت النتائج- عدم وجود فروق معنوية في أعماق النقر بين عينات المزارع الخليطة والنقية لأن نواتج التآكل والعوامل المتسببة في زيادة أعماق النقر تكون متماثلة تقريباً بعكس أعداد النقر التي يكون للتعايش الجرثومي في المزارع الخليطة دوراً في زيادة أعدادها (جدول-٢).

٣- قياس معدلات التآكل بطريقتي فقدان الوزن والاستقطاب الخطي:

بينت نتائج حساب معدلات تآكل العينات بالطريقة الوزنية حصول زيادة في تلك المعادلات بزيادة الفترة الزمنية للتعرض، إذ أحدثت المزارع الخليطة أعلى معدل للتآكل بلغ ١١.٩٠٧١ مل/سنة خلال ٨٤ يوماً وبفارق عالي المعنوية $p < 0.01$ عن المزارع النقية الذي بلغ معدل التآكل فيها ١٠.٥٣٧١ مقارنة بعينات السيطرة (جدول ٣).

جدول (3) معدلات تآكل العينات في المزارع الخليطة والنقية مقارنة مع عينات السيطرة خلال الفترات الزمنية المحددة باستخدام الطريقة الوزنية .

معدل التآكل (مل/سنة) (RLSD = 0.78)			فترة تعرض (يوم)
مزرعة نقية	مزرعة خليطة	عينة السيطرة	
7.4365	8.0373	0.4694	28
8.0259	8.7777	0.5037	42
8.6138	9.2738	0.6584	56
9.3486	10.8996	0.7831	70
10.5371	11.9071	0.8052	84

ولوحظ أن نتائج حساب معدل التآكل للعينات بطريقة الاستقطاب الخطي حصول زيادة واضحة في تلك المعدلات أيضاً مع زيادة فترة التعرض، إذ وجد أن المزارع الخليطة تفوق المزارع النقية بفارق معنوي عالي $p > 0.01$ حيث سجلت أعلى معدل للتآكل ٨.٩٢٠١ مل/سنة خلال ٢٨ يوماً تلتها المزارع النقية بمعدل ٨.٥٦٣١ مل/سنة، أما بعد ٨٤ يوماً أحدثت المزارع الخليطة معدلات كلياً بلغ ١٣.١٧ مل/سنة مقارنة بالمزارع النقية بمعدل ١٠.٥١٣٨ مل/سنة مقارنة بعينات السيطرة (جدول ٤).

جدول (4) معدلات تآكل العينات في المزارع الخليطة والنقية مقارنة مع عينات السيطرة خلال الفترات الزمنية المحددة باستخدام طريقة الاستقطاب الخطي .

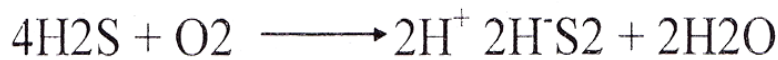
معدلات التآكل (مل/سنة) (RLSD=0.77)		عينة السيطرة	فترة التعرض (يوم)
مزرعة نقية	مزرعة خليطة		
8.5631	8.9201	0.4323	28
8.7370	9.4329	0.4748	42
9.0841	10.1628	0.5852	56
9.6295	11.9875	0.6214	70
10.5138	13.1700	0.6947	84

