

ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

PETROL ÇELİĞİNİN SÜLFÜR KİRLİLİĞİ İÇEREN  
KARADENİZ SUYUNDAKİ KOROZYONUNA  
BAZI BİYOSİTLERİN ETKİSİ

120887

Rovshan HASANOV

KİMYA ANABİLİM DALI

ANKARA

2002

120887

Her hakkı saklıdır.

Doç. Dr. Semra BİLGİÇ danışmanlığında, Rovshan HASANOV tarafından hazırlanan bu çalışma 06 / 09 / 2002 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından KİMYA Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Mübeccel ERGÜN



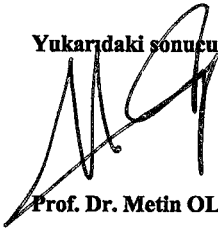
Prof. Dr. Mehmet SAÇAK



Doç. Dr. Semra BİLGİÇ (Danışman)



Yukarıdaki sonucu onaylarım



Prof. Dr. Metin OLGUN

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### PETROL ÇELİĞİNİN SÜLFÜR KİRLİLİĞİ İÇEREN KARADENİZ SUYUNDAKİ KOROZYONUNA BAZI BİYOSİTLERİN ETKİSİ

Rovshan HASANOV

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Semra BİLGİÇ

Bu çalışmada petrol çeliğinin sülfür kirliliği içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyundaki korozyonuna glutaraldehit ve amonyum klorür gibi biyositlerin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla petrol endüstrisinde büyük önemi olan sülfat redükleyici bakterilerin (SRB) etkisini inceleyebilmek için sülfürle kirletilmiş oksijensiz ortamlarda korozyon parametreleri belirlenmiştir. Daha sonra mikrobiyolojik korozyonda biyosit denilen maddeler eklenerek korozyon hızlarının nasıl değiştiği incelenmiştir. Biyosit içeren ve içermeyen sülfürlü deniz suyu çözeltisinde Tafel ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyon yöntemiyle korozyon hızları belirlenmiştir. Belirlenen bu korozyon hızlarında inhibisyon etkinliği hesaplanmıştır. Sonuç olarak glutaraldehit ve amonyum klorürün bazı derişimlerinin petrol çeliğinin sülfür kirliliği içeren ortamdaki korozyonunda biyosit olarak etkin olduğu bulunmuştur.

2002, 59 sayfa

**ANAHTAR KELİMELER:** Mikrobiyolojik korozyon, sülfat redükleyici bakteri, petrol çeliği, biyosit, glutaraldehit, amonyum klorür

## **ABSTRACT**

### **Master Thesis**

# **THE EFFECT OF SOME BIOCIDES ON THE CORROSION OF PETROLEUM STEEL IN THE BLACK SEA WATER CONTAINING SULPHUR POLLUTION**

**Rovshan HASANOV**

**Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry**

**Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Semra BİLGİÇ**

In this study, the effects of the biocides such as glutaraldehyde and ammonium chloride on the corrosion of petroleum steel in the Black sea water containing sulphur pollution were investigated. For this purpose, in order to be able to study the effect of sulphate reducing bacteria (SRB), which has the major importance in the petroleum industry; corrosion parameters in oxygen-free medium contaminated with sulphur have been determined. Afterwards, it was investigated that how the corrosion rates varied with the addition of the substances, called as biocides in microbiologically influenced corrosion. The corrosion rates in sulphur polluted seawater both with and without biocide were determined by using Tafel extrapolation and linear polarisation methods. The inhibition efficiencies were calculated using these corrosion rates. As a result of this study, some concentrations of glutaraldehyde and ammonium chloride have been found being effective as a biocide in the sulphur polluted medium.

**2002, 59 pages**

**Key Words:** MIC, SRB, petroleum steel, biocide, glutaraldehyde, ammonium chloride

## TEŞEKKÜR

Bu araştırma konusunun seçiminde ve her türlü çalışma güçlüklerine rağmen yürütülmesinde ve değerlendirmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli katkılarını grdğum danışman hocam Sayın Doç. Dr. Semra BİLGİÇ'e en içten duygularıyla teşekkür ederim.

Bu çalışmada emeği geçen tüm değerli hocalarıma ve arkadaşlarıma Őükranlarımı sunarım.

Bana her zaman manevi destek olan, ilgi ve alakasını eksik etmeyen ailemin tüm bireyelerine teőekkürü borç bilirim.

Rovshan HASANOV  
Ankara, Ağustos 2002

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>	<b>3</b>
2.1. Korozyon .....	3
2.2. Korozyonun Türleri .....	3
2.3. Mikrobiyolojik Korozyon .....	5
2.4. Biyofilmlerin Rolü .....	6
2.5. Mikrobiyolojik Hayatın Prensipleri .....	6
2.6. Korozyon Hızı.....	10
2.7. Korozyon Hızını Ölçmede Kullanılan Yöntemler.....	10
2.7.1. Kütle Azalması Yöntemi.....	10
2.7.2. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi.....	11
2.7.3. Lineer Polarizasyon Yöntemi.....	11
2.7.4. Alternatif Akım Empedans Ölçme Yöntemi .....	12
2.8. Mikroorganizmaların Bazı Nitelikleri.....	13
2.9. Biyoorganizmalar.....	13
2.9.1. Makroorganizmalar: Mantar ve Küf .....	13
2.9.2. Mikroorganizmalar .....	14
2.9.2.1. Algler .....	14
2.9.2.2. Aerobik ve Anaerobik Bakteriler .....	14
2.9.2.2.1. Metal Redükleyici Bakterileri .....	14
2.9.2.2.2. Metal Biriktirici Bakteriler.....	15
2.9.2.2.4. Sülfat Redükleyici Bakteriler .....	17
2.10. Mikrobiyolojik Korozyonun Mikrobiyolojik Açıdan Araştırılması.....	18
2.11. Mikroorganizmalar ve Korozyon Arasındaki İlişki .....	19
2.12. Mikrobiyolojik Korozyonda Hidrojenin Rolü.....	21
2.13. Mikrobiyolojik Korozyonda Kimyasal Reaksiyonlar .....	21
2.14. Anaerobik Korozyonun Mekanizmasının İncelenmesi .....	23
2.15. Karadeniz Suyunun Özellikleri.....	25
2.16. Mikrobiyolojik Korozyonda Elektrokimyasal Teknikler Üzerine Araştırmalar.....	25
2.16.1. Korozyon Potansiyeli Bulunma Yöntemi .....	26

2.17. Sülfat Redükleyici Bakteri İçeren Ortamlarda Yapılan Araştırmalar .....	27
2.18. Biyositler Üzerine Araştırmaların İncelenmesi .....	28
2.18.1. Oksitleyici Biyositler .....	29
2.18.1.1. Klor gazı .....	29
2.18.2. Oksitleyici Olmayan Biyositler .....	29
2.18.2.1. Glutaraldehit .....	30
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>31</b>
3.1. Kullanılan Elektrotlar.....	31
3.1.1. Kullanılan Elektrodun Bileşimi ve Hazırlanması.....	31
3.2. Kullanılan Elektrolitler .....	31
3.3. Kullanılan Cihazlar .....	32
3.4. Deneylerin Yapılışı .....	33
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....</b>	<b>34</b>
4.1. Farklı Sülfür Derişimlerinde Biyositli ve Biyositsiz Ortamlarda Tafel Eğrilerinin Karşılaştırılması.....	34
4.2. Biyositli ve Biyositsiz Sülfürlü Ortamda Korozyon Karakteristikleri .....	48
4.3. Değişik Sülfür Kirliliği İçeren Ortamda Biyositlerin İnhibisyon Değerleri .....	52
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ .....</b>	<b>54</b>
5.1. Deney Bulguları Üzerine Tartışma .....	54
5.2. Sonuçlar .....	55
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>56</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>59</b>

## SİMGELER DİZİNİ

AK	Amonyum Klorür
$E_{kor}$	Korozyon Potansiyeli
EPS	Hücre Dışı Polimerimsi Maddeler
F	Faraday Sabiti
GA	Glutaraldehit
$i_{kor}$	Korozyon Akımı (Hızı)
$i_{kor,1}$	Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Bulunan Korozyon Akımı (Hızı)
$i_{kor,2}$	Lineer Ekstrapolasyon Yöntemiyle Bulunan Korozyon Akımı (Hızı)
K.S.	Karadeniz Suyu
M	Metalin Mol Kütlesi
n	Aktarılan Elektron Sayısı
$R_p$	Polarizasyon Direnci
S	Yüzey Alanı
SCE	Doymuş Kalomel Elektrot
SRB	Sülfat Redükleyici Bakteri
$\beta_a$	Anodik Tafel Sabiti
$\beta_c$	Katodik Tafel Sabiti
$\Delta m$	Kütle Azalması
$\Delta t$	Zaman Aralığı
$\eta$	Etkinlik



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle korozyon akımı ( $i_{kor}$ ) ve korozyon potansiyelinin ( $E_{kor}$ ) bulunuşu.....	11
Şekil 2.2.	Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir akım potansiyel eğrisi .....	12
Şekil 2.3.	Metal biriktirici bakteriler varlığında oluşan birikim altındaki reaksiyonlar.....	16
Şekil 2.4.	Tipik bir biyofilm tabakası içinde mikroorganizmaların varlığı ve katıldıkları çevrimler.....	20
Şekil 2.5.	Metal üzerinde biriken biyofilimde SRB varlığında yürüyen reaksiyon mekanizması.....	24
Şekil 3.1.	Deney düzeneği.....	33
Şekil 4.1.	Petrol çeliğinin 5, 10, 15, 20, 25 ve 50 ppm sülfür kirliliği içeren ve içermeyen yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	34
Şekil 4.2.	Petrol çeliğinin 10, 20 ve 50 ppm sülfür kirliliği içeren ve içermeyen yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri .....	35
Şekil 4.3.	Petrol çeliğinin 5, 10 ve 15 ppm sülfür kirliliği içeren ve içermeyen yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri .....	35
Şekil 4.4.	Petrol çeliğinin 5, 15 ve 25 ppm sülfür kirliliği içeren ve içermeyen yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri .....	36
Şekil 4.5.	Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 5 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	36
Şekil 4.6.	Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 10 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	37
Şekil 4.7.	Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 15 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	37
Şekil 4.8.	Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 20 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	38
Şekil 4.9.	Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 25 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	38

Şekil 4.10.	Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 50 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	39
Şekil 4.11.	Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 5 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	39
Şekil 4.12.	Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 10 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	40
Şekil 4.13.	Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 15 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	40
Şekil 4.14.	Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 20 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	41
Şekil 4.15.	Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 25 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	41
Şekil 4.16.	Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 50 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	42
Şekil 4.17.	Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 5 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	42
Şekil 4.18.	Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 10 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	43
Şekil 4.19.	Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 15 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	43
Şekil 4.20.	Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 20 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	44
Şekil 4.21.	Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 25 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	44
Şekil 4.22.	Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 50 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	45

Şekil 4.23.	Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 5 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	45
Şekil 4.24.	Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 10 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	46
Şekil 4.25.	Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 15 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	46
Şekil 4.26.	Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 20 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	47
Şekil 4.27.	Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 25 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	47
Şekil 4.28.	Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 50 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri.....	48
Şekil 4.29.	5,10, 15, 20, 25 ve 50 ppm sülfür kirliliği içeren Karadeniz suyu çözeltisinde petrol çeliğinin korozyon hızına ortama eklenen 10, 20, 50 ve 100 ppm glutaraldehitin etkisi .....	53
Şekil 4.30.	5,10, 15, 20, 25 ve 50 ppm sülfür kirliliği içeren Karadeniz suyu çözeltisinde petrol çeliğinin korozyon hızına ortama eklenen 5, 10, 20 ve 25 ppm amonyum klorürün etkisi .....	53

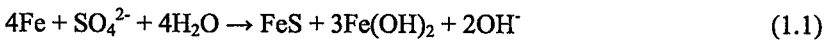
## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Mikroorganizmaların büyümesi için ön koşullar .....	7
Çizelge 2.2.	Elektron alıcıları örnekleri .....	8
Çizelge 2.3.	Mikrobiyolojik yaşamın varolduğu koşulların spektrumu .....	9
Çizelge 3.1.	Petrol çeliğinin bileşimi .....	31
Çizelge 3.2.	Karadeniz suyunun 1000-2000 m derinliğinde iyon bileşimi (kütlece yüzde olarak) .....	32
Çizelge 4.1.	Yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına farklı sülfür derişimlerinin korozif etkisinin incelenmesi .....	49
Çizelge 4.2.	5 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi .....	49
Çizelge 4.3.	10 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi .....	50
Çizelge 4.4.	15 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi .....	50
Çizelge 4.5.	20 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi .....	51
Çizelge 4.6.	25 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi .....	51
Çizelge 4.7.	50 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi .....	52

## 1. GİRİŞ

Sulu ortamlarda yürüyen korozyonun bir elektrokimyasal reaksiyon olduğu bilinmektedir. Mikrobiyolojik korozyon metalik ve bir o kadar da metalik olmayan yapıların etkilenmesinde mikroorganizmaların rolünü muhtemel kılan korozyon şeklidir. Mikrobiyolojik korozyon yeni bir korozyon mekanizması değildir ama, korozyon olaylarında mikroorganizmaların rolünü gösterir. Kendiliğinden yürüyen prosesler biyolojik etki ile oluşabilir. Mikroorganizmalar arayüze yapışarak, bir başka deyişle biyofilm oluşturarak korozyona neden olurlar. Proses biyolojik fouling olarak da bilinir. Metal yüzeylerinde aynı zamanda meydana gelen biyolojik fouling ve metal korozyonu geleneksel olarak ayrı ve bağımsız prosesler gibi değerlendirilir. Halbuki elektrokimyasal olguların üzerine mikropların etkisini ölçebilen, analitik ve elektrokimyasal yüzey tekniklerinin gelişimi ile mikroorganizmaların yerel korozyonu başlatabildikleri ve kontrol ettikleri gösterilmiştir (Little ve arkadaşları, 1992). Mikrobiyolojik korozyon deniz suyuna, içme suyuna, mineralize suya, proses kimyasallarına, gıda malzemelerine, toprağa, uçak yakıtlarına, insan plazmasına, ve atık sularına maruz kalan metallerde, alaşımlarda ve bileşiklerde etkilidir.

Genellikle mikroorganizmalar oksijen varlığında ya da oksijensiz büyüme özelliklerine göre sınıflandırılır. Metabolizma olaylarını oksijen varlığında sürdüren mikroorganizmalara aerobik bakteriler denir. Bu organizmalar yalnız oksijen içeren ortamlarda büyürler. Oksijensiz veya az oksijenli ortamlarda daha iyi büyüeyebilen organizmalara anaerobik bakteriler denir. Anaerobik bakterilerinin en önemlisi sülfat redükleyici bakteri olarak bilinen desülfobivrio desülfür olup, aerobik bakterilerin en tanınmışları tiyobasil, tiyooksidantlar ve tiyobasil ferro oksidantlardır. Sülfat redükleyici bakterinin (SRB) demir ve çeliklerin korozyon proseslerine aktif katılımı 1930'lu yılların başında Von Wolzogen Kuhr ve Van der Vlugt tarafından önerilen katodik depolarizasyon teorisinden beri çeşitli yayımlarla desteklenmiştir. Temel mekanizma bakteri etkisiyle metal yüzeyinden hidrojenin uzaklaşması olup, oksitlenmiş kükürt bileşikleri (sülfat, sülfid, ve tiyosülfat gibi) ve kükürt, bakteri etkisiyle indirgenerek H<sub>2</sub>S'e dönüşür. İlgili tepkime şöyle yazılabilir:



Sülfat redükleyici bakterinin oluşturduğu mikrobiyolojik korozyonu kontrol edebilmek için çeşitli önleme yöntemleri vardır. Bunlardan en

önemlilerinden olan katodik koruma yapılarak veya ortama bakteriye öldürücü etki yapan biyosit denilen maddeleri ekleyerek korozyon önenebilir. Doğru uygulandığında, yani ortama göre seçilen biyositlerin uygun derişimlerinde ekonomik olarak da korozyondan korunulabilir. Bu çalışmada Türkiye’de uygulanması az olan biyosit ekleme yöntemi seçilmiştir. Değişik derişimlerde sülfür kirliliği içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyunda ölçülen korozyon hızları ile farklı derişimlerde oksitleyici olmayan glutaraldehit (1,5-pentandial) ve oksitleyici olan amonyum klorür eklenmesi ile elde edilen korozyon hızları karşılaştırılmıştır. Korozyon hızlarının belirlenmesinde hem Tafel ekstrapolasyon, hem de lineer polarizasyon yönteminden yararlanılmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Korozyon

Korozyonun çok çeşitli biçimlerde tanımlanması mümkündür. Bunlardan başlıcaları şöyle ifade edilir:

- a) Genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımların çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu bozunmasına,
- b) Bir maddenin dolayısı ile verdiği tepkimelerle bozunmasına,
- c) Doğrudan mekanik olmayan etkenlerle maddenin parçalanmasına,
- d) Oksitli minerallerden metal elde edilmesinin ters işlemine

korozyon denir (Üneri, 1998).

### 2.2. Korozyonun Türleri

Korozyonun aşağıdaki türleri vardır:

#### 1) Genel Korozyon

Korozyonun en genel türüdür. Geniş bir yüzey ya da bütün yüzeyin her yanında kimyasal ya da elektrokimyasal tepkime aynı biçimde bozunur. Metal giderek inceler ve zamanla işe yaramaz hale gelir. Genel korozyona homojen dağılımlı korozyon da denir. Koruma için boyama, inhibitör, katodik koruma uygulanabilir.

#### 2) Galvanik ya da Metal Çifti Korozyonu

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında genellikle bir potansiyel farkı doğar. Böyle iki metal birbirilerine bir iletkenle bağlandığı zaman ya da başka türlü birbirlerine bağlanırlarsa bu potansiyel farkı altında elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyona karşı dayancısı az olan metalin korozyonu bağlanmamış duruma oranla genellikle artar ve daha dayanıklı olanın korozyonu azalır. Az dayanıklı metal anot, daha dayanıklı metal ise katot olur. Bu tip korozyonlarda katot ya hiç korozyona uğramaz ya da çok az korozyona uğrar. Elektrik akımı birbirine benzemeyen metallerle ilgili olduğundan bu tip korozyona galvanik korozyon ya da metal çifti korozyonu denir.

### 3) Aralık Korozyonu

Çoğu kez korozif ortamda metal yüzeyindeki yarıklar, aralıklar içinde ya da metal yüzeyindeki örtülmüş yerlerde şiddetli yerel korozyon olur. Bu tip korozyonlar genel olarak dar bölgelerdeki durgun çözeltiler ile conta yüzeyleri, yüzeydeki birikintiler, cıvata ve perçin başlarının altındaki aralıklar ile ilgilidir. Bu nedenle bu tip korozyonlara aralık korozyonu, bazen da birikinti korozyonu ya da conta korozyonu denir.

