

# 토양 속에 매설된 철관의 미생물에 의한 부식

## 미생물과 부식의 관련성

東京가스(株) 梶山 文夫 (Fumio Kajyama)

본고는 철관의 토양부식에 깊게 관여되어 있다고 보는 유산염환원균, 철산화세균 및 철세균을 취급하여 그러한 미생물의 활동과 부식과의 관계에 대해서 저자의 연구결과를 중심으로 기술한 것이다.

### [1] 머리말

보통 철관을 그대로(알몸으로) 토양 속에 매설하면 철관 표면에서는 때를 같이 해서 자발반응(自發反應)으로서의 부식이 시작되고, 그 결과 부식생성물로서 철산화물이 형성된다.

그러나 때로는 부식생성물로서 검은 유화철, 산성의 유산철 또 화산의 분화물과 같은 철산화물 등으로 되어 있는 굳은 녹혹 등이 생기는 일이 있다.

현재 이와같은 부식생성물은 각기 유산염환원균, 철산화세균 그리고 철세균과 같은 미생물의 관여가 없이는 얻어지지 않는다는 것이 명백하게 되었다.

본고에서는 철관의 토양부식에 깊게 관여되어 있다고 보는 유산염환원균, 철산화세균 및 철세균을 취급하여, 그러한 미생물의 활동과 부식과의 관계에 대해서 저자의 연구결과를 중심으로 기술하기로 한다.

그리고 여기서는 혐기성 ↔ 호기성의 환경변화가 없는 지하 1~1.5m의 토양에 매설된 Fe(강

과 주철)을 대상으로 한다.

### [2] 토양부식에 깊이 관여하는 미생물의 종류와 그 활동

(표 1)은 토양부식에 깊이 관여하는 미생물의 종류와 그 활동을 종합한 것이다.

유산염환원균은 혐기성 환경하에서 유산이온( $SO_4^{2-}$ )을 유화물이온( $SO_3^{2-}$ )로 환원할 때 생기는 에너지를 이용하는 미생물이다.

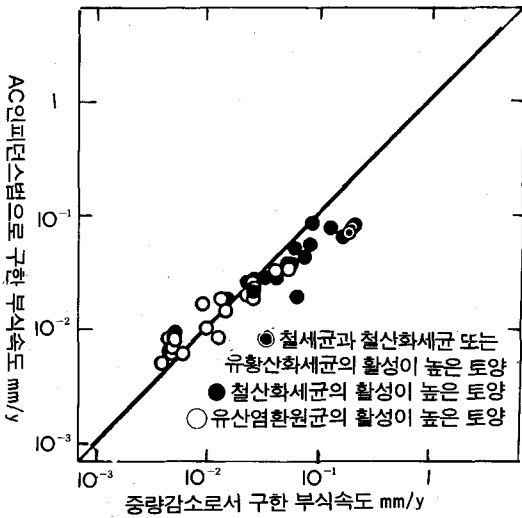
메탄생성균은 부식에 직접 관계하지 않으나 같은 혐기성균인 유산염환원균과 영양물을 서로 빼앗는 것도 고려되므로 (표 1)에 기재되어 있다.

철산화세균은 호기성의 산성환경하에서 유산제1철 용액중의 제1철이온( $Fe^{2+}$ )을 제2철이온( $Fe^{3+}$ )으로 산화할 때 생기는 에너지를 이용하는 미생물이다.

유황산화세균은 호기성의 산성환경하에서 원소유황이나 유화철을 산화할 때 생기는 에너지를 이용하는 미생물이다.

