

VAS ÉS ACÉL ANAEROB ÉS AEROB MIKROBIOLÓGIAI KORRÓZIÓJÁNAK
MECHANIZMUSA

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készítette

és

a Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Karához
benyújtja

HORVÁTH JÓZSEF

Szeged 1958



Diss. | B 217



Dolgozatom a Szegedi Tudományegyetem Általános és Fizikai-
kémiai Intézetében készült. Ezínté tanítványi hálával
mondok köszönetet Dr. Kiss Árpád professzor Urnak munkám
szives támogatásáért.

BEVEZETÉS

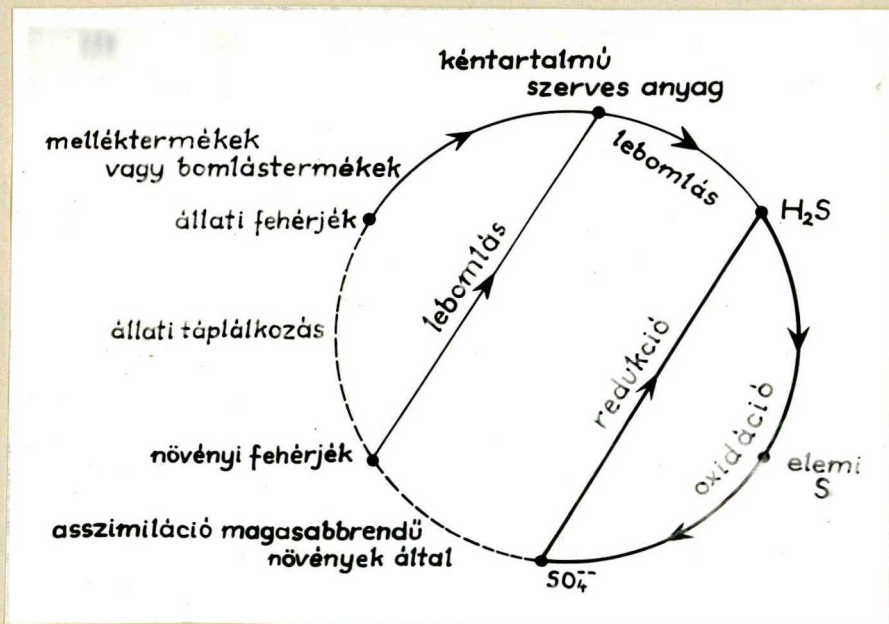
A különböző talajokba és természetes álló vagy folyóvizekbe lefektetett féंबरendezések korrózió elleni védelmének megtervezésénél a legújabb vizsgálati eredmények szerint a fizikai és kémiai tényezők mellett fokozott mértékben figyelembe kell venni a mikrobiológiai tényezőket is. A talajban, vagy vízben élő és a fémfelület közelében elszaporodó mikroorganizmusok ugyanis jelentős mértékben meggyorsíthatják a korróziós folyamatokat. A jelenleg már általánosan elfogadott felfogás szerint a mikroorganizmusok - beleértve a baktériumokon kívül a moszatokat, alacsonyabbrendű gombákat és a protozoákat is - közvetlenül vagy közvetve befolyásolhatják a korróziós folyamatok sebességét megszabó elektrokémiai tényezőket. Anyagcserefolyamataik közvetlenül is bekapcsolódhatnak az elemi korróziós reakciókba, vagy anyagcsere- és bomlástermékeik révén változtatják meg a fémfelület és a környezet fizikai vagy kémiai állapotát. Ezek alapján a mikroorganizmusok szerepét a fémek korróziójában a következőképpen osztályozhatjuk:

- 1./ A fémfelületen lejátszódó elektrokémiai reakciók közvetlen befolyásolása.
- 2./ Felületi rétegellenállás megváltoztatása.
- 3./ Redoxpotenciál és pH megváltoztatása.
- 4./ Környezet kémiai összetételének megváltoztatása.
- 5./ Nagymértékű elszaporodásuk és telepképzésük következtében koncentrációs elemek kialakítása a fémfelületen.

Ez az osztályozás természetesen erőltetett. A gyakorlatban a

felsorolt hatások rendszerint együttesen szerepelnek és így igen nehéz eldönteni, hogy melyik tényező milyen mértékben befolyásolja a korróziós folyamatot.

A "mikrobiológiai korrózió" ilyen komplex természete következtében a legtöbb esetben nem állapíthatunk meg pontos összefüggést a korrózió típusa és a mikroorganizmusok egyes élettani csoportjai között. Az eddigi helyszíni és laboratóriumi vizsgálatok eredményei alapján azonban mégis megállapítható, hogy talajokban - elsősorban agyagtalajokban - lejátszódó korrózió esetében a kén biológiai körforgásában résztvevő baktériumok szerepe a legfontosabb. A kén ciklust vázlatosan az 1. ábra szemlélteti.



1. ábra. A kén körforgása a természetben

Dolgozatomban az ábra jobb alsó felében feltüntetett szervetlen ciklus anaerob és aerob baktériumainak szerepét ismertetem. Ki kell azonban hangsúlyoznom, hogy az anaerob szulfátredukáló és az aerob oxidáló kénbaktériumok ill. tio-baktériumok domináló szerepe mellett nem hagyható figyelmen kívül a többi, különösen a szén- és nitrogén-ciklusban

résztvevő baktériumok szerepe sem. Ezen szimbiotikus, meta-biotikus vagy antagonista viszonyban álló baktériumok kölcsönös egymásrahatásától függ nagymértékben a talajban végbemenő reakciók, így a mikrobiológiai korrózió sebessége is. Természetesen a környezeti feltételektől, elsősorban a talaj nedvességtartalmától, hőmérsékletétől és szellőzőttiségi fokától függően változik a biocönózis és ennek megfelelően a mikrobiológiai korrózió mechanizmusa.

Bár a vas és acél talajkorróziójával foglalkozó külföldi kutatók már több részletproblémát megvizsgáltak a baktériumoknak a korrózióban játszott szerepével kapcsolatban, a mikrobiológiai korróziós folyamatok mechanizmusának kérdése - éppen a hatótényezők sokoldalúsága miatt - tisztázatlan maradt. Viszont hatásos korrózió elleni védőeljárások kidolgozása, különösen a katódos védelem potenciál- és áramkövetelményeinek megállapítása csupán a mechanizmus pontos ismerete alapján lehetséges. Kísérleteimnél ezért azt tűztem ki célul, hogy elektrokémiai módszerekkel, modellkísérletek alapján tisztázzam - legalább is a kén ciklusban résztvevő anaerob és aerob talajbaktériumok esetében - a mikrobiológiai korróziós folyamatok mechanizmusát.

JELMAGYARÁZAT

- e_a^o = anód nyílt áramköri potenciálja
 e_k^o = katód nyílt áramköri potenciálja
 E_o = nyílt áramköri potenciálkülönbség az anódos és katódos helyek között
 e_a = anód potenciálja zárt áramkörben
 e_k = katód potenciálja zárt áramkörben
 E_a = anód teljes polarizációja
 E_k = katód teljes polarizációja
 E_r = IR , a galvánpárban folyó I áram megszorozva az anódos és katódos helyek közötti elektrolit-ellenállással
 E_r' = IR' , a galvánpárban folyó I áram megszorozva az anódos és katódos helyek közötti fémellenállással
 E_g = a galvénpár potenciálja
 I_g = a galvénpár maximálisan lehetséges határárama
 I_p = a galvénpárra kapcsolt külső katódos áram abban a pontban, ahol az anódáram nullára csökken. Ez a katódos védelemhez szükséges minimális áram.
 I_q = a galvénpárra kapcsolt külső anódos áram abban a pontban, ahol a katódáram nullára csökken
 a = a galvénpár potenciáljának változása a zero külső áramnál észlelt értékről az I_p -nél észleltig
 b = a galvénpár potenciáljának változása a zero külső áramnál észlelt értékről az I_q -nél észleltig

ELEKTROKÉMIAI KORRÓZIÓS FOLYAMATOK MECHANIZMUSÁNAK VIZSGÁLATI MÓDSZEREI

A fémek és ötvözetek korróziója elektrolitek vizes oldatában - így természetes vizekben és talajokban is - elektrokémiai természetű. Az oldattal érintkező fémfelületen különböző potenciálú helyek alakulnak ki, melyek anódosan ill. katódosan viselkednek. A potenciálkülönbségek oka a fém/elektrolit oldat határfelület elektrokémiai heterogenitása. Ez a heterogenitás eredhet egyrészt a fémfelület, másrészt a felülettel érintkező közeg különböző pontjainak eltérő fizikai és kémiai állapotából. Magában a fémfelületben potenciálkülönbségeket okozhatnak a kristályhatárokon fellépő mechanikai deformációk, fémes vagy nemfémes szennyezések jelenléte, ötvözetek esetén az ötvöző elemek egyenlőtlen eloszlása. Talajokba és természetes vizekbe lefektetett fémberendezések korróziója szempontjából elsősorban a fémfelülettel érintkező talaj vagy vízréteg fizikai, kémiai és mikrobiológiai heterogenitása fontos. Ez különösen talajokra vonatkozik, ugyanis még azonos talajtípus esetén is a talaj mikroszerkezete, szellőzőttiségi foka, nedvességtartalma, a talajvizben oldott anyagok koncentrációja és a mikroflóra pontról-pontra változik. Nagyobb méretű potenciálkülönbségek alakulhatnak ki, ha azonos fémberendezésen belül különböző fémből készült szerkezeti elemek érintkeznek egymással, vagy ha egy nagy kiterjedésű fémberendezés, pl. egy csővezeték különböző típusú talajrétegeken halad keresztül. Az anódosabb /negatívabb/ és katódosabb /pozitívabb/ potenciálú helyek a fémfelületen galvénpárokat képeznek. Ennek alapján a korrodáló fémfelületet úgy tekinthetjük, mint számos,

magán a fémen keresztül rövidrezárt galvánellen többé-kevésbé bonyolult rendszerét.

A fémfelületen kialakult makro- és mikroelemek /lokál-elemek/ anódos és katódos helyei között áramfolyás lép fel, melynek következtében az anódosabb potenciálú felületrészek oldatba mennek. Ugyanakkor az ionok által szállított áram hatására mind az anódos, mind a katódos felületen a korróziós áram irányával ellentétesen működő irreverzibilis változások jelentkeznek, melyeket közös néven polarizációnak nevezünk. A polarizáció a potenciálkülönbség csökkenését és ennek megfelelően a korróziós áram csökkenését is eredményezi. Polarizáció alkalmával az anódos felületek potenciálja pozitív, a katódos felületeké pedig negatív irányba tolódik el. Polarizálódott galvánpár esetén az egyensúlyi korróziósebesség azaz az áram-értékkel jellemezhető, melynél a polarizációban szereplő különböző tényezők összege egyenlő az elektromótoros erővel. Ezért egyensúly esetén:

$$E_o = E_a + E_k + E_r + E_r'$$

E_r' nagyon csekély, ezért a legtöbb esetben elhanyagolható.

Mivel $E_r = IR$ az egyenlet a következőképpen alakul:

$$IR = E_o - / E_a + E_k /$$

és ebből

$$I = \frac{E_o - / E_a + E_k /}{R}$$

Tehát az anód- és katódpolarizáció mértékéül az anód és katód potenciálváltozásának nagysága szolgál, a galvánpár általános polarizációjának mértéke pedig a nyílt áramköri és a polarizáció után kialakult potenciálok közötti különbségből adódik, mely potenciálkülönbség meghatározza az I korróziós áramot és

így a korrózió sebességét is.

Az elektrokémiai korróziós folyamatok mechanizmusának ismerete és a gyakorlati védekezési módszerek, elsősorban a katódos védelem kidolgozása érdekében pontosan meg kell állapítanunk, hogy egy adott közegben milyen összefüggés áll fenn polarizáció alatt az anód- és katódpotenciál változása és a potenciálkülönbségnek megfelelő áram között. A korróziós folyamatot elsődlegesen befolyásoló tényezőről az anódos és katódos polarizációs görbékből / elektródpotenciál - áram görbékből /, ezek lejtéséből és egymáshoz viszonyított helyzetéből kaphatunk felvilágosítást.

A polarizációs görbék felvétele azonban a gyakorlatban, helyszíni vizsgálatok alkalmával nem kivitelezhető. Egy korrodáló fémfelületen kialakult lokálielemek anódos és katódos helyeinek potenciáljait külön-külön nem tudjuk észlelni, ugyanis az a potenciálérték, melyet egy vonatkoztatási elektróddal szemben mérünk a fémfelületen kialakult galvánelemhálózat közös eredő potenciálja. Ez azonban önmagában nem ad felvilágosítást a az anódos és katódos helyeken lejátszódó, a korrózió sebességét befolyásoló reakciókról- az anódos és katódos polarizáció mértékéről. Az eredő potenciál pozitív vagy negatív irányú időbeli változása egyaránt jelentheti a korróziósebesség csökkenését vagy annak növekedését. A kérdés részletes tanulmányozása csupán laboratóriumban, korróziós elemmodellek alkalmazásával oldható meg. Az elemmodellek összeállítása és a vizsgálati módszer attól függ, hogy magában a fémbe, vagy a korrodáló közegben jelentkező heterogenitások hatására kialakuló galvánelemműködést kívánjuk-e tanulmányozni. Első esetben a modell elektródjai képviselik mind az alapfémét,

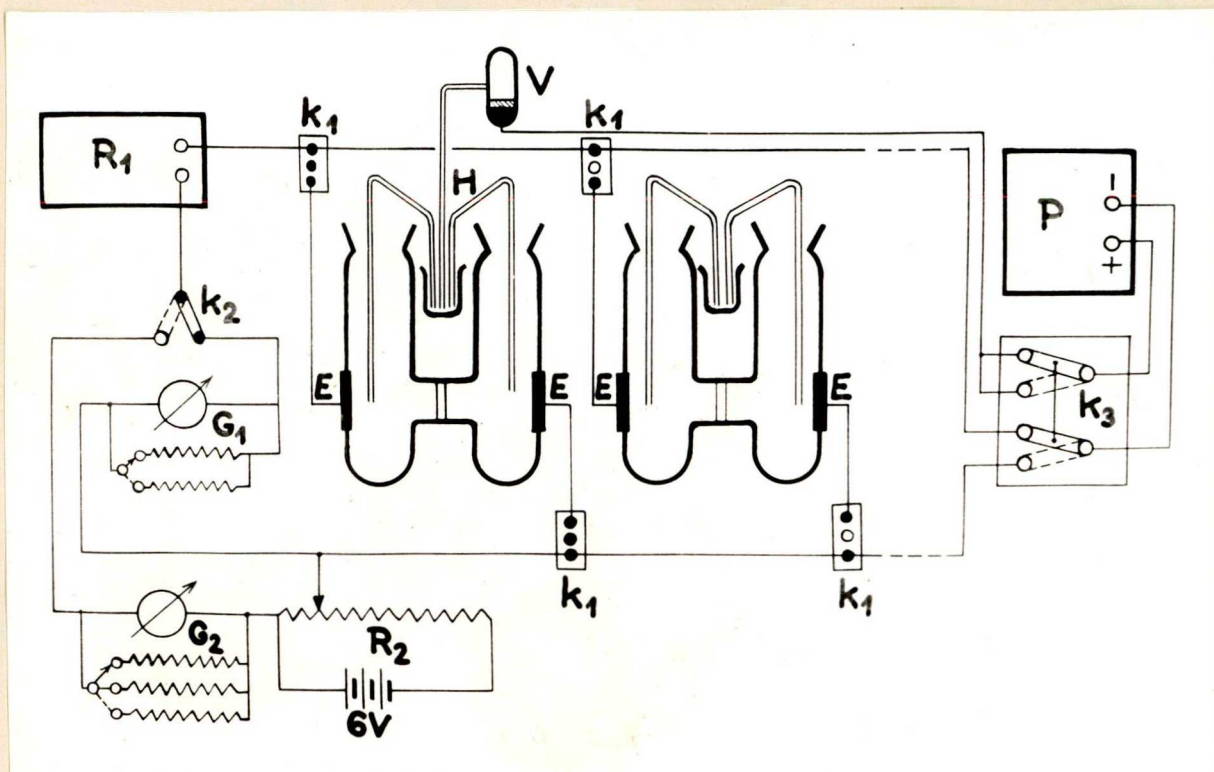
mind a lokálemekben anódként, vagy katódként működő fémes szennyezéseket / pl. Fe - Cu , Zn - Cu elektródpárok^T/, második esetben azonos összetételű elektródpárok érintkeznek különböző összetételű elektrolit oldatokkal. Az elektródpárok az áramkör zárása után mindkét esetben mint galvánelemek viselkednek és a korrodáló közeg összetételétől függően különböző mértékben polarizálódnak.

A korróziós elemmodellek alkalmazásával felvett elektródpolarizációs görbéket Evans és Hoar^{/1,2/}, Bannister^{/3/}, valamint Burns^{/4/} alkalmazta először az elektrokémiai korrózió mechanizmusának tanulmányozására. Rendszeres laboratóriumi vizsgálatokat Denison^{/5/} és Daniella^{/6/} kezdeményezett fémek talajokban lejátszódó korróziójának, Mears^{/7/} és Brown^{/8/} pedig oldatokban jelentkező passziválódás és inhibitorhatás mechanizmusának felderítése érdekében.

Saját kísérleteimnél két fő kérdésre kellett feleletet kapnom:

- 1./Milyen mértékben befolyásolják a baktériumok az önmagában is / a fém-eredetű heterogenitások hatására/ meginduló lokálemekműködést.
- 2./Mekkora potenciálkülönbségek és korróziós áramok alakulhatnak ki olyan felületrészek között, melyek környezetében a baktériumok száma és aktivitása különböző.

Utóbbi kérdés vizsgálatára olyan korróziós elemmodellt alkalmaztam, melyben acélelektródok steril ill. baktériumokkal beoltott táptalajokkal érintkeztek. A kísérleti berendezés vázlatos kapcsolási kapcsolási rajza a 2. ábrán látható.



2. ábra. Kapcsolási vázlat a kétrészes cellával folytatott mikrobiológiai korróziós vizsgálatok esetén.

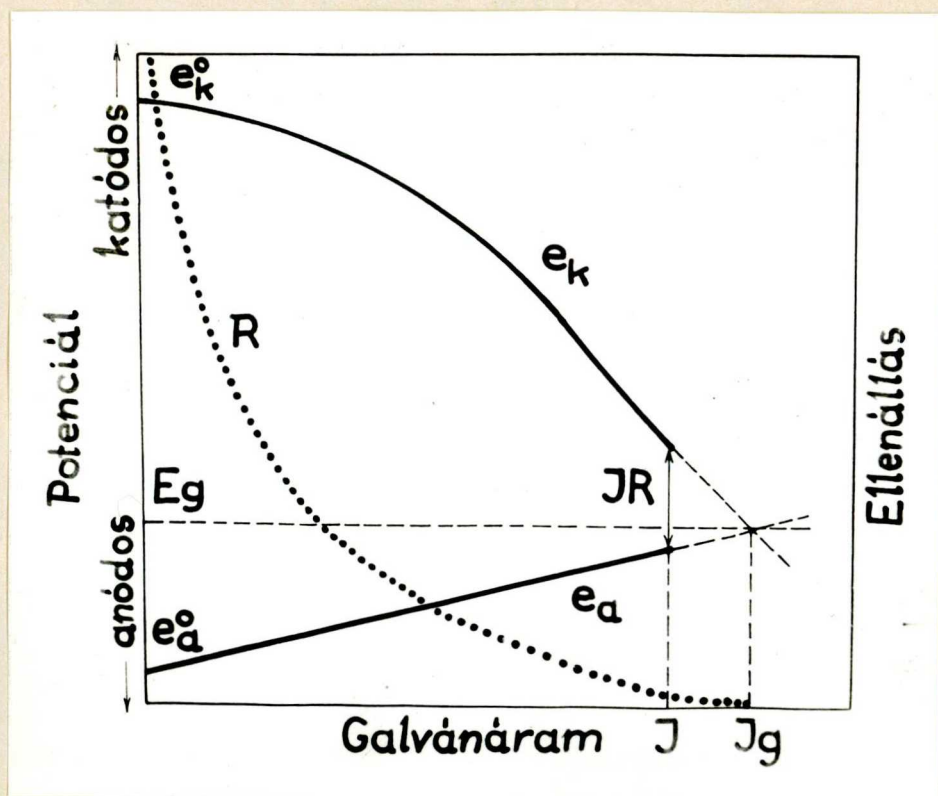
- E - a korróziós cella elektródjai
 R₁ - 10000 ohm változtatható ellenállás
 R₂ - 1000 ohm változtatható ellenállás
 G₁ - söntölt galvanométer 0-75 ill. 0-750 μ A méréshatárral
 / $r_b = 100$ ohm /
 G₂ - söntölt mívométer a külső áram mérésére
 H - héber cső telített KCl-os agarral töltve
 V - n kalomel vonatkoztatási elektród
 P - csővoltmérő
 k₁ - dugaszos átkapcsolók a cellaáramkör zárásához
 k₂ - átkapcsoló a külső áramforráshoz
 k₃ - kettős pólusváltó

A lokálemmodell elektródjai között folyó áram az áramkörbe iktatott változtatható ellenállás segítségével volt szabályozható. Az áramértékeket érzékeny galvanométerrel, a megfelelő potenciálokat pedig normál kalomel elektróddal szemben észleltem. A berendezés segítségével külső áramforrásból is tudtam az elektródokat polarizálni.

