
HET ONDERSCHATTE GEVAAR VAN BIOLOGISCHE CORROSIË IN BRANDBLUSSYSTEMEN EN LEIDINGEN

Er zijn in de dagelijkse praktijk diverse corrosiemechanismen bekend waarvoor men terecht vreest; enige voorbeelden hiervan zijn put- en spleetcorrosie alsmede galvanische en spanningscorrosie. Indien de term biologische corrosie wordt genoemd dan wordt er veelal wat schouderophalend gereageerd onder het motto 'het zal wel'. Toch is er een vorm van biologische aantasting die tot zeer ernstige gevolgen kan leiden en dat is microbiel geïnduceerde corrosie dat kortweg MIC wordt genoemd. Ook de Engelstalige uitdrukking 'Microbiological Influenced Corrosion' wordt hiervoor gebruikt.

Ko Buijs www.innomet.nl

Deze corrosie wordt veroorzaakt door veelal zwavelreducerende bacteriën (SRB's) die zowel onder aerobe en anaerobe omstandigheden kunnen leven. Eerstgenoemde zijn vooral actief in een zuurstofhoudende omgeving terwijl de anaerobe bacteriën juist in een zuurstofarme of zelfs in een zuurstofvrij milieu gedijen. Deze bacteriën kunnen in dat laatstgenoemde geval een corrosieve biofilm creëren op het metaaloppervlak die tot een grote corrosieschade kan leiden. Overigens kunnen deze bacteriën gelijktijdig in een biofilm zowel aerobe als anaerobe aanwezig zijn. De aerobe bacteriën zijn dan aanwezig aan de waterzijde want zij hebben immers zuurstof nodig; de anaerobe bacteriën zullen dan prima floreeren aan de metaalzijde.

In de praktijk blijkt hoezeer deze relatief nieuwe vorm van biologische corrosie steeds meer verwoestend om zich heen gaat grijpen. Het manifesteert zich op vele metalen en metaallegeringen. Koolstofstaal en roestvast staal zijn zeer gevoelig voor deze corrosievorm. De schade die door MIC ontstaat, bedraagt ongeveer 1% van het bruto nationaal product en daarom komt er steeds meer belangstelling om deze vorm van corrosie grondig te bestrijden. Om een goed beeld te krijgen wat deze corrosievorm feitelijk inhoudt, volgt nu eerst een korte uiteenzetting over MIC.

Zoals eerder is gesteld wordt MIC veroorzaakt door vooral zwavelreducerende bacteriën maar soms ook wel door ijzer en mangaan oxiderende micro-organismen. Het komt eigenlijk alleen voor in waterige milieus en ruwere plekken zijn extra gevoelig voor deze corrosie want op deze plaatsen is de conditie extra gunstig voor de afzet van de corrosieve biofilms. MIC treedt vooral op in koelwatersystemen, sprinklerinstallaties, opslagtanks, warmtewisselaars, brandblusleidingen, zandbedfilters, enz. Naarmate de temperatuur oploopt, zullen dergelijke bacteriën zich sneller gaan vermenigvuldigen met

alle nadelige gevolgen van dien. Ook raken deze bacteriën helaas steeds meer bestand tegen hogere temperaturen vanwege het muterend gedrag. Enige jaren geleden werd gesteld dat in een omgeving van circa 62°C deze bacterie niet kon overleven en tegenwoordig blijkt dat al weer zo'n 25°C hoger te zijn. Er zijn drie mechanismen bekend die MIC initiëren, t.w. aantasting door afscheidingsproducten, kathodische depolarisatie en soms ook wel door de vorming van elektrochemische cellen.

Bepaalde bacteriën produceren agressieve stoffen tijdens het afsterven zoals sulfide, zwavelzuur, zoutzuur of organische zuren. Zwavelzuur en zoutzuur betreffen sterk reducerende zuren waar staal en roestvast staal niet tegen bestand zijn waardoor ernstige corrosie zal ontstaan. Wanddiktes van enkele millimeters kunnen daardoor in een paar maanden compleet geperforeerd zijn.