[표 1] 토양부식에 깊이 관여하는 미생물의 종류와 그 활동

미생물	유산염환원균 SRB	메탄생성균 MPB	철산화세균 IOB	유황산화세균 SOB	철세균 IB
분 류	혐기성균		호기성균		
생식환경	혐기성의 점토, 매립지, 곤죽훈덩이 녹혹속에서 번식하기 쉽다.		호기성의 유산성환경에서 번식하기 쉽다.	호기성의 토양, 유전, 유황 광상, 오수 등의 속에서 번식하기 쉽다.	철, 망강 등을 다량 포함한 정수, 용수 등의 지하수에서 번식하기 쉽다.
최적 PH	6.5~7.5	중성역	2.0~2.5	2.0~3.5	6~8
영양물	$SO_4^{2-}$ 유산 등	초산등	$Fe^{2+}$	S, FeS	$Fe^{2+}$ , $Mn^{2+}$ , $HCO_3^-$ , $CO_3^{2-}$ 등
생물활동	$SO_4^{2-}$ 를 $S^{2-}$ 로 환원한다.	메탄을 생성한다.	$Fe^{2+}$ 를 $Fe^{3+}$ 로 산화한다. 이때 생성하는 $Fe_2(SO_4)_3$ 는 가수분해되어 유산을 생성한다.	원소유황 또는 유화철을 유산으로 한다.	$Fe^{2+}$ 를 $Fe^{3+}$ 로 산화한다.
생 성 물	$FeS$ , $H_2S$	$CH_4$	$FeSO_4$ , $Fe(SO_4)_3$ , $Fe(OH)_3$ , $H_2SO_4$	$H_2SO_4$	$Fe_3O_4$ , $FeOOH$

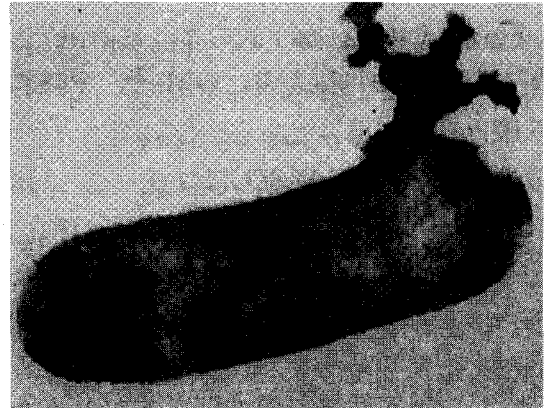


[그림 1] 토양매설주철의 미생물부식속도

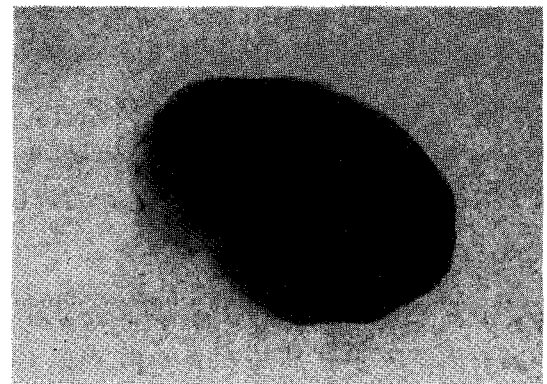
철산화세균은 호기성의 산성환경하에서 유산제1철 용액중의 제1철이온 ( $Fe^{2+}$ )을 제2철이온 ( $Fe^{3+}$ )으로 산화할 때 생기는 에너지를 이용하는 미생물이다.

$Fe^{2+}$ 는 저절로 산화되어  $Fe^{3+}$ 으로 되는데, 철세균의 활동으로 그 산화속도가 커지는 점이 중요하다.

(사진 1)은 유산염환원균인 *Desulfovibrio desulfuricans*를, (사진 2)는 철산화세균인 *Thiobacillus ferrooxidans*를 각각 표시한 것이다.