Potenciál - áram összefüggések galvánárammal felvett polarizációs görbéknél

A polarizációs görbék galvánárammal történő felvétele esetén minden egyes alkalommal első lépésként megállapítottam az elemmodell anódosan ill. katódosan viselkedő elektródjának nyílt áramköri potenciálját. Ezután zártam az áramkört és fokozatosan csökkentve az ellenállást feljegyeztem az összetartozó áram- és potenciálértékeket. Minden egyes leolvasás előtt a potenciálokat átlagosan három percig hagytam állandósulni.

Ha az így kapott értékeket olyan koordináts-rendszerben ábrázoljuk, ahol a vízszintes tengelyen az áramerősség, ill. egyenlő anód és katódfelület esetén az áramsűrűség, a függőleges tengelyen pedig az anód és katódpotenciál megfelelő értékeit tüntetjük fel, megkapjuk az u.n. Evans féle polarizációs diagrammot / 3. ábra/.



3. ábra. Evans féle polarizációs diagramm.

A 3. ábrán látható diagrammon az anódos és katódos polarizációs görbék mellett az ellenállás változását is feltüntettem. $R = \infty$ esetén $I = 0$, az e_a^0 és e_k^0 értékek pedig a galvánpár anódos és katódos helyeinek nyílt áramköri potenciáljai. Az ábrán a potenciálkülönbség az áram növekedésével egyidejűen csökken. Nem szabad azonban figyelmen kívül hagyni, hogy Ohm törvénye értelmében a kísérleti cellában az áram csak az ellenállás fokozatos csökkentése következtében növekedik.

Ha a változtatható ellenállás-értéket nullára csökkentem és az árammérő műszer ellenállása elhanyagolhatóan csekély, mégsem érhető el az anódos és katódos polarizációs görbék metszéspontja, mivel a galvánelem belső ellenállása sohasem csökken nullára, tehát az elektródpotenciálok sem lesznek teljesen azonosak. Ezért még jól vezető elektrolit oldat esetén is marad egy reálisan lehetséges I maximális áramnak megfelelő csekély IR potenciálkülönbség a kísérlet végén. A polarizációs görbék metszéspontja csak szerkesztéssel, vagy külső áramforrásból történő polarizációval állapítható meg pontosan. A metszéspontban a potenciálkülönbség 0 , az áramtengelyen pedig ez a pont elméletileg a galvénpár maximálisan lehetséges áramának felel meg. A metszéspontnak megfelelő E_g potenciálértéket "korróziós potenciálnak", az I_g áramértéket pedig "korróziós áramnak" nevezzük. A korróziós potenciál értékéből a fémnek a közeggel szemben felvett eredő potenciáljára, a korróziós áram értékéből pedig a korróziósebességre következtethetünk.

A korróziós potenciál és korróziós áram értékét mind az anód, mind a katód polarizáció meghatározhatja. Az Evans féle polarizációs diagramm alapján a következő összefüggések állapíthatók meg az anód- és katód polarizáció relatív mértéke és a

korróziós áram között ^{9, 10};

anódpolarizációs görbe egyenlete $e_a = e_a^0 + E_a I$, katódpolari-
zációs görbéé $e_k = e_k^0 - E_k I$

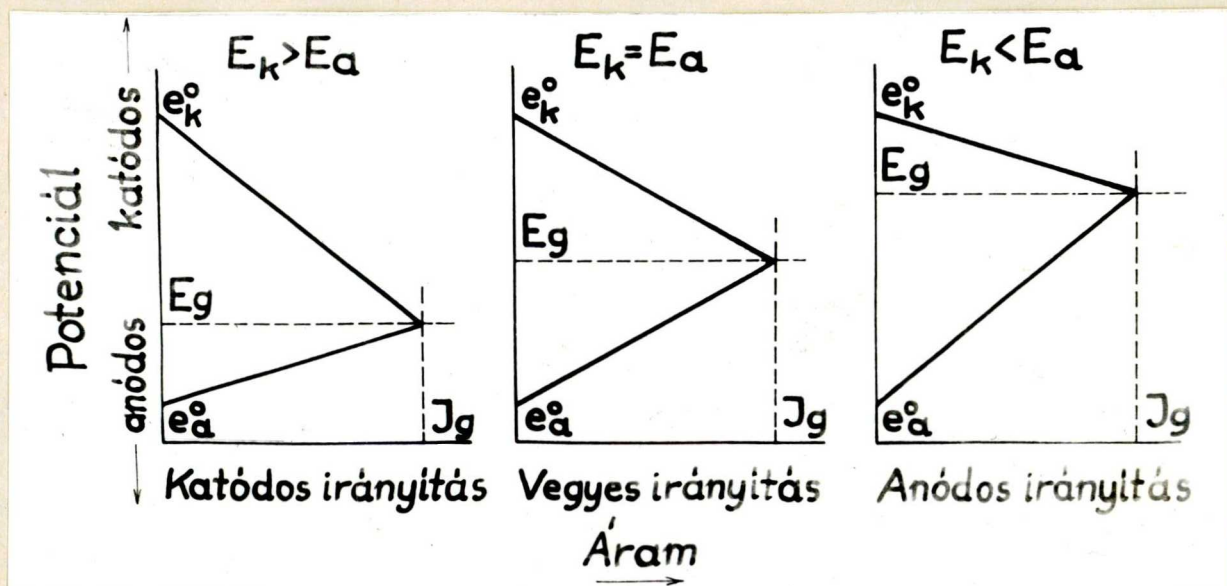
a metszéspontban I_g -nek megfelelően $e_a = e_k$, ezért

$$e_k^0 - E_k I_g = e_a^0 + E_a I_g$$

és ebből

$$I_g = \frac{e_k^0 - e_a^0}{E_k - E_a}$$

Az egyenletből következik, hogy ha $E_k > E_a$, vagyis ha a katód-
polarizációs görbe meredekebb, mint az anódpolarizációs görbe,
a korróziós folyamatot a katódos reakció irányítja, és az I_g
korróziós áram értékét elsősorban a katódpolarizáció határozza
meg. $E_a > E_k$ esetén az előbbinek fordítottja érvényes. Ha
 $E_a = E_k$ az anódos és katódos polarizáció egyenlő mértékben be-
folyásolja a korróziós folyamatot. Az előbbieken ismertetett
egyenletek alapján tehát jól vezető elektrolit oldatokban az
anódos és katódos polarizáció relatív mértékétől függően a kor-
róziós folyamatok "irányításának" a 4. ábrán látható három a-
laptipusa lehetséges.



4. ábra. Korróziós folyamatok irányításának alaptípusai

Az ábrán a polarizációs görbékét a jobb áttekinthetőség érdekében egyenesekként tüntettem fel. A polarizációs görbék alapján jól értelmezhetők a korrodáló fémfelület potenciáljában és a korróziósebességben bekövetkező időbeli változások.

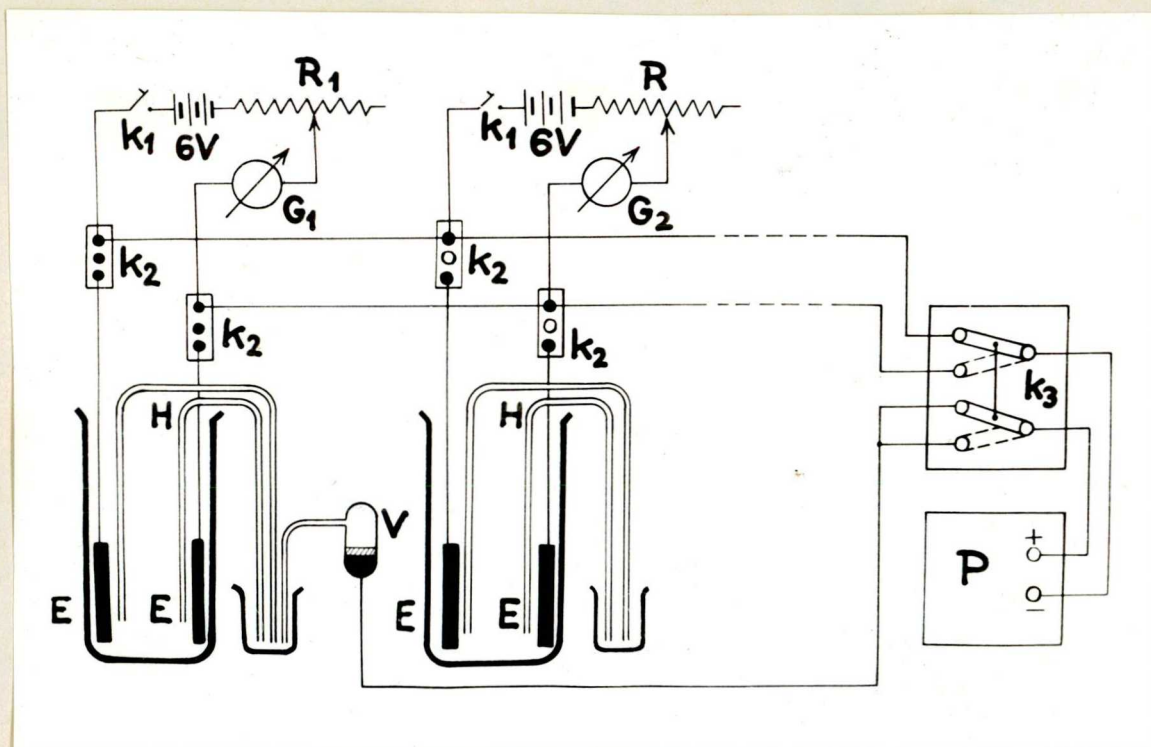
Pozitív irányú potenciáleltolódást eredményezhet a lokálemek anódjain fellépő polarizáció növekedés, vagy katódos polarizáció csökkenés. Negatív irányú potenciáleltolódást eredményezhet a lokálemekben fellépő anódos polarizáció csökkenés, vagy katódos polarizáció növekedés.

Korróziósebesség növekedést eredményezhet az anódos vagy katódos polarizáció csökkenése, vagyis depolarizátorok jelenléte az oldatban. Korróziósebesség csökkenést eredményezhet az anódos vagy katódos polarizáció növekedése, vagyis inhibitorok ill. passzivátorok jelenléte az oldatban.

A korróziós folyamatok nagy része azonban nem tanulmányozható az előbbieken ismertetett lokálem-modellel módszerrel, minthogy sok esetben a lokálemek anódos és katódos helyeinek modell alakjában való elkülönítése a kísérleti feltételek túlzott sematizálását jelentené. Hasonló probléma merült fel kísérleteim során, amikor azt kívántam megvizsgálni, hogy ugyanazon közegbe merülő, azonos összetételű acélelektrodok felületén a fém-eredetű heterogenitások hatására megindult lokálemműködést hogyan befolyásolják a kísérleti közegben elszaporodó baktériumok. Schwarzfager és Mc.Dorman^{/11, 12/}

példája nyomán ezen kísérleteimnél a polarizációs görbékét az elektródparókra rákapcsolt külső egyenáram segítségével határoztam meg. A módszer lényege az, hogy a vizsgálandó közegbe merülő elektródpart változtatható ellenállás és árammérő műszer közbeiktatásával külső egyenáramforrás pozitív ill. nega-

tív sarkához kötjük és az elektródokat az áramsűrűség fokozatos növelése közben anódosan ill. katódosan polarizáljuk. Ezzel párhuzamosan leolvassuk a megfelelő potenciálértékeket. Az ilyen módon felvett polarizációs görbék úgy tekinthetők, mint a galvándrámmal felvett görbék metszésponton túli folytatásai. Ezért a külső árammal felvett polarizációs görbék lefutásából is fontos következtetések vonhatók le a lokálemmüködéssre vonatkozóan. A kísérleteimnél használt berendezés kapcsolási vázlatát az 5. ábrán látható.

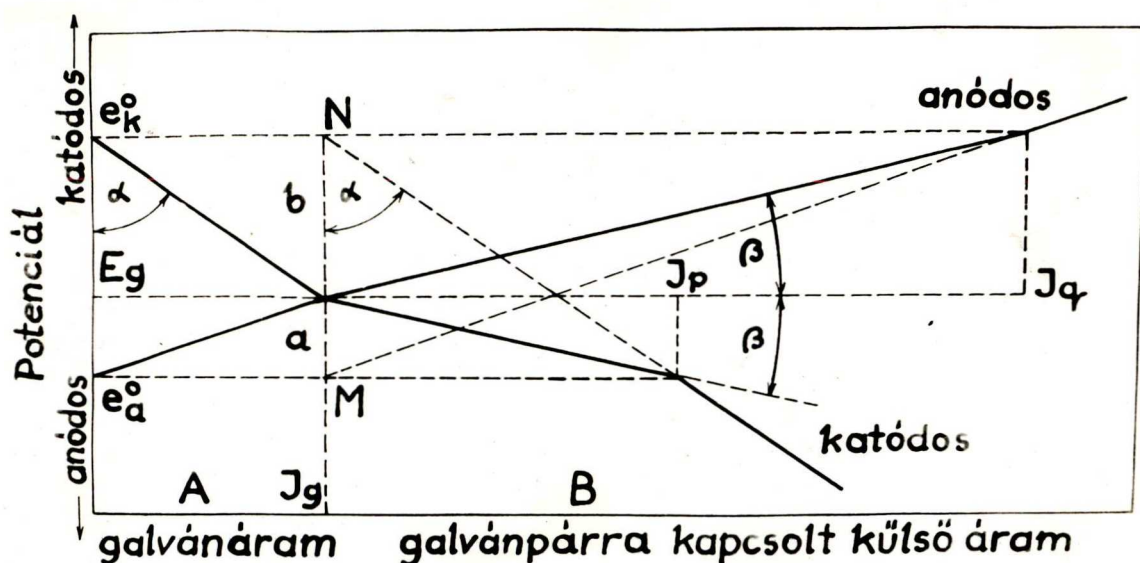


5. ábra. Kapcsolási vázlat a külső árammal végzett polarizációs vizsgálatok esetén.

- E - acélelektrodák
- R - 5000 ohm változtatható ellenállás
- G - mA mérő 0-15 mA méréshatárral
- H - héber cső telített KCl-os agarral töltve
- V - n kalomel vonatkoztatási elektród
- P - csővoltmérő
- k₁ - késcs kapcsolók az áramkör zárásához
- k₂ - dugaszos kapcsolók a potenciál- és árammérésekhez
- k₃ - kettős pólusváltó

Elméleti összefüggések egy galványpár polarizációja és a galvénpárra kapcsolt külső egyenárammal felvett polarizációs görbék alakja között

Hogy a lokálelemek működését a külső árammal felvett polarizációs görbék alapján értelmezni tudjuk, meg kell vizsgálnunk, milyen összefüggések állnak fenn egy galvénpár polarizációja, valamint a galvénpárra kapcsolt külső egyenárammal felvett polarizációs görbék alakja között. Ezzel a kérdéssel Pearson^{/13/} foglalkozott behatóbban és a lokálelem működésére vonatkozóan olyan egyenletet vezetett le, melyben pontos összefüggést állapít meg a lokáláramok, valamint a lokáláramok ki-kompenzálásához szükséges külső egyenáram-értékek között. Hollar^{/14/} megerősítette az egyenlet érvényességét trigonometriai úton történő levezetésével. Az egyenletből következő elméleti összefüggéseket, melyek a galvénáram, az anódos és katódos polarizációs görbék lefutása és a galvénpárnak egy elhanyagolhatóan csekély elektromos ellenállású vizes oldatban létrejött eredő potenciálja között fennállnak a 6. ábra A részében, míg a galvénpár potenciálja és a külsőleg bekapcsolt egyenáram közötti hipotetikus összefüggéseket az ábra B részében tüntettem fel. Az A részben ábrázolt potenciál-áram összefüggések a 3. ábra alapján már ismeretesek. Ha az E_g korróziós potenciál és I_g korróziós áram értékeket jelentő metszésponttól jobbra haladva egyre növekedő külső áramot kapcsolunk az elektródpárra a 6. ábra B részének megfelelően, az elektródok potenciáljai anódosabb / minthogy külső áramról van szó - pozitívabb / , katódosabb /negatívabb/ irányba tolódnak el a rákapcsolt feszültség előjelétől függően. Azok a törések a polarizációs görbéken



6. ábra. Hipotetikus összefüggések egy galvánpár polarizációja és a galvánpárra kapcsolt külső árammal felvett polarizációs görbék között.

melyek a lokálemek anódos és katódos helyeinek nyílt áramköri potenciáljainál következnek be, azt jelzik, hogy a korróziós áram zéróra csökkent. Az I_p áramot az e_a^0 ordinátának és az N ponttól a galvánárammal felvett katódpolarizációs görbével párhuzamosan húzott szaggatott vonal metszése, I_q áramot pedig az e_k^0 ordinátának és az M ponttól az anódpolarizációs görbével párhuzamosan húzott szaggatott vonalnak metszése határozza meg. Az I_p -nél ill. I_q -nél nagyobb áramértékek esetén az elektród felülete teljesen katódos ill. teljesen anódos lesz és ilyen áramértékeknél feltételezhető, hogy a polarizációs görbék követik az N és M pontoktól húzott szaggatott vonalak meghosszabbítását.

Az előbbieken leírt hipotetikus összefüggések alapján látható, hogy a külső árammal felvett polarizációs görbék lefutásából és a görbéken jelentkező töréspontok helyzetéből következtethetünk a fémfelületen kialakult lokálemek tulajdon-

ságaira. A bekapcsolt külső egyenáram aránylag kismértékű potenciálváltozást eredményez anódos ill. katódos irányban mindaddig, míg az elektródok felületén lokálelemtűködés áll fenn és a lokáláramok ellene működnek a külső egyenáramnak. A külső egyenáram fokozatos növelésével végül elérjük azt a pontot, ahol a lokálelemtűködés megszűnik a fémfelületen, vagyis az elektródokat a lokálelemek leganódosabb ill. legkatódosabb helyeinek nyílt áramköri potenciáljaira polarizáltuk. A külső egyenáram további növelése az I_p és I_q pontok elérése után ezért már nagyobb mértékű potenciálváltozást eredményez, melynek az anódos és katódos polarizációs görbék meredekebb szakasza felel meg. A külső egyenárammal felvett polarizációs görbék ezen szakaszai elméletileg párhuzamosan futnak a hipotetikus galván pár anódos és katódos polarizációs görbéivel.