### 4) Çukurcuk Korozyonu

Korozyon sonucu bir metal yüzeyinde delikçikler, çukurcuklar oluşursa bu tip korozyona çukurcuk korozyonu ya da karıncalanma denir. Bu çukurcukların çapları küçük ya da büyük olabilir, ama genellikle küçüktürler. Bu çukurcuklar bazen birbirlerinden uzak bazen da birbirlerine çok yakın olurlarsa pürüzlü bir yüzey görüntüsü verirler. Genel olarak çukurcukların çapları, çukurcukların derinlikleri kadar ya da ondan daha küçüktür.

### 5) Taneler Arası Korozyon

Bir metal ya da alaşım korozyona uğruyorsa yüzeyin her yanında bozunma genellikle aynı olur. Çünkü örgü sınırlarının korozyona yatkınlığı metalin diğer kısımlarından genellikle birazcık daha büyüktür. Ama bazı koşullar altında tanelerin ara yüzeyleri tepkimelere çok yatkın olur. Bunun sonucu taneler arası korozyon olur. Örgüdeki tanelerde bağıl olarak korozyon az olmak üzere örgülerin sınırlarındaki ya da buna bitişik yerlerdeki yerel bozunmalar taneler arası korozyon denir. Alaşım parçalanır ya da dayanım gücünü yitirir.

### 6) Seçimli Korozyon

Korozyonla bir alaşımın bir bileşeninin bozunmasına seçimli korozyon denir. En tanınmış örnek pirinçten çinkonun korozyonla uzaklaştırılmasıdır. Bu olaya dezinfikasyon denir.

### 7) Erozyon Korozyonu

Bir metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma ya da parçalanma hızının artmasına erozyon korozyonu denir. Genellikle bu hareket oldukça hızlıdır ve mekanik yıpranma ya da aşınma



etkisi söz konusudur. Metal yüzeyinden metal iyon olarak çözünerek uzaklaşır ya da katı korozyon ürünleri oluşturur, bu korozyon ürünleri de mekanik olarak metal yüzeyinden uzaklaşır.

## 8) Gerilmeli Korozyon Çatlaması

Korozif ortamda bulunan makine parçaları ve metal yapılarının çoğu mekanik gerilim altındadır. Bir metalin hidrojen çıkışı ile korozyona uğradığı ve aynı zamanda bazı kısımlarının gerilim altında bulunduğu şartlarda metal içine giren hidrojen gerilimin aşırı olduğu bölgelerde bir çatlama yapar ve korozif çözelti bu çatlaklarda metale etkiler. Bu tür korozyonlara gerilmeli korozyon çatlaması denir.

## 2.3. Mikrobiyolojik Korozyon

Mikrobiyolojik korozyon metalik ve bir o kadar da metalik olmayan yapıların etkilenmesinde mikroorganizmaların rolünü muhtemel kılan korozyon şeklidir. Mikrobiyolojik korozyon yeni bir korozyon mekanizması değildir ama, korozyon olaylarında mikroorganizmaların rolünü gösterir. Bu yüzden kendiliğinden yürüyen prosesler biyolojik etki ile oluşabilir. Mikrobiyolojik korozyon için en uygun tanım aşağıdaki şekilde verilmiştir:

Mikrobiyolojik Korozyon (mikrobiyolojik etkili korozyon da denir) metallerin korozyon kinetikleri üzerine mikroorganizmaların etkilerini inceler. Mikroorganizmalar arayüze yapışarak, bir başka deyişle biyofilm oluşturarak korozyona neden olurlar (Beech ve arkadaşları, 2000).

Sulu ortamlarla temasta olan bütün yüzeylerde bileşiminin çeşitliğine ve kalınlığa göre mikrobiyolojik biyofilmler oluşur; proses biyolojik fouling olarak da bilinir. Metal yüzeylerinde aynı zamanda meydana gelen biyolojik fouling ve metal korozyonu geleneksel olarak ayrı ve bağımsız prosesler gibi değerlendirilir. Halbuki elektrokimyasal olguların üzerine mikropların etkisini ölçebilen, analitik ve elektrokimyasal yüzey tekniklerinin gelişimi ile mikroorganizmaların yerel korozyonu başlatabildikleri ve kontrol ettikleri gösterilmiştir. Mikrobiyolojik korozyon deniz suyuna, içme suyuna, mineralize suya, proses kimyasallarına, gıda malzemelerine, toprağa, uçak yakıtlarına, insan plazmasına, ve atık sularına maruz kalan metallerde, alaşımlarda ve bileşiklerde etkilidir (Little ve arkadaşları, 1992).

Yüzeylere mikroorganizmaların etkisini belirleyen faktörler incelendiğinde yüzey pürüzlülüğünün ve bileşiminin biyofilmin ilk oluşum basamağında

önemli rol oynadığı ve hücre oluşum hızına ve hücre yayılmasına etki ettiği görülmüştür (Little ve arkadaşları, 1986). Characklis ve Marshall (1990) tarafından biyofilmin oluşumuna elektrolitin etkisi de incelenmiştir. Suyun sıcaklığı çoğu kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonların hızına etkir. Elektrokimyasal yöntemlerin mikrobiyolojik korozyona uygulanması konusunda çalışılmıştır (Mansfeld ve Little, 1991). Biyofilmdeki mikroorganizmalar ana elektrolit içindeki ortamdan farklı olan ortam yarattığından mikrobiyolojik korozyon sonucu abiyotik deneylerde ve termodinamik analizlerde belirlenemeyen korozyon ürünleri verirler. McNeil ve Little (1990 ve 1992), mikrobiyolojik korozyonda bulunan korozyon ürünlerin yapısını da incelemiştir.

## 2.4. Biyofilmlerin Rolü

Prensip olarak, korozyon bir arayüzey olayıdır. Korozyonun kinetikleri arayüzeyde fizikokimyasal ortamlarda oksijen derişimi, tuzlar, pH değeri, redoks potansiyeli ve iletkenliğin etkisiyle tayin edilir. Bu büyüklüklerin hepsine arayüzeyde büyüyen mikroorganizmalar etki edebilir. Yer yüzeyinde yaşayan bütün mikroorganizmalar böyle bir büyüme şeklini tercih etmektedirler. Organizmalar yüzeye yapışabilir, kendilerini EPS olarak adlandırılan hücre dışı polimerimsi maddeler içine saklarlar ve biyofilm denilen tabakayı oluştururlar. Bu tabaka çok ince (mono tabaka) olabildiği gibi kalınlığı birkaç santimetreye kadar ulaşabilir. Bu kalınlık mikrobiyolojik tabaka olarak da bilinmektedir. Biyofilmler çok güçlü heterojen yapıya sahiptirler. Bu da iyi bilinmektedir ki, biyofilm organizma kümelerinin metabolik etkinliğinin pH değerini yerel olarak 3 birimden daha fazla değiştirir. Bu bizzat korozyonun oluştuğu arayüzeyde pH değeri orijinal fazında olduğu değerden farklı olabilmektedir. Bu yüzden orijinal fazdan çekilen numunelerden alınan değerler bu etkileri yansıtmamaktadır. Daha önceden de anlatıldığı gibi mikrobiyolojik korozyon bir “jokey” görevi görmektedir. Şöyle ki açıklanması zor korozyon olayların aydınlatılmasında önemli bir yeri vardır. Ek olarak mikroorganizmaların katıldığı tüm koşullar altında mikrobiyolojik korozyon mevcuttur (Beech ve arkadaşları, 2000).

## 2.5. Mikrobiyolojik Hayatın Prensipleri

Mikrobiyolojik korozyon mikroorganizmaların varlığında ve aktif halde iken oluşmaktadır. Mikroorganizmaların suya ihtiyacı vardır. Su aktivitesi 0,9 altında olan yerlerde bakteriler çoğalamamaktadırlar. Bazı mantarlar (fungi) su aktivitesi 0,7 olan yerlerde büyüebilmektedirler, ancak bunlar

çok spesifik türdür ve mikrobiyolojik korozyonda önemli rol almamaktadır. Büyüme için yalnız su da yeterli değildir, her zaman indirgeyici olan elektron vericisi (donor), oksitleyici olan elektron alıcısı (acceptor), enerji kaynağı ve karbon kaynağı da gerekmektedir. Bu gereksinimler Çizelge 2.1’de sistematik olarak verilmiştir (Beech ve arkadaşları, 2000):

Çizelge 2.1. Mikroorganizmaların büyümesi için ön koşullar

Ön Koşul	Kaynağı	Büyüme şekli
Enerji kaynağı	Işık Kimyasal maddeler	Fototrofik Kemotrofik
Karbon kaynağı	CO <sub>2</sub> Organik maddeler	Ototrofik Heterotrofik
Elektron vericisi (indirgeyici olan)	Anorganik maddeler Organik maddeler	Litotrofik Organotrofik
Elektron alıcısı (oksitleyici olan)	Oksijen NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>2</sub>	Aerobik “anoksik” Anaerobik

Işık fotosentezi başlattığı için önemli bir enerji kaynağıdır. Bu proses mikroorganizmalar tarafından yaklaşık 3 milyar yıl önce “icat edilmiştir” ve atmosferde oksijen molekülünün varolmasına neden olmuştur. Bu başlangıçta egemen yaşamları olan anaerobik bakteriler için büyük bir felaket olarak nitelenebilir, çünkü oksijen bunların çoğunda toksik veya öldürücü etki yapmaktadır. Halbuki, bu bakteriler ekolojik olarak yaşamaya uygun yer buldular; örneğin yüzeyaltı oksijensiz alanlarda, hatta canlı organizmaların içinde bile ve biyofilmlerin oksijenden arındırılmış bölgelerinde de yaşayarak hayatta kalmayı başardılar. Yaşamları için en güzel yer aktif aerob kolonilerin altındadır. Bu koloniler oksijen kullanarak anaerobik bakteriler için olağanüstü yaşama yerleri oluştururlar. Bu durum anaerobik bakterilerin aerobik bakterileri yaşayabileceği ortamlara çok yakın olmasına bir nedendir. Tabii ki bu durum tamamen beklenilmeyen bir durumdur. Sülfat redükleyici bakteriler gibi mutlak anaeroblar, yani kesinlikle oksijensiz ortamlarda yaşayan ve oksijene çok duyarlı olan bakteriler, aerob bakteriler tarafından bulunduğu müddetçe onların bulunduğu ortamlarda yaşarlar. Kimyasal enerji pratik olarak bütün indirgenmiş kimyasal maddelerden alınabilmektedir. Mikrobiyolojik korozyonda önemli olan ve iyi bilinen örnek sülfürün oksitlenmesidir. Bu reaksiyon sülfür oksitleyici bakterilerin yardımıyla olur. Sonuçta pH değerinde ani bir düşüş ortaya çıkarmaktadır, bu durum (2.1) reaksiyonu dikkatlice incelenirse görülmektedir; burada bir zayıf asit kuvvetli asite dönüşmektedir:



Bu mekanizma asit üretimi ve atık su sistemlerinde çimentonun bozunması için çok önemlidir (Heitz ve arkadaşları, 1996).

Çizelge 2.2'de bazı önemli ve korozyonla ilgili elektron alıcıları türleri ve reaksiyonu oluşturan organizmalar özetlenmiştir (Schlegel, 1991):

Çizelge 2.2. Elektron alıcıları örnekleri

Elektron alıcısı	Ürün	Solunumun adı, organizmalar
<b>Aerobik solunum</b>		
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Oksijen solunumu: oksijen varlığında bütün mutlak ya da seçimli aerobik organizmalar; Pseudomonas aeruginosa, E. Coli
<b>Anaerobik solunum</b>		
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> N <sub>2</sub> O, N <sub>2</sub>	Nitrat solunumu, denitrifikasyon: Paracoccus denitrificans, Pseudomonas stutzeri
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	S <sup>2-</sup>	Sülfat solunumu: mutlak anaerob bakteri; Desülfovibrio desulfuricans, Desulfomaculum ruminis, Desulfonema limicola
S	S <sup>2-</sup>	Kükürt solunumu: Seçimli ve mutlak anaerob bakteri, Desulfuromonas acetoxidans
CO <sub>2</sub>	Asetat Metan	Karbonat solunumu: asetogenik bakteri; Clostridium aceticum Karbonat solunumu: metanojenik bakteri; Methanobacterium, Methanosarcina barkeri
Fumarat	Süksinat	Fumarat solunumu: süksinojenik bakteri; E.coli, Wolinella succinogenes
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Demir solunumu: Alteromonas putrefaciens
MnO <sub>2</sub>	Mn <sup>2+</sup>	Mangan solunumu: Shewanella putrefaciens, Geobacter türleri

Mikrobiyolojik yaşam insanın yaşam biçimi açısından “olağanüstü” sayılacak koşullar altındadır. Çizelge 2.3’de mikrobiyolojik yaşamın spektrumlarının açıklaması verilmektedir. Halbuki hiçbir bir tek organizma bu spektrum koşulları altında yaşayamamaktadır. Tam olarak belirtilmiş sınırlarda genellikle adapte olmuş bakteri kümesi yaşayabilmektedir (Flemming, 1991).

Çizelge 2.3. Mikrobiyolojik yaşamın varolduğu koşulların spektrumu

Sıcaklık -5°C’den (tuz çözeltileri) 120°C’e kadar (okyanusun dibinde sıcak su akışı)
pH 0’dan ( <i>Thiobacillus thiooxidans</i> ) 13’e kadar ( <i>Plectonema nostocorum</i> )
Redoks potansiyeli (SCE) Su kararlılığının tüm çeşitlerinde -450 mV’dan (metanojenik bakteri) +850 mV’a kadar (demir bakterisi)
Basınç 1000 bar’a kadar (deniz dibindeki barofilik bakteri)
Tuzluluk Saf ya da çok saf sudan (örneğin, <i>Burkholderia cepacia</i> ) aşırı doymun suya kadar tüm ortamlarda (Ölü Deniz’de halofilik bakteri)
Besin derişimi 10 µgl <sup>-1</sup> ’dan (içme saf su) karbon kaynağı içindeki yaşama kadar
Radyasyon UV lambaları üzerindeki biyofilmler Radyasyon olmayan birimler üzerindeki biyofilmler Nükleer güç santrallerindeki biyofilmler (örneğin, <i>Micrococcus radiodurans</i> )
Biyositler Dezinsifikasyon hattındaki biyofilmler

Önceden belirtildiği gibi mikrobiyolojik korozyon bir biyofilm sorunudur. Biyofilmleri oluşturan yapı malzemeler (EPS), başlıca olarak polisakkaritler ve proteinlerin nükleik asitler ve lipitlerin genellikle daha düşük derişimleriyle birleşmesinden oluşur (Wingender ve arkadaşları, 1999). Bu malzeme çok miktarda su içermektedir (%95-97) ve organizmaların kendilerine hareketsiz halde tutabilecekleri “mikrokonsortiya” denilen kararlı kümeler oluşturmaktadır. Bu da küme olarak mikroorganizmaların ekolojik avantajlarından biridir.

## 2.6. Korozyon Hızı

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı kısaca bir maddenin birim zamandaki çözünme hızı olarak verilebilir. Yerel korozyonun olduğu sistemlerde ise korozyon hızı oluşan çukurun derinliği olarak verilebilir (Erbil, 1984).

## 2.7. Korozyon Hızını Ölçmede Kullanılan Yöntemler

Kimyasal olaylarda korozyon hızının belirlenmesi aşağıdaki yöntem kullanılarak ölçülür:

- kütle azalması

Birimi g veya mg cinsinden verilir.

Elektrokimyasal olaylarda oluşan korozyon hızının belirlenmesinde aşağıdaki yöntemlerden yararlanılır:

- Tafel ekstrapolasyon yöntemi,
- Lineer polarizasyon yöntemi,
- Alternatif akım empedans ölçme yöntemi (Mansfeld, 1973 ve Üneri, 1998).

### 2.7.1. Kütle Azalması Yöntemi

Bu yöntemde göre korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür veya uygun bir çözeltilde çözünmesi metal yüzeyinden uzaklaştırılması gereklidir. Korozyon akımı Faraday yasalarından yararlanılarak şu eşitliğe göre bulunabilir:

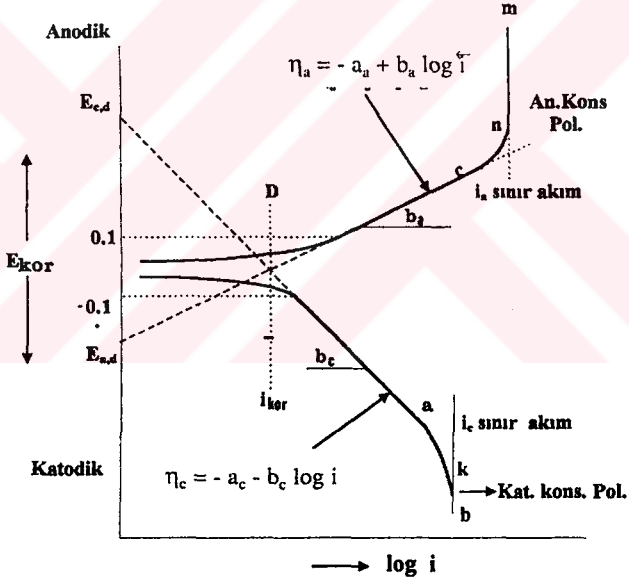
$$i_{kor} = \Delta m \cdot n \cdot F / M \cdot S \cdot \Delta t$$

Burada  $\Delta m$  kütle azalmasını,  $n$  korozyona uğrayan metalin çözeltiliye geçme değerini,  $F$  Faraday sabitini (96500 C),  $\Delta t$  zaman aralığını,  $M$  metalin mol kütleliğini ve  $S$  ise yüzey alanını ifade etmektedir.

## 2.7.2. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyon potansiyelinden başlayarak potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı, yani korozyon akımı belirlenir. Korozyon potansiyeli ise katodik akım uygulanmadan önce çalışma elektrodunun karşılaştırma elektroduna karşı voltmetrede ölçülen potansiyelidir.

Anodik ve katodik Tafel bölgeleri bir arada elde edilemediği zaman bölgelerden birinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle de korozyon hızı bulunabilir.



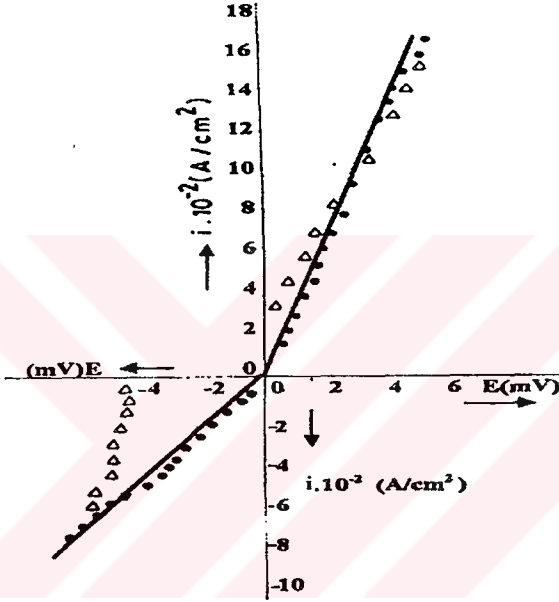
Şekil 2.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemiyle korozyon akımı ( $i_{kor}$ ) ve korozyon potansiyelinin ( $E_{kor}$ ) bulunuşu

## 2.7.3. Lineer Polarizasyon Yöntemi

Bu yöntemle ise akım-potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal kısmının eğiminden polarizasyon direnci bulunup, aşağıda ifade edilmiş Stern-Geary eşitliğinde kullanılarak da korozyon hızı bulunabilir:

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta E} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 \cdot (\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

Burada  $i_{kor}$  korozyon akımını,  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  değerleri sırasıyla anodik ve katodik Tafel sabitlerini ve  $R_p$  değeri ise polarizasyon direncini göstermektedir.