Tijdens het aantasten van het metaal in de anaerobe laag van de biofilm vormen de genoemde reagentia tubercules. Deze manifesteren zich als roestkapjes op het oppervlak in de vorm van kleine bloemkolen. Onder zo'n roestkapje ontstaat zwavelzuur dat het materiaal op de zwakste plek doet wegvreten terwijl de rest wordt geëet. Daarom ziet men naast een gaatje vaak een helder aangetast plekje.

Voor de SRB's vormen de laatste jaren een steeds groter probleem omdat ook gezonde materialen snel hiermee besmet raken waardoor zij ook door MIC in relatief korte tijd kunnen bezwijken. Daarnaast zullen biofilms de warmteoverdracht nadelig beïnvloeden en raken gehele systemen soms compleet verstopt door het dichtslibben wat voor sprinklerinstallaties een ontoelaatbaar probleem oplevert. Op afbeelding 1 ziet men een aangetaste voet van een drinkwaterpomp gemaakt van roestvast staal 304 dat na ruim een jaar een dergelijk beeld gaf vanwege MIC. De oorzaak was dat de pomp besmet was geraakt tijdens het afpersen toen deze uit de productie

kwam. Het water in het testreservoir, dat gebruikt werd voor dit afpersen, bleek besmet te zijn met SRB's. M.a.w. de bacteriën in dunne waterfilm die in de pomp achterbleef, hebben zich kunnen ontwikkelen tot een agressieve biofilm. Toen de pomp in gebruik werd genomen heeft deze biofilm zich verder kunnen ontwikkelen waardoor MIC is ontstaan. De ontstane tubercules in de vorm van bloemkoolpatronen kunnen na verloop van tijd de gehele pompruimte vullen. De pompvoet was overigens hierdoor al lek na ongeveer een jaar. Dat was zichtbaar vanwege bruine natte strepen die op de buitenkant te zien waren. Vooral in stilstaand water is de kans behoorlijk groot dat er MIC ontstaat en ook indien de temperatuur wat hoger wordt. Zo is bekend dat brandblusleidingen van roestvast staal AISI316 die gevuld zijn met stilstaand water al binnen een jaar lek zijn.



Afbeelding 1: een pompvoet van roestvast staal AISI 304 aangetast door MIC (foto Innomet b.v.).

Naast bovengenoemd corrosiemechanisme is ook kathodische depolarisatie bekend als oorzaak van MIC en soms ook wel door de vorming van elektrochemische cellen. Bij kathodische depolarisatie gebruiken bacteriën de waterstof die aan de kathode ontstaat om te groeien. Daardoor wordt de galvanische cel verder geactiveerd. Doordat er dan meer waterstof nodig is, wordt de anodische deelreactie verder versterkt en dat betekent het versneld oplossen van het metaal. In het tweede geval vormen bacteriën een biofilm op het oppervlak. Onder en naast dit laagje kunnen grote verschillen zijn in beluchtingsgraad maar ook in zout- en zuurconcentraties. Hierdoor ontstaan lokale elektrochemische cellen die corrosie initiëren.

Concluderend kan men stellen dat men er veel meer gericht op moet zijn om deze ernstige 'nieuwe' corrosievorm met alle mogelijke maatregelen te bestrijden. Maar nog veel beter is

om dit te voorkomen en dat kan inderdaad met de juiste maatregelen. Zo zijn er biociden beschikbaar zoals natriumhypochloriet die dergelijke bacteriën effectief kunnen doden maar het kan niet overal toegepast worden. De reden hiervan kan zijn dat het eindproduct hierdoor nadelig wordt beïnvloed of dat een dergelijk biocide te corrosief is voor het toegepaste metaal. Zo is bekend dat natriumhypochloriet zeer corrosief is voor roestvast staal omdat het een instabiele chloorverbinding betreft. Ook worden bemoedigende resultaten bereikt met UV-licht en ozon. Daarom zal elk geval door een proces technoloog beoordeeld moeten worden wat de juiste aanpak is.