A korróziós folyamatok irányításának típusa és az I_g korróziós áram értéke a Pearson - Holler féle egyenletek alapján az I_p és I_q pontok egymáshoz viszonyított helyzetéből állapítható meg. A 6. ábra B oldalán összefüggő vastag vonalakkal ábrázolt anódos és katódos polarizációs görbékről / a metszésponttól számítva I_p és I_q pontig / geometriai alapon kimutatható, hogy ezek hasonló négyszögek átlói és mindkettő az E_g ponton át húzott vízszintes szaggatott vonallal szöget zár be. Minthogy az ábra alapján

$$\operatorname{tg} \beta = \frac{a}{I_p} \quad \text{ill.} \quad \operatorname{tg} \beta = \frac{b}{I_q}$$

a két egyenlet összevonásával a következő kifejezést kapjuk az "irányítás" típusára az I_p és I_q áramok értékével kifejezve:

$$\frac{a}{b} = \frac{I_p}{I_q}$$

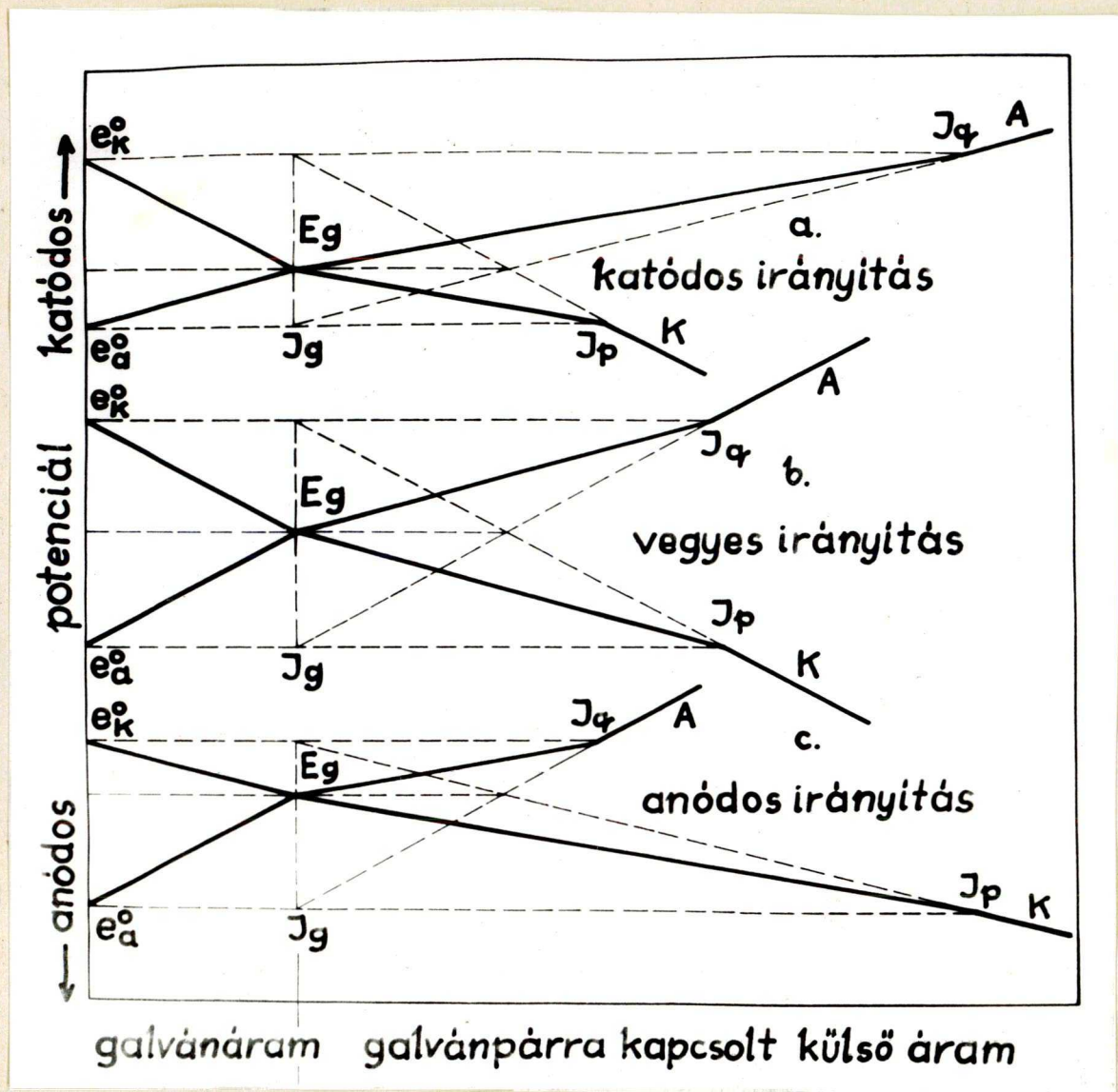
Ennek értelmében a korróziós folyamatok irányításának típusát az $\frac{a}{b}$ aránnyal fejezhetjük ki. Amennyiben ez a tört zéró felé közeledik, a katódos irányítás, ha a tört végtelen felé közeledik, az anódos irányítás válik teljessé. Ugyanakkor a korróziós áram a töréspontoknak megfelelő áramértékekből számítva az

$$I_g = \frac{I_p I_q}{I_p + I_q}$$

képlet alapján állapítható meg.

A 6. ábrához hasonló hipotetikus polarizációs diagramokat tüntettem fel a 7. ábrán is különböző típusú irányítás mellett korrodáló galvanpárok eseteire.

Ki kell hangsúlyoznom, hogy az előbbiekben ismertetett elméleti összefüggések hipotetikusak és különösen az utóbbi két évben több kritikai megjegyzés hangzott el külföldi elektrokémiai-korróziós szakemberek részéről az elmélet érvényességével és gyakorlati alkalmazhatóságával kapcsolatban. Meara és Bialosky^{/15/} véleménye szerint a külső árammal felvett polarizációs görbéken észlelt potenciál-törés megegyezése a határáramsűrűséggel csupán egy speciális eset lehet és nem általánosítható. Ztern és Geary^{/16/} kétségbevonják a töréspontok észlelhetőségét különösen olyan esetekben, amikor a korróziós folyamatban kettő vagy több sebességmeghatározó reakció szerepel. Szerintük "látszólagos töréspontok" a polarizációs görbéken csak olyan esetekben észlelhetők, ha a potenciál és áramértékeket féllogaritmikus koordináta rendszerben ábrázoljuk. Meara és Brown^{/8/} pedig olyan kísérleti eredményeket közöltek, melyek arra mutatnak, hogy a külső árammal felvett polarizációs görbék alapján megállapított irányítás-típus nem, vagy legalább



7. ábra. Hipotetikus polarizációs diagramok katódos, vegyes és anódos típusú irányítás esetén

is nem minden esetben egyezik a celladrammal felvett polarizációs diagramok alapján megállapított típussal. Ez viszont azt jelentené, hogy a külső árammal felvett polarizációs görbék félrevezető adatokat szolgáltathatnak a lokálelemléködést elsődlegesen befolyásoló reakciókra vonatkozóan. Ezzel ellentétben Schwardtfefer és McDorman kísérleti eredményei mindenben alátámasztották a Pearson és Holler által kidolgozott elméleti összefüggéseket és igazolták a külső árammal felvett polarizációs görbék alkalmazhatóságát.

Saját kísérleteimnél is elsősorban a külső árammal felvett polarizációs görbékre támaszkodtam a mikrobiológiai korrózió mechanizmusának megállapításánál, de összehasonlításként ahol a kísérleti körülmények lehetővé tették /a kétrészes korróziós cella esetében/ cellaárammal és külső árammal egyaránt felvettem a megfelelő polarizációs diagrammokat. Kísérleti eredményeim kiértékelésénél így nemcsak a baktériumoknak a korróziós folyamatban játszott szerepére vonatkozóan vonhattam le következtetéseket, hanem egyúttal hozzájárulhattam - legalább is egy szűkebb területen - a polarizációs görbék értelmezésével kapcsolatos vitás kérdések tisztázásához.

ÁLTALÁNOS KÉRDÉSEK A KÉNCIKLUSBAN RÉSZTVEVŐ ANAEROB ÉS AEROB BAKTÉRIUMOKNAK A TALAJKORRÓZIÓS FOLYAMATOKBAN JÁTSZOTT SZERELPÉVEL KAPCSOLATBAN

Az elektrokémiai korrózió sebességét a fémfelületen kialakult lokálemek anódos és katódos helyeinek polarizációját befolyásoló reakciók szabják meg. A polarizációt elsődlegesen befolyásoló tényezőktől függ a korróziós folyamat irányításának típusa. Talajokban lejátszódó korrózió esetében különösen a lokálemek katódjain bekövetkező reakcióknak van döntő szerepe. A katódos folyamat jellege elsősorban a közeg hidrogénion koncentrációjától és oldott oxigén-tartalmától függ. Erősen savanyú, vagy oxigénmentes neutrális közegben a katódos reakció a hidrogénionok semlegesítéséből, tehát hidrogénfejlődésből áll. Hogy ez a folyamat folytatódhasson, a levált hidrogénnek folyamatosan el kell távolítódni a rendszerből, különben a hidrogénionok semlegesítése a katódfelületen akadályozottá válik és ezáltal a katódon elektronfelesleg lép fel, vagyis a katód polarizálódik. A polarizációnak különböző fokai lehetségesek, de ha eléri azt a határt, melynél a katód nem kap több elektront az anódtól, a korróziós áram zéróra csökken, vagyis a korróziós folyamat lefékeződik. Vizes elektrolit oldatokban, különösen talajokban azonban számos olyan kémiai és mikrobiológiai depolarizáló tényező jelentkezik, mely a védő hidrogénfilm kialakulását gátolja.

Vizes elektrolit oldatokban a korrózióknak két fő típusát különböztetjük meg a katódos depolarizáció alapján.

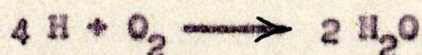
A hidrogénfejlődéssel járó korróziótípusnál a katódos fe-

luleteken fejlődő hidrogén szabadon elhagyja a rendszert, mint molekuláris hidrogén:

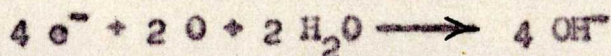
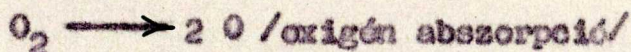


Vas és acél esetén ez a folyamat csak abban az esetben lehetséges, ha a hidrogénionok nagy feleslegben vannak jelen az oldatban. Talajkorróziónál ez a feltétel kivételes és többnyire mesterségesen szennyezett, erősen savanyú talajokra korlátozódik.

A legtöbb természetes vízre és talajra az oxigénabszorpció mellett lejátszódó korrózió típusa jellemző. Ennél a típusnál hidrogénfejlődés nem észlelhető és a korróziós folyamat folytatódásához oldott oxigén jelenléte szükséges. A katódos depolarizáció ebben az esetben a következő egyenletekkel jellemezhető:



vagy egy alternatív felfogás szerint:

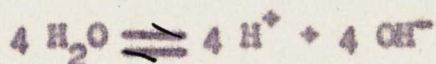


Utóbbi egyenlet az oxigén atomok elektronok általi közvetlen redukcióját mutatja. A következőkben ismertetett okokból fel kell tételezni, hogy legalább is neutrális talajokban a katódos depolarizáció inkább az atomos hidrogén eltávolításán alapul, mint az oxigén elektronok általi redukcióján.

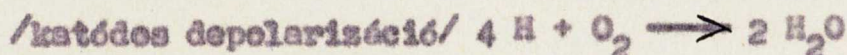
Míg a hidrogénfejlődéssel járó típusnál a korrózió sebessége egyenesen arányos a fejlődött hidrogén mennyiségével, az oxigén abszorpciós típusnál egyenesen arányos a reakcióban fel-

használandó oxigén mennyiségével. Ebből következik, hogy ha az oxigénnek a fémfelülethez való hozzájutása korlátozott, a korróziósebességet az oxigén diffúzió-sebessége szabja meg. Ez pedig elsősorban a talaj szerkezetétől, nedvességtartalmától és szellőzőttségi fokától függ.

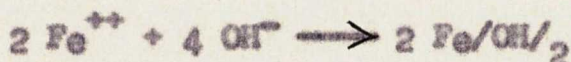
Ha az anódos reakciót is figyelembe vesszük, a vas aerob korróziója neutrális közegben a következő egyenletekkel írható fel:



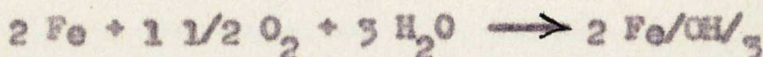
/vas anódos oldódása/



/korróziótermékek/



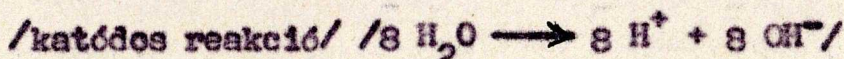
Összegezve:



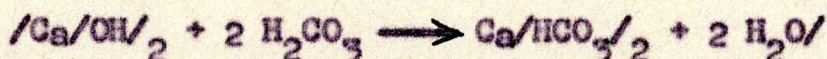
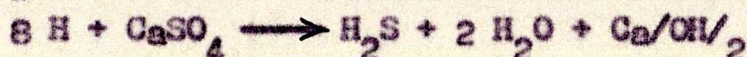
Az egyenletekből következik, hogy minél kevésbé szellőzött a talaj, annál erősebb a polarizáció és ennek megfelelően annál kisebb a korróziósebesség is. Ebből azt a következtetést vonhatnánk le, hogy teljesen anaerob, magas nedvességtartalmú, neutrális talajokban, amelyekben az oxigénnek a fémfelülethez való hozzájutása gátolt, a polarizáció teljes és a korróziósebesség gyakorlatilag zéró.

Ennek azonban éppen az ellenkezőjét bizonyítja az a gyakorlati megfigyelés, mely szerint a korrózió az anaerob, neutrális agyagtalajokban a legintenzívebb. Ennek a látszólag paradox jelenségnek a magyarázatát elsőnek von Wolzogen Kuhr^{/17,18/} és Van der Vlugt^{/19/} holland kutatók adták meg, akik ezt a hatást az illető agyagtalajokban élő anaerob szulfátredukáló bak-

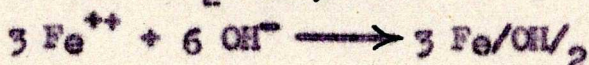
tériumoknak tulajdonították. Ezek a baktériumok ugyanis olyan enzimrendszert tartalmaznak, melynek segítségével a szulfátok redukcióját hidrogén felhasználásával katalizálni képesek. Ezáltal mint hidrogén-akceptorok megfelelő mechanizmust szolgáltatnak a katódos hidrogén eltávolítására. Így ugyanolyan katódos depolarizáló hatást fejtenek ki, mint anaerob körülmények között az oxigén. Az anaerob talajkorrózió mechanizmusa szulfátredukáló baktériumok jelenlétében a következő egyenletekkel jellemezhető^{/19,20/}:



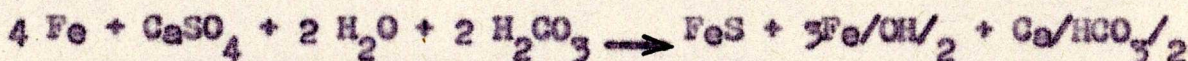
/katódos depolarizáció, mikrobiológiai szulfátredukció/



/anódos depolarizáció, a szulfátredukció másodlagos hatása/



Bruttóegyenlet:



A bruttóegyenletből látható, hogy a korróziótermékekben jelenlévő összes vas / ferroszulfid alakjában jelenlévő vas elméleti aránya 4. Wolzogen Kuhr azonban kimutatta, hogy az arány csak akkor lehetséges, ha szerves hidrogén-donorok nincsenek jelen a környezetben és a szulfátredukcióhoz szükséges hidrogén egyedül a vaskorróziótól származik. Ez a feltétel

azonban a gyakorlatban sohasem teljesül, mivel a talajban mikrobiológiai szulfátredukció a korrodáló fémfelületről függetlenül is végbemegy és ugyanakkor nem valószínű az sem, hogy a katódosan fejlődő hidrogén teljes mértékben a szulfátredukcióra fordítódna. Feltételezhető továbbá, hogy a szulfátredukáló baktériumok szerepe az anaerob mikrobiológiai korrózióban nem kizárólag a katódos depolarizációra korlátozódik, hanem különböző anyagcsere-végtermékek és protoplazma bomlástermékek is jelentős szerepet játszhatnak a korróziós folyamat meggyorsításában. Már Wanklyn és Spruit^{/20/} is utalt arra, hogy a szulfátredukció végtermékeként képződő kénhidrogén, ill. az ennek disszociációjából származó szulfid és hidroszulfid ionok anódos stimulátorként működhetnek. Mindezek azonban pusztán feltételezések maradtak és annak ellenére, hogy már számos külföldi kutató vizsgálati eredményei igazolták a szulfátredukáló baktériumok és az anaerob vaskorrózió szoros kapcsolatát, az a kérdés, hogy katódos és anódos depolarizáció ténylegesen fellép-e, ha igen milyen mértékű és egymáshoz viszonyítva időben hogyan változhat, tisztázatlan kérdés maradt.

További, nem kevésbé fontos kérdés, hogy egy nagykiterjedésű fémfelületen létrejöhetnek-e jelentős potenciálkülönbségek és ennek következtében közép-, esetleg hosszútávú korróziós áramok aktiv szulfátredukáló baktériumokkal érintkező és azoktól mentes felületrészek között. Erre vonatkozóan az első kísérleti bizonyítékot Barkalof és Cabana^{/21/} vizsgálatai szolgáltatták, akik steril és szulfátredukáló baktériumokkal beoltott táptalajba helyezett acélhuzalok között 50-90 mV potenciálkülönbséget észleltek.

Még bonyolultabb korróziós mechanizmus várható olyan területeken lefektetett vas és acél csővezetékek esetében, ahol a talaj nedvességtartalma és szellőztetési foka évszakonként periodikusan változik. Ennek megfelelően változik ugyanis a talaj oxidáló és redukáló mikroflórája és ennek következményeképpen a talajban lefolyó oxidációs és redukációs folyamatok iránya és sebessége is. Olyan agyagos talajokban, melyekben a talajvíz-nívó erős ingadozást mutat, tavasszal és ősszel a szulfátredukáló, nyáron pedig az oxidáló tiobaktériumok dominálnak. Ettől függően jelentős ingadozások észlelhetők évszakonként a talaj redoxpotenciáljában és a cső/talaj potenciálokban is. Bár a szulfátredukció folyamán termelődött kénhidrogén kénné és kénsavvá való oxidációja tisztán kémiai úton is végbemehet, ez a folyamat azonban mikroorganizmusok részvételével lényegesen intenzívebb. Helyszíni és laboratóriumi megfigyelések azt mutatják, hogy egy intenzív szulfátredukciót követő oxidációs folyamat a talaj kémhatását 7-ről 3,0 - 3,5 pH értékre is leszoríthatja. Ez ismét erősen korrozív környezetet jelent.

A fentiekből kitűnik, hogy a talajokban lejátszódó mikrobiológiai korrózió mechanizmusa lényegesen bonyolultabb, mint azt eredetileg Wolzogen Kühr és munkatársai feltételezték. Ezen bonyolult mechanizmus tisztázása érdekében végeztem el elektrokémiai modellkísérleteimet. A jobb áttekinthetőség kedvéért az anaerob és aerob mikrobiológiai korróziót külön fejezetben tárgyalom.

AZ ANAEROB MIKROBIOLOGIAI KORRÓZIÓ MECHANIZMUSA

Az anaerob mikrobiológiai korrózió megjelenési formái

A magas nedvességtartalmú, rosszul szellőző, közel neutrális iszapos, vagy egyeges talajokba lefektetett vas és acélcsövek igen gyors korróziója elsősorban az anaerob szulfátredukáló baktériumok tevékenységére vezethető vissza. Ezt alátámasztják a Szeged város területén végzett csőbontásoknál szerzett gyakorlati tapasztalatok is.

Az anaerob mikrobiológiai korrózió öntöttvas csöveknél grafitosodás, acélcsöveknél pedig erős lyukkorrózió alakjában jelentkezik. Jellemző, hogy a korróziótermékek nagy százalékban tartalmazznak ferroszulfidot. Intenzív szulfátredukció esetén nemcsak a csőfelületet borítja fekete FeS kéreg, hanem a környező talaj is több cm távolságra kékesfekete elszíneződést mutat. A csővel közvetlenül érintkező talajrétegekben és különösen a talajrétegekben felhalmozódott korróziótermékekben lényegesen nagyobb a szulfátredukáló baktériumok száma, mint a csőfelülettől távolabb. A talaj redoxpotenciál-értékei is ennek megfelelően alakulnak. Az I. táblázat néhány szegedi mintavételi helyről származó talaj és korróziótermék jellemző adatait mutatja.

