MICROBIEEL GEÏNDUCEERDE CORROSIE KENT VERWOESTENDE GEVOLGEN

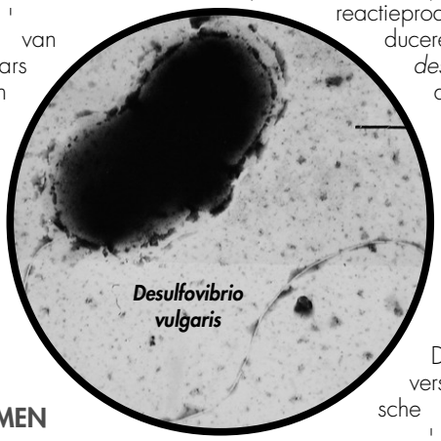
MICROBIOLOGICAL INFLUENCED CORROSION

Heeft men het over corrosie, doelt men meestal op een overkoepelende term waar onder meer put- en spleetcorrosie en ook galvanische en spanningscorrosie onder worden gecatalogeerd. Over biologische corrosie (Microbiological Influenced Corrosion of MIC) wordt veelal meewarig gedaan, terwijl de gevolgen van deze microbieel geïnduceerde corrosievorm toch net zeer verwoestende proporties kunnen aannemen. Het bestrijden en eventueel voorkomen vraagt echter wat fundamentele kennis van het microbiële aantastingsproces.

Gauthier Geldhof (naar Ko Buijs)

WAT IS MIC?

Hebben we het over corrosie gaat de aandacht in de meeste gevallen uit naar klassieke corrosie zoals putcorrosie (*pitting*), spleetcorrosie of spanningscorrosie. Maar onderzoek toont aan dat ook microbiologische corrosie verwoestend kan uithalen. Deze vorm van corrosie wordt veroorzaakt door veelal zwavelreducerende bacteriën (SRB's of Sulphate Reducing Bacterias) die zowel onder aerobe (zuurstofrijke) als anaerobe (zuurstofarme of zuurstofloze) omstandigheden gedijen. In dit laatste geval creëren de bacteriën een corrosieve biofilm op het metaaloppervlak die tot grote corrosieschade kan leiden. De reden waarom deze vorm van corrosie aan een opmars bezig is, lijken ingewijden te kunnen toeschrijven aan de verspreiding door enerzijds mondialisering en anderzijds global warming (waardoor de zwavelreducerende bacteriën wisten te migreren van vulkanische gebieden naar zowat overal).



CORROSIEMECHANISMEN

Microbieel geïnduceerde corrosie wordt toegeschreven aan drie mechanismen, zijnde de aantasting door afscheidingsproducten **(1)**, de vorming van roest door kathodische depolarisatie **(2)** en de vorming van elektrochemische cellen **(3)**.

1. Corrosie door afscheidingsproducten

Sommigen chemoautotrofe bacteriën (naast zwavelreducerende, ook zuurproducerende, slijm- en vliesvormende en ijzergerelateerde bacteriën alsook heterotrophics) zijn bij het afsterven in staat anorganische stoffen zoals zwavelelementen en -verbindingen te oxideren tot agressieve stoffen, zoals sulfide, zwavelzuur, zoutzuur of organische zuren (chemosynthese). Stuk voor stuk kunnen deze zuren op termijn het basismateriaal aantasten, en zo resulteren in corrosie. Zwavelzuur en zoutzuur bijvoorbeeld, zijn sterk reducerende zuren waartegen staal en rvs niet tegen bestand blijken. Zo kunnen er zelfs bij wanddiktes van enkele millimeters in een tijdspanne van een paar maanden perforaties ontstaan waardoor de goede werking van een fabricaat niet langer kan worden gegarandeerd. De afscheidingsproducten kunnen zowel metalen als beton aantasten.

2. Corrosie door kathodische depolarisatie

Bij kathodische depolarisatie gebruiken de reactieproducten van de sulfaatreducerende bacteriën (zoals de *desulfovibrio*) waterstofgas dat aan de kathode ontstaat (het elektrolytisch proces) als voedingsstof om zo verder te kunnen groeien. Hierdoor wordt de galvanische cel verder geactiveerd, en is er dus ook meer waterstof nodig. Dit resulteert in een versterking van de anodische deelreactie (het oplossen van metalen als ijzer en mangaan). Er ontstaat met andere woorden een aerobe biofilm op het oppervlak van het materiaal, waaronder anaërobe bacteriën het oppervlak aantasten. Kathodische depolarisatie uit zich door het ontstaan van een zwarte laag (ijzersulfide) aan het oppervlak, met daarboven de courante roestkleur.