أظهرت نتائج قياس معدلات التآكل حصول تآكل في عينات السيطرة بزيادة الفترة الزمنية للتعرض، إذ إن وجود الأوكسجين المذاب في الماء ومحتوى الوسط الزراعي من أيونات الكلوريد بسبب التآكل الكيميائي للمعادن وهذا يتماثل مع ما أشار إليه (bell و ٢٠) (١٩٨١) (Lim) من حدوث للتآكل الكيميائي في الحديد المطاوع والفولاذ المقاوم للصدأ إن الجراثيم المختزلة للكبريت أحدثت تآكلاً ملحوظاً في عينات الحديد المطاوع مع زيادة الفترة الزمنية للتعرض مقارنة مع عينات السيطرة (جدول ٤ ، ٣) . وتتفق مع ما ذكره y Weimer وجماعته (١٩٨٨) (٢١) إذ أن التآكل يعتمد على تكوين خلايا كهر وكيميائية electrochemical Cells والطبيعة الفيزيائية والكيميائية لنواتج التآكل وعلى التفاعلات الكيميائية بين مكونات الوسط والمنتجات الأيضية والجرثومية مثل الكبريتيد وكبريتيد الحديدوز (١٢)، إذ تحدث زيادة في إزالة استقطاب الهيدروجين في مناطق ترسب كبريتيد الحديدوز (النقر) مقارنة مع سطح المعدن نفسه لأنه يعمل كموصل كهربائي للاختزال بين الجرأثيم و سطح المعدن (٢٦,٣) وهذا لم يحدث في عينات السيطرة مما يدل على الدور الرئيسي للجراثيم في إحداث التآكل، أكد ذلك (٣)(١٩٩٢)(widel) الذي أشار إلى أن كبريتيد الحديدوز المصاحب لنواتج التآكل المايكروبي موجود في ٨١% من حالات التآكل الشديد و ٥٤% من حالات التآكل المتوسط و ٤٦% من حالات التآكل الخفيف مشيراً إلى نسبة عالية من التآكل بفعل الجراثيم المختزلة للكبريت.

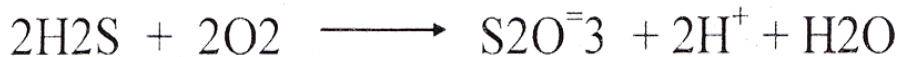
إن حدوث تآكل الحديد المطاوع في الجزء المعرض لكبريتيد الحديدوز الاسود المترسب في قاع المزرعة يمكن تفسيره بنظرية التولد الحيوي لكبريتيد الحديدوز الذي يعمل ككاثود في نظام التآكل الحاوي على أيونات الحديدوز الذائبة في منطقة الأنود المجاورة لكبريت الحديدوز الكاثودي (٢٠,٣) .

إن التآكل بفعل الجراثيم المختزلة للكبريت يحدث نتيجة لإزالة الاستقطاب الكاثودي و دراسة اخرى تشير إلى حدوث التآكل الموقعي نتيجة التمايز الحامضي (differential acidification) بين منطقة الانود والمنطقة المحيطة بها (الكاثود)، إذ تعمل الجراثيم المختزلة للكبريت على استهلاك المصدر الكربوني لاكتات الصوديوم منتجة الخلايا التي تتحول إلى حامض الخليك البيكاربونات التي تتحول إلى الكربونات وثاني أكسيد الكربون وغاز كبريتيد الهيدروجين، فضلاً عن كبريتيد الحديدوز FeS ، إذ إن الأس الهيدروجيني في منطقة النقر تحت الغشاء الإحيائي يصل إلى ٦.٧ وباستمرار أكسدة المادة العضوية وتكون المنتجات الأيضية تقل قيمة الأس الهيدروجيني إلى ٦.٢ ، تم يستمر الانخفاض حتى يصل ٥.٤ في منطقة الانود مقارنة بالكاثود الذي تكون يستمر الأس الهيدروجيني له ٦.٧ مما يؤدي إلى تكون خلايا كلفانية بين المنطقتين تكون خلايا تمايز حامضي وهذا يشجع حدوث النقر بفعل الجراثيم المختزلة للكبريت وبالتالي زيادة معدل التآكل (٢٧، ١١).