A táblázatban közölt adatokat összevetve Starkey és Weight /22/ gyakorlati megfigyeléseivel, megállapítható, hogy a talajkorrózió legintenzívebb olyan magas nedvességtartalmú, anaerob talajokban, ahol a redoxpotenciálok $0-100 \text{ mV } E_h$ értékek közé esnek. Ilyen talajokban a korróziótermékek rendszerint negatív E_h értékeket mutatnak. Mérsékelt korrózió esetén a talajok redoxpoten-

I. táblázat

Redoxpotenciál, pH és szulfidtartalom közötti összefüggések különböző mintavételi helyekről származó talajokban és korróziótermékekben

talaj jel- zése	mintavétel helye	redox pot. E_h	szulfát- red. bakt. száma	S %	korrózió jellemzése	pH
I	csőtől 50 " 5 cm	+156 +60	300 1450	0,3 1,1	közepesen erős lyuk- korrózió acélcső- vön	6,8
	korrózióterm	+9	2600	4,2		
II	csőtől 50 " 5 cm	+103 +30	980 2200	0,4 3,2	erős grafitosodás öntöttvas vízveze- ték csövön	7,2
	korróziót.	-42	11500	14,5		
III	csőtől 50 " 5 cm	+81 +23	1300 5400	2,2 9,7	helyenként teljes grafitosodás öntött- vas gázvezetéken	
	korróziót.	-78	36700	21,0		
IV	csőtől 50 " 5 cm	+104 +96	600 1100	1,1 1,98	gyenge lyukkorrózió acélcsövön	8,1
	korróziót.	-12	2100	11,7		
V	csőtől 50 " 5 cm	+83 +19	1200 6500	2,7 10,1	igen erős lyukkorró- zió acélcsövön	7,1
	korróziót.	-81	39100	26,0		
VI	csőtől 50 " 5 cm	+115 +91	500 800	0,5 0,6	közepesen erős gra- fitosodás öntöttvas csövön	6,8
	korróziót.	+63	1600	2,3		
VII	csőtől 50 " 5 cm	+223 +210	30 50	0,3 0,3	gyenge lyukkorrózió acélcsövön	6,3
	korróziót.	+104	200	1,0		
VIII	csőtől 50 " 5 cm	+200 +198	50 50	0,3 0,4	gyenge grafitosodás öntöttvas csövön	6,3
	korróziót.	+146	100	0,9		
IX	csőtől 50 " 5 cm	+280 +280	10 10	0,1 0,1	egészen minimális lyukkorrózió acél- csövön	6,1
	korróziót.	+199	50	0,2		
X	csőtől 50 " 5 cm	+295 +290	10 10	0,09 0,10	nagyobb foltokban mély bemarkódások	5,7
	korróziót.	+210	10	0,17	acélcsövön	

A talajmintákat speciális mintavevő csövekkel vételeztam /23/.
A táblázatban feltüntetett baktériumszám és szulfid-% adatok lg
száraz talajra vonatkoznak.

ciálja 100-200 mV között van. Nagyobb mértékű korrózió nem fordul elő olyan aerob talajokban, melyeknek redoxpotenciáljai nagyobbak 400 mV-nál, kivéve olyan területeket, ahol a korróziós feltételek olyan tényezőkkel komplikálódnak, mint a talaj nedvességtartalmának és szellőzöttségi fokának erős periodikus változása, vagy egyes speciális esetekben a kóboráram-elektrolízis.

Kísérleteimhez a szulfátredukáló baktériumokat az V. talajból tenyésztettem ki.

Szulfátredukáló baktériumok általános jellemzése

A szulfátredukáló baktériumokat első ízben Beijerinck^{/24/} írta le, tiszta tenyészetben pedig van Delden^{/25/} izolálta. Fiziológiájuk és biokémiájuk alapvető tanulmányozása Laurs^{/26/} nevéhez fűződik. A holland szerzők munkája nyomán a harmincas években a világ csaknem minden táján megindult a szulfátredukáló baktériumok tanulmányozása. Tausson és Aliosina^{/27/}, Bunker^{/28/}, Starkey^{/29/}, Datta^{/30/}, valamint Rubencsik^{/31/} vizsgálatai alapján beigazolódott, hogy a szulfátredukáló baktériumok csaknem minden talajtípusban és természetes vízben előfordulnak és igen fontos szerepük van a kén körforgásában. Zárt tengeröblök, tavak és lassúbb folyású folyók iszapjában ill. poliszaprob zónájában is de kimutathatók kondenzátor csövekben sőt gáztartályok szigetelő vizében is.^{/32/} Minthogy aktivitásuk minden esetben H_2S képződéssel jár, nagymértékű elszaporodásuk mind ipari mind mezőgazdasági szempontból jelentős károkat eredményezhet. Zo Bell^{/33/} szerint hozzájárulnak a petroleum-szénhidrogének képződéséhez ill. azok további átalakulásához. Valószínű hogy a kőolaj-kutak H_2S szennyeződése is a szulfátredukáló baktériumok aktivitásának eredménye.

A szulfátredukáló baktériumokat Bergey^{/34/} a "Manual of Determinative Bacteriology" 6.-ik kiadásában az Eubacteriales ordo Spirillaceae tribus-ba /Pseudomonadaceae familia/ sorolja. A legáltalánosabban használt genus nevek a Desulphovibrio a spórátlan és Sporovibrio a spóráképző fajok esetén. A species nevek közül az irodalomban a hydrosulphureus, desulphuricans, thermodesulphuricans, aestuarii és Rubentschikii szerepelnek leggyakrabban.

A szulfátredukáló baktériumok fiziológiailag teljesen egységesek abból a szempontból, hogy a szulfátokat hidrogén segítségével egy négy lépcsős reakcióban szulfidokká képesek redukálni, a következő séma szerint^{/26/}:



A legújabb vizsgálati eredmények szerint^{/35,36,37/} nem csupán a szulfátot, hanem szulfitot, tioszulfátot, tetrathionátot és az elemi ként is képesek szulfiddá redukálni. A redukcióhoz szükséges hidrogént rendszerint a környezetben jelenlévő szerves hidrogén-donorokból nyerik, de fel tudják használni a molekuláris és a katódos fémfelületeken képződő atomos hidrogént is^{/38/}. Utóbbira vonatkozóan kísérleti bizonyítékot Butlin és Adams^{/39/} vizsgálatai nyújtottak, akik teljesen szervesetlen táptalajon, korrodáló vasfelület jelenlétében tenyésztettek szulfátredukáló baktériumokat. Az általuk alkalmazott táptalajban szénforrássul NaHCO_3 , nitrogénforrássul NH_4Cl szolgált. Ez alapján a szulfátredukáló baktériumok fakultatív autotrof mikroorganizmusoknak tekinthetők.

A szegedi és környéki talajokból kitenyésztett szulfátredukáló baktériumok az elsőnek Starkey^{/29/} által leírt Sporovibrio desulphuricans mezofil törzsszel mutatnak azonosságot.

A kitenyésztett baktériumok szigorúan anaerob Gran negatív vibriók, melyek 45°C -nál magasabb hőmérsékleten szubtermínális spórákat képeznek. A tipikus vibrió alakok mérete kb. $0,5 \times 3,0 \mu$. Ez az alak azonban jelentős mértékben változhat a tenyésztés idejétől, hőmérsékletétől és a közeg kémhatásától függően. A 30°C -on tenyésztett fiatal, 1-2 napos kultúrákban az osztódás során a vibriók nem különülnek el tökéletesen és így mikroszkópos vizsgálatkor sok esetben szabályos spirillumoknak látszanak. Egy ilyen esetre jellemző mikroszkópi felvétel a 8. ábrán mutatok be.



8. ábra. *Sporovibrio desulphuricans* két napos tiszta kultúrájának mikroszkópi képe. A tipikus vibriók mellett számos spirillum-alak is megfigyelhető

4-5 napos kultúrákban már jól elkülönült vibriók figyelhetők meg, belsejükben FeS lerakódással. Több hetes, öreg kultúrákban a vibriók kiegyenesednek és bacillus formát öltenek, sőt egyes esetekben ezek is felszakadoznak rövid sztreptokokkuszos láncokká. Ha a láncok is széttagozódnak a kultúra mikrokokuszos benyomást kelt.

Szulfátredukáló baktériumok tenyésztése és tiszta kultúrák izolálása.

Kísérleteimnél a szulfátredukáló baktériumok tenyésztésére a Starkay^{/29/}-féle táptalajt használtam, mely az elektrokémiai modellkísérleteknél is korróziós közegül szolgált. A táptalaj összetétele a következő:

K_2HPO_4	0,5 g
NH_4Cl	1,0 g
Na_2SO_4	1,0 g
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0,1 g
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	2,0 g
Na laktát /70%-os oldat/	5,0 g
$Fe/NH_4^{+}/SO_4^{2-} \cdot 6H_2O$	0,5 g
desztillált víz	1,0 liter

pH = 7,0-7,2

A táptalaj sterilizálásakor kiváló csekély mennyiségű, főleg ferrohidroxidot tartalmazó pelyhes csapadék a tenyésztésre nincsen zavaró hatással, sőt a szulfátredukció megindulását jelző feketedés éppen a leülepedett csapadékrétegben indul meg. A táptalajba bevitt ferroammóniumsulfát a szulfátredukció indikátoraként szolgál, mivel a ferro ionok a szulfátredukáló baktériumok által termelt kénhidrogénnel fekete ferroszulfid csapadékot adnak. A feketedés mértékéből következtetni lehet a szulfátredukció intenzitására is. Tiszta tenyészetek esetén a táptalajt első sterilizálás után leszűrtem és a szűrletet újra sterilizáltam.

A szulfátredukáló baktériumok tenyésztésénél az egyéb, szennyező mikroorganizmusok visszaszorítása, vagyis a kultúra tisztítása érdekében ^{/30/}esetenként 3% $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ -t adtam a táptalaj-

hoz, közvetlenül felhasználás előtt. Nyers tenyészeteknél szilárd nátriumsulfítot, tiszta tenyészeteknél pedig frissen készített és sterilizált 30%-os nátriumsulfít oldatot alkalmaztam. Mivel a szulfít hozzáadása a táptalaj-t gyengén lúgossá teszi, az eredeti neutrális kémhatást HCl segítségével állítottam be. A szulfít hozzáadása a táptalajhoz a szulfátredukáló baktériumok szaporodását nem gátolta, viszont jelentékenyen redukálta a szennyező mikroorganizmusok számát.

A tenyésztés megkezdésekor 1-1 g talajjal oltottam be 100 ml Starkey-féle táptalajt. A tenyésztést 100 ml-es, gumidugóval zárt Erlenmayer lombikokban végeztem. Az anaerob feltételek tartós biztosítása érdekében közvetlenül a gumidugó alá lúgos pyrogallol oldattal megnedvesített vattát helyeztem, úgy hogy az a táptalaj felszínével ne érintkezzék. Az így nyert első, nyers kultúrából további átoltásokat végeztem nátriumsulfítot tartalmazó folyékony táptalajra. A sorozatos átoltások egyre tisztább kultúrákat eredményeztek. Az egyes átoltások közötti inkubációs idő 1 hét volt, hőmérséklet 30°C . Az ötödik átoltás után a tenyészetek már csaknem kizárólag szulfátredukáló baktériumokat tartalmaztak. Nátriumsulfít hozzáadása nélkül a mikroszkópos vizsgálat minden esetben meglehetősen vegyes tenyészetet mutatott.

Abszolút tiszta szulfátredukáló baktérium-tenyészetek előállításához 2% agart tartalmazó szilárd táptalajt használtam. Az előbbieken leírt módon tisztított tenyészetekből különböző hígításokat készítettem kémcsövekben "mély agar" módszerrel, vagy Petri-csészében lemezöntéssel, hidrogén atmoszférában. 9 ml lehűtött, de még folyékony agaros táptalajt 1 ml 30%-os Na_2SO_4

oldattal elegyítettem, 0,2 ml n HCl -t adtam hozzá a pH neutralisra állítása érdekében, majd a különböző hígítású kultúrák 1-1 ml-ével beoltottam. A kémcsöveket és Petri-csészéket vákuum-exszikkátorban helyeztem el, az edényt evakuáltam, majd hidrogénnel töltöttem meg.

Szilárd táptalajon a szulfátredukáló baktériumok kolóniái fekete pontokként jelentkeznek, melyeket diffúz, barnásfekete zóna vesz körül. Petri-csészében, hidrogén atmoszférában kifejlődött felületi kolóniák szabályos köralakúak, a középpontban kissé emelkedettek. Áteső fényben sötétbarnák, ráeső fényben fémes csillogásúak. A táptalaj felületéről platina-kaccsal könnyen eltávolíthatók. Az ilyen módon nyert kolóniákat ismét folyékony táptalajra vittem át és 5 napos inkubáció után ezen tiszta kultúrák 1 ml-ével oltottam be a kísérleti cellák táptalaját.

Szulfátredukáló baktériumok korróziós hatásának laboratóriumi vizsgálata

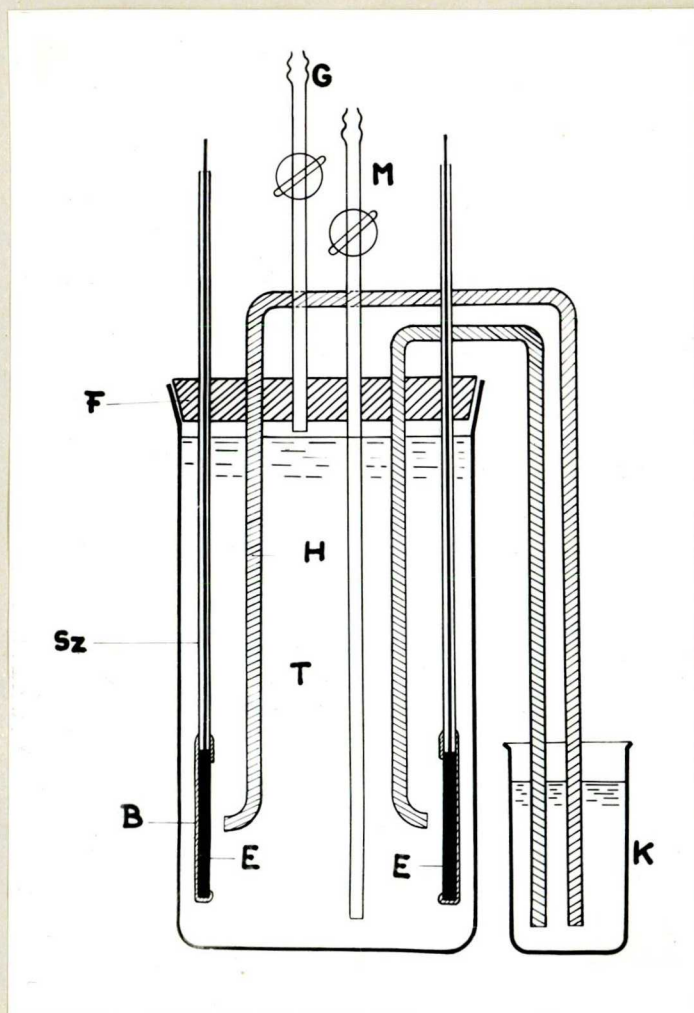
Ezen kísérleteknek kettős célja volt:

- 1./ Megállapítani, hogy a szulfátredukáló baktériumok milyen mértékben képesek befolyásolni a fémfelületen kialakuló lokálelemlékképződést
- 2./ Edellkísérletekkel megvizsgálni, hogy mekkora potenciálkülönbségek és milyen nagyságrendű áramok jelentkezhetnek szulfátredukáló baktériumokkal érintkező és azoktól mentes felületrészek között.

A következőkben az ezekkel a kérdésekkel kapcsolatos vizsgálataim eredményeit ismertetem részletesen.

1./ Szulfátredukáló baktériumokkal beoltott táptalajba
helyezett acél elektród párok elektrokémiai viselkedése

A kísérletek célja az volt, hogy megállapítsam, hogy a fémfelületen kialakuló lokálelemlékördést, pontosabban az anódos és katódos polarizációt a szulfátredukáló baktériumok milyen mértékben képesek befolyásolni. Ezenél a kísérleteknél két azonos összetételű és 40x40x5 mm méretű légyacél /0,15% C/ elektródot merítettem szulfátredukáló baktériumokkal beoltott Starkey-féle táptalajba. Ehhez egy légmentesen záró üvegedényt használtam, melynek PVC zárófedelén keresztül vezettem ki az elektródok ugyancsak PVC szigetelésű vezetékkeit. A kísérleti cella vázlatos rajza a 9. ábrán látható.

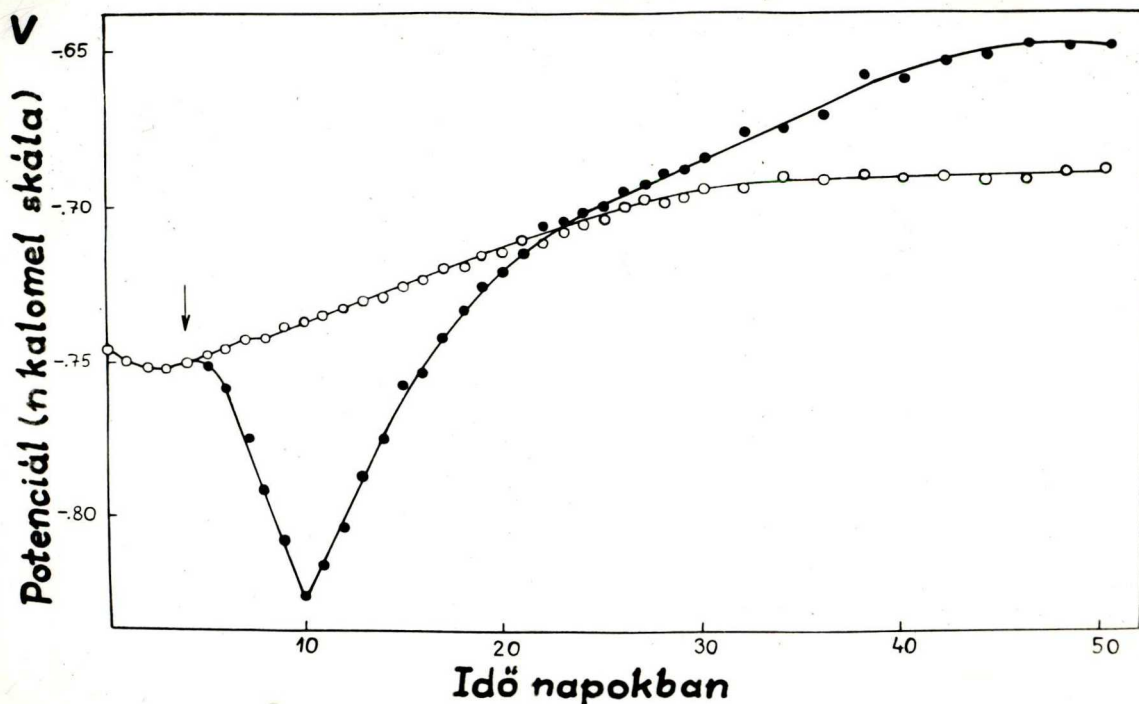


9. ábra

- E - acélelektrodok
- B - az elektródok hátlapjának bitumen szigetelése
- F - PVC fedőlap
- Sz - elektródhuzalok PVC szigetelése
- H - héber cső telített KCl-os agarral töltve
- K - közvetítő edény telített KCl oldattal
- M - beoltó és mintavevő cső
- G - gázvezető cső
- T - Starkey-féle folyékony táptalaj

Ezzel a kísérleti cellával a baktériumok anyagcseretermékeinek ill. anyagcseműködésének az anódos és katódos polarizációra gyakorolt hatását olyan viszonyok között tanulmányozhattam, amikor a közeg kémiai és mikrobiológiai összetétele mindkét elektródnál azonos. Ez arra a gyakorlati esetre jellemző, amikor egy csőfelület mentén a talajban a szulfátredukáló baktériumok eloszlása egyenletes. Ennek megfelelően a két elektródnak az oldatban felvett eredő potenciálja E_g is közel azonos volt a kísérlet különböző napjain. Az elektródok eredő potenciáljának megállapítása után az egyes párhuzamos cellákból mintát vettem az oldat pH-jának, redoxpotenciáljának és a baktériumok számának meghatározásához. A baktériumszámlálást folyékony táptalajon, a Halvorsen és Ziegler^{/41/} által kidolgozott statisztikus módszer és táblázatok segítségével végeztem el.

