خوردگی میکروبی در کشتی‌ها و اثرات آن در افزایش موارد تعمیراتی

رمضانعلی طاهری[1]

معاونت آماد و پشتیبانی نیروی دریایی سپاه

R.A.Taheri@gmail.com

چکیده:

فولینگ میکروبی و خوردگی در کشتی‌ها تقریباً به‌صورت اپیدمی در آمده و اکثر شناورها از این معضل رنج می‌برند. عواملی از قبیل فرمولاسیون سوخت، شیوه‌های حمل و نقل، آبهای آلوده بنادر، روشهای ضعیف اداره و تمیز کردن کشتی، طراحی بد کشتی و قوانین محدود کننده زیست محیطی رو به افزایش در مورد عدم استفاده از عوامل سمی ضد میکروبی از جمله عوامل تسهیل کننده خوردگی در شناورها می‌باشد. آلودگی میکروبی در شناورها می‌تواند در آلودگی سوخت، روانکارها، آب خنک کننده و آبهای خن و مخزن تعادل بروز پیدا کند که نتیجه آن عبارت خواهد بود از تخریب موتور(فرسودگی سریعتر پیستونها و لاینر سیلندر و مسدود شدن فیلترها و نازل‌های انژکتور گاهی در طی چند ساعت)، خوردگی حفره‌ای مخزن سوخت، خوردگی‌های حفره‌ای موضعی، خوردگی عمومی مخرب لوله‌های خن، ته مخازن و بدنه که معمولاً به دلیل عدم آشنایی کافی با عوامل بوجود آورنده، به افزایش موارد تعمیراتی منجر می شوند. در برخی موارد، حمله میکروبی از داخل و خارج به بدنه کشتی منجر به سوراخ شدن سریع آن شده است. از اینرو، شرکتهای بیمه بدنه غالبا از انعقاد قرارداد با کشتی‌ها خودداری می‌کنند، مگر اینکه روشهای مناسب پیشگیری ضد میکروبی نهادینه شده باشند.

واژه های کلیدی: خوردگی میکروبی – کشتی – آلودگی سوخت – آلودگی روانکار

۱- مقدمه:

بیش از یک قرن است که نقش میکروارگانیسم‌ها در خوردگی فلزات مورد توجه محققین قرار گرفته است؛ اما علی‌رغم این زمان طولانی، هنوز نیز نقش آنها به درستی شناخته نشده است. خوردگی میکروبیولوژیک در صنایع نفت از اولین مواردی است که توجه محققان را به خود جلب کرده است و تا مدتها، تنها مورد عملی تحقیق روی MIC یا خوردگی تحت اثر میکروارگانیسمها(Microbially Influenced Corrosion) محسوب می‌شده است. تمرکز محققان روی سایر محیطها خصوصاً محیطهای دریایی سبب شناسایی بهتر MIC شد.

[1] کارشناس ارشد میکروبیولوژی

خوردگی زیستی(Biocorrosion)، خوردگی میکروبی (Microbial corrosion)، یا خوردگی تاثیر پذیر از عوامل میکروبیولوژیک (MIC=Microbiologically influenced corrosion) می‌تواند به‌عنوان فرایندی الکتروشیمیایی تعریف شود که در آن میکروارگانیسمها قادر به شروع، تسهیل یا تسریع واکنش خوردگی بدون تغییر در طبیعت الکتروشیمیایی آن می‌باشند. محققان اعلام کرده‌اند که حدود ۴۰-۲۰ درصد از خسارات خوردگی، ناشی از خوردگی میکروبیولوژیک است. بنابراین می‌توان این جنبه از خوردگی را مخرب‌ترین نوع خوردگی دانست.

میکروارگانیسم‌ها قادرند بطور فعال محیط اطراف سطح فلز را تغییر داده تا فرایند خوردگی را تسهیل کنند. دخالت میکروبها در خوردگی به ندرت از طریق یک مکانیسم تنها و یا تنها توسط یک گونه از میکروارگانیسم‌ها انجام می‌شود. این میکروارگانیسمها می توانند در اکثر سیستمها با تبدیل و تغییر شرایط محیطی موجب بروز یا تشدید خوردگی شوند؛ بطور مثال اثر خورنده میکروارگانیسمها در سیالات هیدرولیکی، قسمتمهای مختلف موتورکشتی ها و دیگر سیستمهای استراتژیک کاملا به اثبات رسیده است.

خسارات خوردگی برآورد شده در کشورهای پیشرفته صنعتی حدود ۴-۲ درصد تولید ناخالص ملی (GNP) آنها می‌باشد ولی برای کشورهایی نظیر ایران که معمولا از روشهای پیشگیرانه خوردگی استفاده نمی‌کنند، در بسیاری از موارد خسارتها و هزینه های ناشی از خوردگی در قالب خرجهای تعمیراتی نهفته است و میزان خسارات خوردگی می‌تواند تا ۵ درصد تولید ناخالص ملی افزایش یابد که بر این اساس خسارت مستقیم خوردگی ایران در سال ۱۳۷۹ معادل ۲۷۵۰۰ میلیارد ریال بوده است.

خسارات مستقیم خوردگی در ایالات متحده، سالانه ۲۷۶ میلیارد دلار (۳/۱٪ تولید ناخالص ملی) و خسارات سالانه خوردگی در کشتی های آن کشور، ۲/۷ میلیارد دلار می باشد. ایالات متحده دارای ۷۳۷ کشتی در دریاچه های بزرگ (Great lakes)، ۳۳۶۸ کشتی در آبهای سرزمینی، ۷۰۱۴ کشتی اقیانوس پیما، ۱۲/۳ میلیون قایق تفریحی و ۱۲۲ کشتی گشت زن در بنادر می باشد. از میزان خسارت خوردگی ۲/۷ میلیارد دلاری در صنایع کشتی رانی آمریکا، ۱/۱ میلیارد دلار مربوط به ساخت کشتی های جدید، ۸۱۰ میلیون دلار مربوط به هزینه های نگهداری و تعمیرات و ۷۹۰ میلیون دلار خسارت از کار افتادگی در نتیجه خوردگی می باشد.