Şekil 2.2. Polarizasyon direncini belirlemek üzere çizilen bir akım potansiyel eğrisi

#### 2.7.4. Alternatif Akım Empedans Ölçme Yöntemi

Bu yöntemin amacı Stern-Geary eşitliğindeki polarizasyon direncinin belirlenmesidir. Yöntemin temeli metal - çözelti arayüzeyinin eşdeğeri olan elektriksel devreden yararlanmaktır. Bulunan  $R_p$  değerleri Stern-Geary eşitliğinde yerine konularak, korozyon hızı hesaplanır. Bu yöntemin yüksek dirençli ortamlarda da uygulanması üstünlük sağlar.



## 2.8. Mikroorganizmaların Bazı Nitelikleri

Mikroorganizmalar virüsler, bakteriler, mantarlar, algler ve diatomlar (virüsler dışında) gibi çok farklı mikroskobik organizma gruplarıdır ve tek hücre ya da hücre kümesi halinde bulunmaktadır. Tek mikrobiyolojik hücre aynı türden ya da farklı türden olan diğer hücrelerden bağımsız büyüme, enerji oluşumu ve çoğalma gibi hayat faaliyetlerini tipik olarak sürdürmeye sahiptirler. Bir tek ana hücreden türemiş olan hücre gruplarına populasyon veya nüfus denilir. Doğada hücrelerin populasyonları diğer hücre populasyonları ile ortak işbirliği içinde yaşamaktadırlar. Mikrobiyolojik hızla çoğalma moleküler oksijen ve sıcaklığın etkisi ile çok etkilenebilir.

Sıcaklık mikroorganizmaların büyümesi ve hayatta kalmasına büyük ölçüde etkilemektedir. Büyümenin olmadığı minimum bir sıcaklık olduğu gibi en hızlı büyümenin olduğu optimum sıcaklık ve büyümenin hiç mümkün olmadığı maksimum sıcaklık da vardır. Mikroorganizmalar optimum sıcaklıklarına göre 4 gruba ayrılmaktadır: psikrofiller (örneğin, Flavobacterium türleri, 13°C optimum büyüme sıcaklığı), mezofiller (örneğin Escherichia coli, 39°C optimum büyüme sıcaklığı), termofiller (örneğin, Bacillus türleri, 60°C optimum büyüme sıcaklığı) ve hipertermofiller (örneğin, Thermococcus türleri ve Pyrodictum türleri uygun olarak 88°C ve 105°C optimum büyüme sıcaklığı) (Beech, 2000).

## 2.9. Biyoorganizmalar

Doğada organizmalar iki ana sınıfa bölünür. Bunlardan birincisi makroorganizma olarak adlanır, diğeri ise mikroorganizmalardır.

### 2.9.1. Makroorganizmalar: Mantar ve Küf

Aslında mantarlar (fungus) ve küfler (mold) klorofili olmayan bir grup bitkiye verilen genel bir terimdir. Bunlar organik maddeleri asimile ederler ve laktik asit, asetik asit ve sitrik asiti de içine alan önemli miktarda organik asitler oluştururlar. Makroorganizmaların neden olduğu bozunmaların en tanınmış türü deri ve diğer dokuların küflenmesidir. Ayrıca mantarlar, kauçuk ile kaplanmış ve kaplanmamış metal yüzeylerini de bozarlar. Bir çok durumlarda mantarların bulunması önemli korozyon hasarlarına neden olmaz, ama ürünün görüşünü etkiler, bu da istenmez. Mantar organik asit oluşturmasına ek olarak metal yüzeyinde aralık korozyonu da başlatabilir (Üneri, 1998).

## 2.9.2. Mikroorganizmalar

Demir, bakır ve alüminyum gibi metallerin ve bunların alaşımlarının mikrobiyolojik korozyonunda etkili olan mikroorganizmalar fiziki bakımdan maddeleri ve elektron alıcıları olarak metabolik isteklerinden dolayı sık sık grup halinde bulunurlar. Çoğu bakteriler bu yetenekleriyle ortamda oksijen derişimi azaldığında solunumlarında oksijen yerine alternatif oksijen oluşturan maddeleri kullanarak metal korozyonuna neden olan çok çeşitli şartlarda kendilerini aktif halde tutmayı başarabiliyorlar.

Kaplamasız demir, yumuşak ve paslanmaz çelik yapıların korozyona uğraması ile ilgili olan başlıca bakteri türleri sülfat redükleyici bakteri, sülfür oksitleyici bakteri, demir oksitleyici/redükleyici bakteri, mangan oksitleyici bakteri, bir o kadar da organik asitleri ve hücre dışı polimerik maddeleri (EPS) ya da balçık oluşturan bakterilerdir. Yukarıda bahsedilen organizmalar topluluklar ya da kümeler topluluğu oluşturarak doğal olarak oluşan biyofilmleri hazırlarlar ve böylece ortak çalışan metabolizmalar üzerinden elektrokimyasal proseslere etki edebilirler (Beech, 2000).

### 2.9.2.1. Algler

Deniz suyu ve kent suyu içinde midye, alg ve diğerleri de içinde olmak üzere binlerce çeşit hayvan ve bitki yaşar. Bu hayvan ve bitkiler büyümeleri sırasında katı bir yüzeye tutunurlar. Bu organizmaların birikimi aralık korozyonuna neden olur ve büyük olasılıkla daha da önemli olarak yapıyı bozar. Gemilerin altında hızla midye ve diğer organizmalar toplanırlar, geminin gidişini engeller ve daha çok enerji kullanmak gerekir. Önemli derecede birikim olmuş bir geminin işleme %30 daha çok güç gerektirir. Benzer biçimde mikroorganizmaların ısı değiştiriciler ve bu tip düzeneklerde birikimi ısı değişimini ve sıvı akışını sınırlar ve sonuçta tam tıkanma da olabilir (Üneri, 1998).

### 2.9.2.2. Aerobik ve Anaerobik Bakteriler

#### 2.9.2.2.1. Metal Redükleyici Bakterileri

Mikroorganizmaların metal yüzeyinde oksit filmlerinin bozulmasına neden olan reaksiyonlarla demir ve alaşımlarının korozyonunda etkili oldukları bilinir. Bu yüzden koruyucu pasif tabakalar örneğın paslanmaz çelik yüzeyinde kaybolur veya korozyonun devam etmesine yol açan daha az kararlı indirgenen metal filmleriyle yer değiştirir. Doğada geniş ölçüde

yaımları ve endüstri korozyonunda benzeri önemine rağmen bakteri etkisiyle metal indirgenmesi bugünlere kadar korozyon reaksiyonlarında ciddiye alınmamıştır.

*Pseudomonas* ve *Shewanella* cinsinden gelen sayılı bakteri türleri mangan ve/veya demir oksitlerin indirgenmesine neden olurlar. *Shewanella putrefaciens* kültürlerinde demir oksit yüzey teması bu metallerin indirgenmesine aracılık etmek için bakteri hücrelerine gereklidir. Saldırıda demir oksit filmin türüne bağlı olarak reaksiyon hızı değişir (Beech, 2000).

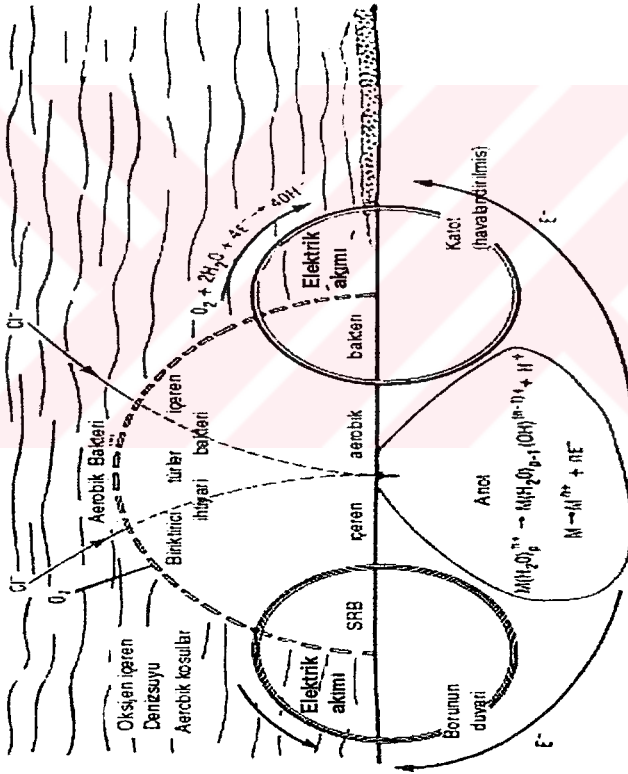
#### 2.9.2.2.2. Metal Biriktirici Bakteriler

Farklı cinsten bir çok bakteri demir ve mangan gibi metallerin oksitlerinin biyolojik değişimine katılır. Demir biriktirici bakteri (*Gallionella* ve *Leptothrix* gibi) ya çözeltilerde çözünmüş olarak ya da yüzeyde çökelek halinde bulunan  $Fe^{2+}$  iyonunu  $Fe^{3+}$  iyonuna yükseltir. Aynı cinsten bakteri  $Mn^{2+}$  iyonunu  $Mn^{3+}$  iyonuyla birlikte oluşan mangan oksitlerine yükseltgeyebilir (Beech, 2000).

Son yıllarda mikrobiyolojik korozyonda metal biriktirici bakterilerin rolü artmıştır. Ghiorse (1984), metal biriktirici mikroorganizmaları incelemiştir. Araştırmacı bu mikroorganizmalardan bazılarının metal yükseltgenmesini katalizlediğini, bazılarının abiyotik olarak yükseltgenmiş metal çökelekleri artırdığını, bazılarının ise yükseltgenmiş metaller tarafından enerji ürettiğini anlatmıştır. *Gallionella*, *Sphaerotilus*, *Crenothrix* ve *Leptothrix*, genellikle mikrobiyolojik korozyona neden olan bakteriler olarak da bilinir, demir yükseltgeyici türlerdir. Bu organizmalar enerji elde etmek için  $Fe^{2+}$  iyonunu  $Fe^{3+}$  iyonuna veya  $Mn^{2+}$  iyonunu  $Mn^{3+}$  iyonuna yükseltirler.

Metal biriktiren organizmalar korozyona yol açan ortamlar yaratır. Hücrelerin ve metal iyonlarının birikme yoğunluğu tam olarak birikme altındaki alanlar oksijeni etkili bir şekilde uzaklaştıran oksijen derişim hücreleri oluşturur. Birikme altında korozyon fevkalade önemlidir, çünkü bu bireysel veya grup halinde aşırı korozif olan reaksiyon zincirlerini başlatır (Shreir, 1977). Oksijen gönderilmiş ortamda birikim altındaki alanda oksijen bulunmaz. Bu alan kendisini daha geniş çaplı oksijenle saran katoda kıyasla küçük bağlı anottur. Metalin üzerinde oksijenin katodik indirgenmesi pH'da artmaya neden olur, bu da metalin anot tarafında metal katyonlarına dönüşmesine yol açar. Eğer çözeltilerde metal hidroksit termodinamik olarak kararlı faz ise metal iyonları suyun hidrolizinden gelen  $OH^-$  iyonlarını ile birleşerek  $H^+$  iyonları oluşumuna neden olacaktır. Eğer

katodik ve anodik taraflar birbirinden ayrılırsa anotta pH azalır, ama katotta artar. Anodik çukurda pH değerlerinin krom ve molibden içeren alaşımlarda en düşük değerinde olduğu bilinir (Hoar, 1947). Bu nedenle, birikme altındaki etkilene özellikle paslanmaz çeliklerde kendini gösterir. İlaveten elektrolitteki Cl<sup>-</sup> iyonları, daha korozif olan ağır metal klorürlerini oluştururlar (Şekil 2.3) (Hoar, 1947). Bu şartlar altında, çukurlanma farklı havalandırmanın dönüşümlü özelliklerini içerir; büyük katot: anot yüzey alanı ve asitliğin ve metal klorürlerin oluşumu. Bu ortamlarda mutlak anaerobik sülfat redükleyici bakteriler ve asit üreten bakteriler de yaşarlar.



Şekil 2.3. Metal biriktirici bakteriler varlığında oluşan birikim altındaki reaksiyonlar

### 2.9.2.2.3. Asit Üreten Bakteriler

Bakteriler metabolik yan ürün olarak çok miktarda hem anorganik, hem de organik asitler üretirler. Mikrobiyolojik üretilen anorganik asitler nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ), sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sülfüröz asit ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ), nitroz asit ( $\text{HNO}_2$ ) ve karbonik asit ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )'dir. Sülfüröz asit ve sülfürik asit başlıca olarak Thiobacillus cinsi bakterilerle üretilir. Thiobacillus ve Beggiatoa türleri gibi diğer bakterilerde bu asitleri üretirler. Thiobacillus oldukça düşük pH'larda bile ortamlarda bulunmaktadır. Nitrik asit ve nitroz asidi başlıca olarak amonyum ve nitrit gruplarını içeren oksitleyici bakteriler oluşturur. Sülfürik asit ve nitrik asit korozyonunda başlıca problem meydana gelen tuzların suda çözünebilir özellikte olması ve böylece koruyucu korozyon ürünü tabakası oluşumunun mümkün olmamasıdır. Ayrıca pH'nın azalması ile yüzeyde oluşan kalsiyum karbonat gibi koruyucu tabaka çözünebilir. Anorganik asitlerin en önemlilerinden karbonik asit günlük hayatta çeşitli etkilerle oluşur. Karbonik asit, özellikle yüksek derişimde bulunuyorsa, kalsiyum hidroksitler reaksiyona girerek çözünmez kalsiyum karbonatı ( $\text{CaCO}_3$ ) ve suda çözünen kalsiyum bikarbonatı ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) oluştururlar. Kalsiyum bikarbonat agresif (saldırgan) karbonik asit olarak bilinir.

Bazı bakteriler (örneğin, Pseudomonas aeruginosa) alginik asit gibi hücre dışı asit polisakaritlerin metal yüzeyinde biyofilm oluşumunu kolaylaştırır. Bu asitler su fazından çekilen örneklerden alınan ölçümlerden metal yüzeylerinde asit derişimini duyarlılıkla belirlenme olanağı olmayan biyofilm ekzopolimerlerin difüzyon direnciyle metal-biyofilm arayüzeyinde yüksek derişimde bulunurlar (Bradford, 1976).

### 2.9.2.2.4. Sülfat Redükleyici Bakteriler

Sülfat redükleyici bakteriler (SRB) her yerde görülen, suda ve karada yaşayan anaerob bakterilerdir, oksitlenmiş kükürt bileşiklerini (sülfat, sülfid, ve tiyosülfat gibi) ve kükürdü  $\text{H}_2\text{S}$ 'e indirger. SRB mutlak anaerobik bakteri yani oksijensiz yerlerde görülen bakteri olsa bile bazı türleri oksijeni tolere eder ve hatta düşük oksijen derişimlerinde büyür. SRB'in doğal ve yapay elde edilmiş sistemlerde aktiviteleri farklı endüstri proseslerinde çok önemlidir. Özellikle petrol, gaz ve gemi endüstrileri SRB'in oluşturduğu sülfürlerden ciddi şekilde etkilenir. Biyojenik sülfür oluşumu sağlık ve güvenlik problemlerine, çevre kirliliğine ve asit depolarında büyük ekonomik kayıplara ve cihazların korozyonuna neden olur. 1930'larda karbon çeliği korozyonuna SRB'in etkilerinin araştırılmasının başlangıcından bu yana oksijensiz veya oksijenli şartlar altında sulu ya da

susuz ortamlarda çeşitli metallerin ve bunların alaşımlarının çukurcuk korozyonunda bu bakterilerin rolü ispatlanmıştır. SRB'in çeliğin korozyonu üzerine etki mekanizmasını açıklayacak birkaç mekanizma önerilmiştir. Bu mekanizmalar hidrojenaz enzimiyle katodik depolarizasyonu, anodik depolarizasyonu korozif demir sülfürlerin oluşumu, demir iyonlarına bağlanabilen ekzopolimerlerin ortaya çıkmasını, sülfür etkili gerilmeli korozyon çatlamasını ve hidrojen etkili çatlamayı ve şişmeyi içine alır. Son çalışmalar göstermektedir ki, belli ve kesin mekanizma yoktur, ancak çeşitli faktörlerin etkisi vardır (Dubois ve arkadaşları, 1956 ve Svennerholm, 1956).

## 2.10. Mikrobiyolojik Korozyonun Mikrobiyolojik Açıdan Araştırılması

Metalin bulunduğu ortam nemli ise ve uygun besin kaynağının herhangi birini az bir miktarda içeriyorsa bile, o zaman biyolojik etkili korozyon olabilir. Işık yokluğunda alglerin büyümesi gerçekleşmez, bakteri veya mantarın buna neden olduğu düşünülür. Eğer koşullar anaerobikse büyük olasılıkla bakteriler korozyona neden olan parçacıklardır, bu bakterilere sülfat redükleyici bakteriler de dahildir.

Çoğu durumlarda bakteri korozyonu tabaka veya birikintiler oluşturarak ortaya çıkar, böylece anaerobik korozyon egemen hale gelir. Dolayısıyla önemli derecede yüksek aerobik ortamın korozyona neden olan anaerobik mikroorganizmaların büyümesini de teşvik etmesi muhtemeldir (Beech, 2000).

Temizlenmiş metal yüzeyinin görünümü korozyonun oluşum doğasına ipucu da sağlar. Çukurcuk korozyonu bakteri etkileneşiminin belirtisidir, hatta bazı aerobik bakteri iğne deliği altında yassı cep içki şişesine benzer oyuklar oluşturur (Werner ve arkadaşları, 1998).

Mikrobiyolojik korozyonun varlığını ispat edebilmek için mikroorganizmaların varlığını belgeleyebilmek gerekir. Bu, mikrobiyolojik tekniklere başvurmadan mümkün değildir. Bu yüzden metali çevreleyen doğal ortamdan mümkünse tabakayı, birikintiyi ya da korozyona uğramış metal yüzeyini kaplayan diğer tabakalardan numuneler elde edilmesi gereklidir (Beech, 2000).