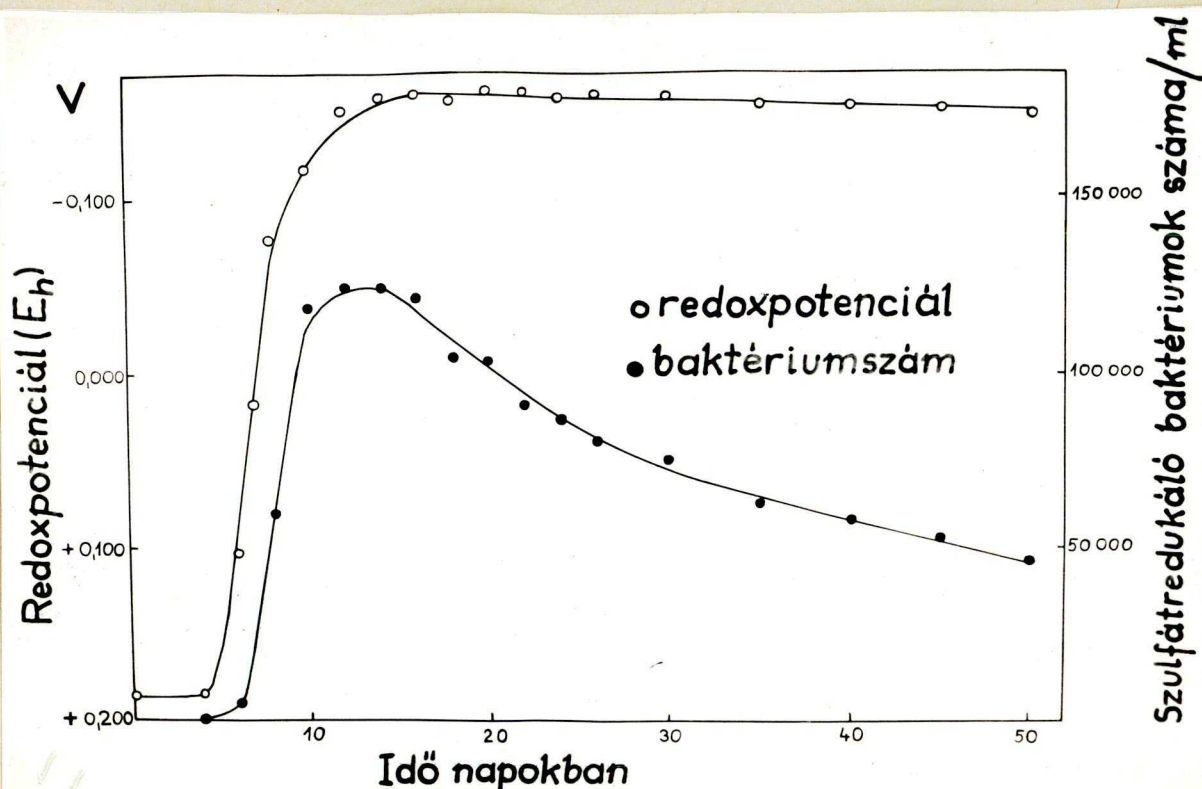
Az elektródok eredő potenciáljainak időbeli változását steril és szulfátredukáló baktériumokkal beoltott táptalajban a 10. ábra mutatja. Az ábrán feltüntetett értékek 3 párhuzamos cellával nyert adatok középértékei. A steril táptalajba merülő elektródok potenciáljában egy gyenge pozitív irányú eltolódáson kívül lényegesebb változás nem tapasztalható. Annál jellemzőbb azonban a szulfátredukáló baktériumokkal beoltott táptalajba merülő elektródok potenciáljainak időbeli változása. A görbe lefutása lényegében hasonló a Hadley^{/42/}, valamint Wanklyn és Spruit^{/20/} által hasonló korróziós viszonyok között felvett görbékhez. Az idő-potenciál görbének a szulfátredukáló baktériumokkal való beoltást követő szakasza éles potenciálváltozást jelez negatív irányba $-0,830$ V értékig. Ezután egy először szintén éles, majd fokozatosan enyhülő pozitív irányú potenciáleltolódás következik



10. ábra. Potenciál - idő görbék steril és szulfátredukáló baktériumokkal beoltott táptalajba merülő acélelektrodok esetén. Jelmagyarázat: o - steril, ● - beoltott.

körülbelül $-0,650$ V értékig, ahol a potenciál állandósul, változatlan kísérleti feltételek esetén.

Az ugyanazokon a napokon mért redoxpotenciál értékeket és baktériumszámokat a 11. ábra átlag görbéi mutatják. Mint a görbékben látható a steril táptalaj redoxpotenciálja $+0,189$ V/ a baktériumszaporodás első jeleire lecsökkent $+0,050$ V -ra és körülbelül 7 napon belül elérte a $-0,160$ V értéket. Ha a baktériumszámokat megfigyeljük és összehasonlítjuk a 10. ábra potenciál-idő görbéivel, láthatjuk, hogy a baktériumok logaritmikus szaporodási szakasza nagyjából egybeesik az elektródpotenciálek erőse negatív irányú eltolódásával. A kísérletek további szakaszaiban a baktériumok száma fokozatosan csökken. Ugyanakkor a táptalaj pH-ja körülbelül a 20. naptól kezdve fokozatosan lúgos irányba változik és a kísérlet végén $7,8 - 8,0$ értéket ér el.

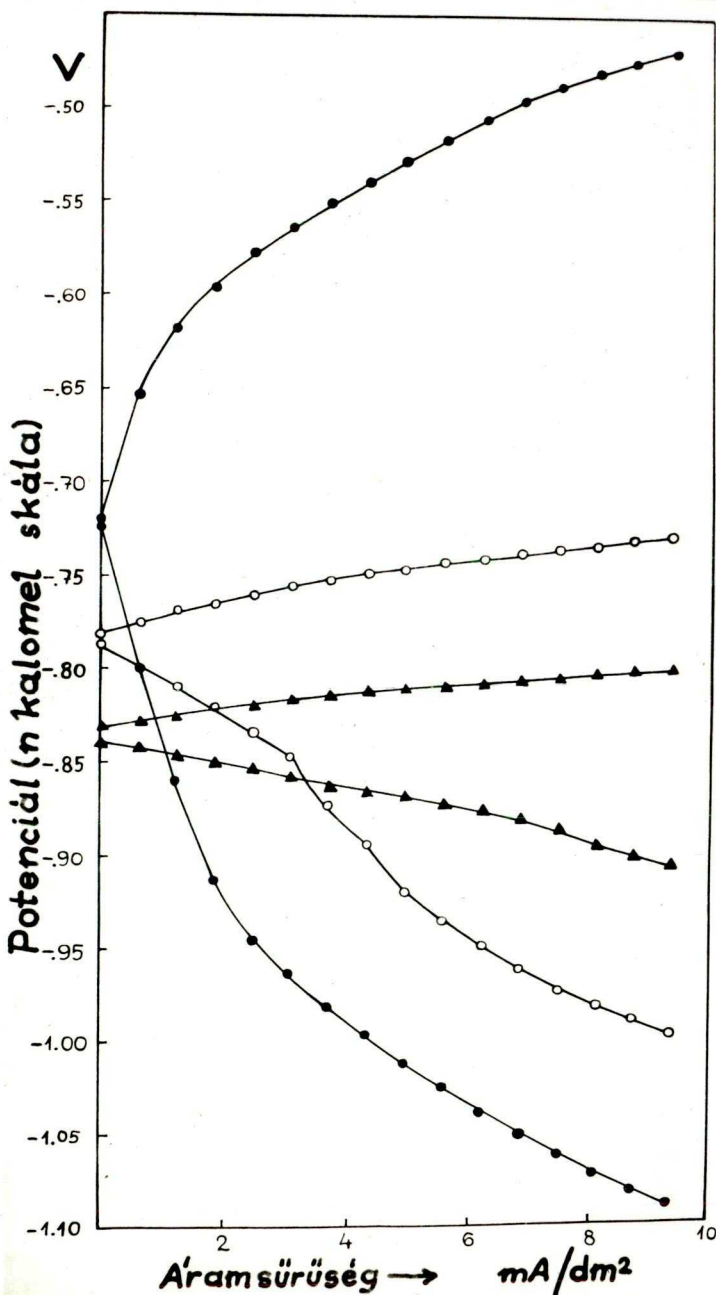


11. ábra. A táptalaj redoxpotenciáljának és a szulfátredukáló baktériumok számának időbeli változása a kísérlet alatt

Az elektródpotenciálok negatív, majd pozitív irányú eltolódásának elektrokémiai értelmezése érdekében a táptalaj beoltását követő napokon az elektródpárokra kapcsolt külső egyenáram segítségével anódos és katódos polarizációs görbéket vettem fel. A külső árammal felvett polarizációs görbék lejtéséből és egymáshoz viszonyított helyzetéből vontam le következtetéseket a baktériumoknak a korróziós mikroelemek anódos és katódos reakcióira gyakorolt hatására vonatkozóan. A 12. és 13. ábrán steril ill. szulfátredukáló baktériumokat tartalmazó táptalajban a kísérlet különböző napjain felvett, az egyes szakaszokra legjellemzőbb polarizációs görbéket mutatok be.

Polarizációs görbék kiértékelése

A 12. ábrán látható steril táptalajban felvett polarizációs görbék /a/ erős anódos és katódos polarizációra mutatnak. Az elektródok eredő potenciálját steril táptalajban először az oldat hidrogénion koncentrációja szabja meg. A potenciálok gyenge pozitív irányú eltolódása a kísérlet kezdeti szakaszában kialakuló vékony, de összefüggő $\text{Fe}/\text{OH}/_2$ rétegnek tulajdonítható, mely a korróziós folyamatot lefékezte.



12. ábra

Külső árammal felvett polarizációs görbék steril és szulfátredukáló baktériumokkal beoltott táptalajba merülő elektródok esetén

Jelmagyarázat:

- /a/ - steril
- /b/ - beoltást követő 4. napon
- ▲ /c/ - beoltást követő 6. napon

A táptalajnak szulfátredukáló baktériumokkal való beoltását követő 4, napon felvett polarizációs görbék /b/ már erős anódos és valamivel gyengébb katódos depolarizáló hatást jeleznek. Ezzel magyarázható az elektródok eredő potenciáljának negatív irányú eltolódása. Hadley^{/42/} a negatív irányú potenciáلتolódást kizárólag a szulfátredukáló baktériumok katódos depolarizáló hatásának tulajdonította. Ez azonban elektrokémiai szempontból lehetetlen, ugyanis ez a hatás önmagában éppen pozitív irányú potenciálváltozást eredményezne. Az általam felvett polarizációs görbék ugyan valóban mutatnak katódos depolarizációt, mely a szulfátredukáló baktériumok általi hidrogénfelhasználásnak tulajdonítható, azonban az anódos depolarizáció ennél erősebb. A katódosnál erősebb anódos depolarizáció kizárólag az eredő potenciálok negatív irányú potenciál-eltolódását eredményezheti a 10. ábra potenciál-idő görbéjének megfelelően. Az anódos depolarizáció igen jól magyarázható Scott P. Ewing^{/43/} kénhidrogén jelenlétében lejátszódó vaskorrózió mechanizmusával kapcsolatos számításai alapján. Jelen esetben a kénhidrogén a szulfátredukáló baktériumok anyagcserevégtermékeként képződik.

Az anódos reakció az acélelektrod oldódása ferro ionok alakjában. A vas elektródpotenciálja hidrogén elektóddal szemben:

$$E_{\text{anód}} = -0,440 + \frac{R T}{n F} \log [Fe^{++}]$$

$$\text{Ha } T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ akkor } \frac{R T}{F} = 0,0592$$

Mint hogy az oldat oxigénmentes és H_2S van jelen, a katódos reakció a hidrogén ionok leválása a fémfelületen. A kialakult hidrogén elektród potenciálja:

$$E_{\text{katód}} = + 0,0592 \log [H^+] - \frac{0,0592}{2} \log P_{H_2}$$

Az elektromótoros erő a két egyenlet különbségéből adódik:

$$E_{\text{katód}} - E_{\text{anód}} = + 0,440 + \frac{0,0592}{2} \log \frac{[H^+]^2}{Fe^{++} P_{H_2}}$$

Mint az egyenletből látható, az elektromótoros erő a hidrogén és ferro ionok koncentrációjától valamint a molekuláris hidrogén parciális nyomásától függ. Ez pedig a szulfátredukáló baktériumok szaporodásának különböző szakaszaiban változik. Az ferro ion tartalmát a FeS oldékonysági szorzata

$$[Fe^{++}][S^{--}] = 10^{-9}$$

míg a szulfid és hidroszulfid tartalmat a H_2S disszociációs állandója szabályozza:

$$\frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = 1,15 \times 10^{-7}$$

$$\frac{[H^+][S^{--}]}{[HS^-]} = 10^{-15}$$

A két egyenletet összeszorozva

$$\frac{[H^+]^2 [S^{--}]}{[H_2S]} = 1,15 \times 10^{-22}$$

A FeS oldékonysági szorzata és a H_2S disszociációs állandója alapján egy ferroszulfiddal és kénhidrogénnel telített oldatban atmoszférikus nyomáson a szulfid ionok koncentrációja a

$$[S^{--}] = \frac{1,17 \times 10^{-23}}{[H^+]^2}$$

a ferro ionok koncentrációja pedig a

$$[\text{Fe}^{++}] = \frac{[\text{H}^+]^2}{1,17 \times 10^{-4}}$$

egyenlettel adható meg. Az egyenletekből kiolvasható, hogy a ferro és szulfid ionok koncentrációja ugyanazon oldatban a pH-tól függően jelentősen változhat. Savas pH tartományban a ferro ionok, lúgos pH tartományban pedig a szulfid ionok vannak nagy feleslegben.

Mint hogy a kísérleteimnél alkalmazott táptalaj már eredetileg is tartalmazott ferro ionokat és a szulfátredukáló baktériumok által termelt kénhidrogén hatására a fekete ferroszulfid csapadék közvetlenül a baktériumtevékenység megindulása után - annak első jeleként - levált, az elektródokkal érintkező oldat kísérleteimnek már első szakaszában is ferroszulfidra és kénhidrogénre nézve telítettnek tekinthető. Scott P. Ewing^{/43/} számításai a fenti egyenletek alapján ezért az általam alkalmazott kísérleti közegre - szulfátredukáló baktériumok jelenlétében - is alkalmazhatók.

Mivel a kísérlet első szakaszában a korróziós közegként szolgáló táptalaj kémhatása közel neutrális /pH= 7,0-7,2/ az anódosan oldatba menő és a fémfelületről eldiffundáló ferro ionok a fenti egyenletek értelmében közel azonos számú szulfid ionnal találkoznak az oldatban. Ezért a ferroszulfid kicsapódási zónája a fémfelületről bizonyos távolságra helyezkedik el, ill. ha a szulfid ionok koncentrációja valamivel kisebb, a kicsapódás zónája kifelé halad az oldatban. A csapadék nem fékezi le az anódos reakciót, sőt az újonnan érkező szulfid ionok a ferro ionok állandó fogyasztása által anódos depolarizátorokként hatnak.

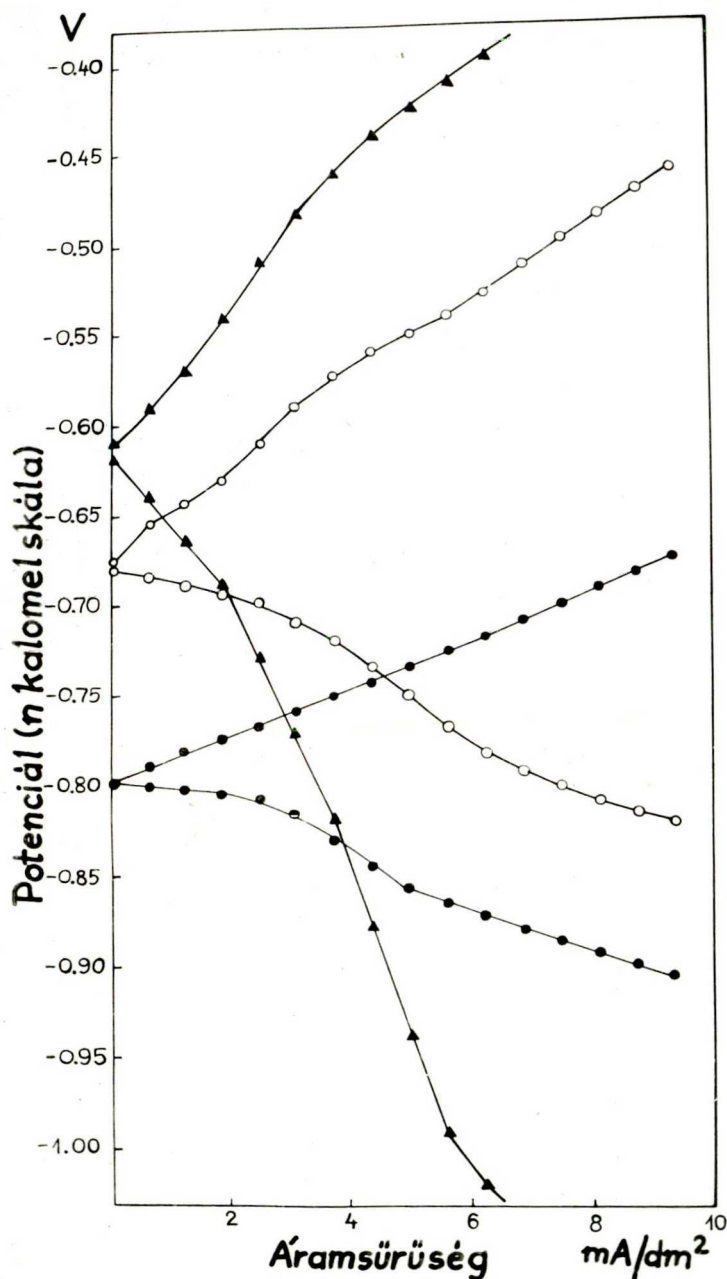
A szulfátredukáló baktériumok által okozott anódos depola-

rizáció az előbbieik alapján kielégítően magyarázható.

A táptalaj beoltását követő 6. napon felvett polarizációs görbék /c/ már igen erős anódos és katódos depolarizációra mutatnak. Az eredő elektródpotenciálok ebben a szakaszban érik el a legnegatívabb értéket $-0,830$ mV n kalomel elektróddal szemben/. A mikrobiológiai vizsgálatok szerint a szulfátredukáló baktériumok száma és aktivitása is itt éri el a maximumot.

A 10. ábra potenciál-idő görbájének további szakasza már erős pozitív irányba való visszatolódást mutat. Ez viszont csak az anódosnál erősebb katódos depolarizációból eredhet. A 13. ábra a. és b. görbét a beoltást követő 8. és 20. napon vettem fel. Ebben a szakaszban már mind az anódos, mind a katódos depolarizáció erőssége csökkent, de mint a görbékből látható, az anódos depolarizáció csökkenése erősebb. Ez a szulfátredukáló baktériumok anyagcseretermékeinek hatására bekövetkező gyenge pH emelkedéssel magyarázható $/7,0$ -ról $7,8 - 8,0$ pH-ra/. A ferro és szulfid ion koncentrációra vonatkozó kifejezésekből ugyanis megállapítható, hogy ha a pH egy egységgel nő, a hidrogén ion koncentráció tízszeresen csökken, a ferro ion koncentráció százszorosán csökken, a szulfid ion koncentráció százszorosán nő és ennek következtében a $\frac{[Fe^{++}]}{[S^{--}]}$ arány tízezerszeresére csökken. Tehát a szulfid ionok alkálikus oldatban nagy feleslegben vannak jelen a ferro ionokkal szemben. Ezért az anódosan oldatbamenő ferro ionok azonnal kicsapódnak a fémfelületen ferroszulfid alakjában, ill. a kicsapódás zónája a fémfelület felé halad. A közvetlenül a fémfelületen levált ferroszulfid csapadék gátat képez a ferro ionok diffúziójával szemben az oldat felé és egyre erősödő anódos depolarizációt eredményez. Minthogy a szulfátredukáló baktériumok még eléggé erős katódos depolarizáló hatást fejtenek ki,

az anódosnál erősebb katódos depolarizáció következtében az elektródpotenciálok pozitív irányba tolódnak el.



13. ábra

Különböző árammal felvett polarizációs görbék szulfátredukáló baktériumokkal beoltott táptalajba merülő elektródok esetén

Jelmagyarázat:

- /a/ - beoltást követő 8. napon
- /b/ - beoltást követő 20. napon
- ▲ /c/ - kísérlet végén, nyitott cellában

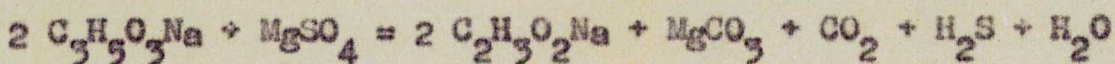
A kultúra fokozatos előregedésével párhuzamosan a szulfát-redukáló baktériumok aktivitása és a katódos depolarizáció mértéke fokozatosan csökken. Végül a katódos és anódos polarizáció körülbelül azonos mértékű lesz és az elektródok eredő potenciálja egy állandó értéket ér el -0,650 V-nál.

A kísérletek befejezésekor a cella G csapját megnyitottam, bizonyos mértékű szellőzést téve lehetővé. 24 óra múlva további pH emelkedést /pH=9,5/ és igen erős anódos és katódos polarizációt tapasztaltam /13. ábra c görbe/. A pH megnövekedése valószínűleg a laktátoxidáció alkalmával keletkező karbonátok jelenlétével is magyarázható. Ugyanis a szulfátredukció Na-laktát mint szén és hidrogénforrás jelenlétében a következő egyenletekkel jellemezhető:

Van Delden szerint



Baars szerint



Mindkét esetben, különösen ha a CO_2 és H_2S az oldatból eltávozik, a pH lúgos irányba tolódik el.