در حالی که در گذشته مشکلات میکروبی در صنایع دریایی غالباً از نظر منشا به سوخت تقطیری(distillate fuel) و روانکارها محدود می‌شده است، اخیراً نواحی حمله به سوختهای باقیمانده(residual fuels)، خن، مخزن تعادل و حتی آب نوشیدنی گسترش یافته است. متخصصین، فاکتورهای زیر را که موجب افزایش هزینه می‌شود ذکر کرده‌اند:

۱- مدیریت ضعیف کشتی و پرسنل کم تجربه، ترکیبی کشنده برای برنامه نگهداری دقیق و منظم ایجاد می‌کنند.

۲- استفاده نا مناسب تجاری از کشتی که منجر به از کار افتادن آن می‌شود و یا اعزام‌های نوبه‌ای، دوره‌های کمون(رشد) طولانی و غیر مختل را برای میکروارگانیسم‌های فرصت طلب مهیا می‌کند.

۳- وضع قوانین آلودگی دریایی تحت آیین نامه MARPOL 73/78 که پمپ کردن آب خن را محدود می‌کند، به باقی ماندن آب راکد در خن برای مدت زمان بیشتری منجر شده است.

۴- محدودیتهای زیست محیطی در مورد عدم استفاده از مواد شیمیایی زیست کش(بیوسید) سمی درون خن‌ها و سوختها، مشکلات مرتبط با آلودگی میکروبی را حادتر می‌کند.

۵- کمبود دانش در مورد عواملی که باعث آلودگی میکروبی می‌شوند و تشخیص درست مشکلات کاربری.

۶- نقص در طراحی مخازن، خن‌ها و سیستمهای لوله که شکل و ترکیب آنها باید برای زهکشی مناسب آب و تیمار بعدی مناسب باشد.

علاوه بر در نظر گرفتن این عوامل، راهکارهای تشخیص، ارزیابی، رفع و کنترل هجوم میکروبی باید تدوین شوند. برای این منظور لازم است که عامل هرگونه خوردگی در کشتی و تجهیزات آن تعیین شود. آلودگی و رشد میکروبی می‌تواند اثر مهمی روی کارایی موثر و ایمن کشتی داشته باشد. در بسیاری از موارد، مشکلاتی که اساساً طبیعت میکروبی دارند، به

عنوان مشکل میکروبی شناسایی نمی‌شوند؛ بویژه وقتی که آلودگی میکروبی تنها بخشی از مشکلات ایجاد شده را به عهده داشته باشد.

۲- میکروارگانیسمهای موثر در خوردگی:

فرآیند خوردگی میکروبی یک پدیده معروف است و جمعیتهای کم میکروارگانیسم‌ها بصورت کاملاً طبیعی وجود دارند. این میکروارگانیسم‌ها شامل باکتریها، مخمرها و کپکها، به راحتی در مقادیر آلودگی کم تحمل می‌شوند و تنها در مواقعی که تعداد آنها در محیط زیستشان کنترل نشود، رشد سریعی کرده و نتیجه آن هجوم میکروبی می‌باشد. در ضمن باید به خاطر داشت که میکروبها ارگانیسمهای زنده هستند و رشد آنها وابسته به حضور آب، مواد غذایی، گرما و اکسیژن(و یا گاهی اوقات فقدان آن) درون محیط می‌باشد.

آب، نیاز اساسی برای تکثیر میکروبی است و استفاده از افزودنی‌هایی مانند ضد یخ گلیکول به سوخت، موجب کاهش رطوبت نسبی(فعالیت آب-Water activity) شده و آب کمتری برای رشد میکروبی در دسترس قرار می‌گیرد. گرچه برخی محققین ذکر کرده‌اند که میزان ۱٪ آب برای رشد خوب میکروبی لازم است، اما یک لایه نازک آب روی سطح مخزن یا چند میکرولیتر درون سوخت کافی است تا اجازه رشد به میکروارگانیسم و متابولیسم سلولی بدهد که به محض شروع، نتیجه آن تولید آب بیشتر است و بدین ترتیب چرخه ادامه می‌یابد.

هیدروکربنها و افزودنی‌های شیمیایی در سوخت و روانکارها به‌عنوان منابع غذایی برای میکروارگانیسمها عمل می‌کنند و مواد حل شده در آب در دسترس آنها، تکمیل کننده احتیاجات تغذیه‌ای میکروبها می‌باشد. در کشتی‌های باربر، مقادیر کمی از بار قبلی از جمله کود، اوره و احتمالاً شکر ممکن است مواد غذایی را به جیره میکروبها اضافه کند. بعلاوه غلظتهای کم اغلب زیست کش‌ها، تسهیل کننده رشد می‌باشند نه بازدارنده رشد. در ضمن چنانکه در چرخه زیست مشاهده می‌شود، میکروبهای مرده مورد استفاده تغذیه ای سایر میکروبهای زنده قرار می‌گیرند. به هر حال، شرایط ایده‌آل برای رشد میکروبی به‌طور طبیعی در عمل اتفاق نمی‌افتد. رشد نسبتاً سریعی که می‌تواند در آزمایشگاه طی یک هفته اتفاق افتد، احتمالاً در شرایط درون کشتی چندین ماه طول خواهد کشید. خوردگی شدید، اگر اتفاق بیفتد، برای چندین هفته پس از رشد مسلم و آشکار میکروبی ملاحظه خواهد شد.

میکروارگانیسمها طیف دمایی بین $15^{\circ}C$ تا $35^{\circ}C$ را برای رشد ترجیح می‌دهند و از اینرو موتورخانه‌های گرم بستر رشد ایده‌آلی را فراهم می‌کند.