اثبت ٩ Daumus وجماعته ، (١٩٩٣)(٢٧) إن المواد الأساسية المستخدمة من قبل الجراثيم والمنتجات الناتجة عن الفعاليات الأيضية تدخل في ميكانيكية حدوث التآكل المايكروبي، إذ أن طبيعة مركبات الكبريت التي تعمل كمستقبلات للإلكترون تؤدي دوراً مهماً في حدوث التمايز الحامضي وهكذا يفسر عدم قدرة الجراثيم المخمرة المنتجة للحوامض على تحفيز التآكل النقري كما تفعل مختزلات الكبريت تعود الزيادة في معدلات التآكل التي تحدث بفعل البكتيريا المختزلة للكبريت التي تعرض المعدن للكبريتيد الذي يؤدي تكون غشاء الكبريتيد Sulfide Film على سطح المعدن مما يعيق تكون جزيئات الهيدروجين على سطحه، وهذا يشجع تكون الخلايا الكلفانية (٩، ٢٤) وقد يحدث التآكل نتيجة تكون مركبات الكبريتيد المتعددة Poly Sulfide بوجود كميات قليلة من الأوكسجين في البيئات اللاهوائية والتي تؤكسد كبريتيد الهيدروجين الناتج من عملية الاختزال فتكون H₂S كما في المعادلة التالية:



أو تكون الثيوكبريتات S₂O₃⁼ كما في المعادلة التالية :



وهذه المركبات تعد عوامل ذات تأثير تآكلي عالي .

تفوقت المزارع الخليطة على المزارع النقية في تآكل عينات الحديد المطاوع لأن الظروف المثلى للتآكل تحدث بوجود الأوكسجين والكبريتيد وكبريتيد الحديدوز، إذ إن الأوكسجين يشجع تكوين مركبات الكبريتيد المتعددة والخلايا الكلفانية على سطح المعدن نتيجة استهلاكه بواسطة الجراثيم الهوائية التي توفر الظروف الملائمة لنمو الجراثيم المختزلة للكبريت من خلال تكون الغشاء الإحيائي، إذ تقوم باستهلاك الأوكسجين ضمن طبقة هذا الغشاء أو نمو مختزلات الكبريت تحت مستعمرات تلك الجراثيم التي يمكنها من تحويل المركبات المتعددة إلى مركبات ذات أوزان جزيئية واطئة سهلة الاستهلاك من قبل مختزلات الكبريت (١٢ ، ٢٣ ، ٢٨). هذا يتفق مع ما وجدته Jak وجماعته (١٩٩٢) من أن التعايش الجرثومي Consortia بين الجراثيم المختزلة للكبريت والأنواع الجرثومية الأخرى يكون مهما في عملية التآكل، كما بين أن المزارع الخليطة للجراثيم *Desulfovibrio gigas*, *Hafnia alvei*, *Bacillus Sp* تظهر زيادة واضحة في معدل التآكل مقارنة مع المزرعة النقية لجنس *Desulfovibrio* .

وفي الدراسة الحالية التي أجريت على المزارع الخليطة قد تعود الزيادة في معدل التآكل إلى وجود أكثر من نوع ملئ الجراثيم المختزلة للبكتريا في المزرعة وان فعالية كل نوع مختلفة في إزالة الاستقطاب اعتمادا على فعالية إنزيم الهيدروجينين وهذا يتفق مع ما ذكره Booth و ١٩ (١٩٦١)، (Wornwell) اللذان أشارا إلى أن الاختلاف في فعالية إنزيم الهيدروجين يؤدي إلى حدوث اختلاف في جهد التآكل بين العزلات التي حصل عليها.