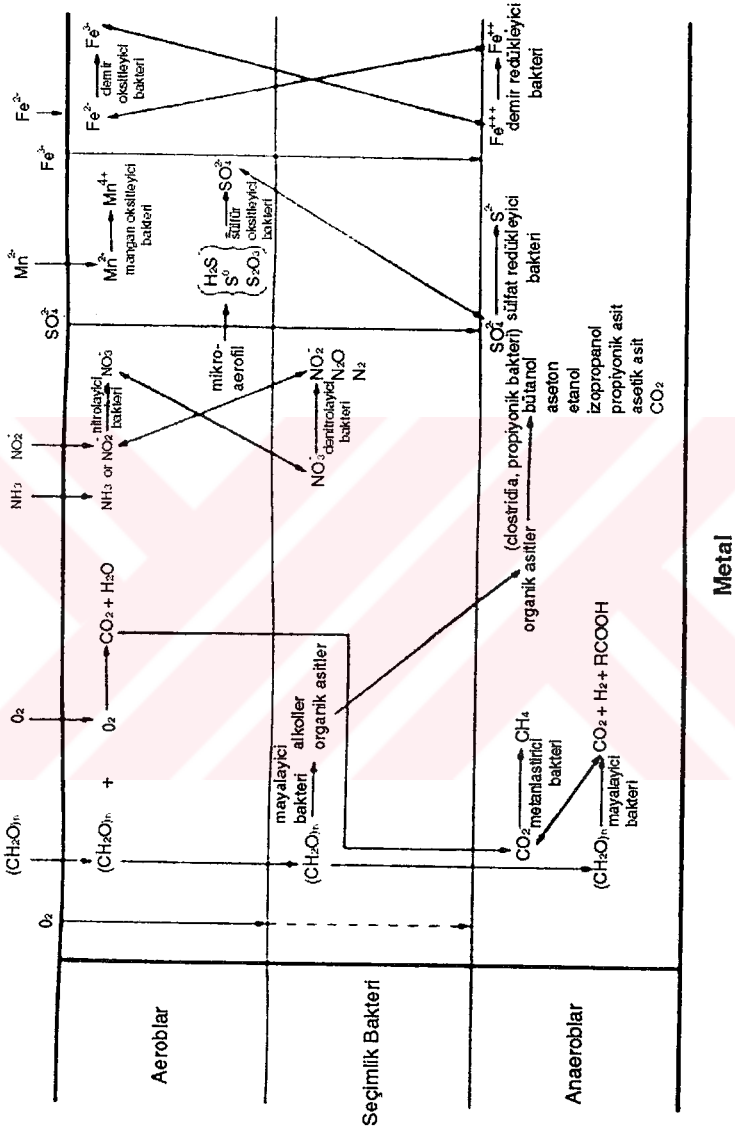
Şunu da belirtelim ki biyokorozyon riski değerlendirmesini yapmak için yüzeyden örnek alınması çözelti fazında (planktonik hücreler olarak bilinir) bulunan hücre sayısı kadar önemlidir..

Korozyona uğramış bölgede sadece mikroorganizmaların varlığının gösterilmesi mikrobiyolojik korozyon için yeterli koşul değildir (Kobrin, 1993).

### **2.11. Mikroorganizmalar ve Korozyon Arasındaki İlişki**

Yüzeyde mikrobiyolojik hücrelerin fiziki varlığı onların metabolik aktivitelerine ek olarak elektrokimyasal prosesleri değiştirir. Adsorbe hücreler büyür, çoğalır ve metal yüzeyinde fiziksel anomaliler olan koloniler oluşturur. Lokal anotlar ve katotlar ve farklı havalandırma hücreleri oluşturur. Aerobik şartlar altında kolonilere yakın alanlar anot, onu çevreleyen alanlar da katot olur. Bir alanda yüksek oksijen derişimi, diğer alanda ise düşük derişim oluşturan her hangi bir geometrik faktör farklı hücreler yaratır. Olgun veya güzel bir biyofilm, oksijenin katoda ve klorür gibi saldırgan anyonların anoda doğru difüzyonunu önler. Dışarıdaki diğer metabolitlerin ve korozyon ürünlerinin de difüzyonu zorlaşır. Biyofilm içindeki alanlar anaerobik olursa, örneğin eğer biyofilm içinde aerobik solunum hızı oksijen difüzyon hızından büyükse, katot mekanizması değişir (Characklis ve Marshall, 1990). Anaerobik metal/biyofilm arayüzeyinde oksijen indirgenmesi artık mümkün olmaz. Katot reaksiyonu suyun veya mikrobiyolojik oluşan  $H_2S$ 'in indirgenmesi şeklinde değişir. Laboratuvar çalışmalarında düzenli biyofilmler literatürlere göre yumuşak çelik ve bakır için korozyon hızını azaltır (Walch ve Jones, 1990; Eaton ve arkadaşları, 1980 ve Soracco ve arkadaşları, 1984). Thomas ve arkadaşları (1988), biyofilm varlığının deniz suyundaki korozyonu azaltan difüzyon bariyeri oluşturduğu önermişlerdir. Hermansson ve Pedersen (1991), hücre yoğunluğu, oksijen doygunluğu ve korozyon hızları arasındaki ilişkiyi göstermişlerdir. Bakteriyel süspansiyonlar için yüksek hücre yoğunluğunda düşük oksijen doygunluğu vardır ve bir o kadar da düşük korozyon hızı vardır. Biyofilm içindeki reaksiyonlar lokalizedir. İyi gelişmiş biyofilm içinde hücrenin yok olması elektrokimyasal prosesler üzerine etkinin ortadan kalkması demek değildir. Miller ve Tiller (1970), demir yükseltgeyici bakterilerin birikmesiyle çukur korozyonun başladığını göstermişlerdir. Bu olay bakterinin biyokimyasal aktivitesine bağlı değildir (Şekil 2.4).

## Çözelti



Şekil 2.4. Tipik bir biyofilm tabakası içinde mikroorganizmaların varlığı ve katıldıkları çevrimler



## 2.12. Mikrobiyolojik Korozyonda Hidrojenin Rolü

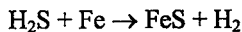
Hidrojen gevretmesine duyarlı olan metalik sistemlerde hidrojen absorpsiyonu malzemenin gerilme gücünün kaybıyla erken korozyona neden olur (Troiano ve Hehemann, 1982; Gramberg, 1986; Novokshchenov, 1994 ve Hirt, 1980). Çoğu zamanlarda malzemenin korozyonuna neden olan kritik hidrojen derişimi düşüktür. Malzemedeki adsorpsiyon, absorpsiyon, difüzyon proseslerine ve hidrojen derişimine etkileyen dış ve iç faktörler sayıca çok olduğundan dolayı hidrojen kaynağını tayin etmek zordur.

Mikrobiyolojik korozyon olarak bilinen olay çok karmaşık bir prostedir, özellikle de durgun suda ya da deniz ortamında bulunan metal sistemleri için pek çok araştırmayı gerektirir (Biezma, 2001).

## 2.13. Mikrobiyolojik Korozyonda Kimyasal Reaksiyonlar

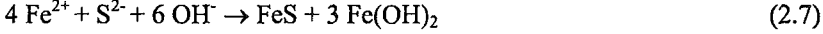
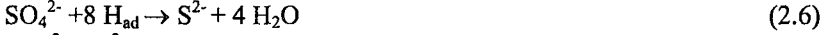
Farklı metal sistemlerinde genel olarak da paslanmaz çelikte, kaplamasız karbon çeliğinde, az alaşımlı çelikte, alüminyum alaşımlarında ve bakır alaşımlarında mikrobiyolojik korozyon olarak tanımlanabilen problemler özellikle de 1960'lardan beri bakteri yokluğunda lokalize korozyon türleriyle birlikte pek çok araştırmannın konusu olmaktadır. Mikrobiyolojik korozyon hidrojen oluşumu ile yakından ilgilidir, metal ve metalik sistemlerin farklı mikroorganizmaların biyolojik etkinliğinden oluşan ürünlerle reaksiyonu sonucu özelliklerini kaybetmesi olarak bilinir. Bu durum çeşitli anaerobik bakterilerinin sülfür oluşturmasına bağlıdır ve mikrobiyolojik korozyonu oluşturan farklı metalik sistemlerde hidrojen gevretmesi ile ilgilidir. Mikroorganizmaların metaller üzerine atomik hidrojen kaynağı olarak rol alması ve/ya da metabolizmalarında oluşan hidrojen sülfürün ayrışmasından yola çıkarak hidrojen gevretmesi hakkında çok sayıda araştırma mevcuttur(Biezma, 2001).

Sülfat redükleyici bakteri (Desulfovibrio) anaerobik heterotrofik bakterinin heterojen grubu solunumunda sülfatı kullanır ve pek çok mikrobiyolojik korozyonda etkili olan temel bakteridir (Pope and Duquette, 1983; Ringas ve Robinson, 1987; Lee ve Characklis, 1993 ve Gouda ve arkadaşları, 1993). SRB anaerobik etkinliği sonucu oluşan hidrojen sülfür demir ile reaksiyona girer ve H<sub>2</sub> çıkışı olur. Bu tepkimeler aşağıdaki gibidir:



(2.2)

Toplam proses SRB'nin demir içeren alaşımlara korozif etkisini doğrular ve van der Wolzogen Khur ve van der Vlugt tarafından verilen aşağıdaki reaksiyonlar serisi ile de gösterilebilir (Wolzogen ve Vlugt, 1961).



genel olarak;

(2.3) reaksiyonu anot reaksiyonu ya da metal çözünmesi

(2.4) reaksiyonu suyun ayrışması, biyofilmde varolan oksijen harcanarak anaerobik şartların oluşmasını hızlandırması

(2.5) reaksiyonu katot reaksiyonu, hidrojen mono atomunun oluşumu

(2.6) reaksiyonu sülfür bileşikleri ürünleri ile katot depolarizasyonu,

(2.7) reaksiyonu toplam reaksiyonu, demir sülfürün ve demir hidroksitlerin oluşumu (mikrobiyolojik korozyonda korozyon ürünleri)

(2.6) reaksiyonu SRB'nin hidrojenaz enzimiyle metal yüzeyinden adsorplanmış hidrojeni ( $\text{H}_{\text{ad}}$ ) uzaklaştırmasını düşündürür (Thierry ve Sand, 1995). Bu klasik hidrojen oluşum reaksiyonuna alternatif bir reaksiyondur;



Burada;

(2.8) ve (2.9) reaksiyonları uygun olarak kimyasal birleşme ve elektrokimyasal birleşme olarak tanımlanabilir ve yüksek aktivasyon enerjisine ve hız belirleme basamağınının reaksiyonuna bağlıdır. Burada yalnız anaerobik ortamda klasik katodik depolarizasyon teorisine alternatif mekanizmalar da var ki, bunlar da aşağıda gösterilmiştir:

(A) hidrojen sülfürün depolarizasyonu veya bir bakıma mikrobiyolojik olarak oluşan hidrojen sülfürün katodik indirgenmesi (Costello, 1974):



(B) Anotların asitlenmesiyle korozyon ürünü olarak demir sülfürün oluşması (Crolet, 1992):



Korozyon hızının artışı ve sonuçta hidrojen adsorpsiyonunun artışı bu sülfürlerin oluşumuna neden olur. Daha fazlası, H<sub>2</sub>S metal yüzeyinde hidrojen atomların birleşmesini



önleyerek çeliğe girmesine neden olduğu bilinmektedir. Burada H<sub>ad</sub> metalde adsorblanan hidrojen atomunu göstermekte olup, artışı aynı zamanda



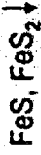
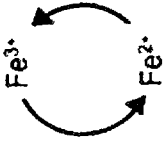
dönüşümüne neden olduğu bilinir. Burada da H<sub>M</sub> metal kafesinde çözünmüş hidrojen atomunu göstermektedir. Bu reaksiyon aşağıda bir zincir halinde gösterilirse (M = Metal)



#### 2.14. Anaerobik Korozyonun Mekanizmasının İncelenmesi

Metal üzerinde biriken biyofilm içinde yürüyen mekanizma şematik olarak Şekil 2.5'de önerilmektedir:

Oksitleyici Biyofilm



Oksitleyici Olmayan Biyofilm



Şekil 2.5. Metal üzerinde biriken biyofilmde SRB varlığında yürüyen reaksiyon mekanizması

Şekilde 2.5’de görüldüğü gibi metal (Fe) metal iyonuna ( $Fe^{2+}$ ) dönüşerek ortama  $e^-$  sağlar. Bu  $e^-$  ortamda bulunan  $H^+$  iyonuyla birleşerek  $H_2$  molekülünü oluşturur. Oluşan  $H_2$  molekülü de SRB varlığında sülfat iyonunu ( $SO_4^{2-}$ ) hidrojen sülfür iyonuna ( $HS^-$ ) indirgemektedir. Metal

yüzeyine yapışmış olan biyofilm 2 kısma ayrılmaktadır. Metale yakın olan kısma oksitleyici olmayan biyofilm, metale yakın olmayan kısma ise oksitleyici biyofilm denilmektedir. Bu prosesler de oksitleyici olmayan biyofilm içinde yürümektedir. Oksitleyici olmayan biyofilm içinde oluşan hidrojen sülfür iyonu ( $HS^-$ ) oksitleyici biyofilm içindeki yükseltgenler vasıtasıyla, genellikle oksijen ile yükseltgenerek kükürt ( $S^0$ ) ya da sülfat iyonu ( $SO_4^{2-}$ ) oluşturmaktadır. Bu iyonlar da tekrar SRB etkisi ile ortamda varolan  $Fe^{2+}$  iyonlarıyla birleşerek  $FeS$ ,  $FeS_2$  gibi korozyon ürünleri olan demir sülfürleri oluşturmaktadırlar. Bunun yanı sıra  $Fe^{2+}$  iyonu  $Fe^{3+}$  iyonuna dönüşerek  $FeO(OH)$  gibi pas denilen korozyon ürününü de oluşturmaktadır.

## 2.15. Karadeniz Suyunun Özellikleri

Karadeniz ortalama tuzluluğu %1,83 dolayında olan ve 50-80 m derinliklerde oksijen içeren yüzey suları tuzluluğu (%2,23 ve 520.000  $km^3$  hacme sahip olan) daha tuzlu ve oksijen içermeyen sudan keskin bir hatla ayrılmıştır. Bu yüzden oksijenli su 2100m derinliğe sahip oksijen içermeyen su katmanının üzerinde daha ince bir yer kaplamaktadır. Çözülmüş sülfür ve anaerobik mineralizasyon sonucu oluşan amonyum, fosfat, metan ve karbon dioksit gibi ürünlerin derişimleri derinlikle daha da artmaktadır.

## 2.16. Mikrobiyolojik Korozyonda Elektrokimyasal Teknikler Üzerine Araştırmalar

Mikrobiyolojik korozyon son yıllarda korozyon bilimcileri ve mühendisleri tarafından büyük ilgi toplamıştır. Mikrobiyolojik korozyon metal yüzeyinde korozyon proseslerini içeren elektrokimyasal reaksiyonların hızlarındaki ve bazen de türlerindeki değişimlere neden olan mikroorganizmaların varlığından dolayı ortaya çıkar. Bununla ilgili tabii ki mikrobiyolojik korozyonu öğrenebilmek için elektrokimyasal tekniklerin kullanılmasında bir çok çalışmalar yapılmıştır ve çabalar sarf edilmiştir. Uygulamalar denizdeki çoğu yapı malzemelerinin mikrobiyolojik korozyonundan başlayıp topraktaki, uçak yakıtlarındaki ve atık sularındaki mikrobiyolojik korozyonları da içerir.

Mansfeld ve Little (1991); mikrobiyolojik korozyonun incelenmesinde kullanılan elektrokimyasal tekniklerin uygulamasını gözden geçirmişlerdir. Çalışmalarda kullanılan teknikler korozyon potansiyeli, redoks potansiyeli, polarizasyon direnci, elektrokimyasal empedans, elektrokimyasal gürültü ve çukur taramalarını içeren polarizasyon eğrilerinin ölçümleri ayrıntılı olarak açıklamışlardır.

Araştırmacıların aradıkları soru şuydu: Acaba elektrokimyasal teknikler mikrobiyolojik korozyonu araştırmada yeterli kalıyor mudur? Araştırmaları sonucu verdikleri cevap şudur: Evet. Yazarların ifade ettikleri düşünceye göre yalnız bir elektrokimyasal tekniğin sonucu ile mikrobiyolojik korozyonda bir yerlere varılamazken iki ve daha çok teknik bir arada kullanılarak kesin sonuçlar elde edilebilir.

### 2.16.1. Korozyon Potansiyeli Bulunma Yöntemi

Korozyon potansiyelini ( $E_{kor}$ ) ölçmek en kolay elektrokimyasal deneydir, ama bu kendi başına mekanizma ile ilgili bilgiyi yok denecek kadar az sağlar.  $E_{kor}$ 'u tayin etmek için, kararlı referans elektrot, yüksek empedans voltmetresi ve çoğu kez uygun kaydedici gerekir.

Yalnız  $E_{kor}$ 'la ilgili elde edilen bilgilere göre korozyon hızının arttığını veya azaldığını bulmak mümkün değildir. Bundan dolayı  $E_{kor}$ 'la birlikte  $R_p$  polarizasyon direncinin bilinmesi de şarttır. Bu büyüklüklerdeki değişimler korozyon hızını belirleyen anodik ve/ya da katodik yarı reaksiyonların hızlarındaki değişimleri yorumlayabilir.

$E_{kor}$ 'un daha öncelerde SRB varlığında çelikler için elde edilen ölçümleri yeterli bilgi eksikliğinden dolayı yorumlanmasında zorluk yaşanmıştır. Bir çok araştırmacılar katodik reaksiyon hızındaki azalma ile (Hardley, 1943) ve anodik reaksiyon hızındaki artış ile (Wanklin ve Spruit, 1952) negatif yönde  $E_{kor}$ 'daki elde edilen değişimleri göstermişlerdir.

Dexter ve Gao(1988); doğal deniz suyunda bekletilen SS316 tipi çeliği için polarizasyon eğrileri elde etmişlerdir. Araştırmacılar deniz suyunda elde edilen  $E_{kor}$  değerlerin dağılımının mikroorganizmalardan dolayı olduğu ileri sürmüşlerdir. Mansfeld ve Little (1989),  $E_{kor}$  değerlerinin belirlendiği çelik numunelerinden bazılarında kaplama altında çatlak korozyonun olduğu göstermişlerdir. Dexter ve Gao (1988)'in polarizasyon eğrilerinden elde edilen sonuçlara göre SS316 çeliklerinin geri kalanında  $E_{kor}$  değerlerin artışı verilen potansiyelde oksijenin katodik indirgenme hızındaki artışından kaynaklandığı açıklanmıştır.

Oksijen indirgenme tersinir potansiyelinin hem oksijen derişiminin yerel artışından, hem de pH düşüşünden dolayı artabildiği bilinmektedir. Durumun karmaşıklığı denizdeki biyofilmlerde doğal olarak oluşan

mikroorganizmaların yerel oksijen derişimini ve pH'ı artırabildikleri veya azaltabildikleri olarak açıklanmıştır.

Little ve arkadaşları (1989 ve 1990), arayüzey kimyasının bazı ilk ölçümlerini yayınlamışlardır ve bunun zamanla  $E_{kor}$ 'a nasıl etki ettiğini göstermişlerdir. Oksijen indirgenme reaksiyonu için akım yoğunluğu değışiminin artışı da  $E_{kor}$ 'da artışa neden olabilmektedir.