[사진 1] 유산염환원균



[사진 2] 철산화세균

### [3] 미생물 부식속도

(그림 1)은 저자가 관동지방의 토양을 대상으

[표 2] 혐기성토양에서의 미생물대사

	물질변화	개시 시기의 EhV	예상되는 미생물의 에너지 대사 형식	암모니아의 생성	탄산생성	유기분해형식(가설)	
↓ 혐기성	분자상산소의 소실 초산의 소실 Mn <sup>2+</sup> 의 생성 Fe <sup>2+</sup> 의 생성	+ 0.6~ + 0.5 + 0.6~ + 0.5 + 0.6~ + 0.4 + 0.5~ + 0.3	산소호흡 초산환원 (Mn의 환원) (제2철의 환원)	활발히 진행 한다.	활발히 진행 한다.	호기적 그리고 반혐기적 분해 과정	제 1 단계
	유화물의 생성 수소의 생성 메탄의 생성	0 ~ - 0.19 - 0.15 ~ - 0.22 - 0.15 ~ - 0.19	유산환원 발효 메탄발효(탄산 환원을 포함)	완전히 지행 한다.	완전히 생성 증대하던가 정체없이 감 소한다.	혐기적 분해 과정	제 2 단계

로해서 구한 토양매설주철의 미생물 부식속도를 표시한 것이다.

그 결과 미생물부식속도는 큰 순서로 철세균(철산화세균 또는 유황산화세균과 공생하고 있을 경우가 많다) > 철산화세균 > 유산염환원균임을 알게 되었다.

전기화학적수법의 하나인 AC인피던스법을 사용해서 토양매설주철의 부식속도의 모니터링이 가능함을 알게 되었는데 이 점에 관한 상서는 여기서는 생략하기로 한다.

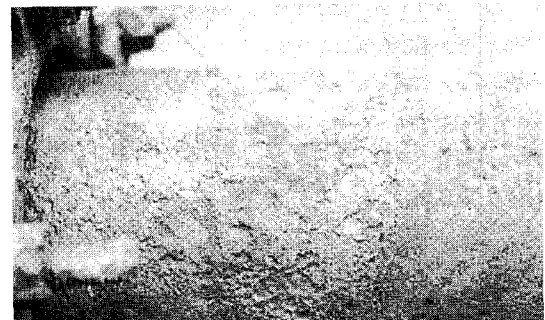
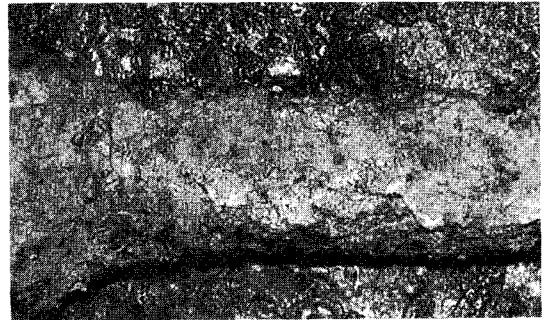
#### [4] 미생물의 부식관여

##### 1) 유산염환원균에 의한 부식

혐기성토양이라도 지하 1~1.5m의 산소가 있는 상황에서는 부식초기단계부터 바로 유산염환원균이 유화물을 생성하는 것은 아니다. 혐기성 토양에서의 미생물대사는 (표 2)에 표시된 바와 같이 단계적으로 진행된다.

즉 [분자상산소의 소실] → [초산의 소실] → [Mn<sup>2+</sup>의 생성] → [Fe<sup>2+</sup>의 생성]을 거쳐서 Eh가 저하하고, 유산염환원균이 활동하기 위한 환경이 조성되어서 이 균에 의하여 유화물이 생성하게 되는 것이다.

(사진 3)은 유산염환원균이 생식하는 점토질 토양에 16년간 매설된 주철관의 외관을 표시하는 것이고, (사진 4)는 주철/부식생성물/토양에서의 각 원소의 농도분포를 EPMA를 사용해서 측정한 결과를 표시한 것이다.