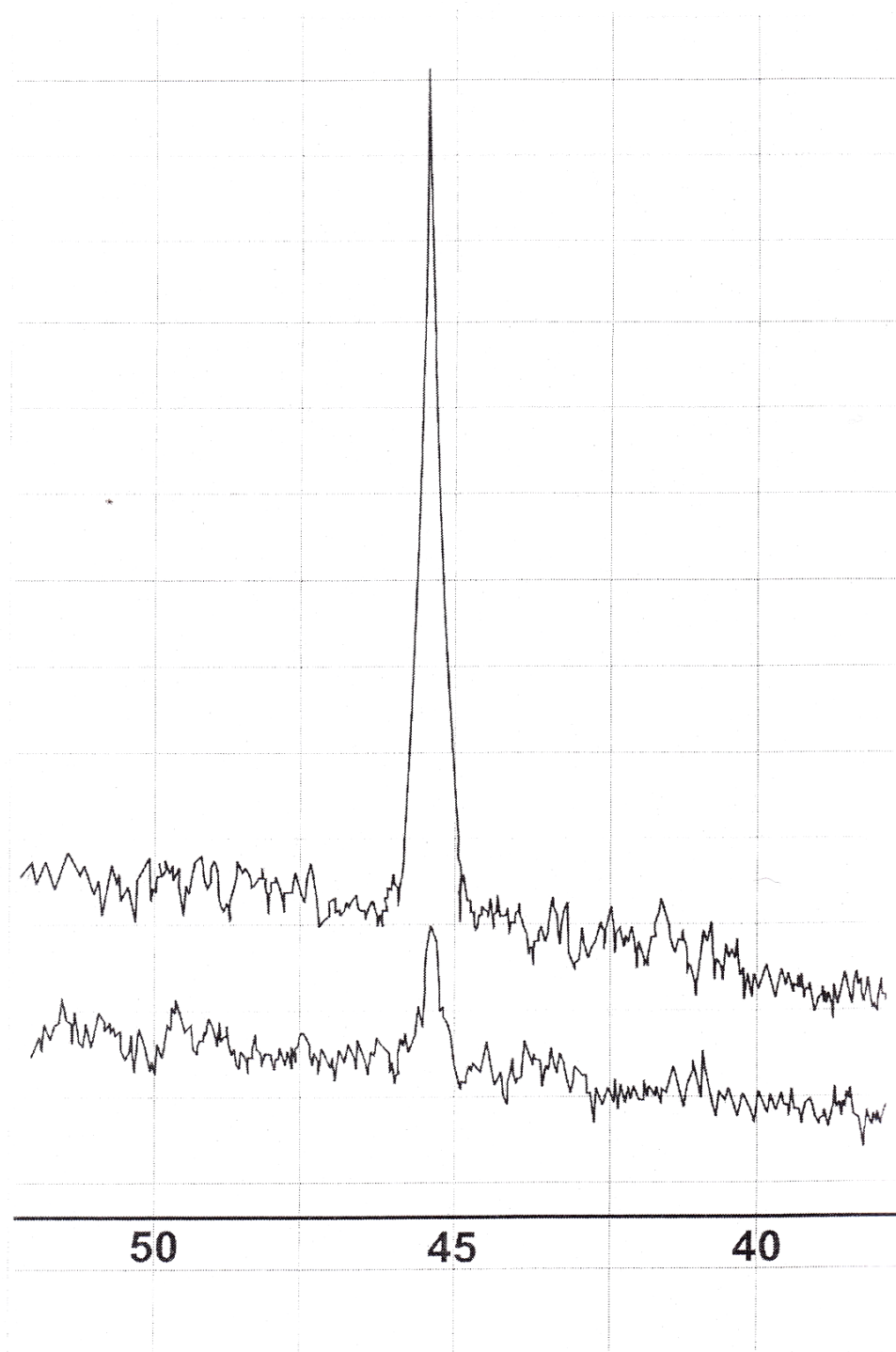
أشار (٢٤) (Tiller ١٩٨٨) إلى أن استخدام المزارع النقية للجراثيم المختزلة للكبريت في عملية التآكل لا يكون مجدياً، إذ تكون النتائج المستحصل عليها غير دقيقة ويعود السبب في ذلك إلى أن الظروف الواقعية الجديدة عادة ما تتوفر في نظام مختلط تشترك فيه الجراثيم الهوائية واللاهوائية وقد عزز ذلك Hamilton وجماعته (١٩٨٨) (١٢)، إذ أوضحوا أن نتائج التآكل المستحصل عليها من مزرعة لفيفة للجنس *Desulfovibrio Vugaris* لا تكون واقعية مقارنة بنتائج التآكل يحدث بفعل مزارع جرثومية خليطة غير مشخصة لأن الأخيرة تمثل النظام النسبي الطبيعي للجراثيم.

