

## 煉油廠冷卻系統碳鋼材料之細菌微生物腐蝕研究

黃何雄<sup>1</sup>、林育誼<sup>\*2</sup>、詹雅竹<sup>2</sup>、潘思蓉<sup>3</sup>、羅俊雄<sup>4</sup>、翁榮洲<sup>4</sup>、王逸萍<sup>5</sup>、游惠婷<sup>6</sup>

### Study on the Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) of Carbon Steel Used for the Cooling System in a Petroleum Refinery

H. H. Huang<sup>1</sup>, Y. Y. Lin<sup>\*2</sup>, Y. C. Jan<sup>2</sup>, S. J. Pan<sup>3</sup>, J. S. Luo<sup>4</sup>, J. C. Oung<sup>4</sup>  
Y. P. Wang<sup>5</sup>, H. T. Yu<sup>6</sup>

#### 摘要

本研究探討煉油廠冷卻系統碳鋼材料細菌微生物腐蝕 (microbiologically influenced corrosion, MIC) 之行為，內容包括以細菌微生物技術分析現場冷卻水中的微生物活力，並進行實驗室模擬現場環境的碳鋼 MIC 加速試驗 (含菌類培養及電化學交流阻抗頻譜量測)。結果顯示，循環冷卻系統不同位置的菌落數有所不同。當一般嗜氧性菌類(黏稠性細菌膜生成菌)數量愈多時，厭氧性菌類數量亦有增多的趨勢。實驗室進行的 MIC 加速試驗可迅速評估細菌對碳鋼腐蝕的影響。在有菌的環境中，穩定的生物膜 (biofilm) 會迅速在材料表面形成，此時材料的電化學阻抗值會隨之增加，而生物膜中的硫酸還原菌 (sulfate-reducing bacteria, SRB) 會造成碳鋼表面生成 Fe-S 化合物。此外，即使環境條件不利於生物膜的生成，原先已存在於材料表面的生物膜仍可繼續成長。本研究探討了碳鋼材料發生 MIC 的初期行為，有關 MIC 對材料長期的影響，則需持續性的監測及研究。

關鍵詞：冷卻系統；細菌微生物腐蝕；硫酸還原菌；生物膜；阻抗。

---

1. 國立高雄大學化學工程及材料工程學系

Department of Chemical and Materials Engineering, National University of Kaohsiung

2. 中山醫學大學口腔醫學研究所

Institute of Stomatology, Chung Shan Medical University

3. 國立成功大學材料科學及工程學系

Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University

4. 工業技術研究院工業材料研究所

Materials Research Laboratories, Industrial Technology Research Institute

5. 中國石油股份有限公司煉製研究所

Refining & Manufacturing Research Center, Chinese Petroleum Corporation

6. 中山醫學大學附設醫院牙科部

Department of Dentistry, Chung Shan Medical University Hospital

\* 連絡作者(yuhyih@csmu.edu.tw)

## ABSTRACT

This study investigated the microbiologically influenced corrosion (MIC) behavior of carbon steel used for the cooling system in a petroleum refinery in Tao-Yuan, Taiwan. The microbiological techniques were used to analyze the microbiological characteristics of the on-site cooling water. The accelerated MIC tests, including the bacteria culture and electrochemical impedance spectroscopy measurement, in the simulated on-site environments were carried out in the laboratory. Results showed that the amounts of bacteria were different at the different locations in the cooling system. The amounts of the anaerobic bacteria might increase on raising the amounts of the aerobic bacteria, namely the slime forming bacteria. The accelerated MIC tests could rapidly evaluate the effect of bacteria on the corrosion resistance of carbon steel. In the bacterium-containing or polluted environments, the stable biofilm could quickly form onto the carbon steel, leading to an increase in the electrochemical impedance of the metal. The sulfate-reducing bacteria (SRB) inside the biofilm would interact with the carbon steel, resulting in the formation of Fe-S-containing compound. Even though the environment was unsuitable for the formation of biofilm on the metal surface, the pre-existing biofilm on the metal could still apparently continue to grow. In this study, the initial MIC behavior of carbon steel was investigated. An ongoing study is required to understand the long-term MIC behavior of metals.

Keywords : cooling system; microbiologically induced corrosion (MIC); sulfate-reducing bacteria (SRB); biofilm, impedance.

## 1. 前言

煉油廠冷卻水系統的金屬設備常會發生各種不同的腐蝕現象，當腐蝕產物中含有醋酸根離子存在時，通常是由細菌微生物所造成之細菌微生物腐蝕 (microbiologically influenced corrosion, MIC) 的證據。MIC 最早起源於由細菌和蕈類所引起的金屬腐蝕。換言之，金屬表面菌類的存在改變了材料與周圍環境的電化學反應，誘發或加速金屬的腐蝕反應<sup>[1]</sup>。La Que<sup>[2]</sup>早在 1970 年代發現同一種金屬在天然海水中的腐蝕速率比在人造海水中的腐蝕速率快許多，故推測天然海水中的細菌或微生物在金屬腐蝕的過程中扮演著一個重要的角色。1980 年代至今，細菌微生物腐蝕問題在西方許多國家已是一個重要的研究課題<sup>[3-7]</sup>。

生物膜 (biofilm) 為一複雜之構造，一般由微生物菌體及其分泌至體外之代謝產物所形成，當液相中之有機物開始附著至固體表面時，可造成營養物質於該物體表面堆積，進而造成微生物菌落之生長。當冷卻水系統的金屬設備表面生成細菌生物膜時，不但會污染水質，亦會對所附著的金屬設

備造成腐蝕，使得金屬材料在短時間內發生局部腐蝕(例如穿孔)。這種金屬的腐蝕現象往往是由於生物膜在金屬表面造成電位差，加上生物膜代謝產物的共同侵蝕所造成的。當生物膜在金屬表面生長之際，表面的嗜氧菌會將氧氣大量消耗掉，而使得具侵蝕力的厭氧細菌得以在生物膜內部生長。此外，生物膜外層嗜氧性細菌分泌的代謝產物亦可供應內部侵蝕性細菌的營養需求。