## **2.17. Sülfat Redükleyici Bakteri İçeren Ortamlarda Yapılan Araştırmalar**

Ringas ve Robinson (No.9, 1988), SRB içeren bakteri kültüründe paslanmaz çelik ve yumuşak çeliklerin daldırma deneylerini yapmışlardır. Çeliklerin bileşimi, büyüme ortamı ve kullanılan bakteri Ringas ve Robinson in önceki yayınlarında (No 6, 1988) verilenlerle aynıdır. Sonuçlar daha çok Tarama Elektron Mikroskobu (SEM) yardımıyla verilmiştir. Alınan sonuçlara göre SRB çeliklerde çukur ve parçacıklararası korozyona neden olmaktadır. Çeliklerden AISI 304L SS ve AISI 316L SS daha hassas olduğu sonucuna varılmıştır.

Salvarezza and Videla (1980) tarafından SRB varlığında (yakıt depolama tanklarından izole edilmiş) ve farklı sülfür derişimlerinde deniz suyu veya 0,5M NaCl çözeltisinde 1020 SAE karbon çeliğinin elektrokimyasal davranışı incelenmiştir. Bu ortamlarda korozyon ve çukur potansiyellerini değerlendirmede potansiyostatik polarizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Düşük sülfür derişimlerinde 1020 SAE çeliğinin çukur potansiyelinin aktif yönde değışimi elde edilmiştir.

Araştırmacılara göre, daha önceleri çalışmaların çoğunda depolarizasyon teorisinin katodik reaksiyonunda anlatıldığı gibi (Von Wolzogen Kuhr and Van der Vlugt, 1934) SRB'in direkt olarak prosese katılımı desteklenirken bazı araştırmacılar demir ve çeliklerin korozyonunda sülfid ya da  $H_2S$  gibi reaksiyon sonucu oluşan korozyon ürünlerinin önemini açıklamışlardır. Bu araştırmacılara göre bakteri korozyonda dolaylı olarak rol almaktadır. Ayrıca 1020 SAE çeliğinin sülfür redükleyici bakteri ve sülfür içeren yapay elde edilmiş deniz suyunda elde edilmiş değerlerinin birbirine yakın olduğu bulunmuştur.

Sury (1976), deniz suyunda sülfat redükleyiciler varlığında yumuşak çeliğin elektrokimyasal davranışının sülfür, klorür ve hidroksit iyonlarının adsorpsiyonundaki yarışmaya bağlı olduğunu anlatmıştır.

## 2.18. Biyositler Üzerine Araştırmaların İncelenmesi

Biyolojik korozyondan ve biyofoulingden sanayii sistemleri korumanın en altın koşulu sistemin temiz tutulmasıdır. Bunun sistemin ilk safhalarında yapılması gereklidir.

Biyofouling yüzeye biyolojik doğanın istenilmeyen birikmesi şeklinde tanımlanmıştır. Birikintiler mikroorganizmaları (mikrofouling) ve makroorganizmaları (makrofouling) içerebilir.

Biyofoulingin doğası mikroorganizmaların çeşitliliği ile değişmekle kalmayıp aynı zamanda ortamda bulunan biyolojik olmayan bileşenlerin bileşimi ve karakteristiği ile de değişmektedir. Cracklis(1990)'e göre doğada foulingin aşağıdaki türleri ve onların birleşmesi verilmiştir:

- Mikroorganizmaların ve makroorganizmaların yüzeye yapışmasından ortaya çıkan biyolojik fouling,
- Yapı metallerini içermeyen kimyasal reaksiyon sonucu oluşan kimyasal fouling,
- Metal bileşiği teması olan çözelti ile etkileşmesi sonucu oluşan korozyon foulingi,
- Akışkanla nakil edilen metal yüzeylerinde en son biriken katıların oluşturduğu özel fouling,
- Yerçekimi sonucu olabilecek yerçekimi foulingi,
- Çözünmeyen bileşiklerin metal yüzeyinde oluşturduğu çökelek foulingi.

Mikrobiyolojik korozyondan korunma yöntemleri genelde aşağıdaki gibidir:

- temizleme prosesi,
- biyositler,
- kaplamalar,
- katodik koruma.

Bunlardan daha çok biyositler denilen kimyasal maddelerin eklenmesi ile korozyonun önlenmesi veya kontrol edilmesi konunun ilgi odağıdır. Biyositler mikroorganizmaları yok eden veya mikrobiyolojik büyümeyi inhibe eden maddelerdir. Bunlar klor gazı, ozon gazı, brom gazı gibi inorganik ve izotiyazol, kuater amonyum bileşikleri, glutaraldehit gibi organik maddeler olabilirler( Videla, 2002)



### 2.18.1. Oksitleyici Biyositler

En yaygın olan oksitleyici biyositler klor gazı, brom gazı, ozon gazı ve hidrojen peroksittir. Oksitleyici biyositleri kullanırken negatif etkilerinden kaçınmak gereklidir. Bunlar aşağıda sıralanmıştır:

- a) sudaki işlemlerde kullanılan diğer kimyasallarla etkileşimi,
- b) yapı malzemelerinin olabilecek korozyonu,
- c) metalik olmayan maddelere etkisi,

Bu tür istenilmeyen etkiler her zaman oksitleyici gücü olan biyositleri kullanırken göz önünde bulundurulmalıdır.

#### 2.18.1.1. Klor gazı

Klor genelde gaz halinde kullanılmaktadır ve suda hidrolizinden hipoklorür asit ve hidroklorik asit oluşur:



Hipoklorik asit aktif durumdadır, ayrışması pH'a bağlıdır.



pH 7,5'da hipoklorik asit ve iyonları ortamda eşit miktardadır. Alkali pH'larda reaksiyon iyon oluşumu yönüyle pH 9,5'de hipoklorik asit ağır basmaktadır bu da biyositin etkinliğinin azalması anlamına gelir. pH'a hassas olan dengeye göre pH 6,5-7,5 arası biyositin aktivitesi için idealdir. Daha düşük pH değerleri korozyon hızını artırmaktadır. Sürekli işlemler için 0,1-0,2 mg/dm<sup>3</sup> klor gazı kullanmak gerekiyken aralıklı işlemler için 0,5-1 mg/dm<sup>3</sup> derişimi gerektirir.

### 2.18.2. Oksitleyici Olmayan Biyositler

Oksitleyici olmayan biyositler oksitleyici biyositlerden daha etkilidir. Şöyle ki bu biyositler bakteriler, algler ve mantarların tümünü kontrol etme yeteneğine sahiptirler. Ayrıca bu biyositlerin çoğu pH'a duyarlıdır. Oksitleyici olmayan biyositlerle oksitleyici olanlar bir arada kullanıldığında mikrobiyolojik korozyonun kontrolü kolaylaşır.

Bu grup çok sayıda kimyasal maddeden oluşmaktadır. Bunlardan glutaraldehit, akrolein, kuaterner amonyum bileşikleri, izotiyazon vb. örnek verilebilir. Bu bileşiklerin çeşitliliği çok sayıdadır ve genelde bunlar kullanımlarında çevre düzenlemelerine uyulması gereklidir. Oksitleyici biyositler gibi bu bileşiklerin çoğu da toksiktir ve atıldıkları ortamda etki edebilirler.

### **2.18.2.1. Glutaraldehit**

Glutaraldehit sülfat redükleyici bakteriyi de kapsayan geniş ölçüde bakterilere, alglere ve mantarlara karşı kullanılır. Geniş sıcaklık ve pH spektrumunda aktif olarak kalabilir. Glutaraldehitin fonksiyonel grubu hücre membranının, hücre duvarının ve sitoplazmanın yapısında bulunan proteinlerin  $-SH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  ve  $-OH$  gruplarıyla reaksiyona girerek yapısını bozmaktadır. Birleşik Devletler Çevre Koruma Derneği tarafından izin verilen glutaraldehit derişimi 50 ppm'dir. Glutaraldehit suda çözünür, ancak yağda çözünmez. Biyosit kullanıma hazırlanırken suda, metanolde, izopropanolde veya bunların karışımında çözülür. Alkoller biyositin çözme yeteneğini artırır ve depolamada tuzlaşmayı önleyicidir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Elektrotlar

Çalışmada, çalışma elektrodu olarak petrol sanayiinde çok kullanılan az karbonlu petrol çeliği, karşılaştırma elektrodu olarak doymuş kalomel elektrot (SCE) ve karşı elektrot olarak da levha platin kullanılmıştır.

##### 3.1.1. Kullanılan Elektrodun Bileşimi ve Hazırlanması

Deneylerde kullanılan petrol çeliğinin bileşimi aşağıdaki Çizelge 3.1’de verilmiştir:

Çizelge 3.1. Petrol çeliğinin bileşimi

Bileşim	%
C	0,30
Mn	1,35
P	0,030
S	0,30
Fe	98,02

Petrol çeliği 6-7 mm çapında ve 10 cm boyunda silindirik tel haline getirildi. Daha sonra silindirik tel haline getirilen petrol çeliği 10 –11 mm çapında tüp içine yerleştirildi. İki bileşenli çapraz bağlı polimetil metakrilat kullanılarak dolgu maddesi elde edildi ve son olarak tüp içine ilave edilerek çalışma elektrodu hazırlandı.

#### 3.2. Kullanılan Elektrolitler

Karadeniz suyunun bileşimi zamanla değiştiği için deniz suyu çözeltisi hazırlanmasında alınan son bileşim verileri kullanılmıştır. Orta Doğu Teknik Üniversitesi Deniz Bilimleri Enstitüsünün kaynaklarından alınmıştır (Baştürk, 2002). Çalışmada yapay olarak elde edilen Karadeniz suyunun iyon bileşimi aşağıda Çizelge 3.2’de verilmiştir:

Çizelge 3.2. Karadeniz suyunun 1000-2000 m derinliğinde iyon bileşimi (kütlece yüzde olarak)

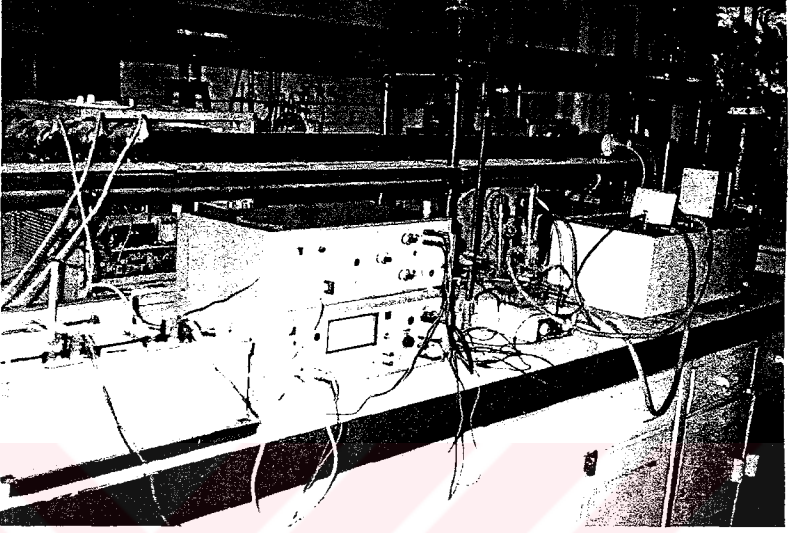
İyonlar	Karadeniz suyu
Klorür (Cl <sup>-</sup> )	55,25
Bromür (Br <sup>-</sup> )	0,185
Sülfat (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	7,41
Karbonat (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	0,95
Sodyum (Na <sup>+</sup> )	31,23
Potasyum (K <sup>+</sup> )	1,07
Kalsiyum (Ca <sup>2+</sup> )	1,28
Magnezyum (Mg <sup>2+</sup> )	3,74

Karadeniz suyu Na<sub>2</sub>S tuzu kullanılarak çeşitli derişimlerde sülfürle kirlenmiştir. Sülfür kirliliği derişimleri 5, 10, 15, 20, 25 ve 50 ppm olup her bir sülfür çözeltisi kullanılarak oksitleyici olmayan biyositlerden glutaraldehitin 10, 20, 50 ve 100 ppm'lik çözeltileri ve oksitleyici biyosit olan amonyum klorürün 5, 10, 20 ve 25 ppm'lik çözeltileri hazırlanmıştır.

Kullanılan elektrolitlerin hazırlanması destile suyun potasyum permanganat üzerinden geçirilerek ikinci kez destillenmesiyle elde edilen çift destile su ve Merck saflığındaki maddelerden yola çıkılarak yapılmıştır.

### 3.3. Kullanılan Cihazlar

Deneylerin yapılmasında Wenking LB 75L Laboratuar model potansiyostat, Wenking VSG72 model voltaj tarama jeneratörü, Yokogawa Technicorder Type 3077 kaydedici, BM 101 termostat, Elektromag marka karıştırıcı kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 3.1'de verilmiştir



Şekil 3.1. Deney düzeneği

### 3.4. Deneylerin Yapılışı

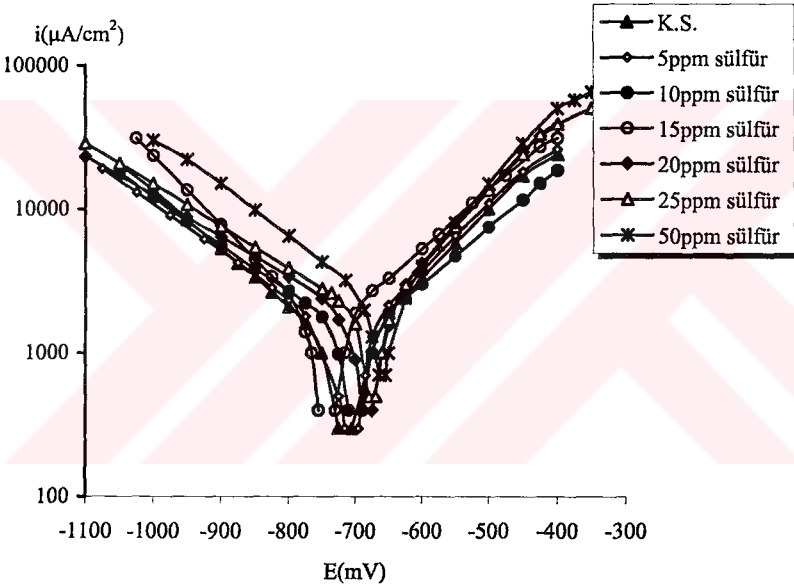
Deneylerde çözeltiler üçlü elektrot sistemli hücreye konularak potansiyeller doymuş kalomel elektroda (SCE) karşı ölçülmüştür ve bu çalışmadaki bütün potansiyel değerleri SCE'ye göre verilmiştir. Her deney öncesi çalışma elektrodu 1200'lik zımpara kağıdı ile zımparalanıp çift destile su ile yıkandıktan sonra elektrolite batırılarak ortamdaki  $N_2$  gazı geçirmiş ve böylece ortamda çözülmüş  $O_2$  gazı uzaklaştırılmıştır. Deneylerde oluşan korozyon ürünlerini uzaklaştırıp ve homojen bir ortam oluşturabilmek için deney sırasında karıştırıcı kullanılmıştır. Deneyler sabit sıcaklıkta olup termostat yardımıyla  $19 \pm 1^\circ C$ 'de tutulmuştur.

Bütün deneyler çift destile su kullanılarak hazırlanan çözeltilerle en az üç kez tekrarlanmış ve her bir ölçümde taze hazırlanmıştır.

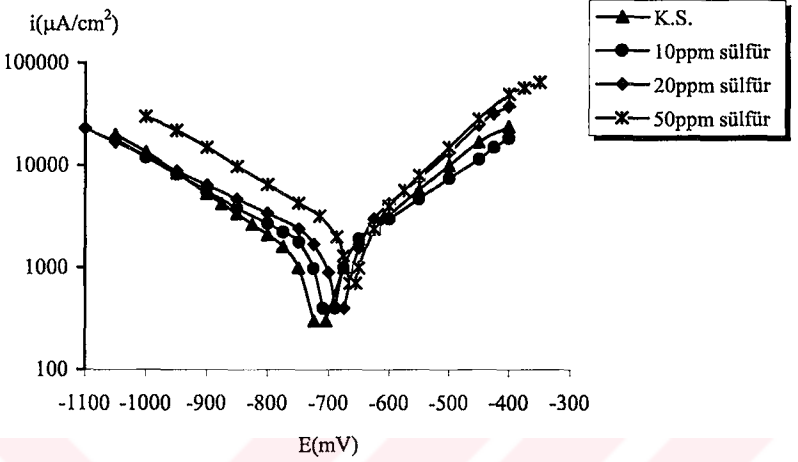
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Farklı Sülfür Derişimlerinde Biyositli ve Biyositsiz Ortamlarda Tafel Eğrilerinin Karşılaştırılması

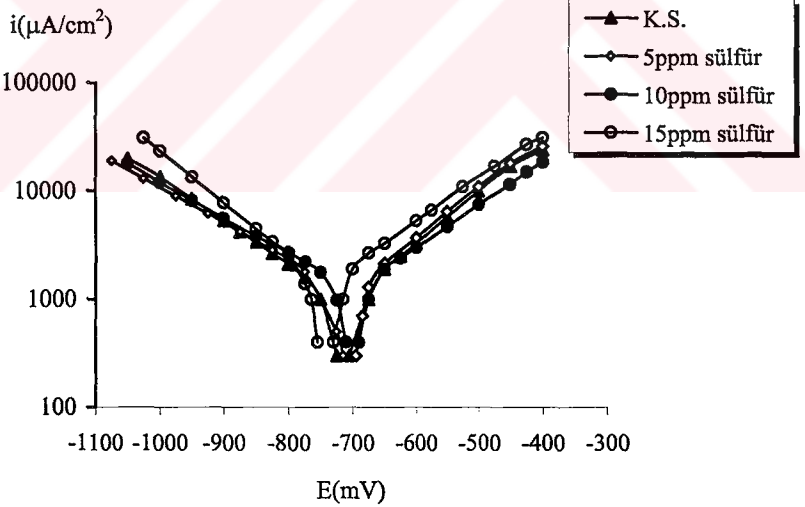
5, 10, 15, 20, 25 ve 50 ppm sülfür kirliliği içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyunun biyositli (glutaraldehit ve amonyum klorür) ve biyositsiz yapılan deneylerinden elde edilen Tafel eğrileri Şekil 4.1–4.28’de verilmiştir. Deneyler en az 3 kez yapılarak elde edilen değerlerin ortalamaları ve standart sapma değeri hesaplanarak eğriler çizilmiştir.