ان استخدام مز اراع الدفعة لدراسة عمليات التاكل في التجارب المختبرية يعطي تا كلاً بطيئاً قياساً بما يحصل في البيئة الطبيعية، في حين تعطي المزارع المستمرة الحاوية على أوساط مغذية غنية سرع تا كل كبيرة جداً، لذلك تستخدم المزارع شبه المستمرة على نطاق واسع في تجارب التآكل و وفرت مزارع الدفعة شبه المستمرة المستخدمة واستبدال ١٠٠ مل من المزرعة ب ١٠٠ مل من الوسط الزراعي الجديد كل أسبوع فضلاً عن درجة حرارة الحوض ٣٧ م ظروف ملائمة لنمو تجمع جرثومي نشط لمختزلات الكبريت مما يؤدي إلى زيادة معدلات التآكل (٢٠) وقد أشار weimer وجماعته (١٩٨٨) (٢١) إلى أن الجراثيم تحفز عملية التآكل من خلال التأثير المباشر وغير المباشر نتيجة لتفاعل المنتجات الأيضية مع سطح المعدن، كما أن المصادر الكربوني لاكتات الصوديوم الموجود يعمل على توليد الهيدروجين الكاثودي ذاتياً مما يشجع نمو الجر أثير المختزلة للكبريت وبالتالي زيادة فعاليتها التآكلية.

بينت نتائج قياس معدلات التآكل بطريقتي الفقدان في الوزن والاستقطاب الخطي وجود اختلاف بسيط في قيام معدلات التآكل بجدول ٣ و ٤) لأنه لا يمكن تنظيف النقر من منتجاتها التآكل تماماً مما يقلل من الوزن المفقود فتقل قيمة معدل التآكل في حين يكون معدل التآكل المسجل أعلى في طريقة الاستقطاب الخطي لأنها تعتمد على قياس الأيونات في الوسط.

٤- فحص حيود الأشعة السينية:

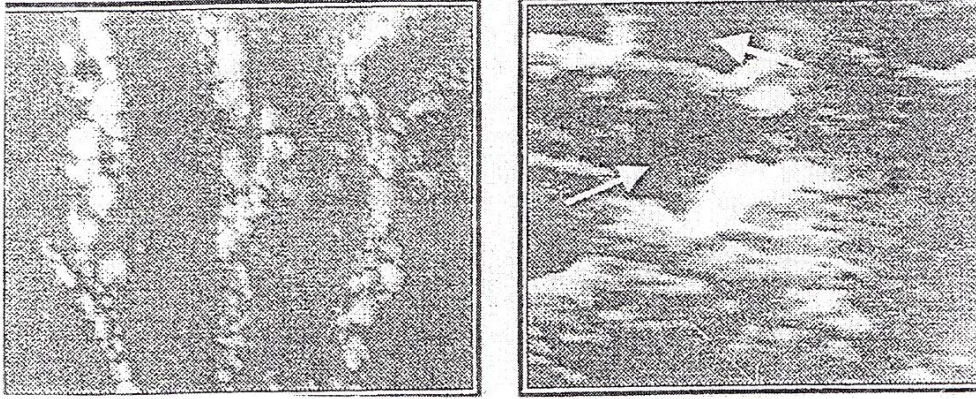
أظهرت نتائج فحص سطح العينات المعرضة لمزرعة خليطة ٨٤ يوما وجود أعلى قيمة لحدود الأشعة السينية عند الزاوية ٤٥ م مقارنة مع قيمة الحيود الواطئة لعينة السيطرة ولنفس المستوى البلوري (٢.٠٢) إنكستروم وكما مبين في الشكل (٣)، وقد فسر (٣٠) (١٩٦٧) Cullity (ذلك إذ أوضح أن هذه القيمة ذات شدة انعكاس عالية قبل التآكل بسبب انتظام المستويات البلورية للمعدن، في حين انخفضت شدة حيود القمة بسبب نشوء المستوى البلوري للمعدن نتيجة لحصول عملية التآكل عليه.



شكل (3) فحص المعادن بالأشعة السينية
(أ) عينة معرضة لمزرعة خليطة مدة (84) يوماً .
(ب) عينة سيطرة .

الفحص المجهرى للعينات :

أظهر فحص المعادن المختبرة باستخدام المجهر الإلكتروني ظهور النقر في سطوح العينات المعرضة لمزارع جرثومية بأعداد وأعماق تفوق ما موجود في سطوح عينات السيطرة ، وكما مبين في الشكل (4) .