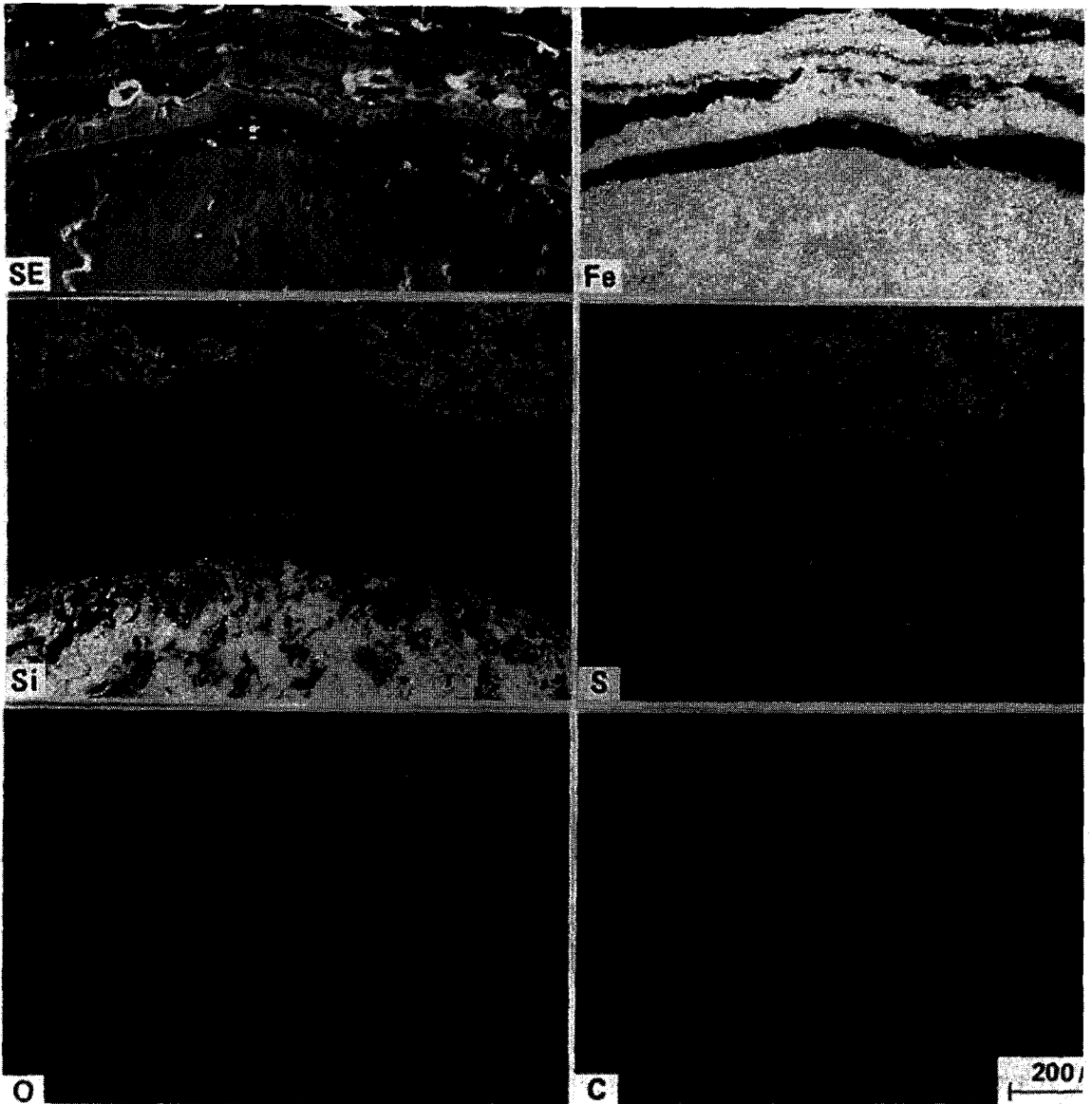


[사진 3] 유산염환원균이 생식하는 점토질 토양에 16년간 매설된 주철관의 외관

특히 S(유황)의 농도분포가 토양측에서, 또 O(산소)의 농도분포가 주철측에서 각각 높은 것이 주목된다.

기술한 미생물대사와 부식의 양상으로 보아 부식의 (그림 2)와 같이 진행되는 것으로 생각된다. 우선 부식의 초기단계에서의 캐소드반응으로서 용존산소의 소비반응 ( $1/2 CO_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$ ) 이 생긴다.