造成金屬材料腐蝕的厭氧性細菌中以硫酸還原菌 (sulfate-reducing bacteria, SRB) 最為常見<sup>[8]</sup>。文獻指出 SRB 藉由產生還原硫的化合物 (reduced-sulfur compound) 等孔蝕活化劑 (pitting activator) 而造成不銹鋼發生 MIC<sup>[9]</sup>，硫化物 (sulfide) 及其他還原硫的化合物則會催化不銹鋼的陽極溶解及降低其孔蝕電位 (pitting potential)<sup>[10]</sup>。碳鋼上易生成細菌生物膜，此生物膜經 X 光繞射分析主要成分為 FeS，且試片表面腐蝕形態以孔蝕為主；不銹鋼及工業純鋁等材料表面有缺陷及殘餘應力的地方亦有利於細菌的生長；黃銅則耐 SRB 腐蝕<sup>[11]</sup>。對冷卻水系統而言，材料表面的附著物通常是跟腐蝕有密切關聯<sup>[12]</sup>，而碳鋼發生 MIC 則是與

冷卻系統中水的效應 (hydraulic effects) 有密切關係<sup>[13]</sup>。

近年來，台灣煉油廠冷卻循環系統之金屬輸送管線曾發生 MIC 現象。在熱交換水管中群聚的細菌生物膜，不但降低了熱傳導效率，同時也使得管道變狹窄而降低其運送率。從工程應用的角度而言，針對煉油廠內冷卻循環系統金屬管線進行 MIC 調查，瞭解金屬材料 MIC 發生的原因與防治方法，是刻不容緩的工作<sup>[14]</sup>。本研究內容包括煉油廠冷卻水塔現場水樣及管路附著物之細菌微生物調查與分析，以及實驗室模擬現場環境的碳鋼 MIC 加速試驗，研究結果預期能提供現場控制金屬發生細菌微生物腐蝕的重要數據。

## 2. 研究方法

### 2.1 現場 MIC 調查

#### 2.1.1 現場採樣

為探討煉油廠冷卻水循環系統中細菌活動能力，故選擇煉油廠中冷卻水系統之水源 2 處及管路 6 處為採樣地點，採取樣品以水樣為主，固樣為輔，採集樣本說明如表 1 所示。採樣人員需戴上檢驗用手套，並噴灑 75% 酒精消毒，防止接觸樣品而造成污染。利用水樣採集器，舀取水樣約 250 ml，倒入樣品容器，使水樣溢出瓶口，注意勿留空氣於瓶中，如為固樣採集，再用固樣採集器刮下附著於採樣地點表面之附著物，置入樣品容器中，旋緊瓶蓋，標示名稱，置入冰桶保存。收集完所需之水樣後，利用溫度計測量水溫，利用 pH 量測計測量水中酸鹼值，利用相機或攝影機拍攝採樣地點，並記錄現場環境、天候等其他參考事項。取樣完成後，樣品於當日 6 小時內運達微生物實驗室進行細菌微生物培養工作。

#### 2.1.2 菌類培養及細菌總量計算

根據各菌類特性之不同，所使用之培養基亦有所不同。本研究所使用之一般嗜氧性菌類、一般厭氧性菌類以及硫酸還原菌 (SRB) 液體培養基

成份詳述於文獻中<sup>[15]</sup>。視樣品中可能微生物濃度範圍進行稀釋步驟，稀釋後將培養一般嗜氧性菌類之試管置入 35 °C 恆溫培養箱，培養一般厭氧性菌類或 SRB 之試管置入 35 °C 厭氧培養箱，並進行四重複試驗。經細菌培養數天後，取出一管未經細菌培養的培養液，與經細菌培養的培養液於充足的燈光下互相比對，若經細菌培養的培養液呈現混濁，即表示有菌類生成。細菌總量的計算則以加拿大 University of British Columbia 所開發之統計軟體「The Special K Most Probable Number Assay Analyzer」來計算菌落數，菌落數表示方法為 Most Probable Number (MPN)<sup>[16]</sup>。另外，以掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscope, SEM) 觀察現場採集之 SRB 形態。

### 2.2 實驗室模擬現場環境之 MIC 加速試驗

#### 2.2.1 電化學試驗

本研究用以模擬現場環境 MIC 加速試驗之試片為 JIS G3131 低碳鋼試片(與現場熱交換器所使用之鋼材化學成分相近)。所使用的電化學方法為電化學交流阻抗頻譜 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 量測技術，在 1 M~1 mHz 的頻寬下測量碳鋼在培養液環境中的阻抗值 (impedance)，所外加的直流電壓為試片的開路電位、交流電壓為 5 mV 的正弦波。經由阻抗值的原位 (in-situ) 監測，可以提供金屬表面細菌成長過程的重要訊息。所使用之電化學儀器為荷蘭 Eco Chemie B.V. 公司之 Autolab PGSTAT 30 恆電位/恆電流儀及 Autolab FRA 2 頻率響應分析儀。

電化學試驗之裝置<sup>[15]</sup> 共分成 C、CW、CO、B 及 BW 等五組 (表2)，每組之裝置分別加入 25 ml 的厭氧性菌類液體培養基，並於實驗組 (B 及 BW 兩組)加入  $9.52 \times 10^8$  CFU (註：CFU 為菌落形成單位(colony-forming unit)) 的厭氧菌及  $6.78 \times 10^8$  CFU 的 SRB。編號 CO 之裝置維持在 35 °C 的大氣環境中，其餘組別之裝置則維持在 35 °C 的厭氧環境中，並於第 4、36、48、72、150 小時進行 EIS 量測。此外，為模擬煉油廠現場環境，故 CW 及

BW 兩組裝置於菌類培養二天後，將厭氧培養基更換為經高溫高壓 (121 °C、1.2 kg/cm<sup>2</sup>、20 min) 滅菌的煉油廠現場冷卻循環用水。詳細之組別條件配置如表 2 所示。