از نظر نیاز و توانایی رشد در حضور اکسیژن، باکتریها به سه دسته تقسیم می‌شوند: باکتریهای هوازی که اکسیژن را برای اکسیده کردن غذایشان مصرف می‌کنند؛ باکتریهای بیهوازی که نمی‌توانند اکسیژن را تحمل کنند و باکتریهای اختیاری که در حضور یا عدم حضور اکسیژن زنده می مانند. یک سویه بیهوازی که باکتریهای احیا کننده سولفات(Sulfate Reducing Bacteria-SRB) نامیده می‌شوند، اثر شدیدی در خوردگی دارند و سولفیدهای خورنده تولید می کنند. این باکتریها در کلیه خاکها و آبهای آلوده به‌وفور یافت می‌شوند؛ از عمق ۷۰ متری خاک گرفته تا آب دریاها. این باکتریها می‌توانند در PH بین ۵ تا ۱۰ و حتی بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد زنده مانده و طاقت بیاورند. بهترین شرایط PH برای باکتریهای احیاکننده سولفات PH=۷ می‌باشد.

باکتری احیاکننده سولفات قادر است به منظور تأمین انرژی فعالیت بیولوژیکی خود در یک محیط الکترولیتی عاری از اکسیژن، شرایط احیاء رادیکال سولفات (SO_4) و تبدیل آن به یون سولفید(S^{2-})را مهیا سازد. تولید یونهای سولفید در کنار یونهای آهن (Fe^{2+}) موجود در محیط که حاصل واکنش آندی است، باعث تشکیل سولفید آهن (FeS) سیاه رنگ می‌شود. این رنگ سیاه در ضایعات خورده شده و محصولات خوردگی مشاهده می‌شود. حتی تصور می‌شود که رنگ آب دریای سیاه نتیجه فعالیت این باکتریها باشد. ترکیبات سولفیدی ایجاد شده توسط این باکتریها که بر روی سطوح راسب می‌شوند، نسبت به فولاد در وضعیت کاتدی قرار گرفته و نهایتاً خوردگی فولاد را تسریع می‌کنند.

میکروبهای خورنده تلاطم زیاد را دوست ندارند و ترجیح می‌دهند که سیستم سوخت و روانکار به صورت ساکن باشند. کشتی‌های از کار افتاده یا کشتی‌های در حال تعمیرات دوره‌ای، نسبت به حمله میکروبی از همه حساستر هستند. هرگونه تجمع یا چکه آب، شرایط محیطی مورد نیاز برای تکثیر میکروارگانیسمها را کامل می‌کند، چرا که آنها در فاز آب زندگی می‌کنند اما از مواد غذایی فاز سوخت یا روغن تغذیه می‌شوند.

باکتریها گروه متنوعی از ارگانیسمهای ساده تک سلولی با شکلهای میله‌ای، کروی یا مارپیچی با اندازه متوسط ۱ تا ۵ میکرومتر می‌باشند. بسیاری از باکتریها بطور فعال متحرک هستند و می‌توانند در سرتا سر محیط مایع با استفاده از زوائد شلاق مانند یا فلاژلوم حرکت کنند. آنها قادر به تکثیر غیر جنسی هستند و توسط تقسیم دوتایی که گاهی کمتر از ۲۰ دقیقه طول می‌کشد تکثیر می‌شوند. خیلی از گونه‌ها مقادیر فراوانی از مواد لعابی چسبناک خارج سلولی(Slime) ترشح می‌کنند که به اتصال آنها به سطوح و محافظت کلونی در برابر تغییرات محیطی و از جمله مقاومت در برابر نفوذ بیوسیدها کمک می‌کند. مخمرها، تک سلولی، تخم مرغی یا کروی شکل هستند و حدود ۵ میکرومتر طول دارند. برخی از آنها قادر به رشد روی هیدروکربن‌ها هستند. کپکها(قارچها)، چند سلولی با دیواره محکم کیتینی هستند و معمولاً به فرم رشته‌های منشعب رشد می‌کنند تا اینکه مجموعه میسلیومی ضخیم و محکم و در هم پیچیده تشکیل می‌دهند. کپکها ترکیبات کربنی خیلی اکسید شده، بویژه ترکیبات با وزن ملکولی پایین از قبیل اسیدهای آلی تولید می‌کنند که می‌تواند توسط دیگر میکروبها استفاده شود. در مخازن ذخیره سوخت هواپیما که از آلیاژهای آلومینیوم ساخته شده‌اند، قارچ Hormoconis resinae می‌تواند مشکل عمده‌ای باشد که عامل خوردگی و/یا نفوذ به Lining مخزن است. خطوط هوایی از این امر آگاه بوده و آزمایشهای منظم را متقبل شده‌اند. به‌طور کلی میکروارگانیسمهایی که غالباً در صنایع دریایی شناسایی می‌شوند، گونه‌های تجزیه و فاسد کننده هیدروکربن و گونه‌های خورنده می‌باشند که در شکل ۱ مشاهده می‌شوند.

مشکلات عملیاتی ناشی از آلودگی میکروبی ممکن است به خاطر ورود هیدروکربنها و آب دریا ، آلودگی قبل از سوار شدن به کشتی، مخلوطی از هر دو یا در نتیجه روشهای ضعیف کاربری در کشتی می‌باشد.

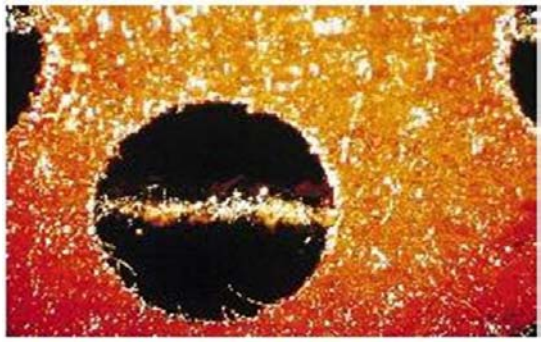
Gram-negative. **Spoilage Species.**
Bacteria (aerobic); *Pseudomonas aeruginosa.* *Pseudomonas fluorescens* *Pseudomonas cepacia.* Yeasts; *Candida spp.* *Saccharomyces spp.* *Torula spp.* Moulds; *Cladosporium resinae/ Hormoconis resinae.* *Aspergillus fumigatus.* *Fusarium oxysporum.*
Gram-negative. **Corrosive Species**
Bacteria (anaerobic) *Desulfovibrio desulfuricans.* *Desulfotomaculum spp.* *Desulfobulbus spp.*
Gram-positive. These microorganisms are not normally the cause of problems in the marine industry.