Omdat MIC een vrij nieuwe vorm van corrosie is, rijst vaak snel de vraag waarom men er vroeger geen last van had. Zo'n 20 jaar geleden hoorde men nauwelijks over dit fenomeen en tegenwoordig krijgt men soms het idee dat deze corrosievorm wel eens een van de meest voorkomende is. Hier is niet zo gemakkelijk om hier een juist antwoord op te geven en de meningen zijn nog wel eens verdeeld. Het meest aannemelijke is dat bijvoorbeeld zwavelreducerende bacteriën door de mondialisering en temperatuurverhoging zich over de gehele wereld hebben kunnen verspreiden. Normaal kwamen deze bacteriën voor in vulkanische gebieden vanwege de aanwezige zwavel. Hoe het ook zij, men heeft er nu mee van doen en ook hier geldt dat er aan preventie gedaan moet worden om de negatieve effecten niet nog erger te maken. Net als bij andere corrosiemechanismen is er gelukkig wat te regelen om deze corrosie te voorkomen of te bestrijden indien het toch onverhoopt de kop heeft opgestoken.



Afbeelding 2: Stalen aangetaste 4"pijp door MIC (foto MIC Europe b.v.).

MIC in brandpreventie-installaties

Het is eigenlijk nog maar relatief kort bekend dat in installaties t.b.v. brandpreventie ook de gevreesde MIC kan ontstaan. Dat is op zich een ernstige zaak omdat dit betekent dat de brandbeveiliging in gevaar komt omdat men niet meer blindelings kan vertrouwen op bijvoorbeeld een sprinklersysteem. Het probleem wordt bovendien nog groter omdat men niets kan waarnemen aan de buitenkant totdat de wand door deze corrosie wordt doorboord. Het positieve van dit laatstgenoemde is dat men dan wel gewaarschuwd wordt dat er iets mis is met het geheel. Wat feitelijk nog meer gevaar oplevert, zijn de 'bloemkoolachtige tubercules' die de leidingen en de sprinklernozzles compleet doen verstopen waardoor het geheel niet meer zal functioneren zodra er brand is. Lekkages veroorzaakt door MIC zijn veelal in het begin uiterst klein waardoor er een nevel van aerosolen ontstaat waarin ontelbare bacteriën in die ruimte vrijkomen. Dat zou wel eens een verklaring kunnen zijn dat mensen in een bepaalde ruimte op een mysterieuze wijze ziek zijn geworden. Worden de perforaties groter dan ontstaat er in veel gevallen waterschade en voor musea kan dit onherstelbare schade aan kunstwerken opleveren.

MIC wordt in de USA erkend door de National Fire Protection Association en Factory Mutual. Laatstgenoemde is een van 's werelds grootste verzekeraars tegen brandschade en hun datasheet 2-1 beschrijft dit corrosiemechanisme en geeft bovendien preventieve adviezen. Ook de National Association of Corrosion Engineers (NACE) heeft uitgebreid onderzoek gedaan naar MIC in sprinklersystemen met als conclusie dat dit een van de grootste bedreigingen vormt voor dergelijke installaties en dat de industrie passende maatregelen dient te nemen om de problemen op dit gebied te elimineren. Uit een uitvoerig internationaal onderzoek is naar voren gekomen dat 73% van de onderzochte installaties ouder dan 15 jaar niet meer voldoen aan de ontwerpparameters vanwege perforaties en/of het dichtslibben. Ook in Nederland begint steeds meer draagvlak te komen om maatregelen te nemen teneinde brandbestrijdingssystemen betrouwbaar te behouden. Men kent in de wereld van brandpreventie twee hoofdsystemen namelijk droge en natte systemen en vooral de eerstgenoemde kan iemand op het verkeerde been zetten want zo droog zijn deze systemen bepaald niet. Tijdens controles worden systemen vol gezet met water en bij het laten leeglopen blijft er voldoende vocht over om alsnog MIC te initiëren. Dat bleek ook met het onderzoek dat de Duitse Sprinklerautoriteiten (VdS) hebben laten uitvoeren op zowel droge als natte systemen. Daar kwamen uiteindelijk de 'droge' systemen er nog slechter af dan de natte. Ook in Nederland is opdracht gegeven aan de Werkgroep Corrosie van de Commissie van Deskundigen Blusinstallaties (CvD) om een memorandum op te stellen hoe men met MIC dient om te gaan. Al met al genoeg signalen dat men internationaal ontwaakt is om drastische maatregelen te nemen.