### 2.2.2 試片表面形態觀察及菌類定量培養

表 2 中試片經厭氧環境培養 7 天後，擬進行表面形態觀察之試片表面以去離子水沖洗後，即以 95% 酒精沖洗試片表面，迅速以冷風吹乾，再利用 SEM 及能量散佈光譜儀 (energy dispersive spectrometer, EDS) 進行試片表面腐蝕形態觀察及生成物定性分析。擬進行菌類定量培養之試片則以去離子水沖淨後，立即放入裝有厭氧培養基的離心管內，以超音波振盪器振盪，使試片表面之菌類得以脫離試片表面而懸浮於培養基，以便進行一般厭氧性菌類及 SRB 之培養及後續的菌落數計算。

## 3. 結果與討論

### 3.1 現場微生物調查

本研究於煉油廠現場採樣，再經實驗室微生物培養後之細菌菌落數統計結果如圖 1 所示。整體而言，冷卻水循環系統管線末端滋生的微生物情況嚴重，即表示所添加之抑制微生物藥劑濃度尚不足以完全控制全管路中微生物之生長。有關微生物培養結果茲分述如下：

#### 3.1.1 一般嗜氧性菌類

一般嗜氧性菌類培養結果以樣品 TT2 之菌落數最多 (大於  $7.21 \times 10^{10}$  CFU/ml)，其他採樣地點則介於  $3.84 \times 10^2 \sim 1.43 \times 10^7$  CFU/ml 之間。其中因樣品 TT2 是固體與液體之混合樣本，故內含生物膜及其大量的微生物，造成其一般厭氧性菌類菌落數最多。7354SS 及 7355CS 菌落數量分別為  $8.90 \times 10^3$  CFU/ml 及  $3.46 \times 10^5$  CFU/ml，顯示不銹鋼冷卻系統較碳鋼系統中的嗜氧性菌類菌落數為少。7602CS 菌落數總量最少 ( $3.84 \times 10^2$  CFU/ml)，推測可能原因為該管路已停機一個月，冷卻水密封於管

路中，保持於厭氧狀態中，不利於一般嗜氧性菌類的生長。

#### 3.1.2 一般厭氧性菌類

一般厭氧性菌類培養結果以樣品 TT2 的厭氧菌數總量最多，菌落數大於  $5.41 \times 10^7$  CFU/ml。因 TT2 的固體樣本原附著於水池，故其生物膜可維持內部適當的厭氧環境，使得厭氧菌適合生長，因此 TT2 培養出大量的一般嗜氧性菌類和一般厭氧性菌類。值得注意的是，其他 7 個樣本雖僅就溶液中懸浮之細菌加以培養，仍可偵測出一般厭氧性菌類的存在，而樣品 7602CS 所採集樣本之厭氧菌菌落數約  $3.05 \times 10^3$  CFU/ml，較一般嗜氧性菌類菌落數 ( $3.84 \times 10^2$  CFU/ml) 為多，可能是因為該管路停機一個月，管路內部缺氧，造成厭氧菌較嗜氧菌為多之特殊情形。造成上述現象的可能原因如下：(一) 煉油廠冷卻水系統維持在厭氧的環境中，使一般厭氧性菌類有適合的生長環境；(二) 管路中某些局部地方可能有大量的厭氧性菌類生存，該菌類藉由水溶液擴散繁殖，故我們可於各採樣位置的水樣中偵測到厭氧性菌類的生存。

#### 3.1.3 硫酸還原菌 (SRB)

樣品 IN1 (煉油廠廠內水源) 和樣品 IN2 (煉油廠廠外水源) 均培養出 SRB，其中樣品 IN1 含有之 SRB 菌落數為  $1.45 \times 10^3$  CFU/ml，樣品 IN2 含 SRB 菌落數約 3 CFU/ml 左右，顯示冷卻系統所使用的水源中即含有 SRB，因此當細菌微生物監控系統失靈，或滅菌不完全時，皆有可能造成 SRB 伺機而入，進而著生於冷卻水系統中。圖 2 為現場所採集 SRB 的 SEM 觀察圖，顯示 SRB 為短鏈狀外型，直徑約為  $0.3 \mu\text{m}$ ，該結果與文獻所報告之 SRB 形態相似<sup>[17]</sup>。

### 3.2 實驗室模擬現場環境之 MIC 加速試驗

#### 3.2.1 電化學試驗

圖 3 為本研究利用電化學交流電阻抗頻譜求取



碳鋼試片在各種不同培養基(添加菌與不添加菌)環境中之阻抗值(於 1mHz 頻率下)。結果顯示,不論溶液為培養基或煉油廠水樣,在厭氧且不添加細菌的狀態下,碳鋼試片(編號 C 及 CW)的阻抗值約在  $2\sim 3\times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$  範圍,該阻抗值不隨時間而有明顯變化,且比碳鋼在酸性氯化鈉溶液中之阻抗值稍高<sup>[18]</sup>。值得注意的是,編號 C 試片在 72 小時及 150 小時顯示出過高的阻抗值(約  $1.4\times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ),主要是因為編號 C 裝置之培養基已受到污染,致使碳鋼表面可能開始形成生物膜所致。另一方面,不論溶液為培養基或煉油廠水樣,在厭氧但有添加菌環境中,實驗組碳鋼試片(編號 B 及 BW)的阻抗值均超過  $1.2\times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$ ,比對照組(編號 C 及 CW)試片之阻抗值約大 6 倍以上。由編號 B 試片之阻抗值隨培養時間變化情形推測,在有菌的厭氧培養基環境中,試片表面的生物膜於初期數小時即已穩定生成,且不受時間的影響,故其阻抗值維持在  $1.2\sim 1.5\times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  之間。對編號 BW 試片而言,經有菌培養液浸泡 4 小時後,推測表面已生成生物膜,且有 SRB 存在,故阻抗值與編號 B 相近(達到  $1.34\times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  左右),但浸泡 24 小時後環境更換為滅菌的煉油廠水樣,於 36 小時所測得之阻抗值高達  $5.4\times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  左右,可能是因煉油廠水樣對碳鋼表面的保護性優於厭氧菌 +SRB 的培養基之故;然而,隨著浸泡時間的增長,溶液混濁度增加,表示原先附著於材料表面的厭氧菌繼續成長,BW 試片的阻抗值又開始下降至  $1.5\times 10^4 \Omega \text{ cm}^2$  左右(與編號 B 試片阻抗值相近)。另一方面,在煉油廠水樣環境中,編號 CO 的碳鋼之阻抗值保持在  $1.8\sim 2.5\times 10^3 \Omega \text{ cm}^2$  左右,此時碳鋼表面的腐蝕速率是與環境中氧氣濃度有密切關聯。