آب اقیانوسها معمولاً حاوی کمتر از $۱۰^۳$ باکتری در هر میلی‌لیتر می‌باشد و حتی SRB در آن نادر است، اما آب دریا در محدوده بنادر و خلیج‌ها که در آن سابقه نشت روغن، تخلیه مخزن روغن و فاضلاب به دریا وجود دارد، حاوی بیش از $۱۰^۳$ باکتری در هر میلی‌لیتر از جمله تجزیه کنندگان هیدروکربن و تعداد زیادی SRB می‌باشد. بعلاوه آلوده کننده‌های حاوی فسفر و نیتروژن حاصل از کودهای کشاورزی، بازدارنده‌های خوردگی و افزودنی‌های روغن این اطمینان را حاصل می‌کند که مواد غذایی کافی برای تغذیه SRB موجود هستند.

۳- سیستمهایی که به آلودگی میکروبی دچار می‌شوند:

۳-۱- سوختها:

سوختها منابع کربنی فراوانی برای رشد میکروبی دارند اما در مواد تغذیه‌ای غیر آلی از قبیل نیتروژن، فسفر و پتاسیم فقیر هستند. این عناصر اغلب فاکتور محدود کننده تجزیه میکروبی سوخت هستند و باید از طریق منابع خارجی از جمله آب آلوده باقی‌مانده در مخزن ذخیره ساحلی پس از شستشو، افزودنی‌های سوخت یا ورود آب از خارج به داخل سیستم تامین شوند. آب در مخازن در صورتی که سیستم زهکشی یا زدایش آب وجود نداشته باشد و یا جاهایی که زهکش(drain) در پایین ترین سطح در مخزن قرار ندارد، جمع می‌شود. مخازن در موتورخانه یا دیگر مکانهای گرم و مخازنی که سوخت دوباره برگشت شده از انژکتور را دریافت می‌کند، برای رشد و تکثیر میکروبها ایده‌آل هستند. مخازن دوکفی(double bottom) به علت دمای کمتر، کمتر در معرض تکثیر میکروبی هستند. اولین نشانه های آلودگی میکروبی سوخت عبارتند از گرفتگی فیلترها، کم رسیدن و یکدست نبودن جریان سوخت، متغیر شدن فشار احتراق و افزایش نرخ سایش رینگهای پیستون و دیواره داخلی سیلندر و فولینگ انژکتور. شکل زیر تصویر میکروسکوپی گیر افتادن میکروارگانیسمها در خلل و فرج فیلترها را نشان می دهد که باعث کاهش کارایی فیلتر و بلوکه کردن آنها می شود.



شکل۲: میکروبها توسط سوراخهای ریز فیلتر گیر افتاده و قابلیت مسدود کردن آن را دارند

آلودگی میکروبی سوخت بصورت ایجاد کدورت در سوخت و ایجاد لجن خاکستری/قهوه‌ای در سطح مشترک آب/سوخت ظاهر می‌شود و در موارد آلودگی شدید و طولانی مدت، خوردگی ممکن است اتفاق بیفتد. این امر ممکن است به علت فعالیت SRB باشد که به کمبود اکسیژن و از اینرو راکد بودن سوخت نیازمند است. باکتریهای احیا کننده سولفات، سولفید هیدروژن خورنده تولید می‌کنند که می‌تواند در سوخت حل شود. بعلاوه این باکتریها فرآیند خوردگی موضعی را توسط حمله مستقیم سولفیدی و دپلاریزاسیون سطح فولاد انجام می‌دهند و موجب حفره دار شدن و حتی سوراخ شدن کامل ته مخزن می‌شوند. اغلب میکروبها، بویژه کپکها، اسیدهای آلی تولید می‌کنند. این اسیدها که توسط حمله اکسیداتیو به سوخت تولید می‌شوند، pH فاز را کاهش خواهند داد و در خوردگی شرکت می‌کنند، بویژه در مورد مس، آلومینیوم و آلیاژهای آنها از جمله برنز.

۳-۲-روغنهای روانکار:

هزاران نوع میکروب وجود دارند، اما تنها تعداد کمی از آنها قادر به رشد در روغنهای روانساز در دماهای عملیاتی بالا می‌باشند. در صورت کارکرد صحیح دستگاهها، دمای گرمکن تصفیه کننده و در حداقل نگهداشتن میزان آب بعلاوه اینکه روغن روانکار از نظر تغذیه‌ای دچار نقصان است، از رشد میکروبی جلوگیری خواهد شد. اما اگر آلودگی شدید سیستم روغنهای روانکار رخ دهد، این مکانیسم خود کنترلی نسبت به جلوگیری از تکثیر میکروبی ناتوان خواهد بود. خوشبختانه نشانه‌های آلودگی میکروبی سریعاً به وجود نمی‌آید و به مهندس کشتی اجازه اجرای برنامه‌های اصلاحی آلودگی زدایی فیزیکی و/یا شیمیایی را می‌دهد.

همانند سوختها، رشد میکروبی در آب مرتبط باروانکار اتفاق می افتد و بنابراین، این پدیده در روغنهای جعبه کارتر در موتورهای کارتر تر(Wet engines) بویژه آنهایی که با پیستونهای آب خنک کار می کنند مشاهده می شود.