이 반응의 진행에 따라서 Fe/토양계면은 혐기성으로 됨과 동시에 Fe표면상에는 아노드반



[사진 4] 주철 / 부식생성물/토양에서의 각원소의 분포농도(그림4에 대응)

응의 생성물인  $Fe^{2+}$ 와 캐소드반응 생성물인  $OH^-$ 가 결합한  $Fe(OH)_2$ 가 생성된다.

혐기적인  $Fe(OH)_2$  / 토양계면에서 유산염환원균이 활동하여  $SO_4^{2-}$ 를 환원해서  $S^{2-}$ 를 생성한다.

부식의 아노드반응으로 생성된  $Fe^{2+}$ 는  $Fe(OH)_2$ 층을 확산하여  $S^{2-}$ 와 결합하므로써 용해도적이 적은  $FeS$ 가  $Fe(OH)_2$ 층의 위에 피막으로서 생성된다.  $FeS$ 피막은 치밀하므로 피막

생성후 부식이 억제되는 경우가 많다.

### 2) 철산화세균에 의한 부식

우선  $Fe$ (강이나 주철)가 (1)식과 같이 용출하여  $Fe^{2+}$ 를 생성한다.  $Fe^{2+}$ 는  $Fe$ 표면에 용해되어 있는  $SO_4^{2-}$ 와 결합해서 철산화세균의 기본질인  $FeSO_4$ 를 생성한다.

철산화세균의 활동으로  $FeSO_4$ 는 (3)식에 따라서 산화되어  $Fe_2(SO_4)_3$ 를 생성한다. 생성된  $Fe(SO_4)_3$ 는 산화제로서 (4)식과 같이 직접

Fe를 용출하던지, (5)식과 같이 가수분해하는 것으로 보여진다.

(4)식에서 생성된 FeSO<sub>4</sub>는 (3)식에 따라서 다시 철산화세균에 이용되고, (3)식과 (4)식의 반응이 주기적으로 진행하게 된다. 균의 활성이 높을수록 주기적반응이 빨리 진행하고, 부식반응이 촉진된다.

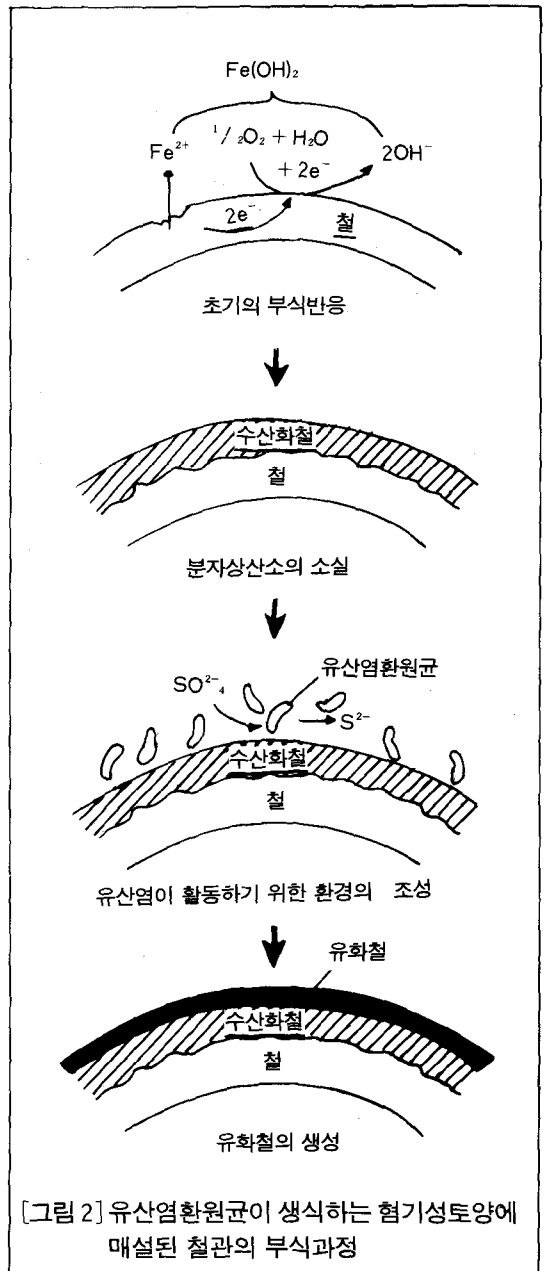
캐소드반응은 pH가 낮은 데서 (5)식의 반응이 일어나는 것으로 보여진다. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 가수분해결과 생기는 산화철의 침전은 (5)식과 같은 완전한 Fe(OH)<sub>3</sub>의 형태가 아니고, 여기에 약간 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 결합한 염기성유산 제2철 [Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·(OH)<sub>6</sub>·nH<sub>2</sub>O]가 주체로 된다.