圖 4 為碳鋼試片在各種不同培養基(添加菌與不添加菌)環境中之電化學交流阻抗頻譜圖(Nyquist plot)。不論溶液為培養基或更換的桃廠滅菌水樣,在厭氧且不添加細菌的狀態下,對照組碳鋼試片(編號 C 及 CW)(圖4(a)及(b))的阻抗圖均相似,主要為金屬電荷轉移電阻與電雙層電容的並聯效應,並在阻抗圖的低頻區有電感效應,推測此現象為溶液中某些物質在碳鋼表面發生吸附口

脫離(adsorption-desorption)過程<sup>[18,19]</sup>;編號 C 試片在 72 小時後之阻抗圖呈現較大的電阻與電容並聯效應,且阻抗圖中低頻區的電感效應也較不明顯,上述現象主要是編號 C 裝置之培養基已遭受污染,造成材料表面形成生物膜,此時阻抗圖主要為相對於生物膜的電阻與電容之並聯效應,而對應於金屬電荷轉移電阻與電雙層電容的並聯效應則相較上並不明顯,故阻抗圖主要只顯示出來自生物膜的電阻與電容並聯效應。另一方面,不論溶液為培養基或更換煉油廠滅菌水樣,在厭氧且有添加菌的環境中,編號 B 及 BW 碳鋼試片的阻抗均高於(可達 10 倍以上)無菌環境的 C 及 CW 試片,其阻抗圖呈現一大半圓外貌(圖4(c)及(d)),主要是相對於生物膜的電阻與電容並聯效應,且與 C 試片所處環境遭受污染時的阻抗圖相近(參考圖 4(a)中 72 及 150 小時)。此外,B 及 BW 試片初期時(4 小時)阻抗圖的低頻區仍可觀察到電感的效應,推測此時試片表面的生物膜尚未完全覆蓋碳鋼表面。對於 CO 試片而言(環境為大氣環境下的滅菌煉油廠水樣),初期(例如 4、32 及 48 小時)的阻抗圖呈現一個近似半圓的形狀(圖4(e)),主要是相對於金屬的電荷轉移電阻與電雙層的並聯效應;當時間增長時(例如 72 及 150 小時),由於環境中存在的氧氣加速了碳鋼的腐蝕反應,故另一個電阻與電容的並聯效應(可能對應於腐蝕生成物)顯示在阻抗圖的較低頻區。

### 3.2.2 試片表面形態觀察及菌類定量培養

圖 5 為本研究實驗室模擬現場環境之 MIC 加速試驗所使用之低碳鋼試片(經 P-1000 號砂紙研磨)表面 SEM 形態觀察及 EDS 化學成份分析結果。由圖 5(a)可明顯觀察到砂紙研磨的刮痕,並呈現出新鮮的表面;由圖 5(b)得知該試片進行試驗前並沒有腐蝕生成物。

圖 6 為實驗室模擬現場環境之 MIC 加速試驗(7天)後對照組試片表面之 SEM 表面形態觀察。由圖 6(a)及(b)的結果顯示,編號 C 及編號 CW 試片表面有明顯腐蝕現象。由圖 6(c)顯示編號 CO

試片表面可觀察到碳鋼表面經腐蝕後呈現明顯的晶粒形貌，其表面的腐蝕生成物局部放大圖如圖 6(d) 所示，此鬆散的生成物經 EDS 分析為 Fe-O 的化合物。

圖 7 為實驗室模擬現場環境之 MIC 加速試驗 (7 天) 後編號 BW 試片表面之 SEM 形態觀察及生成物 EDS 分析。結果顯示，圖 7(a) 及 (b) 中較亮且成顆粒狀群聚部分為腐蝕生成物，圖 7(b) 中呈現短鏈狀則為 SRB 菌落，其尺寸為直徑小於  $1\ \mu\text{m}$ 、長度約 3 到  $6\ \mu\text{m}$ ，此與文獻中曾報告的 SRB 尺寸相近 (直徑  $2\ \mu\text{m}$ 、長度  $6\text{--}8\ \mu\text{m}$ )<sup>[17]</sup>。此外，圖 7(a) 所顯示試片表面之生物膜形態為一交錯之網狀結構，此與前人的研究結果相似<sup>[20,21]</sup>。圖 7(c) 的 EDS 分析結果顯示，腐蝕生成物主要為 Fe-S 及 Fe-O 的化合物，該 Fe-S 化合物的生成間接證明了 SRB 的存在。上述現象也可在編號 B 試片表面觀察到。

圖 8 為 MIC 加速試驗後試片表面之厭氧性菌類定量培養結果。結果顯示，編號 C 試片之菌落數為  $3.09 \times 10^3$  CFU/cm<sup>2</sup>，編號 CW 試片無厭氧菌生成，編號 B 試片之菌落數為  $1.67 \times 10^3$  CFU/cm<sup>2</sup>，編號 BW 試片之菌落數為  $9.65 \times 10^3$  CFU/cm<sup>2</sup>。由 C 試片的結果得知，當無菌環境遭受感染時，細菌便可能迅速且大量的滋生；另一方面，一旦試片表面形成穩定的生物膜，即使環境更換為滅菌的煉油廠現場水樣，細菌仍可在材料表面存活良好，此說明可解釋 B 與 BW 試片表面有相近厭氧菌菌落數的現象。