علایم آلودگی روانکار، تشکیل لایه لزج(Slimy film) روی درهای جعبه کارتر است که در آنجا ممکن است بوی فاسد شدگی به مشام برسد و سیاه شدن قسمتهای سفید فلزی اتفاق بیفتد. با پیشرفت مشکل، مسدود شدن فیلترها رخ می دهد و اسیدهای آلی تشکیل می‌شوند و روغنها به‌سوی امولسیونه شدن تمایل نشان می‌دهند. از آنجاکه میکروارگانیسم‌ها از افزودنیهای روغن تغذیه می‌شوند، ممکن است خاصیت روانکاری روغن دچار نقصان شود، ویسکوزیته آن تغییر یابد، اسیدیته کلی بالا رود و پتانسیل امولسیونه شدن و خوردگی افزایش یابد. همچنین سولفید هیدروژن ممکن است به عنوان محصول فرعی تولید شود. در صورتی که این فاکتورها در یک زمان اتفاق بیفتد، نتیجه آن مشکلات شدید خوردگی طی چند هفته از شروع آلودگی خواهد بود. در صورتی که SRB موجود باشد، بویژه در کشتی‌های غیر فعال(Laid Up)، خوردگی حفره‌ای قابل توجه فلزات آهنی و غیر آهنی ممکن است اتفاق بیفتد.

منابع آلودگی روانکار عبارتند از سوخت، آب خنک کننده و آب دریا. آب خنک کننده بویژه بعنوان آلوده کننده معمول روغن کارتر در دماهای کارکرد موتور ذکر می‌شوند، چرا که استفاده از کروماتها به‌عنوان بازدارنده‌های خوردگی در آب خنک کننده ممنوع شده‌اند. کروماتها همچنین به‌عنوان یک زیست‌کش ضد میکروبی موثر عمل می‌کردند.

۳-۳- آب خنک کننده:

وقوع آلودگی میکروبی در آب خنک کننده موتور می‌تواند موجب تخریب مواد شیمیایی بازدارنده خوردگی شود که نتیجه آن ممکن است تغییر رنگ، ایجاد بوی بد، تشکیل لجن و اسیدی شدن آب خنک کننده باشد. بسیاری از باکتریهای آب خنک کننده قادر به فراهم کردن اکسیژن مورد نیاز خود توسط احیاء سریع نیتریت که یک جزء سازنده ترکیبات ضد خوردگی است می‌باشند. نیتریت سپس به آمونیاک یا گاز نیتروژن و آب احیا می‌شود و آب به سرعت خورنده می‌شود. پس از مدتی، آب خنک کننده ممکن است به اندازه کافی بیهوازی شود تا اجازه تکثیر به SRB بدهد. همچنین اگر فولینگ شدید اتفاق بیفتد، انتقال گرما آسیب خواهد دید.

اگر شواهد بصری بر آلودگی حکایت داشته باشد، مطلوب است که تستهای تاییدی انجام پذیرد. روشهای آزمایش روی کشتی می‌تواند استفاده شود و/یا نمونه‌ها برای آزمایشات دقیق‌تر به بیرون فرستاده شوند.

۳-۴- آب خن:

معمولاً در ایجاد پدیده خوردگی میکروبی تنها یک گونه میکروارگانیسم دخیل نمی‌باشد بلکه کنسرسیوم میکروارگانیسم‌ها از صدها گونه نقش دارند که نه تنها از یک کشتی به کشتی دیگر ممکن است متفاوت باشد، بلکه درون یک بخش از سیستم هم با یکدیگر تفاوت دارند.

هیدروکربنها و گهگاه دیگر مواد زائد آلی، آب خن را آلوده می‌کنند و غذای میکروارگانیسم‌ها را تشکیل می‌دهند. نفتها اساساً توسط گونه‌های میکروارگانیسمی ویژه به‌نام "Hydrocarbonclastic" تجزیه می‌شوند. این تجزیه تنها در حضور

اکسیژن محلول اتفاق می‌افتد. میکروبهایی که به این طریق از اکسیژن استفاده می‌کنند، "هـوازی" نامیـده مـی‌شـوند. در طـی تجزیه هوازی، ترکیباتِ تا حدی اکسید شده محلول تولید می‌شوند که از طریق آب مهاجرت می‌کننـد و بـه نوبـه خـود مـواد غذایی برای دیگر میکروارگانیسم‌ها بویژه SRB ها را فراهم می‌کنند؛ چرا که SRB نمی‌تواند از هیدروکربنها تغذیه کنـد و از اسیدهای آلی، اسیدهای کربوکسیلیک و الکلهایی که توسط تجزیه کنندگان هیدروکربنی تولید می‌شـوند، اسـتفاده مـی‌کنـد. باکتریهای احیا کننده سولفات، اکسیژن سولفات را استخراج کرده و مورد استفاده قرار می‌دهد تا مواد غـذایی آلـی را اکسـیده کند و نمی‌تواند اکسیژن ملکولی یا اکسیژن محلول را تحمل کند. ارگانیسمهایی که تحمل حضور اکسیژن را ندارند، "بیهوازی" نامیده می‌شوند. باکتریهای تجزیه کننده هیدروکربن، با مصرف اکسیژن محلول شرایط رشد SRB را بهینه می‌کنند. همچنین باکتریهای تجزیه کننده هیدروکربن می‌توانند پتانسیل الکترود(Eh) را از ۳۰۰-۲۰۰ mV تا مقدار ۱۰۰- mV تغییـر دهنـد که پارامتر اساسی دیگری برای تکثیر SRB است.

گرچه اغلب نمونه‌ها برای آزمایشات میکروبیولوژیکی از آب خن گرفته می‌شود، اما بسیاری از میکروارگانیسم‌های موجـود در سیستم بویژه SRB ها به‌صورت چسبیده روی سطح صفحات(بیوفیلم) و یا ته‌نشست‌های لجن و محصولات خوردگی حضور دارند. بنابراین کشف هر نتیجه مثبت SRB در آب خن، بر حضور تعداد زیادی SRB روی صفحات فولادی دلالت دارد.

فرآیند خوردگی میکروبی در خن ممکن است به سه مرحله زیر تقسیم شود:

۱- با تجمع میکروارگانیسم‌های هوازی در لجن‌ها، گل‌ها و بیوفیلم‌ها، اکسیژن در دسترس را مصرف می شود و با این کار یک ناحیه با کمبود اکسیژن درست می‌کنند. از جنبه الکتروشیمیایی، چنین نواحی در مقایسه با نواحی نسبتاً غنی از اکسـیژن با میکروبهای کمتر، آندی خواهند شد. این شیب اکسیژن ممکن است به‌عنوان یک سلول الکتروشیمیایی در نظـر گرفتـه شود که موجب جاری شدن الکترونها از کاتد به آند می‌شود و اجازه گسترش خوردگی عمیق حفره‌ای را می‌دهد. بعـلاوه، محصولات فرعی میکروبی، که اسیدهای بسیار خورنده هستند، به‌عنوان الکترولیت درون سلول عمل می‌کنند.