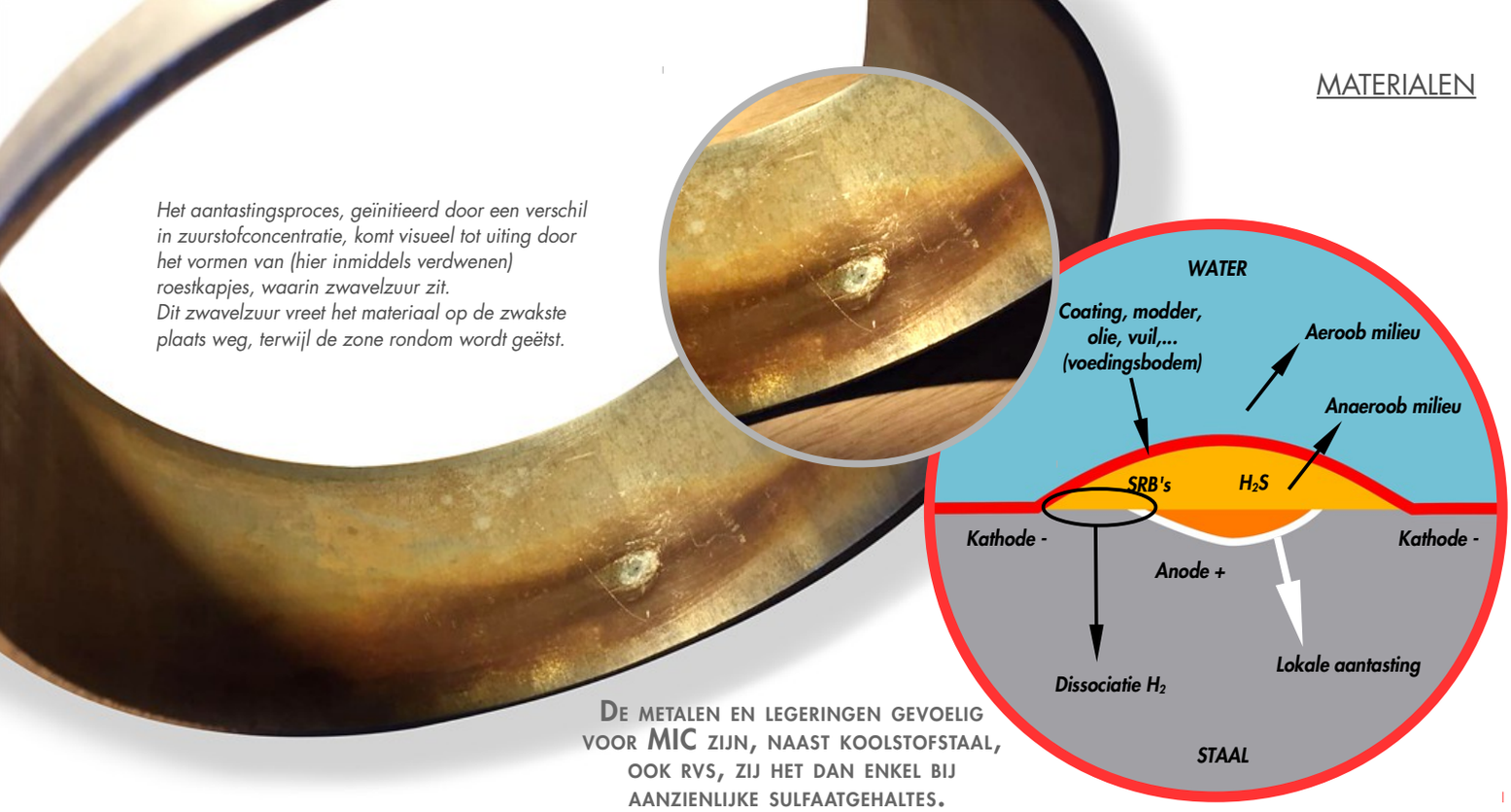
3. Corrosie door elektrochemische cellen

Een laatste corrosiemechanisme is wanneer bacteriën een biofilm op het oppervlak nalaten. Onder en naast deze laag zijn mogelijk aanzienlijke verschillen in zowel de beluchtingsgraad, als in de zout- en zuurconcentraties. Dit vormt de ideale cocktail voor het ontstaan van elektrochemische cellen die corrosie initiëren.