(أ) مقطع من عينة معرض لمزرعة خلية مدة 84 يوماً .

(ب) مقطع في عينة غير معاملة (سيطرة) .

شكل (4) تصوير العينات بالمجهر الإلكتروني (1000 X)

Abstract

The tendency of sulfate reducing bacteria to stimulated corrosion in mild steel in unified mixed cultures and pure cultures of species *Desulfotomaculum thermoacetoxidans* was tested. The rate of corrosion was estimated during five intervals of time namely (28,42,56,70.

and 84) days by using two methods .

The weight loss and linear polarization also the number of pits and the depth of larger pit was measured using light microscope and the Pitting corrosion was detected by scanning electron microscope. Furthermore-Ray diffraction technique was employed to study the topography of corroded surfaces.

The results showed an increase in the rates of corrosion of metal by increasing the time interval of exposure. The mix cultures exhibited higher corrosion rate (11.9071 and 13.1700 mpr) than pure cultures (10.53-71 and 10.5138 mpr) measured by weight loss and linear polarization respectively during (84| days .

Also the number and depth of pitting corrosion on mild steel specimens in mixed cultures were (21 8 pits,53/mm)especially in comparison to the Pure culture (102.

Pit,15mm) during (84) days.

المصادر

- ١- ألرأوي، خاشع محمود خلف الله، محمد العزيز محمد (٢٠٠٠) . تصميم وتحليل التجارب الزراعية، جامعة دار ال كتب الموصل، ٤٩٨ صفحة.
- ٢ - ال آدم، كوركيس عبد(١٩٨٥) (الكيمياء الصناعية. وزارة التعليم العالي والبحث العلمي، جامعة الموصل. دار الحكمة . ٥٩٦ صفحة.
- 3- Widdle. (1992). Microbial corrosion. 1n: Finne, R.K.; Prave, P.; Schlingman, M.; crueger.w; Esser, K; Thauer, R. and Wagner, F. Biotechnology focus 3, fundamentals, Applications, Information. (ed). Oxford Press. New York. PP. 216-299.
- 4- Salvarezza, R.; Demele. F.l. and Videla, H. (1983). Mechanisms of microbial corrosion of aluminum alloys. Corrosion. 39: 26-32.
- 5- Videla, H. and Charaklis, W.G. (1992). Biofouling and microbial ogically influenced corrosion. Int. Biodeterior. Biodegrad. 29: 195-212.
- 6- Allyon, E.S. and Sosales, B.M. (1994). Electrochemical test for predicting microbiologically influenced Corrosion, 50: 571-575.
- 7- Dowling, N.J.E. and Guezennec, A.J. (1997). Microbiology influenced corrosion. In: Hurst, C.J; Kundsens, G.R; Mcinerncy, M.J.; Stetzenbach, L.D. and Walter, M.V. ted) Manual of environmental microbiology. Asm press. Washington. D.C. pp 842-855.
- 8- Tatnall, R.E. (1981). Fundamentals of bacteria induced corrosion, Mat. Perf. 20: 32-38.
- 9- Moreno, D.A.; lbras, J.R. and Ranninger, C. (2000). Influence of microstructure on the microbial corrosion behavior of stainless steels. Rev. Metal. 36: 266-278.

10- Crolet, J.L and Magot, M.F. (1996). Non SRB sulfidogenic bacteria in oil field production facilities, Materials Selection and Design. Pp 60-64.

11- Crolet, J.L.; magot.; and Brazy. J.L. (1997). Test-kits for thiosulphate reducing bacteria. National Association corrosion engineers (NACE), Houston, Texas. 97, paper: 1-7.

12- Hamilton, W.A. (1985). Sulfate reducing bacteria and anaerobic corrosion. Annu. Rev. Microbial. 39: 195-217.

13- Sanders, P.F. (1988). Monitoring and control of sessile microbes: cost effective way to reduce microbial corrosion. In: Sequeria. C.A.C. and Tiller, A.K. (ed). Microbial Corrosion-Elsevier Applied. Science. London and New York. Pp 191-223.