그런데 자로사이트 KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>가 산성토양에 또는 매설된 Fe의 부식생성물로서 가끔 발견된다. 자로사이트는 옅은 누런색이고 실모양, 판모양, 막과 같은 여러 모양이 반점무늬로서 토양중에 존재한다. 이와같은 특징이 있는 색으로 인하여 현장에서 어느 정도 산성유산염 토양을 식별할 수 있다.

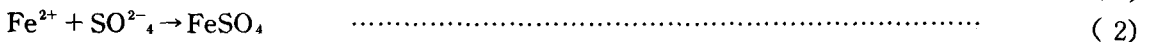
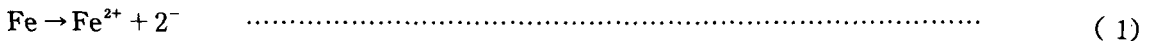
부식반응으로서는 (3)식에서 생성된 Fe<sup>3+</sup>가 부분적 가수분해반응을 받아서 생긴 Fe(OH)<sub>3</sub>부터 (6)식의 반응으로 생성한 것으로 보여진다.

Fe/ 토양계면은 토양과 같이 산소의 계면공급속도가 적을 때는 철산화세균에 의한 (1)식의 반응과 (3)식의 캐소드반응으로 혐기성으로 된다.

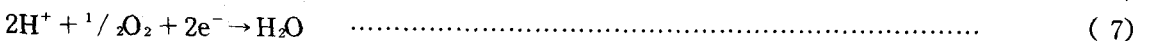
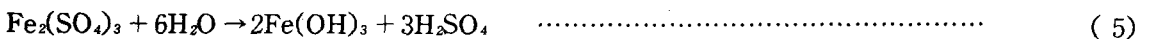
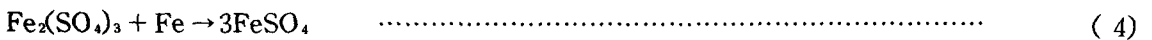
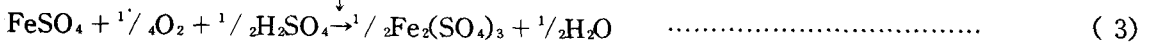
또 Fe표면에는 염기성유산제2철의 생성으로 시간경과에 따라서 부식속도가 저하된다. 즉 경시적으로 철산화세균의 활성이 저하되고 부식속도는 저하하게 된다.



[그림 2] 유산염환원균이 생식하는 혐기성토양에 매설된 철관의 부식과정



철산화세균



### 3) 철세균에 의한 부식

옛부터 철세균이 부식에 관여하면 녹혹이 형성되어, 산소농담전지에 의하여 녹혹의 하부가 부식되는 것이 알려져 있다.

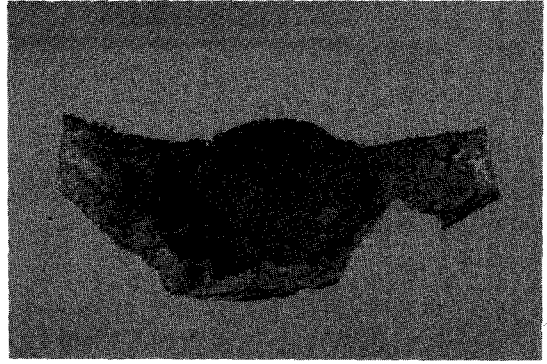
(사진 5)는 철세균이 생식하는 사질토양에 17년간 매설된 주철관의 외관을 나타낸 것이다. (사진 5)에서 부식부분이 흑연화되어 있음을 알 수 있다.