En verder...

Daarnaast zijn er ook nog indirecte invloeden die het aandeel van bacteriën op corrosie bepalen. Zo kan ook de coating van een basismateriaal degraderen onder invloed van bepaalde bacteriën, terwijl verder ook oxidatie- en corrosie-inhibitoren (enzymremmers zoals silicaten, fosfaten en fosfonaten, terug te vinden in sommige reinigingsmiddelen, maar ook in snij- of slijpoliën) hun invloed kunnen uitoefenen.

Een stalen pijp die hevig werd aangetast door MIC



Het aantastingsproces, geïnitieerd door een verschil in zuurstofconcentratie, komt visueel tot uiting door het vormen van (hier inmiddels verdwenen) roestkapjes, waarin zwavelzuur zit.
Dit zwavelzuur vreet het materiaal op de zwakste plaats weg, terwijl de zone rondom wordt geëtst.

De metalen en legeringen gevoelig voor MIC zijn, naast koolstofstaal, ook RVS, zij het dan enkel bij aanzienlijke sulfaatgehaltes.

HET AANTASTINGSPROCES

Het aantastingsproces van het metaal vat aan in de anaërobe laag van de biofilm, en komt tot uiting in het vormen van tubercules (roestkapjes in de vorm van kleine bloemkolen) aan het oppervlak. Binnenin deze roestkapjes ontstaat zwavelzuur dat het materiaal op de zwakste plaats wegvreet, terwijl het gebied daaromheen wordt geëtst. Om die reden zie je naast een perforatie vaak een heldere zone. Tuberculation komt voor in staal en gietijzeren leidingen in condities waar zuurstof aanwezig is. Zacht water met hoge bicarbonaten alkaliniteit stimuleren de vorming van tubercules, evenals hoge concentraties sulfaat chloride en andere agressieve anionen.

FACTOREN DIE MIC BEÏNVLOEDEN

De kinetica van het corrosief proces wordt bepaald door de fysisch-chemische interactie aan het oppervlak, namelijk door de zuurstofconcentratie, de aanwezig zouten, de PH-waarde, de redoxpotentiaal en de geleidbaarheid. De groei van micro-organismen aan het grensvlak kunnen ieder van deze parameters beïnvloeden.

Stilstaand water

Fabricaten lijken het meest vatbaar voor MIC, wanneer er sprake is van stilstaand water (bijvoorbeeld afvalwatersystemen die gekenmerkt worden door een hoog sulfaatgehalte), een conditie die extra gunstig is voor de afzet van corrosieve biofilms, die zo bovendien ook voldoende tijd krijgen om zich optimaal te ontwikkelen. Zo zijn er gevallen bekend van brandblusleidingen van rvs AISI316L, gevuld met stilstaand onbehandeld water, die binnen het jaar lek zijn. Bovendien valt het euvel ook niet waar te nemen, tot op het moment waarop de bacteriën ook effectief de buitenwand hebben geperforeerd. Verder zijn ook zandbedfilters, opslagtanks en sprinklerinstallaties vaak voorkomende slachtoffers, al zijn bijvoorbeeld ook de kerosinetanks van vliegtuigen niet vrijgesteld van problemen.

Temperatuur

Ook de temperatuur heeft een rol te spelen: hoe hoger de temperatuur, des te sneller de aangroei van micro-organismen. Het hoeft dan ook niet te verwonderen dat bijvoorbeeld koelunits, warmtewisselaars en proceswaterinstallaties veelal te kampen krijgen met MIC, net als pompkamers of brandblusleidingen in verkeerstunnels (waar de temperatuur sowieso al wat hoger ligt). De bacteriën raken bovendien ook steeds resistenter aan hogere temperaturen. Waar men enkele jaren terug constateerde dat de bacteriën niet konden overleven bij een temperatuur van circa 62°C, kunnen ze op vandaag een hitte van zo'n 25°C hoger torsen.

MATERIALEN

De metalen en legeingen die zich gevoelig tonen voor de invloed van deze schadelijke micro-organismen, zijn naast koolstofstaal, ook rvs, zij het dan enkel bij aanzienlijke sulfaatgehaltes. Geringe waardes kunnen bij rvs immers niet resulteren in een dermate hoog zwavelgehalte dat corrosie tot gevolg zou kunnen hebben.