۲- در نواحی با کمبود اکسیژن، باکتریهای بیهوازی احیاکننده سولفات کلونیزه می‌شوند که یونهـای HS^- و S^{2-} و سـولفید هیدروژن تولید می‌کنند. ته هر حفره معمولاً سولفید آهن سیاه‌رنگ مشاهده می‌شود.

۳- بطور همزمان، آنزیمهای هیدروژناز SRB، سطح فولاد را دپلاریزه می‌کند، فولاد به‌طور پیشرونده پر منفذ می‌شـود و بـه ورود هیدروژن و تردی هیدروژنی حساس می‌شود. هنگامی که سولفید آهن تشکیل شود، خودش به تنهایی کاتدی است و بنابراین حتی پس از اینکه SRB بمیرد یا فعالیت کمتری داشته باشد، جریان الکترونـی و حفـره دار شـدن آنـدی ادامـه خواهد یافت.

نتیجه این فعالیتها مهیج است؛ نرخ خوردگی ۰/۰۵ mm در سال در آب دریای تمیز مـی‌توانـد توسـط اثـرات میکروبـی تسریع شود تا حفراتی با قطر چند سانتیمتر در سطح و عمق ایجاد کند. در یک گزارش معتبر، یک صفحه فولادی بدنه کشتی نو با ضخامت ۱۰mm در کمتر از یک سال سوراخ شده است.(شکل ۳)

شکل۳: خوردگی بدنه کشتی توسط SRB پس از تنها ۹ ماه

قوانین محدود کننده پمپ کردن خن، بعلاوه قوانین زیست محیطی در مورد عدم استفاده از مواد شیمیایی ضد میکروبی در خن و سوختها، مشکلات موجود را جدی تر کرده است. نتیجه بدیهی آن، تجمع آب راکد در خن است که تکثیر SRB را بیشتر می‌کند. پمپ کردن منظم خن نه تنها از راکد بودن جلوگیری می‌کند، بلکه منابع اصلی تغذیه میکروبی را هم دور می‌کند. این عمل، باکتریهای هوازی را می‌زداید و سطح مشترک آب اکسیژندار/هوا را به میزانی که می‌تواند برای SRB در صفحات زیری بازدارنده باشد کم می‌کند.

۳-۵- آب مخزن تعادل:

خوردگی مخازن تعادل از همان فرآیندهای الکتروشیمیایی تخریب خوردگی شیاری SRB تبعیت می‌کند، اما به غلظت مواد غذایی از جمله نیتروژن و فسفر درون آب و تجمع گلها و لجنها روی سطح قسمت تحتانی مخزن وابسته است. البته یک ریسک اضافی در آب مخزن تعادل این است که می‌تواند میکروارگانیسم‌هایی را در خود جای دهد که علاوه بر کشتی، سلامت انسان و خدمه آن را هم به مخاطره می‌اندازد. چنانکه باکتریهای عامل وبا و بوتولیسم از آب مخزن تعادل جدا شده اند.

مبارزه با آلودگی میکروبی آب مخزن تعادل هنوز احتیاج به آزمایشهای میدانی بیشتری دارد اما برخی از این روشها جهت زدودن و/یا نابودی ارگانیسم‌ها در آب مخزن تعادل عبارتند از میکروفیلتراسیون، ماوراء بنفش، مافوق صوت و تیمار گرمایی. مشهودترین راه حل فوری اثرات آلودگی میکروبی، جداسازی مخازن تعادل و استفاده از پوششهای رزین اپوکسی مناسب می‌باشد. گزینه دیگر تیمار شیمیایی آب مخزن تعادل می‌باشد که موجب ایجاد تخریب زیست محیطی می‌شود. یک گزینه جایگزین و راه حل خوب، حرارت دادن آب مخزن تعادل برای کشتن میکروارگانیسم‌ها است. در عمل این امر بسیار گران و وقت گیر است.

۴- پیشگیری و رفع آلودگی میکروبی:

همانطور که ذکر شد، مشکلات میکروبیولوژیکی می‌تواند بسیار متعدد باشند که احتیاج به راهکارهای اختصاصی خودشان را دارند، اما اصول اساسی معین و مشترکی برای پیشگیری و رفع آلودگی میکروبی وجود دارند که ذکر می‌شوند:

۴-۱- پیشگیری فیزیکی:

پیشگیری فیزیکی عبارتست از جلوگیری از ورود میکروبها، بویژه آنهایی که هم اکنون با رشد در محیط مناسب سازگار شده‌اند. از پخش شدن آلودگی توسط عبوردادن مایعات تمیز از لوله‌ها و فیلترهای آلوده و ورود آنها به مخزن‌های کثیف باید جلوگیری نمود. همچنین حضور آب و شرایطی که رشد میکروبی را تشویق می‌کند نیز باید محدود شود.

۴-۲- آلودگی‌زدایی فیزیکی:

ته‌نشین سازی، گرما، فیلتراسیون و روشهای سانتریفوژی همگی به رفع آلودگی کمک می‌کنند. انتخاب فرآیند به نوع وسیله و محدودیت زمانی بستگی دارد.

۴-۳- پیشگیری شیمیایی:

محافظت علیه آلودگی جزئی با استفاده از مواد نگهدارنده سوخت و روانکار جهت پیشگیری، ترجیحاً نسبت به رفع آلودگی، در طی مدت زمان طولانی و با عمل آهسته اما مداوم انجام می‌شود.