De BART test

Naast zwavelreducerende bacteriën zijn er nog vier hoofdgroepen die een corrosieve biofilm kunnen vormen.

Dat zijn bacteriën die het water verzuren waardoor het metaal uiteindelijk gaat aantasten. Deze hoofdgroepen zijn:

- APB (zuurproducerende bacteriën);
- SLYM (slijm- en vliesvormende bacteriën);
- HAB (heterotrophics);
- IRB (ijzergelateerde bacteriën);
- SRB's (zwavelreducerende bacteriën).

Bij ijzer gelateerde bacteriën oxideren de ferro-ionen tot ferri-ionen waarbij energie vrijkomt die bacteriën laten groeien. Ferri-ionen zijn zeer corrosief voor het metaal. Om vast te stellen met welk type bacteriën men van doen heeft, is de BART test ontwikkeld en dat staat voor 'Biological Activity Reaction Test'. Deze test is ontwikkeld door Droycon Bioconcepts in Canada en wordt vooral gebruikt door laboratoria en bedrijven die zich bezighouden met o.m. corrosiebestrijding in de olie- en gasektor. Heeft men daardoor kunnen vaststellen om welke hoofdgroep bacteriën het gaat dan kan men gerichter een methode kiezen om deze te bestrijden. Toch blijkt in de praktijk dat men het meest van doen heeft met de SRB's.

Sprinklersystemen worden met water gevuld dat veelal afkomstig is van tanks of waterkelder. Dat water staat vaak gedurende lange tijd stil in zo'n bassin en dat betekent dat aerobe bacteriën zich optimaal kunnen ontwikkelen. De corrosieproducten zijn zwartachtig en stinken vanwege de H₂S vorming (rotte eieren lucht). De ontstane afzettingen laten dan de sprinklers verstopen (afbeelding 3).



Afbeelding 3: stalen pijp die geheel 'geplugd' is door corrosieproducten (foto MIC Europe b.v.).

Verzinkte buis

Men denkt veelal dat inwendig verzinkte buizen de oplossing bieden om MIC af te remmen of te voorkomen maar dat is een groot misverstand. Zink op staal geeft een beschermend laagje dankzij water en koolzuur dat in de atmosfeer aanwezig is. Zo ontstaat er een onoplosbaar laagje van zinkpatina dat in feite een laagje zinkcarbonaat is. Belangrijk is dat een systeem wisselend nat en droog is en dat is meestal niet het geval bij sprinklerinstallaties. Door de zuurstof in het water zal het zink in oplossing gaan omdat door gebrek aan koolzuur geen zinkpatina meer kan worden gevormd. Daarom zal alsnog corrosie ontstaan dat bovendien een ideale structuur vormt om een biofilm te laten hechten.



Afbeelding 4: zicht op de binnenkant van een door MIC doorboorde 316Ti pijp gevuld met IJ-water met de afmeting 6"SiOs (foto Innomet b.v.).

Roestvast staal

Brandblusleidingen van roestvast staal zijn ook zeer gevoelig voor MIC omdat veelal het bluswater in de leidingen gedurende lange tijd in onbehandelde conditie stilstaat. Hierdoor krijgt de biofilm alle tijd om zich optimaal te ontwikkelen met alle nadelige gevolgen van dien. Zo zijn er diverse roestvast staal AISI 316L leidingen na relatief korte tijd door MIC geperforeerd. Op afbeelding 4 ziet men een monsterstuk dat genomen is uit een 6"SiOs buis van de kwaliteit 316Ti die reeds na een half jaar doorboorde gaatjes liet zien. Er is duidelijk om het gaatje heen een helder plekje waarneembaar dat veroorzaakt is door het etsende zwavelzuur dat zich onder

Afbeelding 5: test met PipeShield op staalwol (foto Innomet b.v.).



de (inmiddels verdwenen) tubercule bevond. Het water in de leiding was onbehandeld genomen uit het IJ te Amsterdam.