저자는 그동안의 많은 현장조사와 해석으로서 철세균이 심하게 토양매설철관의 부식에 관여할 때  $\text{HCO}_3^-$ 의 역할이 중요하다는 것을 지적하였다.

두 가지 토양의 조합 등에 의하는 부식반응주동력으로 부식부에서 (8)식의 반응이 생긴다. (8)식의 반응으로 생긴  $\text{Fe(OH)}_2$  는 (9)식과 같이  $\text{HCO}_3^-$ 와 반응해서  $\text{FeCO}_3$ 를 생성하고, 이것이 부식공내(腐植孔內)를 메운다.

거기에 다시  $\text{HCO}_3^-$ 의 공급으로 부식공내를 메우고 있던  $\text{FeCO}_3$ 는 (10)식의 반응으로 용해하여  $\text{Fe(CO}_3)_2^{2-}$ 를 생성한다. 용해되어 있는  $\text{Fe(CO}_3)_2^{2-}$ 는 철세균에게 이용되어(11)식의 반응으로서  $\text{FeOOH}$ 를 생성한다.

생성된  $\text{FeOOH}$ 는 녹혹형성물질로 되고,  $\text{FeOOH}$ 양이 증가함에 따라서 산소농담전지의 구동력이 증대된다. (11)식에서 생성된  $\text{HCO}_3^-$ 는 다시 (9)식 또는 (10)식의 반응에 이용되고, 이렇게하여 환경속은 높은 레벨의  $\text{HCO}_3^-$ 가 유지



[사진 5] 철세균이 생식하는 사질토양에 17년간 매설된 토양의 외관

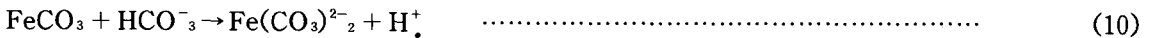
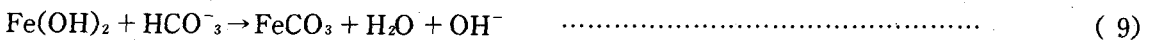
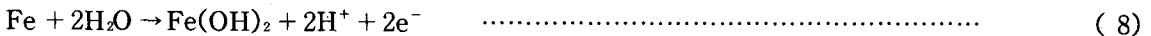
되고, 주기적으로 부식이 계속하므로 심한 부식이 이루어지는 것으로 생성된다.

### [5] 맺은 말

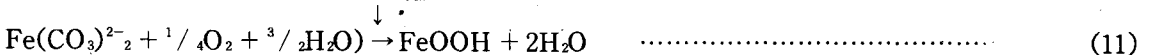
어떤 종류의 미생물이 가장 활성이 높은 상태일 때 어떻게 부식에 영향을 미치는가에 대해서 기술하였다.

현실적으로는 여러가지 미생물이 릴레이식으로 연계되어 활동하여서 부식에 영향을 미치는 일도 있을 것이고, 미생물의 활동에 의한 생성물이 부식에 영향을 미치는 일도 있을 것으로 생각된다.

본고가 어떤 형식으로든지 이 분야에 종사하는 분들에게 참고가 된다면 다행으로 생각한다. 다음호에는 [토양매설철관의 미생물부식 억제]에 관하여 기술할 예정이다.



철산화세균



### [참고문헌]

- (1) F.Kajiyama et.al : "Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) of Ductile Iron Pipes in Soils" ASTM '94.
- (2) 岩波書店 : "土と微生物" '68.
- (3) 梶山文夫 : "腐食防食 '95 B-108" 腐食防食 '95. 講演集 '95.
- (4) 梶山文夫他 : "腐食防食 '93 B-202" 腐食防食 '93. 講演集 '93.
- (5) 梶山文夫 : "工學博士論文" 東京工業大學 '89.