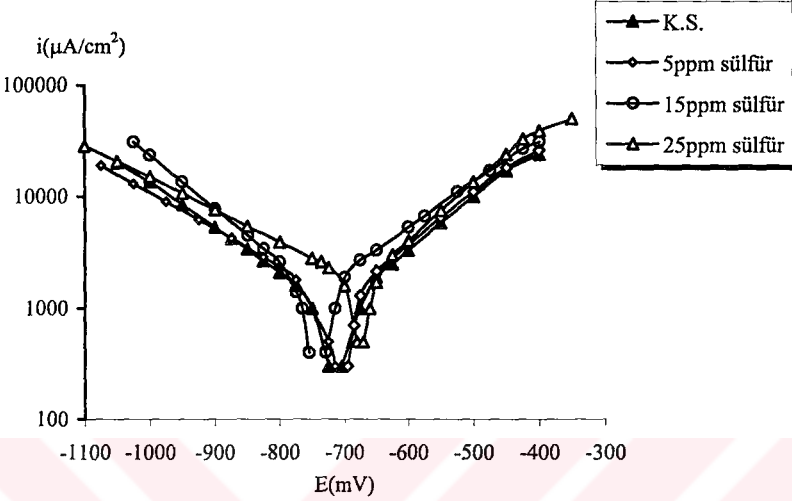
Şekil 4.1. Petrol çeliğinin 5, 10, 15, 20, 25 ve 50 ppm sülfür kirliliği içeren ve içermeyen yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



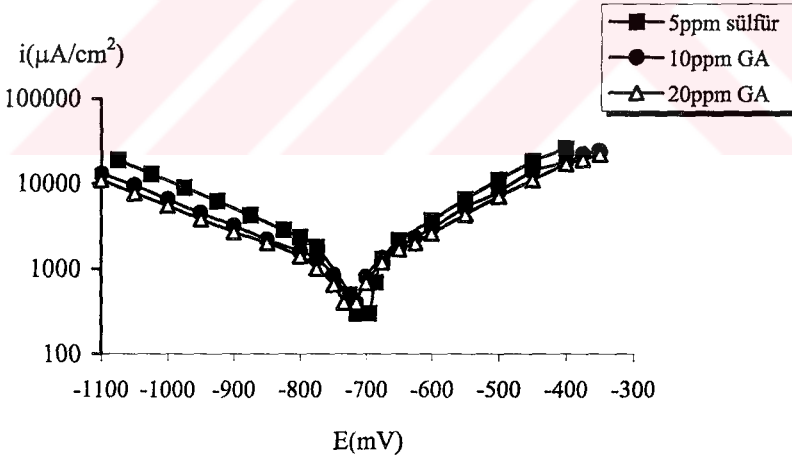
Şekil 4.2. Petrol çeliğinin 10, 20 ve 50 ppm sülfür kirliliği içeren ve içermeyen yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



Şekil 4.3. Petrol çeliğinin 5, 10 ve 15 ppm sülfür kirliliği içeren ve içermeyen yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri

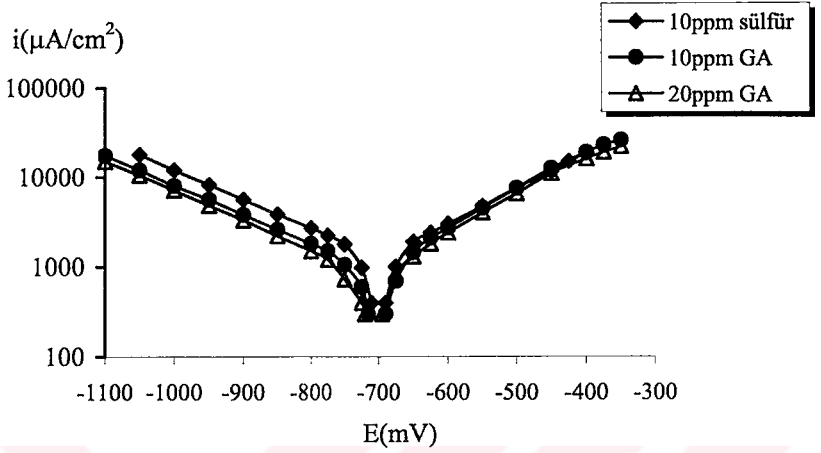


Şekil 4.4. Petrol çeliğinin 5, 15 ve 25 ppm sülfür kirliliği içeren ve içermeyen yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri

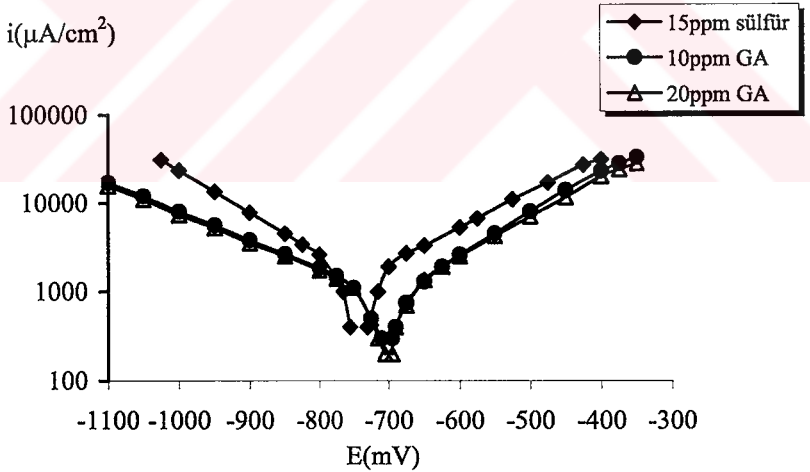


Şekil 4.5. Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 5 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri

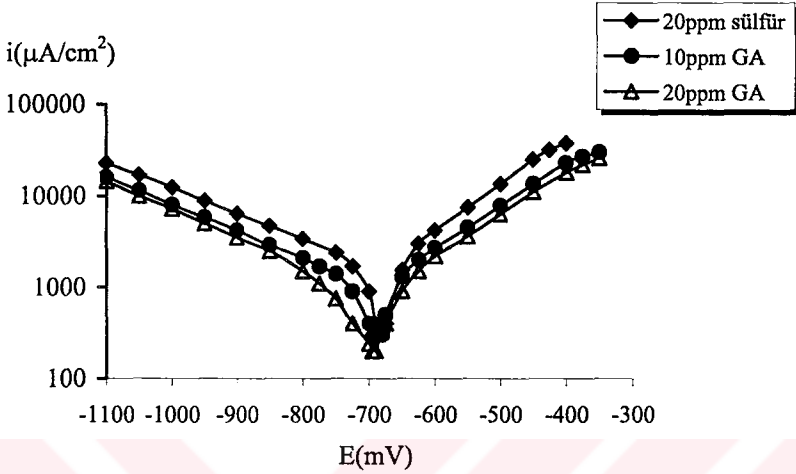




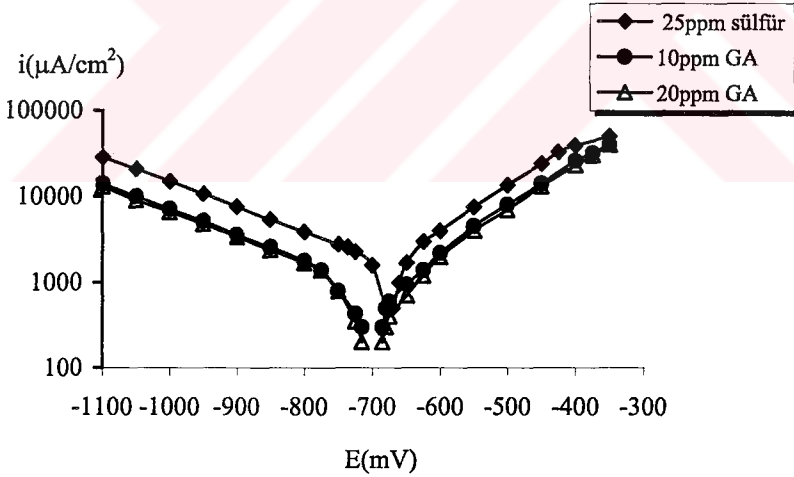
Şekil 4.6. Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 10 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



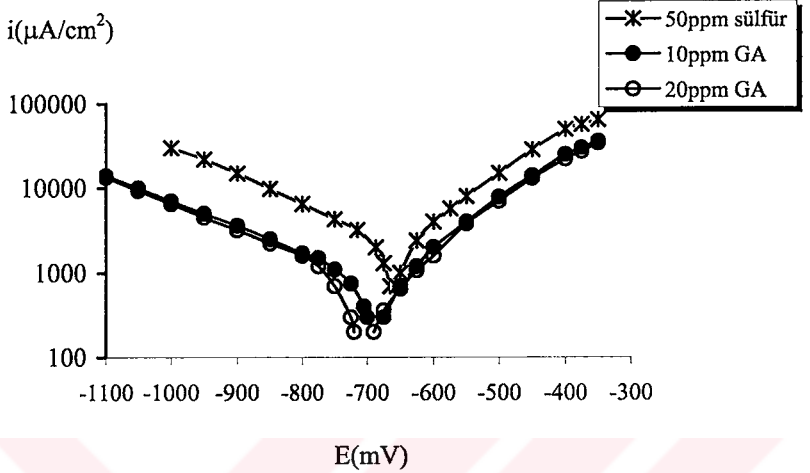
Şekil 4.7. Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 15 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



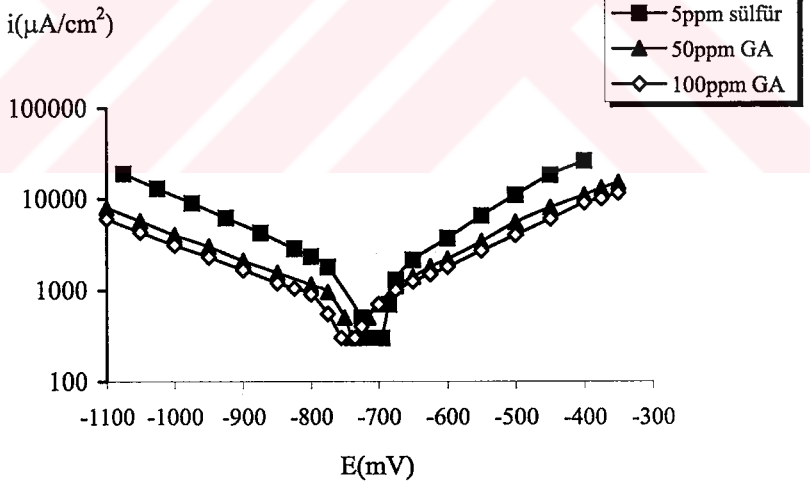
Şekil 4.8. Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 20 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



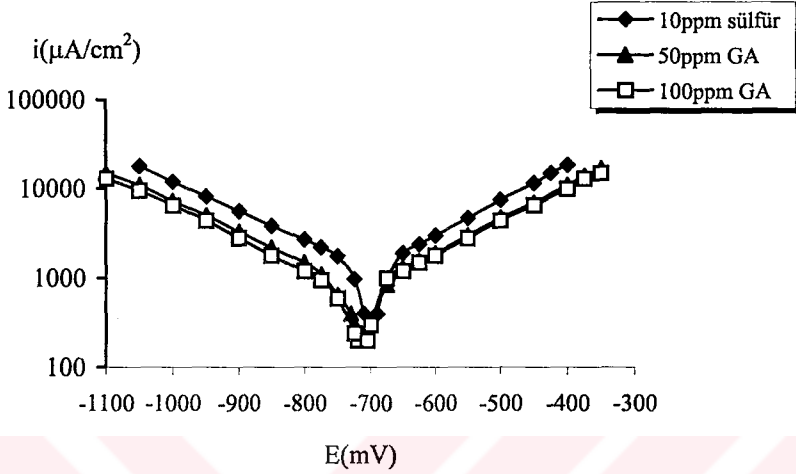
Şekil 4.9. Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 25 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



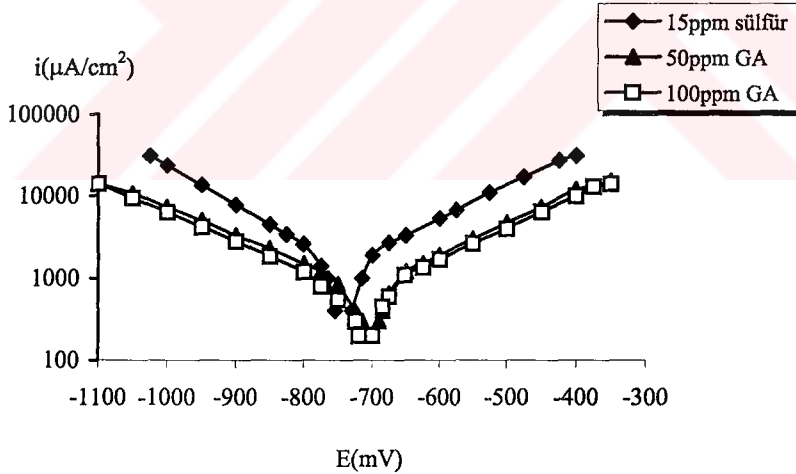
Şekil 4.10. Petrol çeliğinin 10 ve 20 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 50 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



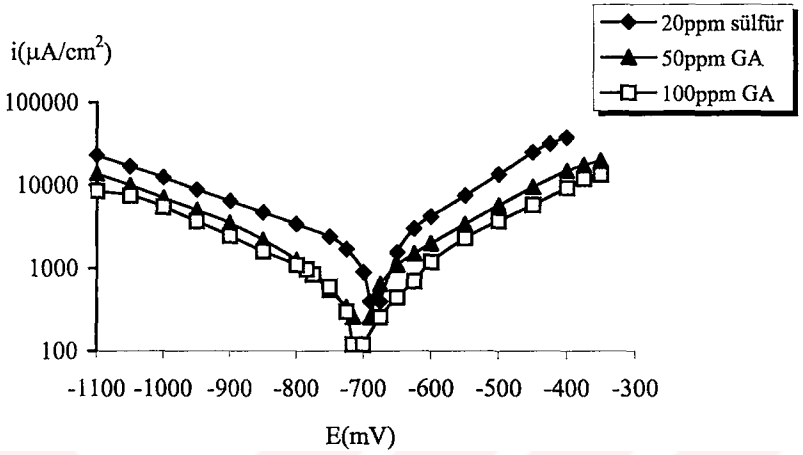
Şekil 4.11. Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 5 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



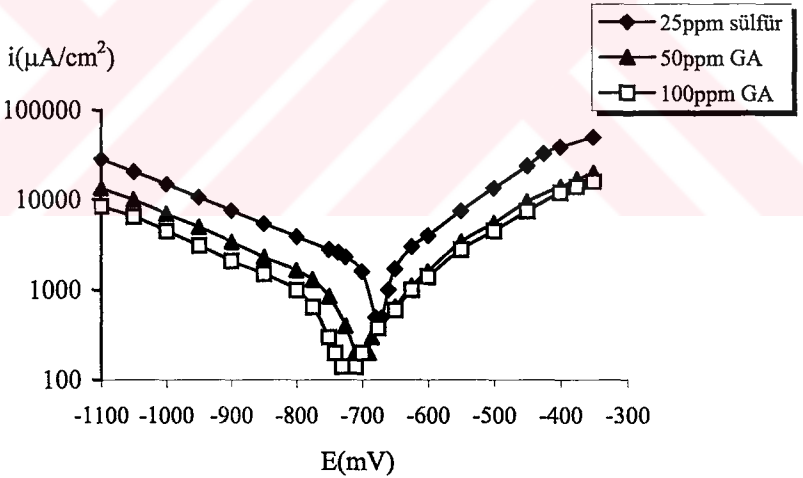
Şekil 4.12. Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 10 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



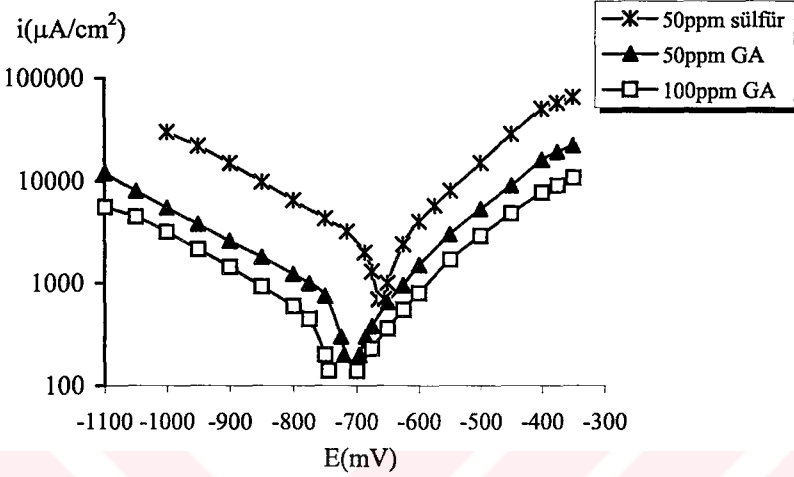
Şekil 4.13. Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 15 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



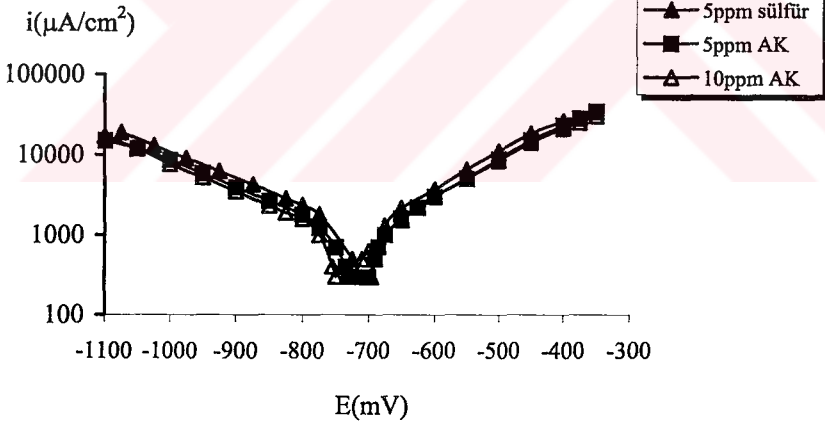
Şekil 4.14. Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 20 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



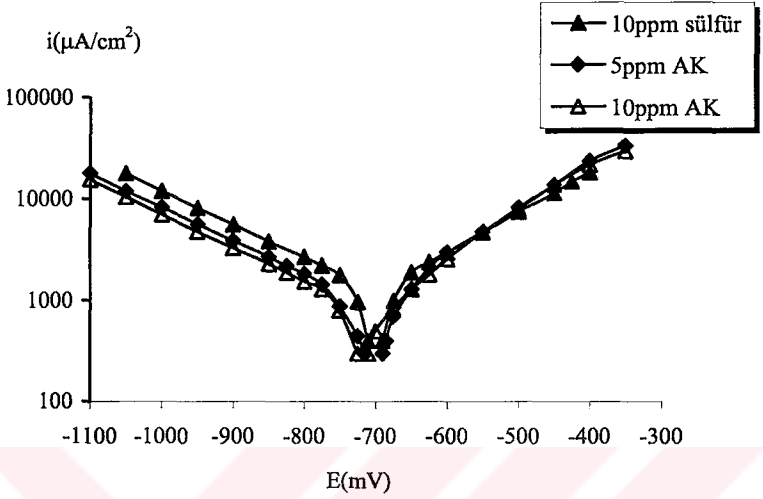
Şekil 4.15. Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 25 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