A lúgos közegben jelentkező erős anódos és katódos polarizáció arra enged következtetni, hogy a katódos védelem – bár a normálisnál jóval nagyobb áramkövetelményekkel – szulfátredukáló baktériumokat tartalmazó talajokban is sikerrel alkalmazható. Minthogy a katódos védelem önmagában is a védett felület környezetét lúgossá teszi, részben jelentősen megnöveli a lokálielemek anódos polarizációját, részben pedig lecsökkenti ill. megszünteti a szulfátredukáló baktériumok aktivitását. Ez azonban csak abban az esetben érvényes, ha a fémfelületet megfelelő negatív potenciálra polarizáljuk /-0,91 - 1,00 V n kalomel elektróddal szemben/. Ennél kisebb potenciáloknál a talaj pH értéke 9 -en alul marad, ahol a szulfátredukáló baktériumok még aktívak lehetnek és a katódos védelem ebben az esetben -

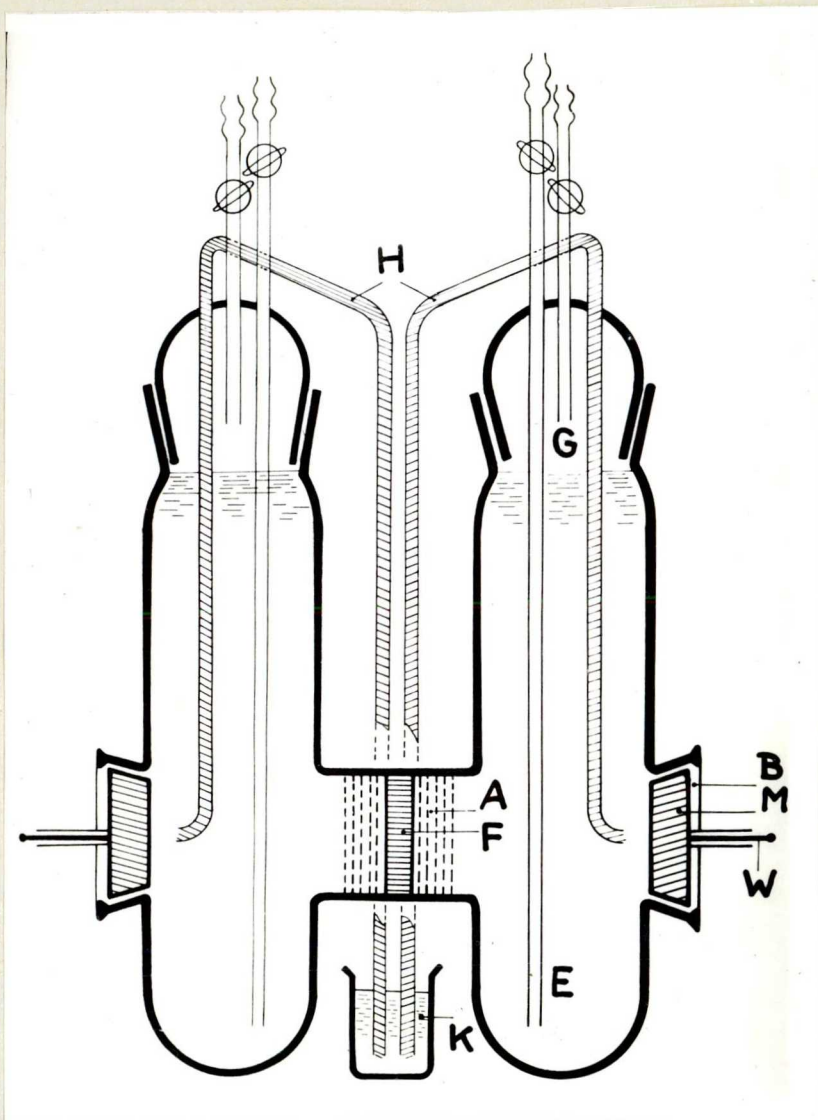
mivel a katódos fémfelületek korlátlan hidrogénforrássul szolgálnak - nem csökkenti, sőt lényegesen intenzívebbé teszi a mikrobiológiai szulfátredukciót.

2./Elektrokémiai vizsgálatok steril és szulfátredukáló baktériumokkal beoltott táptalajt tartalmazó kétrészes korróziós cellával

Ezen vizsgálatoknál olyan korróziós elemmodellt alkalmaztam, mely lehetővé tette, hogy szulfátredukáló baktériumokkal érintkező és azoktól mentes felületrészek között fellépő potenciálkülönbségeket és áramváltozásokat megfigyelhessem. Ez egy olyan kétrészes korróziós cellával volt megoldható, mely egyik felében steril, másikban pedig szulfátredukáló baktériumokkal beoltott folyékony táptalajt tartalmazott. A kétrészes korróziós cella vázlatos rajza a 14. ábrán látható. A cella középső részébe beépített O₂ szűrőbetét lassította le a baktériumok átvándorlását a steril oldalra. Annak érdekében, hogy a baktériumok átvándorlási sebességét szabályozni tudjam, a szűrőbetét mindkét oldalán még 1-2 cm vastag agaros táptalajt rétegeztem. Miután a baktériumok az eredetileg steril oldalra is átvándoroltak, lehetőség nyílt a potenciál- és áramváltozásokat olyan esetekben is megfigyelni, amikor a cella elektródjai különböző aktivitású baktérium tenyészetekkel érintkeznek. Mindezek a kísérleti feltételek olyan gyakorlati esetekre jellemzők, amikor a talajba lefektetett csővezeték mentén a szulfátredukáló baktériumok eloszlása egyenetlen.

A korróziós cellában kétoldalt elhelyezett acélkerongok szolgáltak elektródokul. Az elektródok változtatható ellenállá-

con keresztül árammérő műszerhez is kapcsolódtak /lásd 2. ábra/, mely lehetővé tette az áramkör zárásakor a cellaáram észlelését a potenciálmérésekkel párhuzamosan.



14. ábra. Kétrészes, üvegből készült cella a mikrobiológiai korróziós vizsgálatokhoz

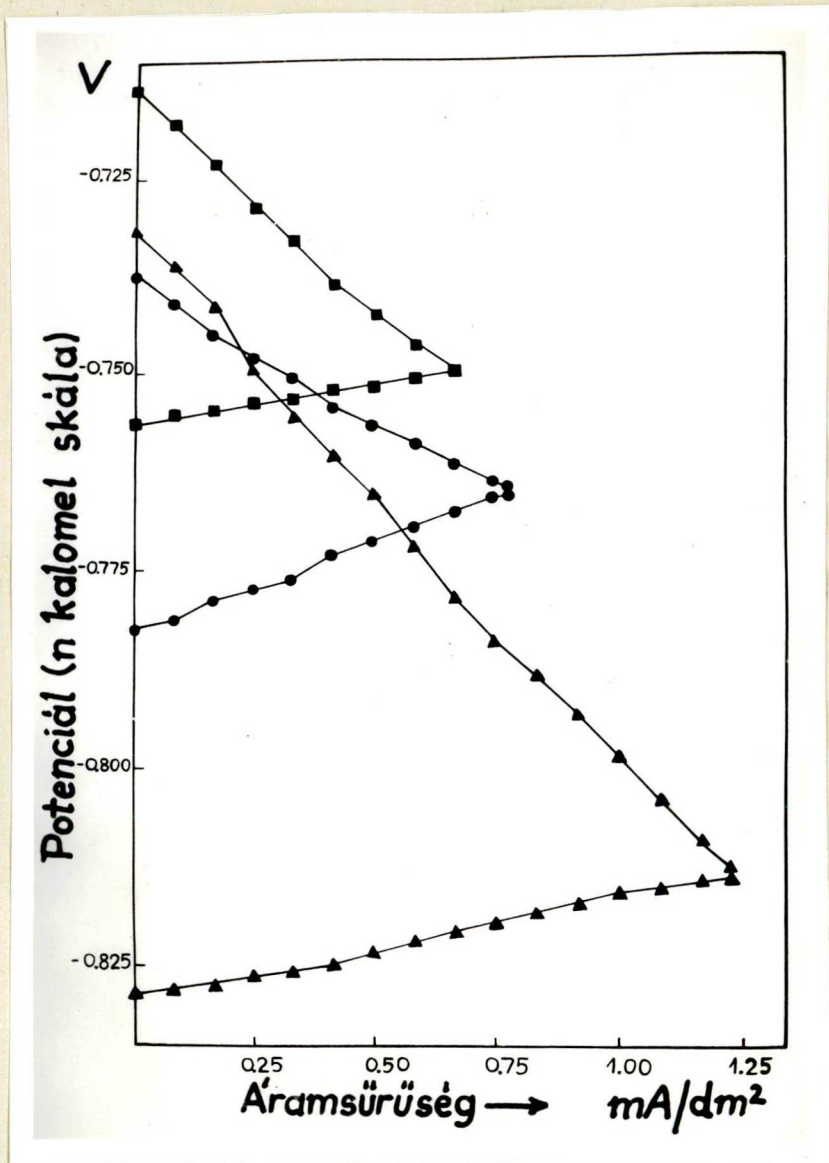
- M - acélelektroda
- H - héber csövek telített KCl-os agarral töltve
- F - O_2 szűrőlap
- A - agar réteg
- E - beoltó és mintavevő cső
- G - gázvezető cső
- V - vezeték a potenciál és árammérő műszerekhez
- B - bitumen szigetelés
- K - közvetítő edény telített KCl oldattal

A szulfátredukáló baktériumok hatásának kiértékelése érdekében jelen esetben cellaárammal vettem fel a megfelelő anódos és

katódos polarizációs görbéket. Minthogy mindkét elektród a saját korróziós mikroelemeinek hatása alatt korrodál, a záráskor észlelt cellaáram tulajdonképpen egy olyan nagyméretű korróziós elem áramának felel meg, melyben az anódos és katódos felületrészek a baktériumok által különböző mértékben befolyásolt lokáalelemműködés következtében jöttek létre. Így természetesen a kísérletek kezdeti szakaszában a baktériumokat tartalmazó cellarész elektródja szerepelt anódként, a steril részé pedig katódként. A baktériumoknak az eredetileg steril cellarészbe történő átvándorlása után rendszerint polaritásváltozás következett be. A 15. ábrán a kísérlet három különböző napján felvett polarizációs görbék láthatók a beoltott rész elektródja mint anód esetében, míg a 16. ábrán olyan időpontokban felvett görbéket tüntettem fel, amikor az eredetileg steril cellarész elektródja működött anódosan a szulfátredukció megindulásának hatására.

Az ábrákon bemutatott polarizációs diagrammok igen jellemzőek abból a szempontból, hogy a beoltást követő napokon az anódként működő elektródnál jól megfigyelhető az anódos depolarizáló hatás, amivel együttjár a cellaáram növekedése is. Amikor a steril oldalra is átvándoroltak a baktériumok, a potenciálok közeledése következtében a polarizációs diagramm is összehúzult. A polaritásváltás után ismét észlelt anódos depolarizáció meggyőzően bizonyítja, hogy a szulfátredukáló baktériumokkal érintkező fémfelületeken a katódos depolarizáció mellett a baktériumműködés egyes szakaszaiban intenzív anódos depolarizáció is érvényesül.

Az előbbieken ismertetett kísérletek esetén a cella elektródjainak nyílt áramköri potenciáljaiban és a megfelelő

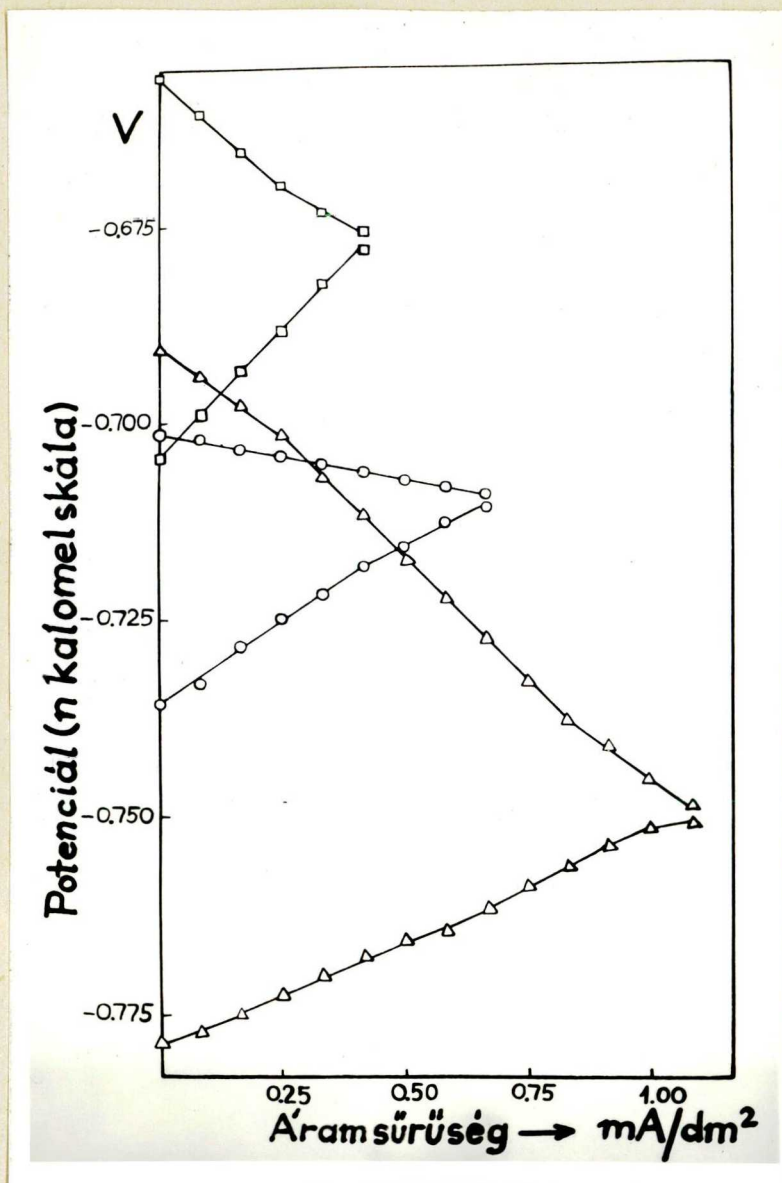


15. ábra. A kétrészes korróziós cellában cellaárammal felvett polarizációs görbék. A pozitívabb értékek a steril, a negatívabb értékek a szulfátredukáló baktériumokkal beoltott táptalajjal érintkező elektródok potenciáljait jelentik.

Jelmagyarázat: ● /a/ - kísérlet 7. napján
 ▲ /b/ - kísérlet 10. napján
 ■ /c/ - kísérlet 16. napján

áramsűrűség-értékekben jelentkező változásokat a 17. ábrán közösen tüntettem fel. A görbék lefutása jól szemlélteti az elektródok potenciálkülönbségének időbeli változásaiból eredő áramsűrűségváltozásokat.



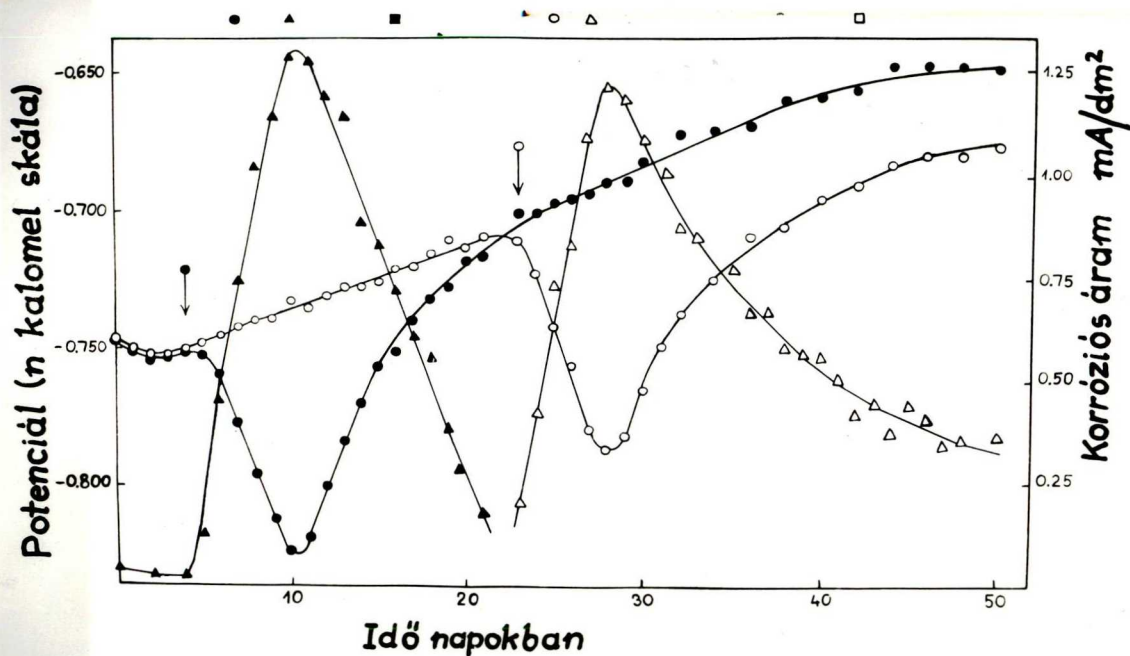


16. ábra. A kétrészes korróziós cellában celladrammal felvett polarizációs görbék a szulfátredukáló baktériumoknak az eredetileg steril cellarészbe való átvándorlása és polaritásváltás után.

Jelmagyarázat: o /a/ - kísérlet 25. napján
 △ /b/ - kísérlet 27. napján
 □ /c/ - kísérlet 42. napján

Olyan esetekben is, amikor a baktériumoknak az eredetileg steril cellarészbe történő túl gyors áthaladása miatt a polarizációs görbék úgy alakulnak, hogy nem következik be polaritásváltozás, a kapott polarizációs görbék lefutásából megállapítható a szulfátredukáló baktériumok anyagcsere-tevékeny-

ségének és -termékeinek hatására bekövetkező anódos és katódos depolarizáció.



17. ábra. Elektrodpotenciál-idő és áramsűrűség-idő görbék a kétrészes korróziós cella esetében a szulfátredukáló baktériumok aktivitásának különböző szakaszaiban

Jelmagyarázat:

- o - az eredetileg steril cellarészbe merülő elektród potenciál - idő görbéje
- - a kísérlet kezdetekor szulfátredukáló baktériumokkal beoltott cellarészbe merülő elektród potenciál - idő görbéje
- ▲ - észlelt cellaáramsűrűség /korróziós áram/ értékek a szulfátredukáló baktériumoknak az eredetileg steril cellarészbe való átvándorlása előtt és után
- △ - az első beoltás időpontja
- ↓ - a szulfátredukáló baktériumoknak a steril cellarészbe való átvándorlásának időpontja

Az ábra felső részén látható jelek a 15. és 16. ábra megfelelő polarizációs görbéire vonatkoznak.

A kétrészes korróziós cellával folytatott kísérletek eredményei alapján valószínűnek látszik, hogy a gyakorlatban is jelentős mértékű közép-, esetleg hosszútávú korróziós áramok

alakulhatnak ki olyan területeken, ahol a szulfátredukáló baktériumok száma és aktivitása a fémfelülettel érintkező talajrétegekben különböző, különösen olyan esetekben, ha ez a redukáló és oxidáló feltételek periodikus váltakozásával párosul. Utóbbi kérdéssel kapcsolatos vizsgálataim eredményeiről a következő fejezetben számolok be.

AEROB MIKROBIOLÓGIAI KORRÓZIÓ MECHANIZMUSA

A következőkben az aerob korrózió mechanizmusának tárgyalásánál szintén csupán a kén ciklusban résztvevő aerob talajbaktériumok szerepét ismertetem. Meg kell azonban említenem, hogy vas és acél vízvezetékcsövek vízföldalán egy más típusú aerob korrózió is általános, melyet a vasbaktériumok okoznak, ez azonban egészen eltérő mechanizmus szerint játszódik le.

A kénnek, vagy redukált szervetlen kénvegyületeknek az oxidációja aerob viszonyok között nagyrészt mikrobiológiai folyamat, mely talajokban elsősorban a *Thiobacillus* genus oxidáló baktériumainak szerepével magyarázható. Ezen baktériumok közül a *Thiobacillus thiooxidans* és *Thiobacillus thioparus* szigorúan anaerob, míg a *Thiobacillus denitrificans* anaerob körülmények között a nitrát nitrogént is fel tudja használni a redukált kénvegyületek kénsavvá, mint fő végtermékké való oxidálásához.