۴-۴- آلودگی زدایی شیمیایی:

طیف وسیعی از زیست کش(بیوسید) های شیمیایی برای این منظور در دسترس هستند. کشتن میکروبها توسط راههای شیمیایی مشکل نیست، اما ثابت شده است که تلاش برای انجام آن پر خطر است، مگر اینکه سازگار بودن بیوسید از نظر شیمیایی با سوخت و روغن روانکار مصرفی به اثبات رسیده باشد و ویژگی‌های فیزیکی آنها را تحت تاثیر قرار نداده، اثرات نا

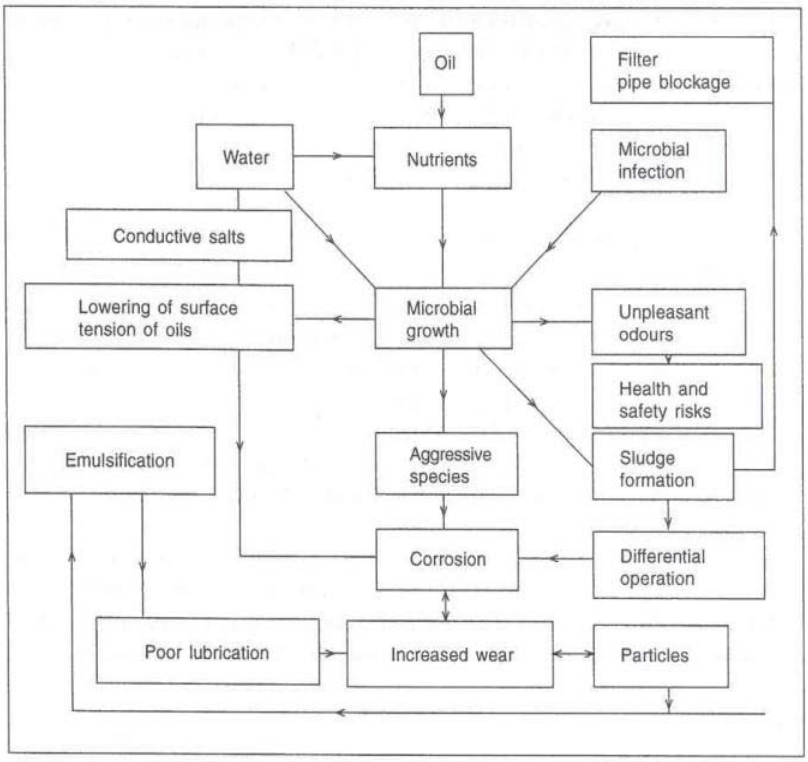
مطلوب دیگری نداشته باشد. در حالی که استفاده از بیوسیدهای اشتباه می‌تواند اثرات جبران ناپذیری ایجاد کند. حتی بیوسید صحیح باید به دقت و در غلظت مناسب استفاده شود. استفاده در دوز کمتر مشکل را علاج نخواهد کرد و دوز بالا می‌تواند به خاطر ایجاد بخارات سمی، خطری برای سلامتی خدمه باشد. این ترکیبات همگی سمی هستند و باید تنها با رعایت ملاحظات بهداشتی، ایمنی و زیست محیطی استفاده شوند.

موثرترین بیوسید معمولاً مخلوطی از مواد سمی است که طیف وسیعی از گونه‌های میکروبیولوژیکی را می‌کشد و به‌طور موثر در ته مخازن به علاوه در سطح مشترک آب عمل می‌کند. همچنین حاوی عوامل پخش کننده یا حل کننده لجن می‌باشد که بتدریج انباشتگی‌های رسوبی را می‌زداید. بیوسیدهای مناسب تقریباً در تمام موارد محلول در آب می‌باشند.

معیارهای حاکم بر انتخاب فرمولاسیون بیوسید موثر می‌تواند به‌صورت زیر خلاصه شود:

۱- اثرات نامطلوب بر روی خواص سوخت یا روانکار نداشته باشد.
۲- اثرات نامطلوب روی موتور، پمپها و ... نداشته باشد.
۳- علیه طیف وسیعی از میکروارگانیسمها موثر باشد.
۴- قابلیت نفوذ به لایه لعابی(Slime) میکروبی داشته باشد.
۵- سازگاری شیمیایی و فیزیکی با سوخت و روانکار و دیگر افزودنی‌ها(مثلاً بازدارنده‌های خوردگی) داشته باشد.
۶- ضریب تفکیک(Partition Coefficient) مناسب داشته باشد.(آب-سوخت)
۷- ایمن بوده و استفاده و ذخیره سازی آن آسان باشد.
۸- قابل تجزیه بیولوژیک باشد.
۹- مقرون به صرفه باشد.

شکل زیر تعامل و ارتباط متقابل مشکلات ناشی از رشد میکروبی و خوردگی در کشتی را نشان می‌دهد.



شکل۴: مشکلات متقابل خوردگی و آلودگی میکروبی در کشتی

۵- نتیجه گیری:

میکرو ارگانیسمها در همه جا یافت می شوند؛ از یخهای قطبی گرفته تا چشمه های آب جوش کف اقیانوسها و این ارگانیسمها نقش مفیدی در برقراری چرخه های زیستی از جمله چرخه کربن و چرخه گوگرد در طبیعت بازی می کنند، اما گاهی اوقات اجرای این نقش برای صنایع ضرر و زیانهایی بدنبال دارد، از جمله خوردگی فلزات و آلودگی سوخت و روانکارها. درون کشتی ها به دلیل فراهم بودن شرایط رشد میکروارگانیسمها از قبیل وجود آب(درون خن) و منابع غذایی کربنی مانند هیدروکربنهای سوخت و روغن و گرمای بهینه رشد(موتورخانه) محل مناسبی برای رشد و حمله میکروارگانیسمهای خورنده و تجزیه کننده سوخت و روانکارها می باشد که در صورت عدم توجه مناسب و بکارگیری روشهای پیشگیری از آلودگی و آلودگی زدایی و عدم بکارگیری روشهای مدیریت خوردگی، منجر به از کار افتادن دستگاهها،خوردگی تجهیزات، گرفتن فیلترها و بطور کلی افزایش موارد تعمیراتی خواهند شد.

تشکر و قدر دانی:

بدینوسیله مراتب تشکر خود را از زحمات دوست و همکار عزیزم جناب آقای محمد نوبخت که ویرایش ادبی مقاله را پذیرفتند، ابراز می دارم.