## 4. 結論

1. 現場採樣結果顯示，煉油廠冷卻系統中不同位置之菌落數有所不同。雖然煉油廠的水源有硫酸還原菌 (SRB) 存在，煉油廠內部冷卻系統中並無偵測到 SRB 存在，但仍可於部分位置偵測到有一般嗜氧性菌類 (約  $10^2\text{--}10^{10}$  CFU/ml) 及一般厭氧性菌類 (約  $10^2\text{--}10^7$  CFU/ml)，故現場細菌微生物腐蝕調查仍需長期且持續性地追蹤。
2. 當環境中有一般厭氧性菌類及 SRB 時，碳鋼表

面在短時間內 (約數小時) 即可生成黏稠穩定的生物膜，即使環境條件不利於細菌的成長，已存在於碳鋼表面的生物膜仍會持續成長。模擬現場環境之 MIC 加速試驗顯示，在有菌的環境中，碳鋼表面的腐蝕生成物包括 Fe-S 及 Fe-O 的化合物；在無菌環境中，碳鋼表面的腐蝕生成物主要為 Fe-O 的化合物。

3. 本研究成功應用非破壞性的電化學交流阻抗頻譜量測技術原位 (in situ) 監測碳鋼表面細菌微生物腐蝕的行為。當碳鋼表面生成生物膜時，初期 (一週內) 的電化學阻抗值約增加 5~6 倍 ( $> 1.2 \times 10^4\ \Omega\ \text{cm}^2$ )，顯示電化學交流阻抗頻譜量測技術可應用於現場監測生物膜的形成。
4. 本研究以模擬現場環境之 MIC 加速試驗探討碳鋼發生細菌微生物腐蝕的初期行為，有關細菌微生物對材料長期的影響程度以及現場實際的 MIC 現象，則需長期持續性的監測及研究。

## 誌謝

感謝工業技術研究院及中山醫學大學 (專題計畫編號：CSMU 91-OM-B-002) 對本研究之經費補助，以及中國石油公司煉製研究所與桃園廠相關人員在實驗上的協助。

## 參考文獻

1. B. J. Little, P. A. Wagner, W. G. Characklis, and W. Lee, in : Biofilms, eds. W. Characklis and K. C. Marshall (Wiley and Sons, New York, 1990) p.635.
2. F. L. LaQue, in : Marine Corrosion Causes and Prevention (Wiley and Sons, New York, 1975) p.112.
3. J. S. Luo, X. Campaignolle, and D. C. White, "MIC Accelerated Testing Using a Flow-Through System", ASTM STP 1232, Philadelphia, 1994, p. 283.
4. D. Thierry, "Field Observations of

- Microbiologically Induced Corrosion in Cooling Water Systems", CORROSION/87, Paper No.364, NACE, Houston, TX, 1987.
5. B. Little, P. Wagner, and J. Jacobs, "The Impact of Sulfate-Reducing Bacteria on Welded Copper-Nickel Seawater Piping Systems", CORROSION/88, Paper No.81, NACE, Houston, TX, 1988.
  6. D. Pope, J. Zintel, A. Kurvilla, and O. Siebert, "Organic Acid Corrosion of Carbon Steel: A Mechanism of Microbiologically Influenced Corrosion", CORROSION/88, Paper No.79, NACE, Houston, TX, 1988.
  7. R. Soracco, D. Pope, J. Eggers, and T. Effinger, "Microbiologically Influenced Corrosion Investigations in Electric Power Generating Stations", CORROSION/88, Paper No.83, NACE, Houston, TX, 1988.
  8. R. W. Lutey and R. Saito, *International Biodeterioration and Biodegradation*, 37 (1996) 127.
  9. B. W. Webster, R. G. Kelly, and R. C. Newman, "The Electrochemistry of SRB corrosion in austenitic stainless steel", in : *International Conference on Microbially Influenced Corrosion and Biodeterioration*, Knoxville, TN , 1990.
  10. O. H. Tuoviene and G. Gagnolino, "A Review of microbiological and electrochemical techniques in the study of corrosion induced by sulfate – reducing bacteria", in : G. C Moran, P. Labin (Eds.), *Corrosion Monitoring in Industrial Plants Using Nondestructive Testing and Electrochemical Methods*, ASTM STP 908, Philadelphia, 1986, pp.413-432.
  11. H. F. Liu, Z. M. Xu, Z. H. Dong, J. S. Zheng, and L. M. Xu, "The Sensitiveness of Metal to Microbiologically Induced Corrosion", *Symposium of Cross-Strait Materials Corrosion and Protection*, Oct. 25-28, 1998, Xiamen, China.
  12. H. M. Herro, "Deposit-Related Corrosion in Industrial Cooling Water Systems", CORROSION/89, NACE, Houston, TX, 1989.
  13. D. R. Cullimore and A. E. McCann, "The identification, cultivation and control of iron bacteria in ground water", in : F. A. Skinner, M. M. Shewin (Eds), *Aquatic Microbiology* (Academic Press, London, UK, 1977) p. 219.
  14. J. S. Luo, *Journal of Corrosion Control Engineering*, 8 (1994) 149.
  15. 黃何雄、林育誼、詹雅竹、潘思蓉, "金屬材料細菌微生物腐蝕之研究", 工業技術研究院委託學界研究計畫 (92000F) 期末報告, 2004年6月。
  16. M. A. Hurly and M. E. Roscoe, *Journal of Applied Bacteriology*, 55 (1983) 159.
  17. Y. Van Lith, "The Role of Sulphate-reducing Bacteria in Bacteria in Polomite Formation: A Study of Recent Environment, Bacterial Cultures, and Dolomite Concretions", Ph. D. Dissertation, ETH Zürich, Switzerland (2001)
  18. H. H. Huang, W. T. Tsai, and J. T. Lee, *Corrosion Science*, 36 (1994) 1027.
  19. H. H. Huang and T. H. Lee, *Dental Materials*, 21 (2005) 749.
  20. M. T. S. Lutherbach, and F. P. de Franca, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 12 (1996) 391.
  21. D. P. Chynoweth and J. R. Sifontes, and Sukotjo, "Anaerobic Microbial Corrosion of Steel", *ASAE Annual International Meeting*, Minnesota, August 10-14, 1997.
- 收到日期：2004年10月27日  
修訂日期：2005年5月8日  
接受日期：2005年5月13日

表1. 煉油廠冷卻水循環系統現場微生物調查之樣本採集說明。

Table 1 Illustrations of the on-site microbiological sampling of the cooling system in a petroleum refinery.