A tiobaktériumok és a szulfátredukáló baktériumok közötti viszony metabiotikus és a környezeti feltételektől, elsősorban a talaj szellőzőtségi fokától függően az oxidáció ill. redukció folyamat körül előtérbe. Kulman^{44/} helyszíni vizsgálati eredményei szerint olyan agyagtalajokban, melyekben a szulfátredukáló és tiobaktériumok száma és aktivitása csőmélységben is periodikusan váltakozik, megfelelő periodikus ingadozást mutat a korróziósebesség is. Kulman megfigyelte, hogy a korróziósebesség /csőfal-perforálódások száma alapján számítva/ ilyen talajokban májusban éri el a maximumot, vagyis a szulfátredukáló baktériumoknak legkedvezőbb feltételek idején. Ezt követően a talaj fokozatos kiszáradásával párhuzamosan ideiglenesen csök-

ken, majd nyár végén, amikor már az oxidáló fajok dominálnak, ismét nő a korróziósebesség. Az ebben az időszakban megfigyelt korróziósebesség azonban rendszerint nem éri el az első maximumot. Ez részben azzal is magyarázható, hogy bár a tiobaktériumok savas végtermékei igen korrozív környezetet létesítenek, a kiszáradás következtében a talajellenállás megnő és ez gátolja nagyobb korróziós áramok kialakulását. Egyes helyeken azonban ahol az oxidáló baktériumok savas anyagcserevégermékai a talaj hidrogénion koncentrációját erősen megnövelik, így is igen intenzív korrózió figyelhető meg.

Beckwith^{/45/} olyan kísérleti eredményekről számolt be, melyeknél *Thiobacillus thiooxidans*- kultúrával beoltott táptalajban vas probalemezek három hónapon belül 66%-os súlyvesztéssel mutattak.

Fennáll az a lehetőség is, hogy egy nagyobb méretű csővezeték lefutása mentén különböző mértékben szellőzött területen halad keresztül, ahol oxidációs ill. redukációs mikrobiológiai folyamatok dominálnak. Ilyen esetekben, hasonlóan az előző fejezetben tárgyaltakhoz, nagyobb közép és hosszútávú korróziós áramok alakulhatnak ki a csővezeték mentén.

A talaj-pH változása a nedvességtartalomtól és szellőzöttség fokától függően

Külföldi szerzők vizsgálati eredményei alapján megállapítható, hogy nem csak egyes speciális esetekben, hanem a legtöbb talajnál kisebb-nagyobb mértékű pH változás következik be kiszáradás alkalmával. Ezért nagyon fontos, hogy a talajmintákat úgy

vételezzük a helyszínen, hogy az eredeti feltételek a lehető legkevesebbet változzanak a mintavétel és a laboratóriumi vizsgálatok ideje között. Bailey^{/46/} szerint a legtöbb talajnál nem haladja meg a 0,5 pH értéket, míg a Crowther^{/47/} által vizsgált talajokban a kiszáradás mindössze 0,1 pH csökkenést eredményezett. A Baver^{/48/} által kapott eredmények azt mutatják, hogy savanyú felületi talajok kiszáradása nem eredményez számottevő pH változást, azonban az altalaj kiszáradása erős savas irányú változással jár, mely Rost és Finger^{/49/} megfigyelései szerint a mélységgel párhuzamosan nő. Alkálikus talajoknál is pH csökkenés tapasztalható Burgess^{/50/}, kivéve egyes meszes talajokat, melyekben a kiszáradás enyhe pH emelkedéssel jár Mc. George^{/51/}.

Van Bemmelen^{/52/} kimutatta, hogy olyan agyagtalajokban, melyek intenzív szulfátredukció következtében nagy százalékban tartalmaznak ferroszulfidot, kiszáradás hatására a pH igen erősen savas irányba tolódik el, ugyanis a ferroszulfid szellőzés hatására ferri szulfáttá és kénsavvá oxidálódik. Van Bemmelen laboratóriumban tárolt talajmintákon megfigyelte, hogy ha a talajt kiszáradás után ismét vízzel telítette és ismét anaerob feltételek alakultak ki, a mikrobiológiai szulfátredukció megindulásával párhuzamosan a kémhatás visszaváltozott neutrálisra.

Rendszeres laboratóriumi vizsgálatokat agyagtalajok szellőzőttségi fokának a hidrogénion koncentrációra gyakorolt hatására vonatkozóan Romanoff^{/53/} végzett, aki a kapott eredményeket a talajok korrozivitásának azonosítására is felhasználta. Vizsgálati eredményei szerint olyan talajok pH-ja, melyben aktív szulfátredukció megy végbe, hat hetes kiszáradási idő után 3,0-3,5 pH egységgel változott savas irányban. Ez alól csupán

azok az agyagtalajok kivételek, melyek nagy százalékban tartalmaznak abszorbeált bázisokat és így igen jó pufferkapacitással rendelkeznek. Ilyen talajoknál akár oxidációs, akár redukációs folyamatok mennek végbe, jelentékeny pH változás nem tapasztalható.

Hasonló jellegű vizsgálatot három mintavételi helyről származó szegedi altalajjal végeztem. Mindhárom talajban erős mikrobiológiai szulfátredukció volt megfigyelhető. A talajok színe kékesfekete és barnásszürke között változott. A talajokat 1000 g-os csiszolt dugós porüvegben tároltam. A mintavétel után a talajokat nyitott edényben két hónapig kiszáradni hagytam, majd ismét vízzel telítettem és lezártam. A talajokban bekövetkező pH változásokat II. táblázat szemlélteti.

II. táblázat

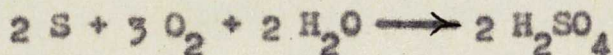
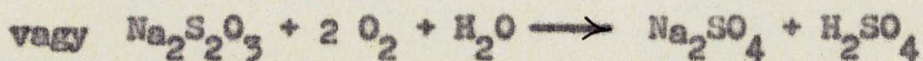
Nedvességtartalom és pH közötti összefüggés agyagtalajoknál

Napok száma	Nedvesség tartalom középértéke %	talaj pH		
		1	2	3
1	25,8	7,2	7,6	6,9
30	10,3	5,4	4,8	5,2
60	5,9	3,7	3,2	4,3
vízzel telítés				
90	26,6	4,9	5,1	5,8
120	26,4	7,1	7,7	7,0

Mint a táblázatból is látható, a vizsgált talajoknál a pH kiszáradáskor savas, vízzel való telítés után ismét neutrális kémhatást mutatott. Kiszáradás alkalmával a szulfátredukáló baktériumok számának fokozatos csökkenése és tiobaktériumok

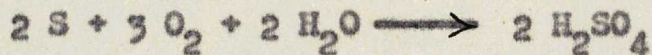
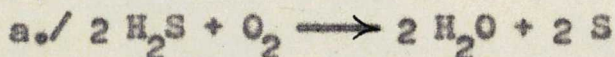
számának emelkedése volt tapasztalható, telítés után ismét fokozatosan az eredeti számarány alakult ki. A talajokból az oxidáló fajok közül a *Thiobacillus thioparus* és *Thiobacillus thiooxidans* baktériumokat tenyésztettem ki.

A *Thiobacillus thioparus* szigorúan autotrof, aerob baktérium^{/54/}. A tioszulfátot és az elemi ként kénssavvá oxidálja a következő reakcióegyenletek szerint:

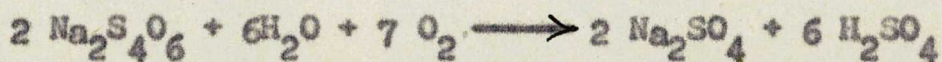


Az első egyenlet, melynél a reakció során elemi kén is képződik 1% tioszulfátot tartalmazó táptalajra jellemző. A baktérium jól szaporodik neutrális közegben és a táptalaj kémhatását 4-5 pH értékre csökkenti.

A *Thiobacillus thiooxidans* 0,1 - 1,0 pH-t is képes kialakítani a táptalajban és ilyen körülmények között hetekig életképes. Szigorúan autotrof baktérium és a szulfidot, elemi ként és tioszulfátot gyorsan oxidálja szulfáttá, ill. kénssavvá:



b./ a tioszulfát oxidációja két lépésben megy végbe:



Egy közel azonos mikroorganizmust írt le Parker^{/55/}, melyet korrodáló betonból tenyésztett ki és *Thiobacillus concretivorus*-nak nevezett el.

Kísérleti módszer és berendezés

A *Thiobacillus thioparus* és *Thiobacillus thiooxidans* tenyésztésére a következő táptalajt használtam /Beijerinck⁵⁶/:

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	5 g
NH_4Cl	0,1 g
K_2HPO_4	0,2 g
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,1 g
NaHCO_3	1,0 g
Desztillált víz	1000 ml
pH = 6,8-7,0	

Ez a táptalaj egyben korróziós közegül is szolgált az elektrokémiai kísérleteknél.

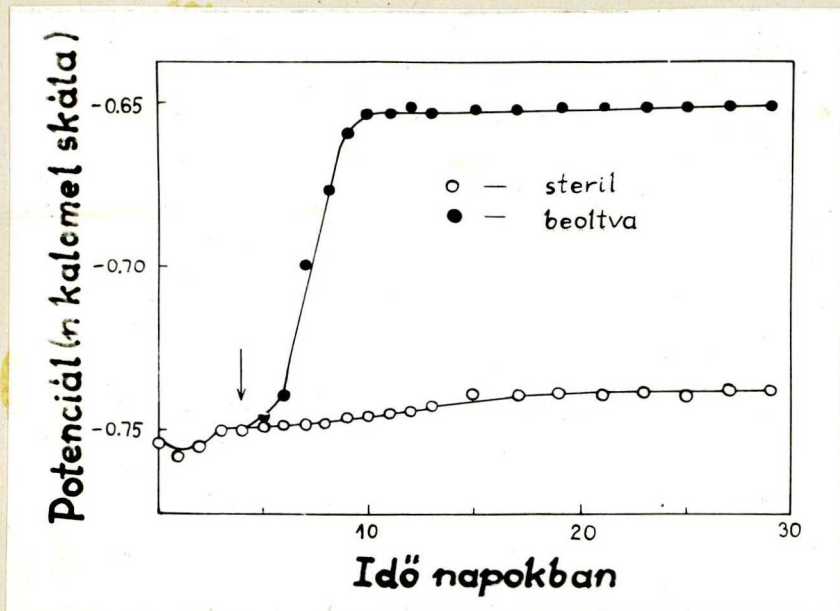
A tiobaktériumoknak a fémfelületen kialakult lokálemek anódos és katódos reakcióira gyakorolt hatásának vizsgálatára szolgáló kísérleti módszer és berendezés hasonló volt ahhoz, mint amelyet a szulfátredukáló baktériumok esetében alkalmaztam. Módosítás a berendezésben kizárólag abban állott, hogy egyrészt a kísérleti cellát nem töltöttem szinültig táptalajjal, hanem az oldat felszíne 1 cm-re volt az elektródok felső éle felett. Másrészt a beoltó és gázelvező csövek helyett egy 2,5 cm belső átmérőjű rövid üvegcsővet vezettem át a fedőlepon, melyet kb. 3 cm magasságban laza vattaréteggel tömitettem. Ez megkönnyítette az edény belső terének szellőzését, ugyanakkor kizárta a szennyező mikroorganizmusokat. A cella összeállítása után a táptalajt *Thiobacillus thioparus* és *Thiobacillus thiooxidans* vegyes tenyészetével oltottam be.

Kísérleti eredmények a tiobaktériumokkal végzett elektrokémiai vizsgálatok esetén.

A tiobaktériumokkal beoltott táptalaj kémhatása a beoltást követő első és második napon aránylag kismértékben savas irányban toódott el pH 7,0-ről 5,1-5,3 értékig. Ugyanebben a szakaszban a táptalaj felületén és kisebb mértékben az elektródok felületén egy 0,5-1,0 mm vastag fehér hártya alakult, mely elemi kénből állott és a mikroszkópos vizsgálat szerint számos *Thiobacillus thioparus*-t tartalmazott. Megfigyelésem szerint a kezdeti kénkiválást és aránylag enyhe pH csökkenést a *Thiobacillus thioparus* elszaporodása idézte elő, ezáltal kedvező savas környezetet teremtve a *Thiobacillus thiooxidans* számára. Ezek az eredmények megegyeznek Parker és Friak^{/54/} megfigyeléseivel, melyek szerint a *Thiobacillus thioparus* neutrális közegben szaporodik legjobban és a közeg kémhatását 4,0 - 5,0 pH értékre csökkentti. Ugyanakkor a *Thiobacillus thiooxidans* számára az optimális kémhatás 2,0 - 3,0 pH és az az intervallum melyen belül szaporodni képes 0,5 - 6,0 pH.

A harmadik naptól kezdve a fehér hártya fokozatosan eltűnt a táptalaj felületéről, a pH igen erősen savas irányba toódott el és a beoltást követő ötödik napon elérte az 1,3 pH értéket. Ezen időszak alatt a táptalaj redoxpotenciálja a steril táptalajban észlelt +115 mV E_h értékről +360 mV-ra változott. A táptalaj mikroszkópos vizsgálata kizárólag *Thiobacillus thiooxidans* jelenlétét mutatta.

Az elektródok eredő potenciálja a kísérlet alatt igen jellemzően alakult. A steril és beoltott táptalajban észlelt potenciál-idő görbék a 18. ábrán láthatók.



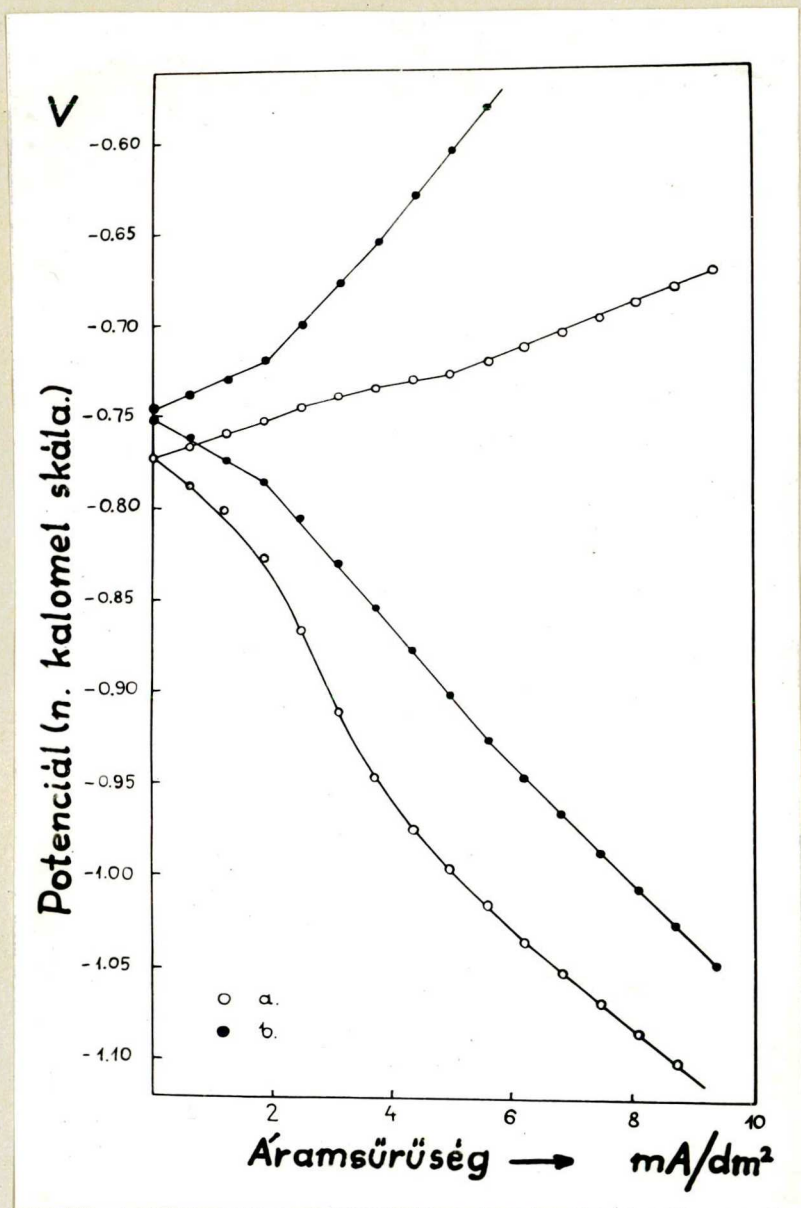
18. ábra. Potenciál-idő görbék steril és tiobaktériumokkal beoltott táptalajba merülő acélelektrodok esetén

Mint a görbékéből látható, az elektrodok eredő potenciáljának változása jelentős eltéréseket mutatott a steril és baktériumokkal beoltott táptalajokban. A steril táptalajba merülő elektrodok potenciálja egy kezdeti kismértékű negatív irányú változástól eltekintve egészen enyhe pozitív irányú eltolódást mutatott, majd kb. a kísérlet 15. napjától állandó maradt $-0,74$ V értéken.

Ezzel ellentétben igen nagymértékű potenciálváltozás következett be a beoltott táptalajba merülő elektrodok esetében. A beoltást követő első két napon a potenciál aránylag kismértékben változott pozitív irányban, ezt viszont egy igen erős pozitív irányú követte közelítőleg $-0,65$ V értékig. Ezután a potenciálok a kísérlet 10. napjától kezdve változatlanok maradtak.

A potenciál-idő görbék lefutásának elektrokémiai értelmezése érdekében jelen esetben is is polarizációs görbéket vettem fel az elektródpárokra kapcsolt külső egyenáram segítségével. A kísérlet egyes szakaszaira legjellemzőbb polarizációs görbéket

steril táptalaj esetén a 19. ábrán, tiobaktériumokkal beoltott táptalaj esetén pedig a 20. ábrán tüntettem fel.



19. ábra. Külső árammal felvett polarizációs görbék steril Beijerinck-féle táptalajba merülő acél-elektrodpárok esetén
Jelmagyarázat: o -/a/, • -/b/

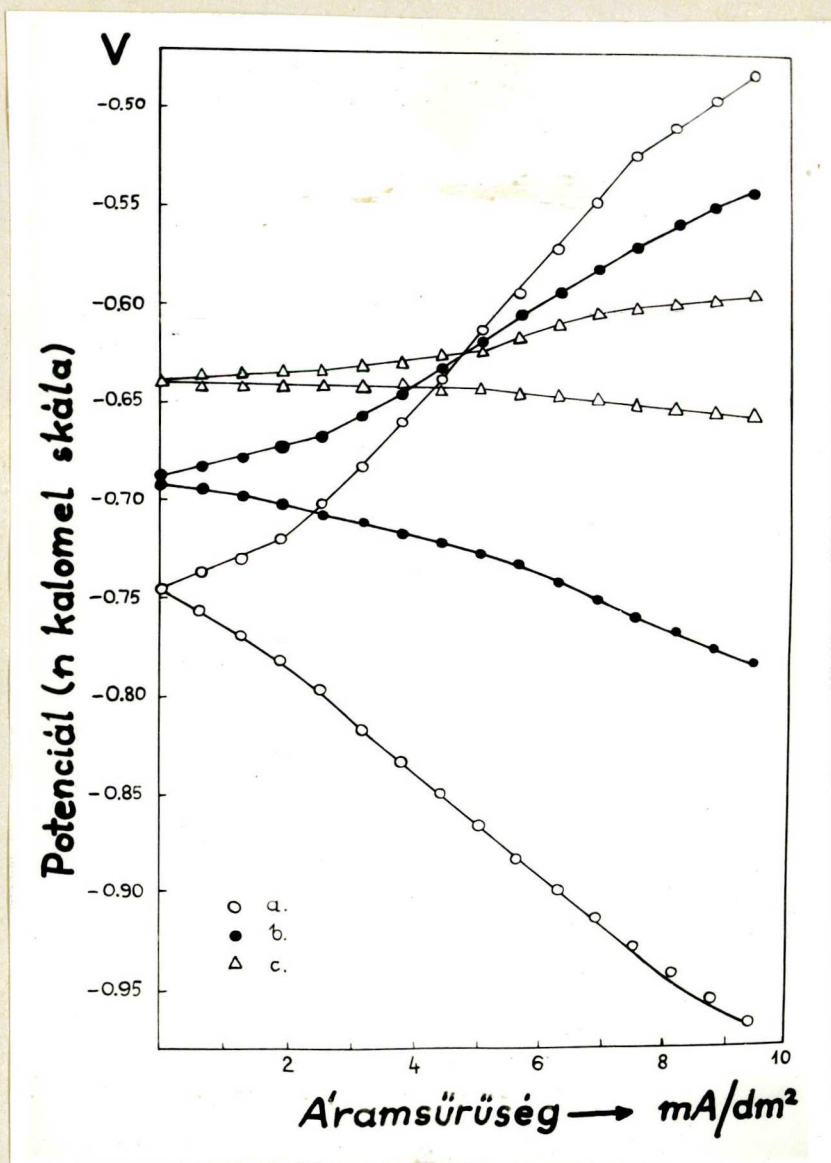
A steril táptalajba merülő elektrodok potenciáljának az első napokban észlelhető először enyhén negatív, majd ismét enyhén pozitív irányú eltolódása igen jól magyarázható a 19. ábra /a/ és /b/ polarizációs görbéi alapján. A kísérlet első napjára jellemző /a/ görbén látható igen gyenge anódos polarizáció az

elektrodok eredő potenciáljának negatív irányú eltolódását okozza. A következő időszakban időszakban azonban az anódos felületeken leváló ferrihidroxid csapadékréteg lefókezi az anódos reakciót és minthogy ekkor már az anódos polarizáció erősebb, mint a katódos, ez az elektrodok eredő potenciáljának enyhén pozitív irányú eltolódását eredményezi. Körülbelül a kísérlet 15. napján az anódos és katódos polarizáció kiegyensúlyozódik és az eredő potenciálok a továbbiakban változatlanul maradnak.