GEVOLGEN

Slechtere warmteoverdracht

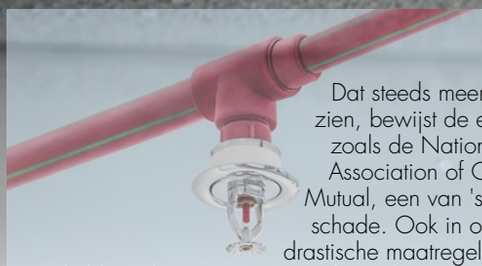
Naast het corroderen van het metaal kan de bacteriële biofilm een eventuele warmteoverdracht (bijvoorbeeld bij warmtewisselaars) negatief beïnvloeden.

Dichtslibben van leidingen

Op termijn is de kans ook reëel dat de bloemkoolachtige tubercules op termijn hele systemen doen dichtslibben. In het geval van bijvoorbeeld sprinklerinstallaties weet de goede verstaander dat de brandveiligheid van een gebouw hierbij dan ernstig in het gedrang komt wanneer de nood het hoogst is. De schuldigen kent u intussen wellicht...

Het gevaar van MIC in de praktijk

Deze voet van een drinkwaterpomp, opgetrokken uit rvs 304 (18% chroom, 8% nikkel en max. 0,08% koolstof), zag er na ruim een jaar uit al hevig gecorrodeerd uit. De oorzaak van deze microbiële corrosievorm leidt ons terug naar de productieafdeling van de fabrikant van het stuk. Zo bleek het water in een testreservoir dat aangewend werd voor het afpersen, geïnfecteerd met sulfaatreducerende bacteriën. Het weinige water dat in de pomp achterbleef na het persen gaf bacteriën de kans een agressieve biofilm op te werpen, die zich na verloop van tijd wist te manifesteren tot talloze tubercules die de pompruimte steeds meer kwamen te vullen. Binnen een erg korte tijdspanne kwam het geproduceerde zwavelzuur zich door de basisstructuur te vreten, waardoor de pompvoet meteen ook lek raakte. Uiteindelijk zetten zich ook bruine, roestige strepen af op de buitenzijde van de pomp, waardoor duidelijk werd dat er een lek was.



MIC in sprinklersystemen

Dat steeds meer mensen het risico van MIC beginnen in te zien, bewijst de erkenning van enkele Amerikaanse instanties, zoals de National Fire Protection Association, de National Association of Corrosion Engineers, alsook die van Factory Mutual, een van 's werelds grootste verzekeraars tegen brandschade. Ook in onze contreien lijkt men ontwaakt om stilaan drastische maatregelen te nemen tegen deze corrosievorm. Allen hebben de instanties na onderzoek moeten constateren dat MIC een van de grootste bedreigingen vormt voor de goede werking van brandbestrijdingssystemen, zoals bijvoorbeeld sprinklerinstallaties.

Verschil tussen droge en natte systemen

Wanneer brandpreventiemiddelen worden geduid, onderscheidt men droge en natte systemen. Toch is enige aandacht ook bij het eerstgenoemde systeem aan de orde. Immers, zo droog blijken de systemen in de praktijk niet. Op tijd en stond worden immers praktische controles uitgevoerd, om de efficaciteit van de systemen te testen. Helaas blijft er na deze tests telkens net voldoende vocht in de leidingen achter om MIC te initiëren.

Het onderzoek

In het onderzoek bleek maar liefst 73% van de onderzochte installaties ouder dan 15 jaar niet meer te corresponderen met hun initiële ontwerpparameters. De grote boosdoeners zijn perforaties en ook het dichtslibben van leidingen, twee problemen die men kan toeschrijven aan MIC. Sprinklersystemen worden immers veelal met water gevuld afkomstig van tanks of van de waterkelder. In beide gevallen gaat het om water dat gedurende lange tijd stilstaat, waardoor aerobe bacteriën zich optimaal kunnen ontwikkelen. De corrosie die ontstaat in de leidingen is zwart van kleur, en brengt door de vorming van waterstofsulfide de typische geur van rotte eieren met zich mee. De afzettingsproducten laten de sprinklers dichtslibben, waardoor de goede werking niet langer kan worden gegarandeerd.