樣品編號	採樣位置	樣品形態
TT1	冷卻水塔塔頂蓄水槽	水樣
TT2	冷卻水塔塔頂蓄水槽及其槽壁附著物	水樣加固樣
TB	冷卻水塔塔底儲水池	水樣
7354SS	不銹鋼熱交換器下方回水排水口	水樣
7355CS	碳鋼熱交換器下方回水排水口	水樣
7602CS	碳鋼熱交換器下方排水口	水樣
IN1	煉油廠補充水-廠內儲水池	水樣
IN2	煉油廠補充水-廠外水源	水樣

表2. 實驗室模擬現場環境 MIC 加速試驗之試驗條件說明。

Table 2 Sample illustrations of the accelerated MIC tests in the simulated on-site environments.

碳鋼組別編號	實驗條件
對照組	C 加入 25ml 厭氧性菌類液態培養基，培養於 35°C 且厭氧環境中。
	CW 第一天加入 25ml 厭氧性菌類液態培養基，培養於 35°C 且厭氧環境中，待培養一天後抽出液態培養基，更換為煉油廠採樣且經滅菌的水樣 25ml。
	CO 加入 25ml 厭氧性菌類液態培養基，培養於 35°C 的大氣環境中。
實驗組	B 加入厭氧菌 $9.52 \times 10^8$ CFU 及硫酸還原菌 $6.78 \times 10^8$ CFU 後，再加入 25ml 厭氧性菌類液態培養基，培養於 35°C 且厭氧環境中。
	BW 加入厭氧菌 $9.52 \times 10^8$ CFU 及硫酸還原菌 $6.78 \times 10^8$ CFU 後，再加入 25ml 厭氧性菌類液態培養基，培養於 35°C 且厭氧環境中，待培養一天後抽出液態培養基，更換為煉油廠採樣且經滅菌的水樣 25ml。

註：對照組試驗環境無添加菌類；實驗組試驗環境有添加厭氧菌及 SRB。



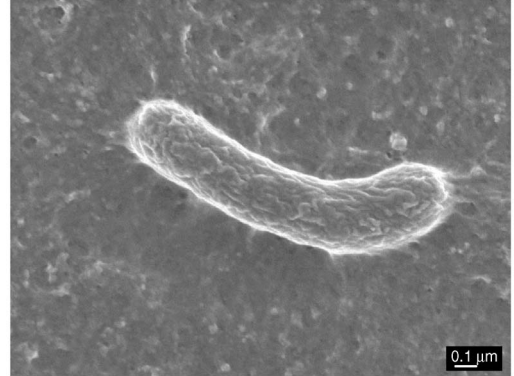
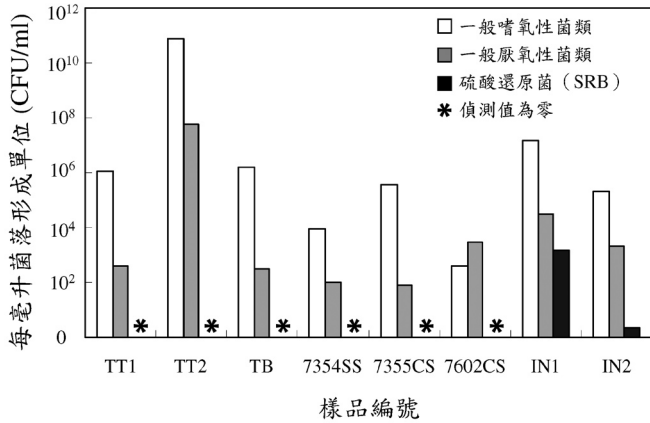


圖1 煉油廠現場採樣之細菌培養結果。  
Figure 1 Quantitatively bacteria analysis of the cooling system in a petroleum refinery.

圖2 現場採集 SRB 之 SEM 觀察圖。  
Figure 2 SEM micrograph of SRB obtained in the cooling system.

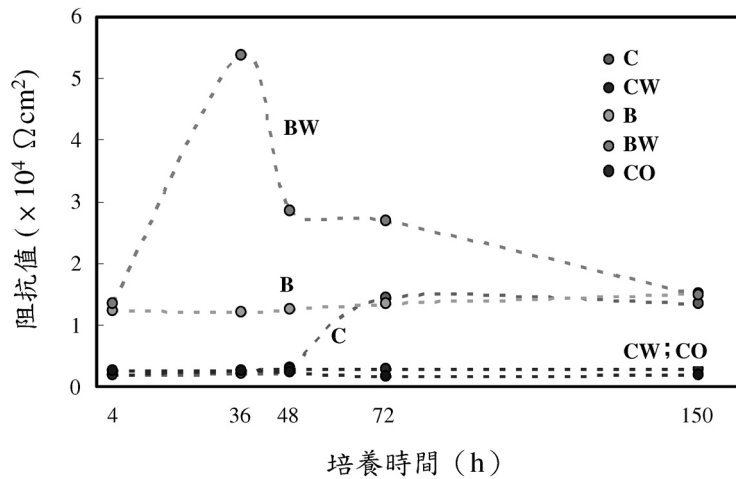


圖3 碳鋼試片在各種不同培養基 (添加菌與不添加菌) 環境中之阻抗值 (於1mHz 頻率下) 隨時間變化情形。  
Figure 3 Impedance (at 1mHz) of carbon steel in different media, with and without bacteria addition, as a function of time.