مراجع:

[۱] طاهری، رمضانعلی؛ "بررسی عوامل مهم موثر در خوردگی بیولوژیک فولاد توسط باکتریهای احیاء کننده سولفات" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشکده علوم، دانشگاه تهران،۱۳۸۰

[۲] طاهری، رمضانعلی؛ "خوردگی و روشهای پیشگیری از آن" – کتاب دوره تخصصی تکمیلی مکانیک دریایی ،ناشر : معاونت آموزش ندسا – ستاد بهینه سازی آموزش - چاپ اول ، بهمن ماه ۱۳۸۱

[۳] طاهری، رمضانعلی؛ "خوردگی در شناورها" – کتاب دوره عالی رسته ای مکانیک دریایی، ناشر : معاونت آموزش ندسا – ستاد بهینه سازی آموزش - چاپ اول ، بهمن ماه ۱۳۸۱

[۴] طاهری، رمضانعلی؛ "مکانیسمهای خوردگی بیولوژیک"- فصلنامه زنگ(نشریه انجمن خوردگی ایران)-۱۳۸۳

[۵] نوحی، اشرف السادات؛ حامدی، جواد؛ قائمی، ناصر؛ جواهردشتی، رضا و طاهری، رمضانعلی؛ "مقایسه میزان خوردگی فولاد توسط باکتریهای احیا کننده فولاد در کشتهای بسته و نیمه پیوسته" -هشتمین کنگره ملی خوردگی - دانشگاه تهران- خرداد ۱۳۸۲

[۶] جواهردشتی، رضا؛ "خوردگی میکروبی" انتشارات بهروزان، بهار ۱۳۷۸

[۷] جواهردشتی، رضا؛ "خوردگی میکروبی:دشمنی که نباید دستکم گرفت"،گسترش صنعت سنگین،سال هفتم،شماره ۳۲۰، ۱۳۷۵

[۸] جواهردشتی، رضا و طاهری، رمضانعلی؛ " مروری بر روشهای غیر کشنده میکروبی به منظور فلج کردن تاسیسات پشتیبانی دشمن: استفاده از اصول خوردگی میکروبی" - همایش نقش علم و فن‌آوری در جنگهای اخیر - دانشگاه صنعتی مالک اشتر - خرداد ۱۳۸۳.

[9] Taheri,R.A , Nouhi,A , Hamedi,J , and Javaherdashti,R; "Comparison of corrosion rates of some steels in batch and semi-continuous cultures of sulfate-reducing bacteria"-Asian Journal of Microbiology, Biotechnology and Environmental sciences, Vol 7, No.(1) : 2005

[10] R. A. Stuart; "MICROBIAL ATTACK ON SHIPS AND THEIR EQUIPMENT", Lloyd's Register Technical Association, Paper No. 4 Session 1994-95

[11] Christine C. Gaylarde, Fátima M. Bento, Joan Kelley; "MICROBIAL CONTAMINATION OF STORED HYDROCARBON FUELS AND ITS CONTROL ", MINI-REVIEW, Rev. Microbiol. vol.30 n.1 São Paulo 1999

[12] Woodyard D , "Microbial Contamination of Fuels and Lubricants", in:Pounder's Marine Diesel Engines, Seventh edition, 1998

[13] Videla,H.A, ”Manual of biocorrosion”, Lewis Publishers, 1996

[14] Odom,J.M,.” Industrial and Environmental activities of sulfate - reducing bacteria”, In: Odom,J.M. and Singleton,R.J.R,(Eds), The Sulfate–Reducing Bacteria:Contemporary Perspectives, Springer–verlag, New York, NY, 1993

[15] Lee,W., Lewandowski,Z., Nielsen,P.H., and Hamilton,W.A., “Role of Sulfate, reducing bacteria in corrosion of Mild Steel: a review”, biofouling, Vol 8, No 3, pp 165, 1995

[16] Silverman,D.C., and Puyear,R.B,. ”Effects of Environmental Variables on Aqueous Corrosion”. In: Metals handbook, Vol.13 (ASM Handbook) – American Society for Metals, 1994

[17] Dzierzewicz, Z., Cwalina., B., Chodurek. E. & Wilczok, T. 1997, ”The relationship between microbial metabolic activity and biocorrosion of carbon steel”, Res. Microbiol ,148,785-793.

[18] Hamilton, W.A. 1998, “Sulfate reducing bacteria: Physiology determines their environmental impact ” . Geomicrobiology, 15, 19-28

[19] Hill,E.C., “Microbial corrosion in ship engines”, in “Microbial corrosion”, proceedings of the conference by The National Physical laboratory and The Metals Society, Published by The Metals Society, London, 1983, UK.

[20] Javaherdashti,R., Singh Raman,R.K. “Microbiologically-Influenced Corrosion of stainless steels in marine environments with sulphur-reducing and iron bacteria: an overview”, proceedings of Engineering Materials, Australia, Melbourne, September 23-26,2001.

[21] Javaherdashti,R. “Managing corrosion by Corrosion Management: A guide for industry managers”, Corrosion Reviews, Vol.21, No.4, Summer 2003.

[22] “Enhanced degradation of Military Material”, www.sunshine-project.com

[23] “Biofouling and Biocorrosion” www.sunshine-project.com

[24] “www.corrosioncost.com”

Microbiologically Influenced Corrosion of Ships

R.A.Taheri

Abstract:

Shipboard microbial fouling and corrosion have become more commonplace and will probably continue to increase due to fuel oil formulation and handling trends, polluted harbour waters and regulatory pressures. Microbial contamination can manifest itself in the infection of fuel, lubricants, cooling water and bilge and ballast water. The result can be: engine damage(piston and cylinder liners may wear faster, and filters and fuel injector nozzles become plugged, somethimes within a few hours); fuel tank pitting corrosion and accelerated localised pitting; and general wastage corrosion of bilge pipes, tank bottoms and hulls. in some cases, internal and external microbial attack has led to rapid ship structural perforation.