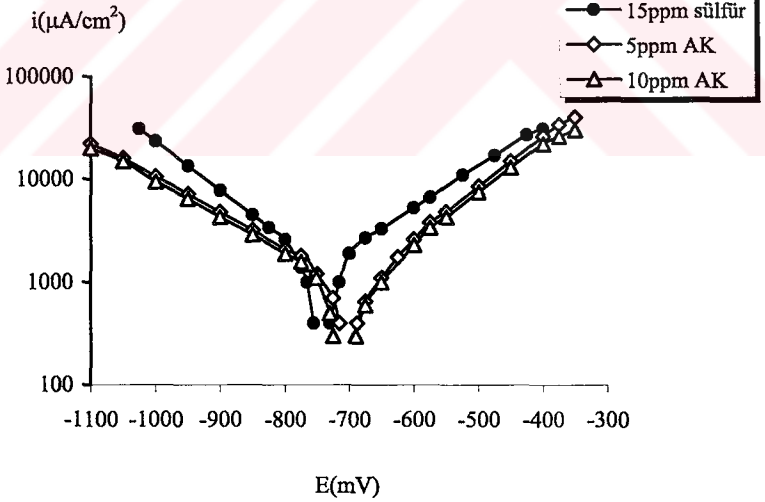
Şekil 4.16. Petrol çeliğinin 50 ve 100 ppm glutaraldehit içeren ve içermeyen 50 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



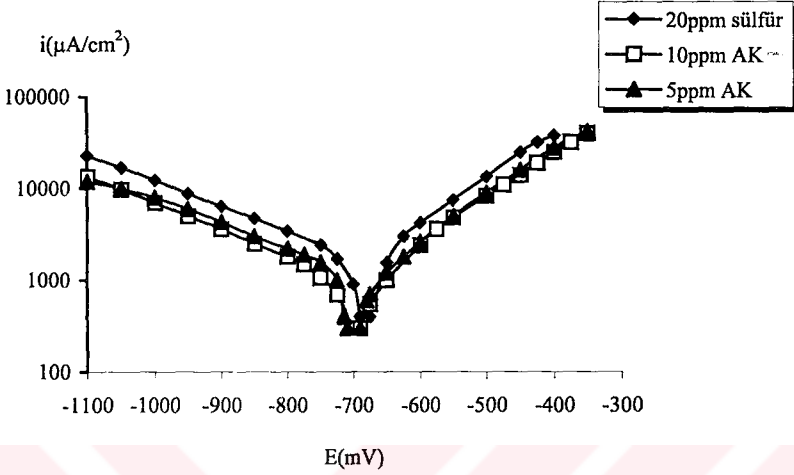
Şekil 4.17. Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 5 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



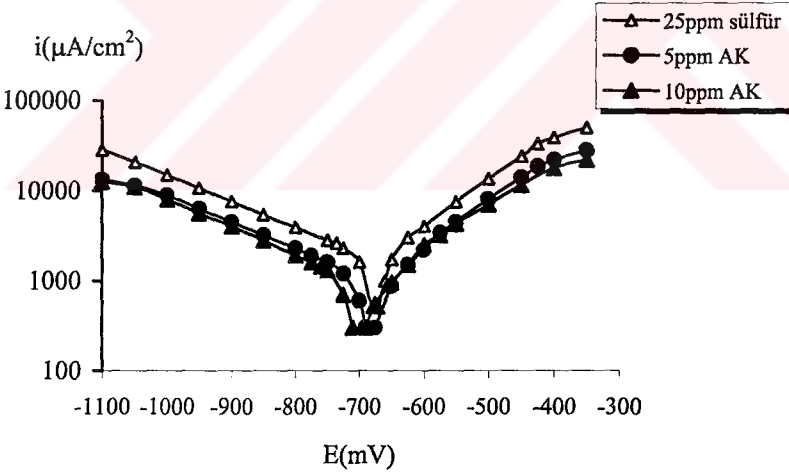
Şekil 4.18. Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 10 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



Şekil 4.19. Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 15 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri

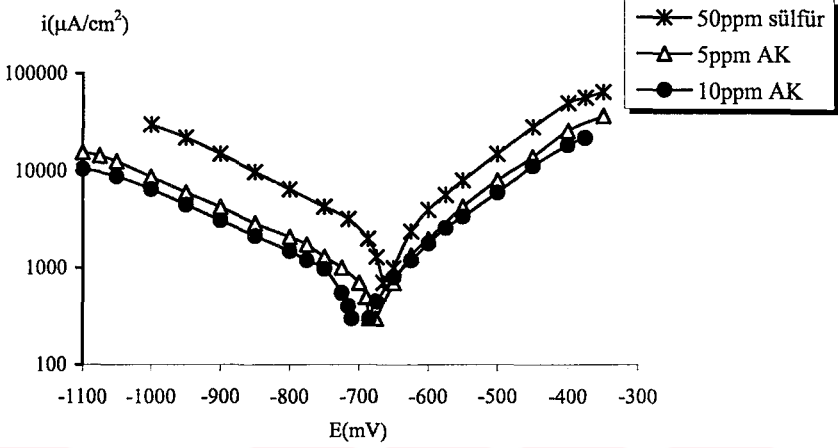


Şekil 4.20. Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 20 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri

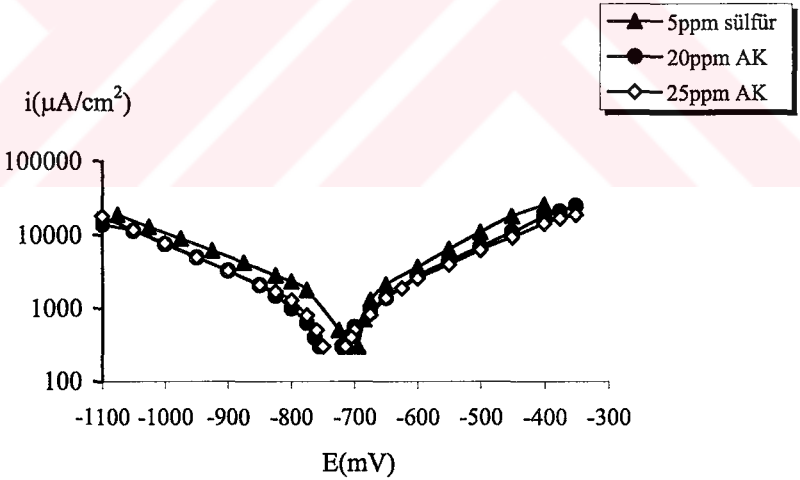


Şekil 4.21. Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 25 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri

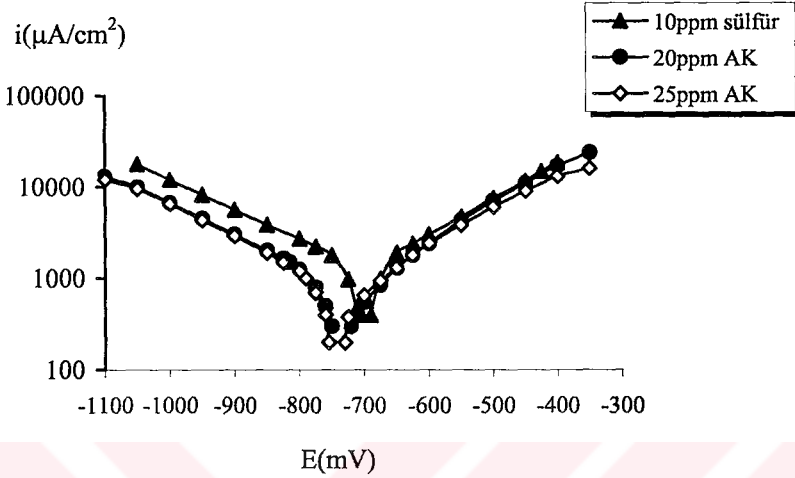




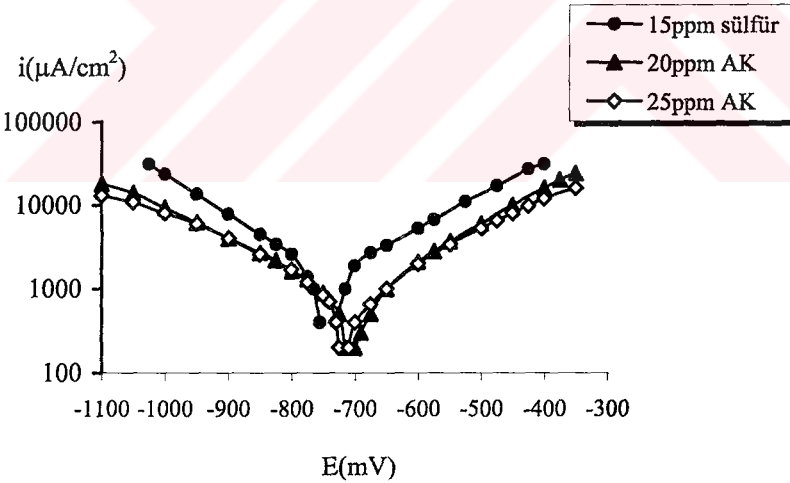
Şekil 4.22. Petrol çeliğinin 5 ve 10 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 50 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



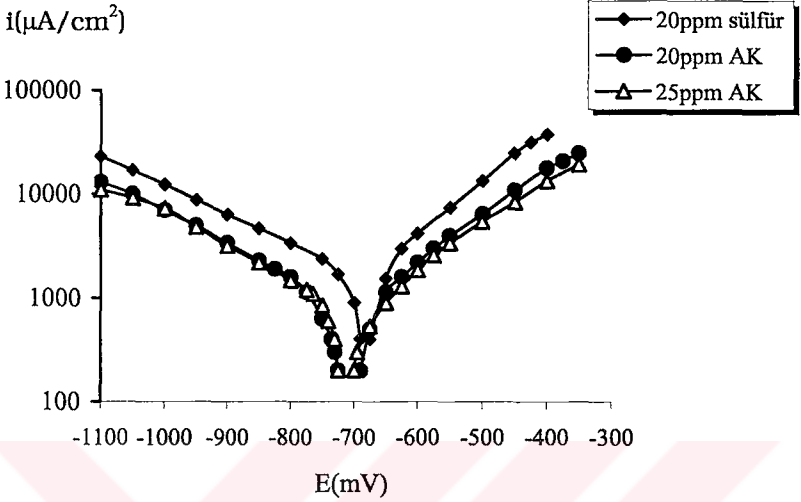
Şekil 4.23. Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 5 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



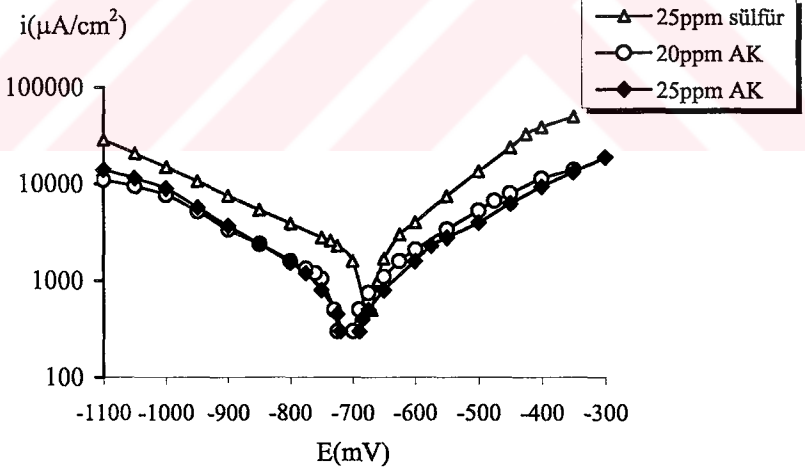
Şekil 4.24. Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 10 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



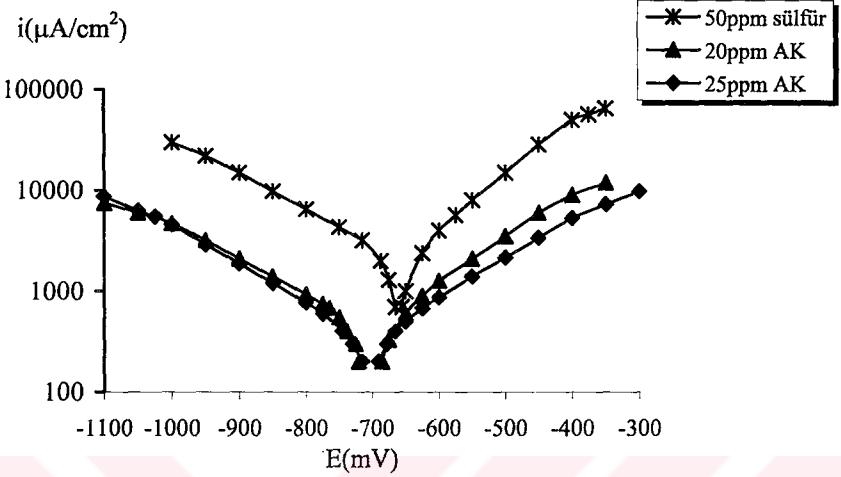
Şekil 4.25. Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 15 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



Şekil 4.26. Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 20 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



Şekil 4.27. Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 25 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri



Şekil 4.28. Petrol çeliğinin 20 ve 25 ppm amonyum klorür içeren ve içermeyen 50 ppm sülfür kirliliği olan yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu ortamındaki Tafel eğrileri

#### 4.2. Biyositli ve Biyositsiz Sülfürlü Ortamda Korozyon Karakteristikleri

Deney sonuçları olarak korozyon parametreleri (korozyon potansiyeli, Tafel sabiti, polarizasyon direnci, inhibisyon yüzdesi Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi ve lineer polarizasyon yöntemi ile korozyon hızları) farklı sülfür derişimlerinde biyositli ve biyositsiz ortamlarda elde edilmiştir ve Çizelge 4.1– 4.7’de verilmiştir. Sonuçlar en az 3 kez deney yapılarak elde edilen değerlerin ortalamaları ve standart sapma değerleri hesaplanarak verilmiştir.

Çizelge 4.1. Yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına farklı sülfür derişimlerinin korozif etkisinin incelenmesi

Karadeniz suyu çözeltisi							
	Derişim (ppm)	$E_{kor}$ (mV)	$b_c$ (mV)	$b_a$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$i_{kor,1}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_{kor,2}$ ( $\mu A/cm^2$ )
Sülfür	-	-722±3	243±3	220±1	51,12	953±8	980±5
	5	-712±3	299±1	215±1	46,20	1151±8	1176±10
	10	-702±1	306±2	213±1	42,86	1252±8	1273±9
	15	-695±3	308±3	200±2	37,90	1392±2	1390±7
	20	-682±2	356±3	195±2	34,50	1551±8	1586±7
	25	-672±1	352±2	193±1	31,30	1708±13	1730±12
	50	-661±2	326±1	180±3	25,01	1951±14	2015±6

Çizelge 4.2. 5 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi

		Sülfür derişimi						
		5 ppm						
Biyosit	Derişim (ppm)	$E_{kor}$ (mV)	$b_c$ (mV)	$b_a$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ )	% $\eta$	$i_{kor,1}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_{kor,2}$ ( $\mu A/cm^2$ )
-	-	-712±3	299±1	215±1	46,20	-	1151±8	1176±5
Glutaral-dehit	10	-722±3	315±2	230±3	63,39	22	898±8	911±4
	20	-723±2	336±1	240±2	73,59	29	817±11	826±1
	50	-729±2	354±1	260±2	90,58	38	713±11	719±5
	100	-738±2	371±2	290±2	110,77	45	633±8	638±5
Amonyum klorür	5	-719±1	292±1	225±1	59,42	20	921±8	928±6
	10	-726±2	287±2	231±1	63,59	25	863±10	874±4
	20	-733±2	272±1	249±2	70,30	31	794±9	803±5
	25	-741±3	258±2	270±3	73,67	33	771±9	778±2

Çizelge 4.3. 10 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi

		Sülfür derişimi						
		10 ppm						
Biyosit	Derişim (ppm)	$E_{kor}$ (mV)	$b_c$ (mV)	$b_a$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\% \eta$	$i_{kor,1}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_{kor,2}$ ( $\mu A/cm^2$ )
-	-	-702±1	306±2	213±1	42,86	-	1252±8	1273±5
Glutaral-dehit	10	-709±1	302±2	225±1	62,58	29	889±8	895±1
	20	-711±3	304±1	230±1	71,64	37	788±10	794±2
	50	-715±3	284±1	250±1	78,79	42	726±10	733±5
	100	-725±2	270±1	270±3	90,88	49	638±9	645±1
Amonyum klorür	5	-711±3	304±1	221±2	58,81	25	939±10	945±9
	10	-720±2	302±2	225±1	64,68	32	851±11	866±5
	20	-729±1	286±1	242±1	73,78	39	763±11	771±2
	25	-735±2	277±2	260±2	79,81	42	726±9	729±3

Çizelge 4.4. 15 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi

		Sülfür derişimi						
		15 ppm						
Biyosit	Derişim (ppm)	$E_{kor}$ (mV)	$b_c$ (mV)	$b_a$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\% \eta$	$i_{kor,1}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_{kor,2}$ ( $\mu A/cm^2$ )
-	-	-695±3	308±3	200±2	37,90	-	1392±2	1390±5
Glutaral-dehit	10	-703±1	310±1	215±2	60,60	35	904±10	910±5
	20	-704±2	312±1	220±1	67,89	41	821±10	825±2
	50	-705±2	293±1	240±1	77,25	48	738±10	742±1
	100	-715±2	285±1	260±2	96,02	56	612±9	615±4
Amonyum klorür	5	-699±1	287±1	215±2	55,00	31	960±10	971±3
	10	-704±2	283±2	221±2	59,69	36	891±7	902±7
	20	-711±4	268±1	238±1	67,30	42	807±7	813±5
	25	-716±1	260±2	256±2	71,36	44	779±9	785±1

Çizelge 4.5. 20 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi

		Sülfür derişimi						
		20 ppm						
Biyosit	Derişim (ppm)	$E_{kor}$ (mV)	$b_c$ (mV)	$b_a$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ )	% $\eta$	$i_{kor,1}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_{kor,2}$ ( $\mu A/cm^2$ )
-	-	-682 $\pm$ 2	356 $\pm$ 3	195 $\pm$ 2	34,50	-	1551 $\pm$ 8	1586 $\pm$ 5
Glutaral-dehit	10	-688 $\pm$ 3	338 $\pm$ 1	206 $\pm$ 2	57,60	38	961 $\pm$ 7	965 $\pm$ 1
	20	-690 $\pm$ 3	332 $\pm$ 1	211 $\pm$ 1	67,81	47	822 $\pm$ 9	826 $\pm$ 10
	50	-695 $\pm$ 3	319 $\pm$ 1	225 $\pm$ 1	75,02	58	760 $\pm$ 9	764 $\pm$ 2
	100	-707 $\pm$ 2	291 $\pm$ 2	245 $\pm$ 1	105,19	65	542 $\pm$ 9	549 $\pm$ 8
Amonyum klorür	5	-690 $\pm$ 2	346 $\pm$ 1	203 $\pm$ 1	54,01	34	1023 $\pm$ 12	1029 $\pm$ 4
	10	-699 $\pm$ 3	341 $\pm$ 3	210 $\pm$ 2	61,16	41	915 $\pm$ 11	923 $\pm$ 6
	20	-709 $\pm$ 1	310 $\pm$ 3	230 $\pm$ 1	71,74	49	791 $\pm$ 10	799 $\pm$ 1
	25	-716 $\pm$ 2	286 $\pm$ 2	252 $\pm$ 2	77,58	52	744 $\pm$ 11	750 $\pm$ 6