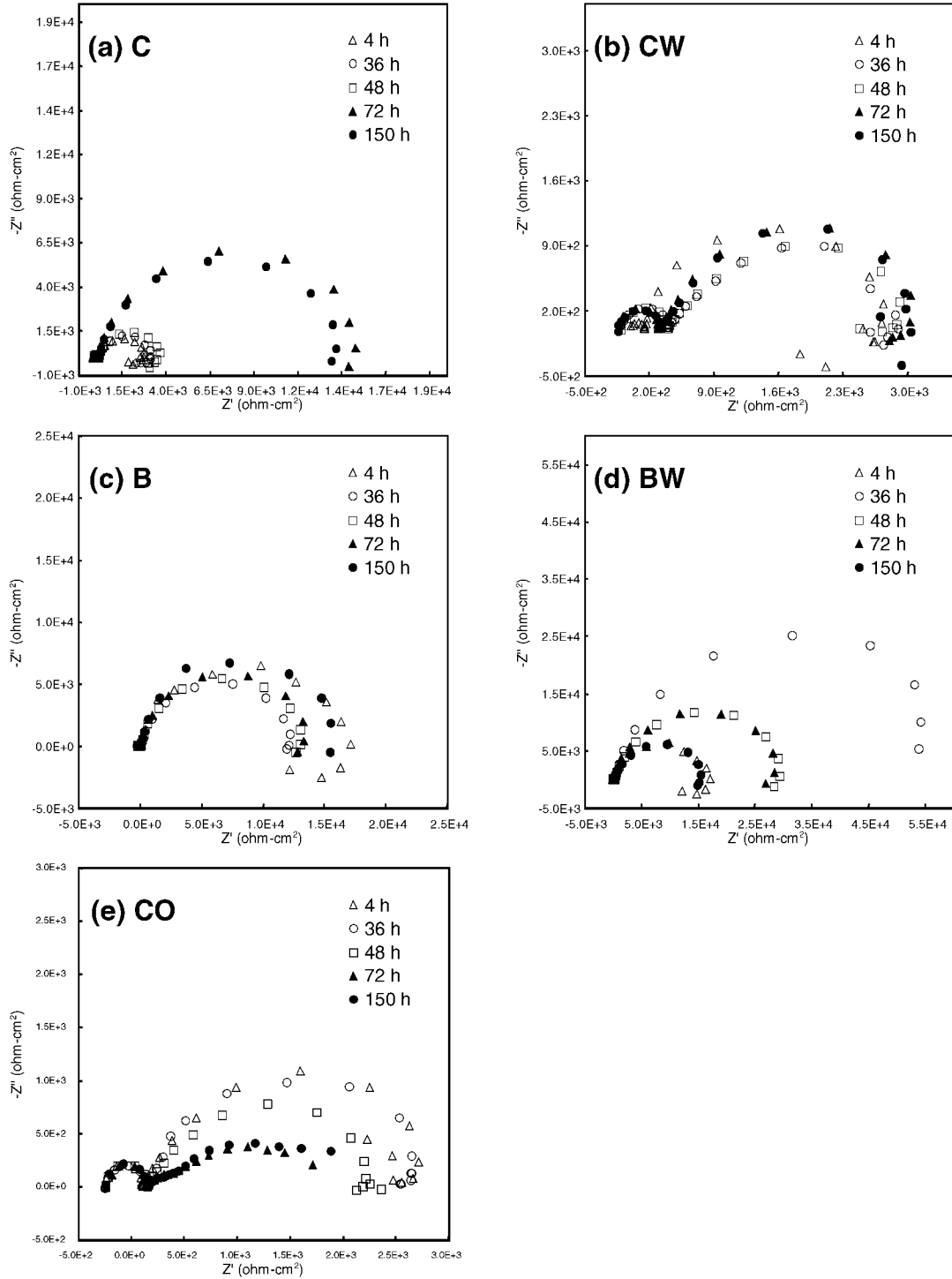


圖4 碳鋼試片在各種不同培養基 (添加菌與不添加菌) 環境中之電化學交流阻抗頻譜圖 (Nyquist plot) 隨時間變化情形。

Figure 4 Nyquist plot of carbon steel in different media, with and without bacteria addition, as a function of time.

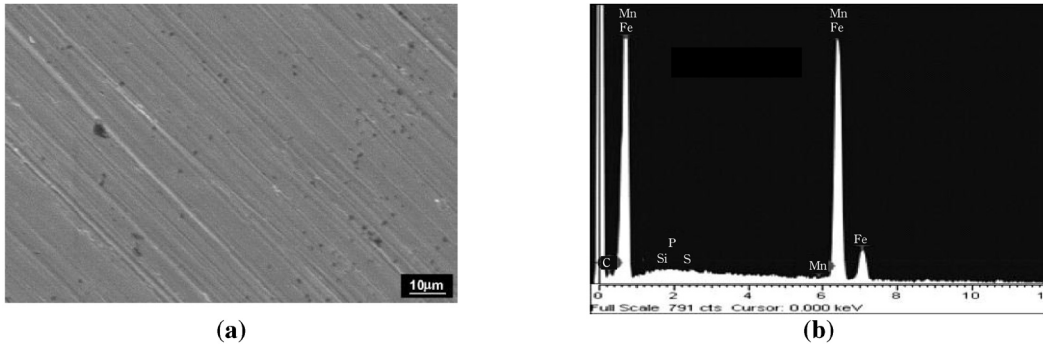


圖5 模擬現場環境之 MIC 加速試驗所使用之低碳鋼試片 (經 P-1000 號砂紙研磨) 表面特性 (a) SEM 形態觀察 ; (b) EDS 化學成份分析。

Figure 5 Surface characterizations of the ground carbon steel used for the accelerated MIC tests: (a) SEM micrograph; (b) EDS chemical analysis.