De grote boosdoeners zijn perforaties en ook het dichtslibben van leidingen, twee problemen die men kan toeschrijven aan MIC.

Gezondheidsproblemen

Lekkages in leidingen veroorzaakt door MIC zijn initieel uiterst klein, waardoor een nevel van aerosolen ontstaat. De ontelbare bacteriën die zich hierdoor in een ruimte kunnen verspreiden, zouden wel eens de verklaring kunnen zijn dat mensen in een bepaalde ruimte op mysterieuze wijze ziek worden.

Schade aan het patrimonium

Worden de perforaties van installaties nog groter, kunnen de lekkages mogelijk grote gevolgen hebben, bijvoorbeeld aan de vloerbedekking. Of stelt u zich maar eens voor dat een lek in een museum leidt tot onherstelbare schade aan kunstwerken of artefacten?

VOORKOMEN & GENEZEN

De geleden economische schade die intussen toe te schrijven valt aan het nochtans nog steeds relatief onbekende MIC, zou intussen toch al een niet te verwaarlozen aandeel hebben. Er komen dan ook almaar meer vragen naar hoe men zich tegen deze bedreiging kan wapenen. En gelukkig, net als bij andere corrosiemechanismen kan deze corrosievorm worden voorkomen of eventueel bestreden.

Vaststellen om welke bacteriën het gaat

Teneinde te kunnen weten welke bestrijding zich aandient, kan het lonen om vast te stellen om welke bacteriën het nu effectief gaat. De BART-test, wat staat voor Biological Activity Reaction Test, is vooral van toepassingen voor labo's en bedrijven gespecialiseerd in corrosiebestrijding in de olie- en gassector. De praktijk leert echter dat microbiëel geïnduceerde corrosie in het gros van de gevallen valt toe te schrijven aan zwavelreducerende bacteriën (SRB's) en dus niet aan een van de andere hoofdgroepen (APB's, SLYM's, HAB's of IRB's).

Toevoer van biocides

De regelmatige toevoer van biocides zoals natriumhypochloriet kan helpen om de schadelijke bacteriën te doden en zo de mogelijke afzetting van een bacteriële biofilm te voorkomen, al is het geen exacte wetenschap of deze er al dan niet zal of kan komen. Bovendien kunnen deze biocides niet overal worden toegepast. Immers, ook natriumhypochloriet zelf is op zich zeer corrosief voor rvs, gezien het een instabiele chloorverbinding betreft. Bovendien werden de laboresultaten van dit bestrijdingsmiddel bereikt met UV-licht en ozon. Een procestechnoloog zal met andere woorden van toepassing tot toepassing moeten beslissen wat de juiste aanpak is.

Alternatieve materiaalkeuze

Bij vervanging loont het te opteren voor een alternatief materiaal zoals 6% Mo rvs (254 SMO) of titanium grade 2.

Kathodische bescherming

Ook het voorzien van een speciale kathodische bescherming kan resultaat opleveren. Bij de methode laat men de stroomtoevoer fluctueren, waardoor ook de zuurtegraad toe- en afneemt. Dit remt micro-organismen af om de aerobe film te ontwikkelen, waardoor hun anaerobe equivalenten geen beschutting krijgen om het basismateriaal te corrumperen. ❑

Pipeshield

Pipeshield, een alternatief voor de andere bestrijdingsmiddelen die hiernaast beschreven staan, is een product waarbij micellen zich als oppervlakteactieve stof op de metaalwand hechten, waardoor bescherming wordt geboden tegen MIC. Bacteriën en micro-organismen raken ingekapseld, waardoor hun corrosieve uitwerking wordt geëlimineerd. Bovendien is het middel ook effectief als bestrijding van MIC in bestaande systemen, zoals brandblussystemen.

Praktijktest

Op de afbeelding hieronder is de werking van Pipeshield te zien. Men dompelde staalwol in twee potjes met drinkwater, links zonder en rechts mét Pipeshield. Na enkele weken is de staalwol zonder de behandeling volledig opgelost tot ijzerhydroxide (het potje links), terwijl Pipeshield verhinderde dat de staalwol in het potje rechts ging oplossen.

Enkele cijfers

- Het product is werkzaam tot 130°C.
- Pipeshield is pH-neutraal en lost volledig op in water.
- Het is getest volgens DIN 51360 en ASTM D-665.