Çizelge 4.6. 25 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi

		Sülfür derişimi						
		25 ppm						
Biyosit	Derişim (ppm)	$E_{kor}$ (mV)	$b_c$ (mV)	$b_a$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ )	% $\eta$	$i_{kor,1}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_{kor,2}$ ( $\mu A/cm^2$ )
-	-	-672 $\pm$ 1	352 $\pm$ 2	193 $\pm$ 1	31,30	-	1708 $\pm$ 13	1730 $\pm$ 5
Glutaral-dehit	10	-689 $\pm$ 2	348 $\pm$ 3	200 $\pm$ 1	58,35	45	939 $\pm$ 12	945 $\pm$ 6
	20	-695 $\pm$ 2	341 $\pm$ 1	205 $\pm$ 1	67,53	52	819 $\pm$ 14	823 $\pm$ 1
	50	-701 $\pm$ 2	308 $\pm$ 1	225 $\pm$ 1	74,47	62	751 $\pm$ 14	758 $\pm$ 5
	100	-718 $\pm$ 3	301 $\pm$ 1	235 $\pm$ 2	106,93	69	529 $\pm$ 11	536 $\pm$ 4
Amonyum klorür	5	-685 $\pm$ 1	341 $\pm$ 2	205 $\pm$ 2	53,65	40	1025 $\pm$ 11	1036 $\pm$ 3
	10	-697 $\pm$ 1	320 $\pm$ 2	219 $\pm$ 2	62,79	48	888 $\pm$ 15	899 $\pm$ 7
	20	-711 $\pm$ 1	291 $\pm$ 2	245 $\pm$ 1	73,65	55	769 $\pm$ 17	775 $\pm$ 6
	25	-715 $\pm$ 2	264 $\pm$ 2	280 $\pm$ 2	79,91	57	734 $\pm$ 13	739 $\pm$ 3

Çizelge 4.7. 50 ppm sülfür içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyu içinde petrol çeliğinin korozyon hızına biyositlerin etkisinin incelenmesi

		Sülfür derişimi						
		50 ppm						
Biyosit	Derişim (ppm)	$E_{kor}$ (mV)	$b_c$ (mV)	$b_a$ (mV)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\% \eta$	$i_{kor,1}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$i_{kor,2}$ ( $\mu A/cm^2$ )
-	-	-661±2	326±1	180±3	25,01	-	1951±14	2015±5
Glutaral-dehit	10	-685±2	323±1	186±1	66,98	56	761±15	765±2
	20	-690±2	316±2	191±1	72,98	64	702±17	708±3
	50	-700±2	300±2	203±1	95,01	76	546±17	553±1
	100	-718±1	276±3	222±2	171,18	84	312±12	321±4
Amonyum klorür	5	-676±2	318±3	190±2	59,46	56	858±18	869±1
	10	-691±2	317±2	201±1	76,85	65	682±15	695±2
	20	-703±3	281±1	225±3	124,48	78	429±14	436±3
	25	-708±2	264±2	260±2	154,99	82	351±6	367±2

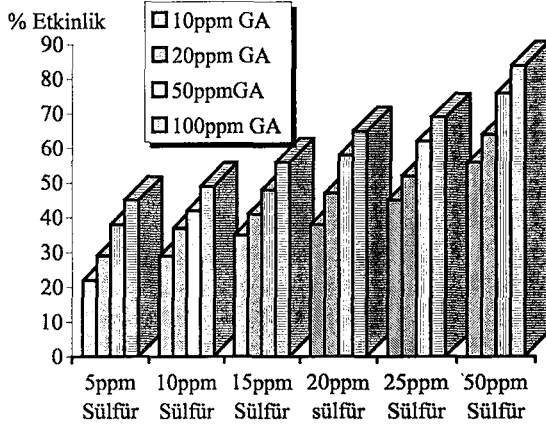
#### 4.3. Değişik Sülfür Kirliliği İçeren Ortamda Biyositlerin İnhibisyon Değerleri

5, 10, 15, 20, 25 ve 50 ppm sülfür kirliliği içeren yapay olarak elde edilmiş Karadeniz suyunda biyositlerin (glutaraldehit ve amonyum klorür) eklenmesi ile korozyon hızındaki değişikliği gösteren inhibisyon değerleri sülfür derişimlerine karşı grafiğe geçirilerek aşağıdaki Şekil 4.29. ve Şekil 4.30'de verilmiştir. Etkinliği hesaplarken bu eşitlikten

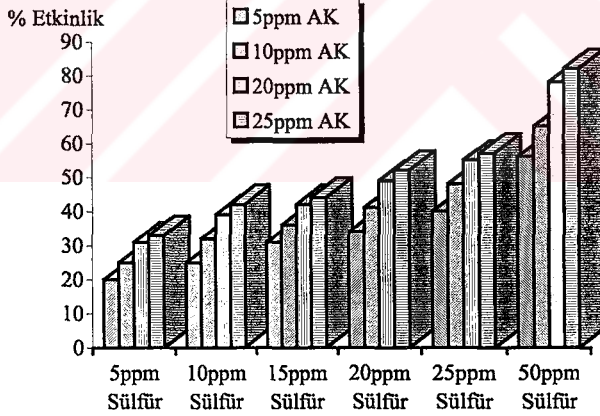
$$\% \eta = \frac{i_{kor(inhibitörsüz)} - i_{kor(inhibitörlü)}}{i_{kor(inhibitörsüz)}} \times 100$$

yararlanılmıştır. Korozyon hızları Tafel katodik ve anodik ekstrapolasyonu ve lineer polarizasyonu yardımıyla elde edilmiş ve ortalaması alınarak etkinlik hesaplamasında kullanılmıştır.





Şekil 4.29. 5,10, 15, 20, 25 ve 50 ppm sülfür kirliliği içeren Karadeniz suyu çözeltisinde petrol çeliğinin korozyon hızına ortama eklenen 10, 20, 50 ve 100 ppm glutaraldehitin etkisi



Şekil 4.30. 5,10, 15, 20, 25 ve 50 ppm sülfür kirliliği içeren Karadeniz suyu çözeltisinde petrol çeliğinin korozyon hızına ortama eklenen 5, 10, 20 ve 25 ppm amonyum klorürün etkisi

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 5.1. Deney Bulguları Üzerine Tartışma

Çizelge 4.1'den görüldüğü gibi çeliğin sülfür ile kirletilmiş Karadeniz suyunda her iki yöntemle belirlenen korozyon hızları birbirine yakındır ve bu değerler artan derişimlerde sülfür eklenmesiyle giderek artmaktadır. Bu çizelgeye göre Karadeniz suyu sülfürle kirlendikçe daha korozif olmaktadır. Ancak  $E_{kor}$  değerleri sülfür derişimi artışıyla daha pozitif kaymaktadır. Bu değişim bütün sülfür derişimlerinde görülmektedir. Anodik Tafel sabitleri  $b_a$  giderek azalmakta, katodik Tafel sabitleri  $b_c$  20 ppm'lik sülfür derişimine kadar azalmakta sonra az da olsa bir artış gözlenmektedir.  $R_p$  değerlerinin sülfür derişimine bağlı olarak azalması sülfürün çeliğin korozyon hızını artırdığı sonuçlarıyla uyumludur.

Çizelge 4.2–4.7'de oksitleyici olmayan ve oksitleyici biyositlerden sırasıyla glutaraldehit ve amonyum klorürün artan derişimlerinin etkin sabit sülfür derişimlerinde incelenmiş ve bütün bu ortamlarda belirlenen korozyon parametreleri Çizelge 4.2–4.7'de verilmiştir. Çizelgelerin incelenmesinden görüldüğü gibi gerek glutaraldehit, gerekse de amonyum klorür derişim artmasıyla korozyon hızları giderek azalmaktadır. Glutaraldehit ve amonyum klorür içeren sülfürle kirletilmiş Karadeniz suyunda sülfür derişiminin artmasıyla korozyon hızının azalması bu biyositlerin sülfürün neden olduğu zehirliliği yok ettiğini gösterir. Videla (2002), bulgusuna göre glutaraldehit bakteriyel hücrenin membranındaki, duvarlarındaki ve sitoplazmasındaki proteinin – COOH, – NH<sub>2</sub>, –OH ve – SH gruplarına etki ederek yapıyı bozmakta ve böylece sülfürlü ortamda bulunabilecek bakterilerin aktivitesini azaltmaktadır. Bizim bulgularımız da bu görüşü desteklemektedir.

Oksitleyici biyosit olarak etkin olan amonyum klorür ise yapısında bulunan klor yardımıyla sülfürün neden olduğu korozifliği azaltmaktadır. Ancak amonyum klorür glutaraldehide göre daha düşük derişimlerinde etkinlik göstermektedir. Ancak kullanılan bu biyositlerin etkin bir inhibitör olduğundan söz edilemez. Ancak sülfür ortamlarda çelik yüzeyinde oluşan korozyon ürünlerinin etkinliğini azaltır. 1934 yılında Von Wolzogen Kuhr ve Van der Vlugt tarafından sülfat redükleyici bakterilerin varlığını da mikrobiyolojik korozyon için önerilen katodik depolarizasyon teorisine göre oluşan son korozyon ürünleri FeS ve Fe(OH)<sub>2</sub>'dir. Çalışmada sülfür derişiminin artmasıyla çeliğin korozyon hızı giderek artmakta ancak artan

derişimdeki glutaraldehit ve amonyum klorür elektrot yüzeyini bloke ederek korozif olan korozyon ürünlerinin etkisini azaltmaktadır.

Biyositlerin aktiflik etkisi 4 temel grupta toplanabilir (Alhajji, 1999):

- a) Ozmotik şok veya elektrolitik kopma,
- b) Oksidasyon ya da bakteriyel hücrenin bileşenleriyle kompleks oluşturması,
- c) İnhibisyon veya zehirlenme,
- d) Bunların hepsi.

Bu çalışmada biyositlerin etkisi b) ve c) şıklarında verilenlerle uyum halindedir. Glutaraldehit ve amonyum klorür derişim artmasıyla giderek artan sülfür korozyonunu azaltarak etkinliğini ortaya koymaktadır.

## 5.2. Sonuçlar

- Çeliğin yapay olarak hazırlanmış Karadeniz suyundaki korozyonu ppm mertebesinde eklenen sülfür derişiminin artmasıyla giderek artmaktadır.
- Glutaraldehit ve amonyum klorür derişimlerinin artmasıyla çeliğin aynı bir sülfür derişimi için belirlenen korozyon hızları giderek azalmaktadır.
- Her iki biyosit elektrot yüzeyini bloke ederek zehirleyici korozyon ürünü FeS ve Fe(OH)<sub>2</sub>'in korozif etkisini azaltmaktadır.
- Amonyum klorürün daha düşük derişimlerinde gözlenen etkinliği glutaraldehitin daha yüksek derişimlerdeki etkinliğine yakın bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

- Alhajji, J., 1999. ICC 14<sup>th</sup> International Corrosion Congress, 1, Cape town, South Africa.
- Beech, I., Bergel, A., Mollica, A., Flemming, H.-C., Scotto, V. and Sand, W., 2000. Microbially Influenced Corrosion of Industrial Materials, Biocorrosion Network, Brite-Euram III Thematic Network, Biocorrosion 00-02.
- Biezma, M. V., 2001. The role of hydrogen in microbiologically influenced corrosion and stress corrosion cracking. *International Jour. Of Hydrogen Energy*, 26; 515-520.
- Bradford, M. M., 1976. *Anal. Biochem.* 72, 248-254.
- Costello, J.A., 1974. *South Africa Journal. of Science*, 70; 202.
- Cracklis, W. G. and Marshall, K. C., 1990. *Biofilms*. Wiley Science. New York.
- Crolet, J. L., 1992. *Oceanol Acta*, 15 (1); 87.
- Dexter, S. C. and Gao, G. Y., 1988. *Corrosion* 44, 717.
- Dubois, M., Gilles, K. A., Hamilton, J. K., Rebers, P.A. and Smith, F., 1956. *Anal. Chem.* 28; 350.
- Eaton A., Chamberlin, C. and Cooney, M., 1980. in *Proc. Condenser Biofouling Control*. Electric Power Reaserch Institute, Ann Arbor, Michigan.
- Erbil, M., 1984. *Korozyon – I, SEGEM*, Ankara.
- Flemming, H.-C., 1991. Biofilms as a particular form of microbial life. In: Flemming, H.-C. and Geesey, G. G., *Biofouling and biocorrosion in industrial water systems*. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 297
- Ghiorse, W. C., 1984. *Annual Review of Microbiology*, 38; 515.
- Gouda and Banat, I., Riad, W., Mansour, S., 1993. *Corrosion*, 49; 63.
- Gramberg, U., 1986. Hydrogen damage of metallic materials, *Conference Proceedings of Corrosion Cracking*, In: Goel, V. S. ASM, USA; 147.
- Hardley, R.F., 1943. The influence of *Sporovibrio desultricans* on the Current and Potential Behavior of Corroding Iron. *National Bureau of Standards Corrosion Conference*.
- Heitz, E., Sand, W. and Flemming, H.- C., 1996. *Microbially Influenced Corrosion of Materials – Scientific and Technological Aspects*. Springer, Heidelberg; 475
- Hermansson, M. and Pedersen, A., 1991. *Biofouling*, 3; 1.
- Hirt, J.P., 1980. *Metall Trans.*, 11; 861.
- Hoar, T. P., 1947. *Disc. Faraday Soc.*, 1; 299.

- Kobrin, G., 1993. A practical manual on microbiologically influenced corrosion. NACE International.
- Lee, W. and Characklis, W. G., 1993. Corrosion, 49; 186.
- Little, B. J., Wagner, P., Maki, J. S., Walch, M. and Mitchell, R., 1986. Journal of Adhesion, 20; 187.
- Little, B., Lewandowski, Z., Lee, W. C. and Characklis, W.G., 1989. Dissolved oxygen and pH microelectrode measurements at water immersed metal surfaces. Corrosion, Paper No. 93.
- Little, B., Wagner, P. and Mansfeld, F., 1992. An Overview of Microbiologically Influenced Corrosion. Electrochemistry Acta, 37; 2185-2194.
- Little, B.J., and Ray, R., Wagner, P., Lewandowski, Z., Lee, W. C., Characklis, W. G., and Mansfeld, F., 1990. Electrochemical behavior of stainless steels in natural seawater. Corrosion, ;Paper No. 90150.
- Mansfeld, F. and Little, B. J., 1989. Discussion of Ref. 12 and reply by S. C. Dexter and G.Y. Gao, Corrosion 45, 786.
- Mansfeld, F. and Little, B., 1991. Corrosion Science, 32; 247.
- Mansfeld, F., 1973. Tafel slopes and corrosion rates from polarization resistance measurements. Corrosion 29(10); 397-402.
- McNeil, M. and Little, B. J., 1990. Corrosion, 46, 599.
- McNeil, M. and Little, B. J., 1992. Journal of American Institute Conservation, 31.
- Miller, J. D. A. and Tiller, A.K., 1970. Microbial aspects of metallurgy, Elsevier, New York; 61.
- Novokshchenov, V., 1994. Corrosion, 50; 477
- Pope, D. H. and Duquette, D.J., 1983. Corrosion, 83 ; 247.
- Ringas, C. and Robinson, F. P. A., 1988. Corrosion of Stainless Steel by Sulfate-Reducing Bacteria - Total Immersion Test Results. Corrosion, 44, No. 9; 671-678
- Ringas, C. and Robinson, F. P. A., 1988. Corrosion, 44, No. 6; 386
- Ringas, C. and Robinson, F. P., 1987. Corrosion, 44; 386.
- Salvarezza R. C. and Videla H. A., 1980. Passivity Breakdown of Mild Steel in Sea Water in The Presence of Sulphate Reducing Bacteria. Corrosion – NACE, 36; 550-554.
- Schlegel, H. G., 1991. Allgemeine Mikrobiologie, Thieme, Stuttgart; 329
- Shreir, L. L., 1977. Corrosion, Newnes-Butterworths, London.
- Soracco, R., Berger, L., Berger, J., Mayack, L., Pope, D. and Wilde, E., 1984. in Proc. Corrosion 84, NACE, Houston.
- Sury, P., 1976. Corrosion Science, 16, 879.
- Svennerholm, L. 1956. J. Neurochem. 1, 42.

- Thierry, D., and Sand, W., In: Oudar, M. J., Corrosion mechanics in theory and practice. New York: Marcel Dekkel, 1995; 457.
- Thomas, C. J., Edyvean R. G. J. and Brook, R., 1988. Biofouling, 1; 65.
- Troiano, A. R. and Hehemann, R. F., 1982. Current solutions to hydrogen problems in steels. Proceedings of the First International Conference ASM, Metals Park, Ohio; 299.
- Üneri, S., 1998. Korozyon ve önlenmesi. Korozyon Derneği, Ankara.
- Videla, H. A., 2002. Prevention and Control of Biocorrosion. International Biodeterioration & Biodegradation, 49; 259 – 270.
- Von Wolzogen Kuhr, C. A. H. and Van der Vlugt, L. S., 1934. Water, (den Haag), 18; 147.
- Von Wolzogen Kuhr, G. and van der Vlugt, L. R., 1961. Corrosion, 17; 293.
- Walch, M., and Jones, J., 1990. in Proc. Corrosion 90, National Association of Corrosion Engineers, Houston.
- Wanklin, J. N. and Spruit, C. I. P., 1952. Nature, 169; 928
- Werner, S. E., Johnson, C. A., Laycock, N. J., Wilson, P. T. and Webster, B. J., 1998. Pitting of type 304 stainless steel in the presence of a biofilm containing sulphate reducing bacteria, Corrosion Science. 40; 465-480.
- Wingender, J., Neu, T. and Flemming, H.-C., 1999. What are bacterial extracellular polymer substances? In: Wingender, J., Neu, T. and Flemming, H.-C., Bacterial extracellular polymer substances. Springer, Heidelberg, Berlin, 1-19

## ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Azerbaycan Cumhuriyeti'nin Sumgayıt şehrinde doğdu. İlk, orta ve lise öğretimini Sumgayıt'ta tamamladı. Daha sonra Mart – Eylül, 1994 ayları arasında Gaziantep'te Ankara Üniversitesi TÖMER'de Türk Dili öğrenimini tamamladı. 1994–1999 yılları arasında Gazi Üniversitesi Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde öğrenim gördü ve kimyager ünvanı ile mezun oldu. 1998- 1999 yılları arasında Gazi Üniversitesi Eğitim Bilimleri Fakültesi'nden Pedagojik Formasyon derslerini başarıyla tamamladı. 1999-2002 yılları arasında Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.