14- Battersby, N.S.; Stewart, D.J. and Sharma, A.P. (1985: Microbiological Problems in the offshore oil and industries APPI. Bacterial. 227-235.

15- Hardy, J.A. (1981). The enumeration isolation and characterization of sulfate reducing bacteria from north sea water. APPI. Bacterial. 51: 505-516.

16- Westlake, D.W.S. (1991). Microbial ecology of corrosion and reservoir souring. Dev. Pet. 31: 257-263.

17- Mcinerney, M.J. and Sublette, K.L. (1997). Petroleum microbiology'. Biofouling souring and improved oil recovery. in Hurst. C.J; Kundsén, G.R.; Mcinerney, M.J.; Stetzenbach, L-D and Walter, M.V. (ed) Manual of environmental microbiology ASM Press. Washington, D.C. pp 600-607.

18- American Petroleum Institute (API) (1975). Recommended practice for biological analysis of subsurface injection water.

Cited by; Bell, R.G. and Lim, C. (1981). Corrosion of mild and stainless steel. J. Cand Microbial. 27: 242-245.

19- Booth, G.H. and Wormwell, F. (1961). Corrosion of mild steel by sulfate reducing bacteria. Effect of different strain of organisms. Cited by Starr, M.P.; Slop, H.; Truper, H.G.; Balows, A. and schegl., H.G. (ed). The Prokaryotes, a handbook of habitates, isolation and identification of bacteria. Vol. 2. Berlin. Springer-verlage.

20- Bell.R.G. and Lim. C. (1981). Corrosion of mild and stainless steel by four tropical Desulfovibrio desulfuricans strains. J. Microbiology. 27: 242-245.

21 - Weimer, P.J; Vankavelaar, M.J.; Michel, C.B. and Thomas, K.N. (1988). Effect of Phosphate on the corrosion of carbon steel and on the composition of corrosion products in two- stage continous cultures of Desulfovibrio desulfuricans J. Microbiolo. 54: 386-396.

22- Orgura, K. and Ohama, T. (1981). Pit formation in the cathodic polarization of passive iron. 11 : effect of anions. Corros. 37: 569-574.

23- Ibras, J.R.; Moreno, D.A. and Ranninger, C. (1992). MIC of Stainless steel: Atechnical review on the influenced of microstructure. Biodeterioation and biodegradation- 29: 343-355.

24- Tiller, A.K. (1988). The impact of microbiology induced corrosion on engineering Alloys. 1n: Sequeira, C.A. and Tiller, A.K. (ed). Microbial corrosion. Elsevier Applied Science. London and New York. Pp 3-9.

25- Morris, D.r. (1980). The corrosion of steel by aqueous

solution of hydrogen sulfide. J. electrogram. Soc. 127: 1228-1235.

26- Campainolle, X; Festy, D. and Crolet, J.L. (1997). A search for the risk factors involved in the carbon steel corrosion induced by sulfidogenic bacteria. In: Thierry, D. Aspects of microbiology induced corrosion (ed). European federation of corrosion. The institute of materials. Pp 26-37.

27- Daumus, S.; Magot, M. and Crolet, J.L. (1993|. Measurement of the net production of acidity by sulfate reducing bacterium: experiment checking of theoretical models of pictorially influenced corrosion. Ress. Microbiol 144: 327-332.

28- Van Lossdrecht, M.; Lyklema, J. Norde. W. and Zehnder, A (1990). Influence of interfaces on microbial activity. MicrobiolRev. 54: 75-78.

29- Jack, R.; Ringelberg. D. and White, D. (1992). Differential corrosion rate of carbon steel by combinations of *Bacillus spHafnia alvei* and *Desufovibrio gigas* established by phospholipid analysis of electrode biofilm. Science Corrosion-33: 1843-1853.

30- Cul laity B.D. (1967). Elements of x- ray diffraction. 3rd Ed Addison- Wesley Publishing Company. London 514 pp.

31-Fontana, M.G. and Greene, N.D. (1978). Materials sicence and engineering series. United States of America.pp.47-67.