Met name brandblusleidingen in verkeerstunnels zijn hiervoor gevoelig en vooral indien de temperatuur wat hoger is zoals in pompkamers en aftakkingen die voorzien zijn van tracings om bevriezing te voorkomen. M.a.w. het gebruik van roestvast staal geeft geen enkele garantie dat er geen MIC ontstaat en dat geldt ook voor de hoger gelegeerde kwaliteiten. Dus bij het toepassen van roestvast staal zal men afdoende maatregelen moeten nemen en de meest optimale daarvan wordt onderstaand behandeld.

PipeShield de ultieme oplossing

Een goede bescherming tegen MIC biedt PipeShield van MIC-Europe en dat betreft een product waar micellen zich hechten als oppervlakteactieve stof op de metaalwand. Dit leidt tot een opmerkelijke en afdoende bescherming tegen MIC. Bovendien worden bacteriën en micro-organismen door deze surfactant ingekapseld waardoor hun corrosieve uitwerking geëlimineerd wordt. Op afbeelding 5 ziet men staalwol dat in normaal drinkwater is gelegd met en zonder PipeShield. Na verloop van enige weken is de staalwol opgelost in het water tot ijzerhydroxide en in het rechter potje is dat niet het geval dankzij de beschermende werking van PipeShield.

Enige feiten:

- PipeShield is een Reach geregistreerd product dat aan het water wordt toegevoegd. Deze oplossing zorgt na bevochtiging voor een beschermend laagje op het oppervlak. Dit laagje is slechts enkele atoomlagen dik maar desondanks wordt er een hoge weerstand tegen microbiëel geïnduceerde corrosie gecreëerd.
- PipeShield is pH neutraal en het lost volledig op in water.
- Een normale dosering is 1250 ppm.
- Het heeft een zeer lange levensduur en mag op het riool geloosd worden.
- Het is getest volgens DIN 51360 alsmede ASTM D-665.
- Het is werkzaam tot een temperatuur van 130°C.
- Voorts lost PipeShield reeds ontstane biofilms op waardoor het in bestaande systemen alsnog effectief zijn werk kan gaan doen.
- Het kapselt bacteriën en andere micro-organismen a.h.w. in waardoor deze nauwelijks nog schade kunnen berokkenen. M.a.w. het remt de vorming van een corrosieve biofilm af.
- Het is extra effectief in stilstaande systemen zoals dat meestal het geval is in brandblussystemen.
- Het is niet te gebruiken in processtromen die met voeding van doen hebben want het is tenslotte een chemisch product.

Indien PipeShield niet toegepast kan worden, zijn er ook interessante resultaten bereikt met intelligente kathodische bescherming dat met fluctuerende stromen werkt. Daardoor fluctueert de zuurgraad mee en daar houden micro-organismen niet van. M.a.w. men frustreert a.h.w. bacteriën om zich als corrosieve biofilm af te zetten. Dit kan zowel met opofferingsanodes als met opgedrukte stroom. Dat laatste is vooral relevant voor de voedingssector en farmacie. Omdat de elektrische stroom fluctueert, gaan anodes ongeveer twee keer zo lang mee in vergelijking met anodes t.b.v. de conventionele kathodische bescherming.

Dergelijke smart anodes kunnen echter alleen toegepast worden in waterkelders en tanks waarin bluswater wordt opgeslagen. Door het onafgebroken aanwezig zijn van dit water zullen micro-organismen rijkelijk de kans krijgen om zich daar te vormen waardoor zelfs de tanks aangetast zullen worden. ■

Literatuur: Microbiological Influenced Corrosion (MIC) in Sprinklerinstallaties; door Jos Braes Kluwer Jaarboek.

Voor meer informatie: www.innomet.nl