A tiobaktériumokkal beoltott táptalajban a beoltást követő aránylag kismértékű pH csökkenést és az ezzel egyidejű kénkiválást tükrözi a 20. ábra /a/ polarizációs görbéje. A kezdeti szakaszban a táptalaj kémhatásának kismértékű savas irányú eltolódása következtében a ferrihidroxid csapadék nem közvetlenül a fémfelületen válik le, így a ferro ionok oldatbamenetele nem akadályozott. Ez egyre erősödő anódos depolarizációt eredményez. Az ugyanebben az időpontban észlelt igen erős katódos depolarizáció pedig a *Thiobacillus thioparus* hatására kiváló elemi kén depolarizáló hatásának tulajdonítható. Farrer és Warrnell^{/55/} szerint a katódos folyamat elemi kén jelenlétében a kén szulfid ionokká való redukciójából áll, hasonlóan az oxigén hidroxil ionokká való redukciójához. Minthogy a katódos depolarizáció erősebb, mint az anódos, az elektrodok eredő potenciálja mindinkább pozitív irányba tolódik el.

A kísérlet további szakaszában, amikor a *Thiobacillus thiooxidans* szaporodik el a táptalajban, az elemi kén gyors ütemben feloxidálódik szulfáttá ill. kénsavvá, miközben a táptalaj pH-ja tovább változik savas irányba / közelítőleg 1,3 pH

értékig/. Ilyen savas kémhatás mellett a korrózió már hidrogénfejlődés mellett játszódik le a katódnál, míg az anódnál a ferro ionok szabadon mennek oldatba, mivel védőréteg nem alakulhat ki a fémfelületen sem annak közelében. A ferrohidroxid ugyanis csak 5,5 pH felett képződik/. Erre a végső szakaszra a 20. ábra /c/ görbéje jellemző, ahol nagyon erős anódos és katódos polarizáció figyelhető meg.



20. ábra. Külső árammal felvett polarizációs görbék tiobaktériumokkal beoltott táptalajba merülő acélelektrodáknál esetén.

Jelmagyarázat: ○ /a/- beoltást követő 2. napon
 ● /b/- beoltást követő 5. napon
 △ /c/- beoltást követő 10. napon

Elektrokémiai vizsgálatok tiobaktériumokkal és szulfátredukáló baktériumokkal beoltott táptalajt tartalmazó korróziós cellában

Ezen vizsgálatok célja az volt, hogy megállapítsam, mekkora potenciálkülönbségek és korróziós áramok alakulhatnak ki egy nagyméretű, talajba lefektetett csővezeték olyan felületrészei között, melyek környezetében a különböző szellőzőtségek hatására egyidejűen szulfátredukáció, ill. a szulfátredukációt követő kénoxidációs folyamatok játszódhatnak le. Ezeket a modellkísérleteket a már ismertetett kétrészes korróziós cellában /14. ábra/ végeztem.

A kísérlet megindításakor a cella mindkét oldalát Starkey-féle folyékony táptalajjal töltöttem meg, majd 48 órás állandósulási idő után a táptalajt mindkét cellarészben szulfátredukáló baktériumokkal oltottam be. Miután a szulfátredukáció megindult és az elektródok potenciálja elérte a legnegatívabb értéket, a cella egyik oldalán a beoltó és gázvezető csövek csapjait megnyitottam, majd az E beoltó csövön keresztül a táptalaj egyharmadát kiszivattam. Ezután ezt a cellafélt *Thiobacillus thioparus* és thiooxidáns vegyes tenyészetével oltottam be és az E csövön keresztül lassú ütemben levegőt buborékolttam. Ezzel egyidejűen a másik cellarészben a táptalaj egyharmadát újonnan készített és sterilizált Starkey-féle táptalajjal cseréltem ki.

Az ezt követő ötödik napon a tiobaktériumokkal beoltott táptalaj kémhatása 1,5 pH értékre csökkent és a táptalajba merülő elektród potenciálja -0,66 V-ra változott /n kalomel elektróddal szemben/. Ugyanezen idő alatt a másik cellarészben, ahol az anaerob feltételek továbbra is fennmaradtak, a szulfátredukáció

továbbfolytatódott és az elektród potenciálja $-0,83$ V maradt. A cellaáramkör zárása után ebben az esetben az egyes párhuzamos celláknál $200-220$ μ A áramot észleltem. A cellaárammal felvett polarizációs görbék igen erős anódos és katódos depolarizációt jeleztek. Ezek az eredmények arra engednek következtetni hogy a gyakorlatban is jelentős potenciálkülönbségek, valamint közép, esetleg hosszútávú áramok alakulhatnak ki egy nagyméretű csővezeték mentén olyan esetekben, ha a fémfelületek különböző mértékben szellőző talajrétegeken haladnak keresztül, melyekben aktív mikrobiológiai szulfátredukciós és kénoxidációs folyamatok játszódnak le egy időben, de térbelileg elkülönítve. Még abban az esetben is, ha a talaj igen jó pufferkapacitása következtében a pH nem változik jelentősen savas irányba, vagy az oxidációs folyamat csupán az elemi kén kiválásáig jut el, jelentős potenciálkülönbségek jöhetnek létre.

Potenciál - áram összefüggések cellaárammal és a korróziós cellára kapcsolt külső árammal felvett polarizációs görbék esetén

A kétrészes korróziós cellával folytatott kísérletek során nem kizárólag cellaárammal, hanem egyes esetekben az elektród-párookra kapcsolt külső egyenárammal is felvettem az anódos és katódos polarizációs görbéket. Ez a 2. ábrán látható kapcsolási vázlat K_2 átkapcsolójának segítségével volt megoldható. Miután cellaárammal felvettem a polarizációs görbéket, a cellákat a K_2 átkapcsoló elfordításával a külső áramkörre kapcsoltam át és az R_2 változtatható ellenállás segítségével egyre növekvő külső áramot alkalmaztam az elektródokra, ezáltal ezeket anódosan ill.

katódosan polarizáltam. Az így kapott polarizációs görbék alapján következtetéseket vonhattam le arra vonatkozóan, hogy

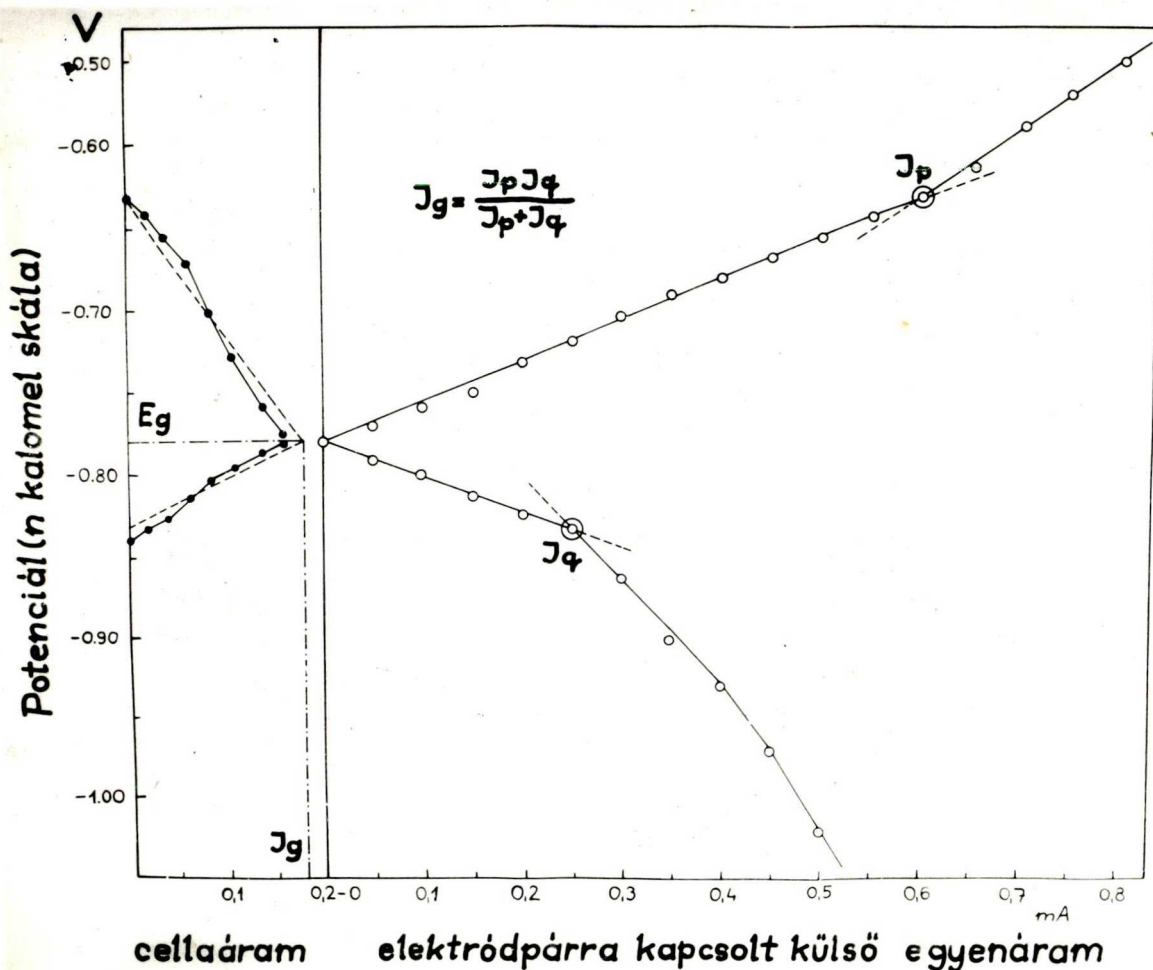
a./ a cellaárammal és a külső árammal felvett polarizációs görbék azonos típusú irányítást mutatnak-e, vagyis olyan esetekben, amikor csupán a külső árammal vesszük fel a polarizációs görbéket, azok lefutásából helyes következtetéseket tudunk-e levonni a korróziós mikroelemek működésére vonatkozóan,

b./ a külső árammal való polarizálás esetén a polarizációs görbéken észlelhetők-e töréspontok, melyek alapján meg tudjuk állapítani a korróziós mikroelemek áramértékeit is /vagyis a Pearson-Holler féle elméleti összefüggések érvényesek-e/.

A saját kísérleteimnél tapasztalt, cellaárammal és külső árammal felvett polarizációs görbék közötti összefüggések egyik tipikus példáját a 21. ábrán mutatom be. Kísérleti eredményeim alapján, mint az ábrán látható polarizációs görbékből is megállapítható, mindkét fennenti kérdésre igennel válaszolhatok, ugyanis

a./ mind a cellaárammal, mind pedig a külső árammal felvett polarizációs görbéknél egyértelműen azonos /a 21. ábrán katódos/ típusú irányítás állapítható meg. Ebből következik, hogy azok a megállapítások, melyeket a mikrobiológiai korrózió mechanizmusára vonatkozóan pusztán külső árammal felvett polarizációs görbék alapján tettem, helytállóak kell legyenek.

b./ A külső árammal felvett polarizációs görbéken törések, vagy legalább is gyenge inflexiók figyelhetők meg azon potenciálértékeknél, melyek közelítőleg megfelelnek az elektródok nyílt áramköri potenciáljainak /a 21. ábrán $-0,832$ és $-0,629$ V potenciáloknál. Az ezekhez a potenciálokhoz tartozó áramértékek-



21. ábra. Potenciál-áram összefüggések cellaárammal és külső árammal felvett polarizációs görbék esetén

Jelmagyarázat: ● - cellaárammal felvett polarizációs görbék
○ - külső árammal felvett polarizációs görbék
----- a töréspontok alapján számított polarizációs görbék

ből $I_g = \frac{I_p I_q}{I_p + I_q}$ képlet alapján számított cellaáram értéke

4%-os pontossággal megegyezik a kísérletileg talált értékekkel. Általában megállapítható, hogy minél erősebb törés figyelhető meg a katódos görbén, annál erősebb a katódos irányítás és viszont. Ugyanez vonatkozik az anódos görbére is. Kísérleteimnél a Pearson-Holler féle elméleti összefüggések $\pm 10\%$ -os eltéréssel érvényeseknek bizonyultak.

ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozatomban ismertetett elektokémiai vizsgálatok eredményei igazolták Wolzogen Kühr feltevéseit a szulfátredukáló baktériumok által okozott katódos depolarizációra vonatkozóan, ugyanakkor az is megállapítható, hogy a katódos depolarizáció mellett jelentékeny anódos depolarizáló hatás is érvényesül. A katódos és anódos depolarizációval magyarázható a magas nedvességtartalmú, neutrális agyagtalajokba lefektetett vas és acél csővezetékek igen gyors korróziója. Még intenzívebb korrózió tapasztalható olyan területeken, ahol a talaj nedvességtartalmának és szellőztettségének fokának periodikus ingadozása következtében a szulfátredukációt helyenként tiobaktériumok általi oxidációs folyamatok váltják fel. Ilyen területeken a katódos védelem lehetséges ugyan, azonban önmagában nem volna gazdaságosan alkalmazható. Az erős katódos depolarizáció következtében ugyanis a $-0,91$ V minimális védőpotenciál /n kalomel elektróddal szemben/ eléréséhez összehasonlíthatatlanul nagyobb védőáramok lennének szükségesek, mint átlagos talajokban. Ezért véleményem szerint ilyen esetekben a földalatti vas és acél csővezetéket vagy egyéb féंबरendezést olyan módszerrel kell a talajkorrózió ellen megvédeni, melynek a katódos védelmet különböző, baktericid anyagokat is tartalmazó védőbevonatok alkalmazásával is támogatjuk.

IRODALOMJEGYZÉK

- 1./ U.R. Evans és T.P. Hoar, Trans. Far. Soc., 30, 156 /1934/.
- 2./ U.R. Evans és T.P. Hoar, Proc. Roy. Soc./A/, 137, 343 /1932/.
- 3./ L.C. Bannister, U.R. Evans és S.C. Britton, Proc. Roy. Soc.
/A/ 131, 367 /1931/.
- 4./ R.M. Burns, Bell System Tech.J. 15, 20 /1936/.
- 5./ I.A. Denison, Trans. Electrochem Soc., 81, /1942/435
- 6./ I.A. Denison és R.B. Darnielle, Trans. Electrochem. Soc.,
76, 199 /1939/.
- 7./ R.B. Mears, J. Electrochem. Soc., 95, 1 /1949/.
- 8./ R.B. Mears és R.H. Brown, J. Electrochem. Soc., 97, 75 /1950/.
- 9./ G.V. Akimov, Fémek korróziójának elmélete és vizsgálatának
módszerei /Nehézipari Könyv- és Folyóiratkiadó V/
Budapest, 1951.
- 10./ G.V. Akimov, Corrosion, 11, 515t /1955/.
- 11./ W.J. Schwerdtfeger és O.N. Mc.Dorman, Corrosion, 8, 391/1952/
- 12./ W.J. Schwerdtfeger és O.N. Mc.Dorman, J. Electrochem. Soc.,
99, 407 /1952/.
- 13./ J.M. Pearson, Trans. Electrochem. Soc., 81, 485/1942/.
- 14./ H.D. Holler, J. Electrochem. Soc., 97, 277/1950/
- 15./ R.B. Mears és J.M. Bialosky, "Cathodic Protection", Symposi-
um NACE and Electrochem. Soc. 1949.
- 16./ M. Stern és Al. Geary, J. Electrochem. Soc. 97, 56, 104 /1957/
- 17./ C.A.H. von Wolzogen Kühr, Water and Gas/Holland/, 18, 147/1934/
- 18./ C.A.H. von Wolzogen Kühr, Water/Holland/, 22, 33 /1938/
- 19./ C.A.H. von Wolzogen Kühr és L.S. van der Vlugt, Water, 3,
No. 16. /1934/.
- 20./ I.N. Wanklyn és C.J.P. Spruit, Nature, Vol.169, 928 /1952/.
Vol.168, 951 /1951/.
- 21./ E. Berkalof és V. Cabasso, Arch. Inst. Pasteur /Tunis/,
29, 262 /1940/.

- 22./ R.L. Starkey és K.M. Wight, Am. Gas Assoc., Tech. Rept.
Distribution Comm. 108 /1945/.
- 23./ Solti M. és Horváth J., Magyar Kémiai Folyóirat, 61, 427/1955/
- 24./ W.M. Beijerinck, Zbl. Bakt. /2.Abt./1, 49, 104/1985/.
- 25./ A. van Delden, Zbl. Bakt /2.Abt./11, 31, 113/1903/.
- 26./ I.K. Baars, Dissertation, W.D. Meinema, N.V., Delft/1930/.
- 27./ W.A. Tausson és W. Aliosina, Mikrobiologija/SSSR/1, 229/1932/.
- 28./ H.J. Bunker, Dep. Sci. Industr. Res., Chem. Res. Special
Rep. No.3., London/1936/.
J. Soc. Chem. Ind. 58, 93 /1938/.
- 29./ R.L. Starkey, Arch. Mikrobiol., 9, 268 /1938/.
- 30./ S.C. Datta, Curr. Sci., 12, 305/1945/.
- 31./ L.I. Rubencsik, Szulfatreducirujuscsije bakterii
/Izdatyelsztvo Akademii Nauk SSSR, Moszkva 1947/
Hiányos magyar fordítása a Fizikai-kémiai Intézet könyvtárában
- 32./ H.T. Rogers, J. Soc. Chem. Ind., 59, 34 /1940/.
- 33./ C.E. Zo Bell, Science, 102, 364 /1945/.
- 34./ D.H. Bergey, Manual of Determinative Bacteriology, VI. k.
/Baltimore/
- 35./ K.R. Butlin, Mary E. Adams és M. Thomas, J. Gen. Mikrobiol.
Vol. 3., 1, 46 /1949/.
- 36./ Edahiko Murakami, Symposia on Enzyme Chem. /Japan/,
7, /1952/53.
- 37./ Makoto Ishimoto, Jiro Koyama és Tsuneo Omura,
Symposia on Enzyme Chem. /Japan/7, 8, /1953/ 81.
- 38./ K.R. Butlin és W.H.J. Vernon, J. Instn. Water Engrs.,
627, /1949/.
- 39./ K.R. Butlin és M.E. Adams, Nature, 160, 154 /1947/.
- 40./ H.O. Halvorson és N. Ziegler, J. Bacteriol., 25, 101 /1933/.
- 41./ L. P. Miller, Contribs. Boyce Thompson Inst., 15, 437/1949/.
- 42./ R.P. Hadley, Oil Gas J., 38, 92 /1939/.
Proc. Amer. Gas Assoc. Monthly, 25, 233/1943/.
- 43./ Scott P. Ewing, Corrosion, 11, 497t/1955/.

- 44./ F.E. Kulman, Corrosion, 2, 11 /1953/.
- 45./ T.D. Beckwith, J. Am. Water Works Assoc., 33, 147 /1941/.
- 46./ E.H. Bailey, U.S. Dept.Agr.Tech.Bul. 291 /1932/.
- 47./ E.M. Crowther, J.Agr.Sci. /England/, 15, 201/1923/.
- 48./ L.D. Bever, Soil Sci., 23, 399 /1927/.
- 49./ C.O. Rost és E.A. Finger, Soil Sci., 16, 121 /1923/.
- 50./ P.S. Burgess, Science /N.S./ 55, 647 /1922/.
- 51./ W.T. McGeorge, Ariz.Agr.Expt.Sta.Tech.Bul., 57 /1935/.
- 52./ J.M. Van Nennelen, Treat.Roy.Akad.Sci., 25, 34 /1886/.
- 53./ M.Romanoff, J.Res.N.B.S., 34, 227 /1945/.
- 54./ C.D. Parker és Joyce Prisk, J.Gen. Mikrobiol., 8, 344/1953/.
- 55./ C.D. Parker, Australian J. Exp. Biol. Med., 23, 81 /1945/.
- 56./ M.W. Beijerinck, Zbl. Bakt. /2.Abt./ 11, 593 /1904/.
- 57./ T.W. Farrer és F. Wormwell, Chem. and Ind., 106 /1953/.