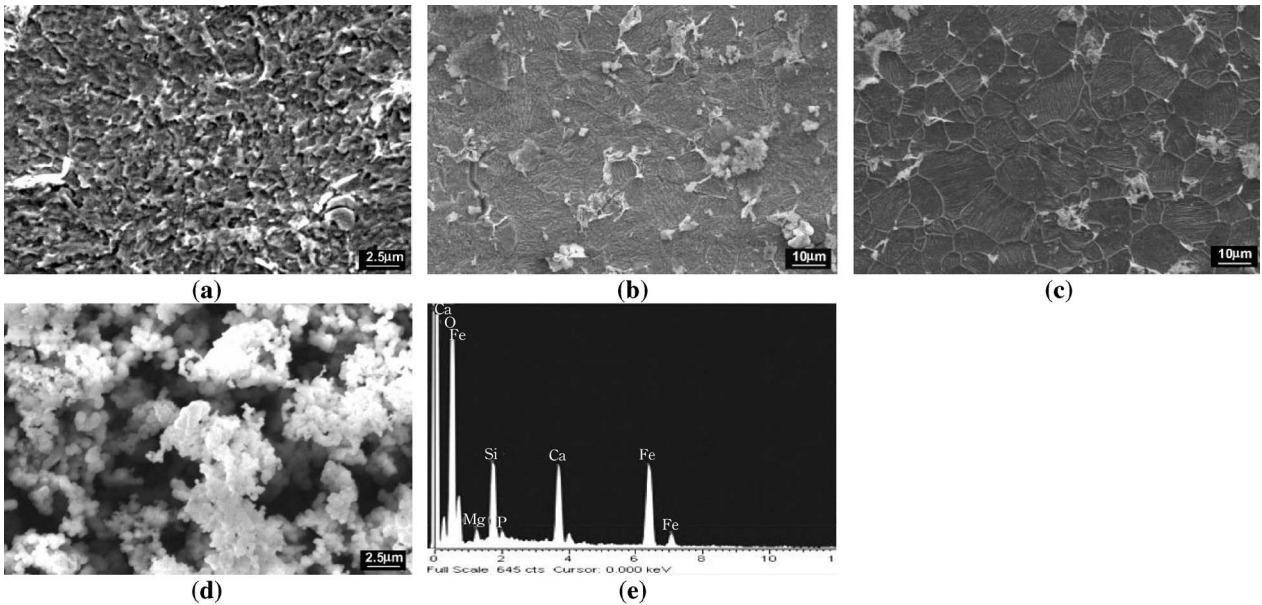


圖6 MIC 加速試驗後對照組碳鋼試片表面之 SEM 形態觀察圖及 EDS 成份分析 (a) 編號 C 試片 ; (b) 編號 CW 試片 ; (c) 編號 CO 試片 ; (d) 編號 CO 試片表面腐蝕生成物局部放大 ; (e) 圖 (d) 腐蝕生成物之 EDS 成份分析。

Figure 6 Surface SEM micrographs and EDS chemical analysis of the carbon steel after the accelerated MIC tests: (a) C specimen; (b) CW specimen; (c) CO specimen; (d) higher magnification of corrosion product on CO specimen; (e) corresponding EDS spectra of (d).

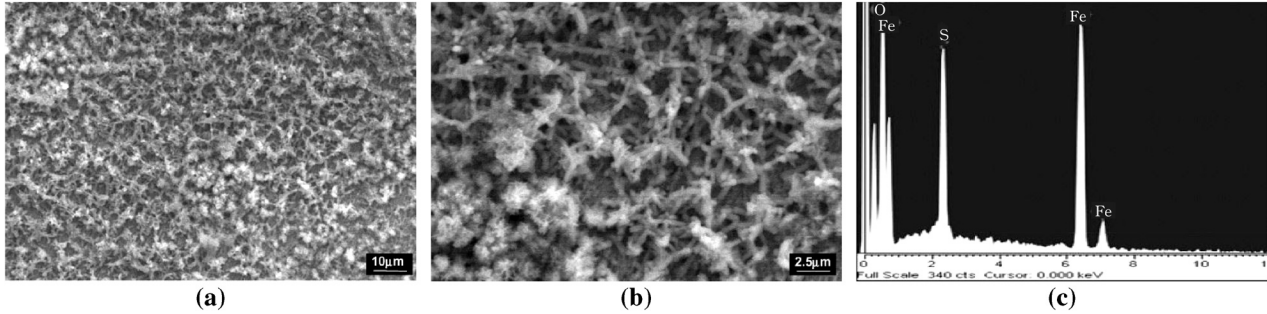


圖 7 實驗室模擬現場環境之 MIC 加速試驗後編號 BW 試片表面之 (a)、(b) SEM 形態觀察及 (c) 生成物 EDS 分析結果。  
Figure 7 (a), (b) SEM micrographs and (c) EDS spectra of surface deposit on BW specimen after the accelerated MIC test in the simulated on-site environment.

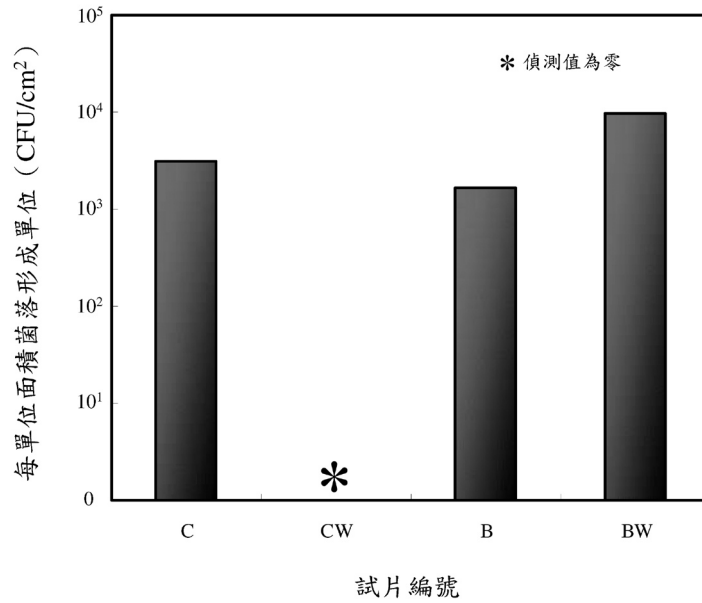


圖 8 實驗室模擬現場環境之 MIC 加速試驗後試片表面之厭氧性菌類定量培養結果。  
Figure 8 Quantitatively analysis of anaerobic bacteria on the carbon steel after accelerated MIC tests in the simulated on-site environments.