

Microbiologisch geïnduceerde corrosie (MIC)



1. Introductie

Destijds was dit verschijnsel in de industrie nog zo goed als onbekend. Nog steeds wordt ongeloofwaardig gereageerd als wordt bewezen dat 'beestjes' het metaal hebben 'opgegeten'. Terwijl toch algemeen bekend is dat die 'beestjes' bijvoorbeeld allerlei producten in een paar dagen tijd sterk kunnen verzuren. Denk hierbij aan melk en wijn.

Microbiologisch geïnduceerde corrosie kan worden veroorzaakt door een groot aantal typen micro-organismen en het komt vaak voor in waterige milieus. MIC treedt vooral op in koelwatersystemen, warmtewisselaars, brandbusleidingen, zandbedfilters,... .Echter ook in andere omgevingen kan het verschijnsel voorkomen, bijvoorbeeld in olieopslagtanks en zelfs in kerosinetanks van vliegtuigen.

Microbiologisch geïnduceerde corrosie wordt geconstateerd bij vele metalen zoals staal, gietijzer, roestvaststaal, aluminium en nikkel maar ook bij beton.

De problemen bij microbiologisch geïnduceerde corrosie zijn vooral aanwezig als zich op het oppervlak een zogenaamde biofilm vormt.

2. Wat is MIC?

MIC is het acroniem voor “Microbially Influenced Corrosion” of Microbiologisch geïnduceerde corrosie. Het refereert naar de mogelijkheid dat micro-organismen betrokken zijn in de aantasting van metallische (alsook non-metallische) materialen. MIC is geen nieuw corrosiemechanisme maar het verklaart de rol van micro-organismen bij corrosieprocessen. Een alomvattende definitie van MIC zou kunnen luiden als volgt:

“ Microbiologisch geïnduceerde corrosie (MIC) verwijst naar de invloed van micro-organismen op de kinetica van corrosieprocessen van metalen, veroorzaakt door micro-organismen die aan oppervlakken gehecht zijn (gewoonlijk “biofilmen” genoemd). De absolute vereiste is de aanwezigheid van micro-

organismen. Indien de corrosie beïnvloed wordt door hun activiteit zijn andere vereisten: (1) een energiebron, (2) een koolstofbron, (3) een elektron aangever en (4) een elektron ontvanger en (5) water"

In principe is corrosie een grensvlak proces. De kinetica van corrosie wordt bepaald door de fysisch-chemische interactie aan het oppervlak, namelijk door de zuurstofconcentratie, de aanwezige zouten, de PH-waarde, de redoxpotentiaal en de geleidbaarheid. Al deze parameters kunnen beïnvloed worden door de groei van micro-organismen aan het grensvlak. Zo kunnen "biofilmen" zeer dun (monolagen) tot enkele centimeters groot zijn en de PH-waarde aan het grensvlak met 3 eenheden laten veranderen ten opzichte van de omgeving. Hiermee dient rekening gehouden te worden als men watermonsters neemt die dan niet representatief zijn.



FOTO 1: FYSISCH-CHEMISCHE INTERACTIE AAN HET OPPERVLAK

3. De principes van microbiologisch leven

Het is duidelijk dat MIC enkel kan plaatsvinden wanneer micro-organismen aanwezig zijn en actief zijn. Eerst en vooral hebben zij water nodig. Water alleen is niet voldoende, micro-biologisch leven vereist steeds een elektron donor (wordt geoxideerd) en een electron ontvanger (wordt gereduceerd), een energie- en koolstofbron.

Men kan dit samenvatten in volgende tabel:

Eis	Voorzien door
Energiebron	Licht Chemische substanties
Koolstofbron	CO ₂ Organische substanties
Elektron donor	Anorgansiche substanties Organische substanties
Elektron ontvanger	Zuurstof (aerobische groei) NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ (zuurstofarme groei) SO ₄ ²⁻ , CO ₂ (anaerobische groei)

Een zeer goede plaats voor een anaerobisch organisme om te groeien is onder een actieve kolonie van aerobische organismen omdat deze laatste de zuurstof verbruiken en anaerobische zones creëren en zo

ideale plaatsen creëren voor de groei van anaerobische organismen. Sulfaat reducerende bacteriën, die zeer gevoelig zijn voor zuurstof, kunnen zo overleven en vermenigvuldigen in aerobische omgevingen waardoor ze beschermd worden. Ook raken deze organismen helaas meer en meer bestand tegen hogere temperaturen vanwege hun muterend gedrag.

4. De praktische voorwaarden

- a. De aanwezigheid van Sulfaat Reducerende Bacteriën (SRB): zijn meestal in zee en oppervlaktewater aanwezig in lage concentraties. Zij kunnen zich snel vermenigvuldigen.
- b. Een lokaal anaeroob (zuurstofloos) milieu: bijvoorbeeld onder een laag vuil, onder een biofilm of onder een defecte coating
- c. De aanwezigheid van voedingsstoffen voor deze SRB's (zoals SO_4^{2-})

Ook andere bacteriën (SOB) zoals de sulfaat oxiderende bacteriën kunnen elkaar in combinatie met SRB's gaan versterken. Aerobe lijmvormende bacteriën kunnen op diverse wijzen het corrosieproces beïnvloeden (aanmaken slijm, oxidatie van sulfide, oxidatie van ijzer en afscheiding van zure bijproducten) en er zo voor zorgen dat er een anaeroob milieu ontstaat waarin de SRB kunnen groeien

5. Processen: directe en indirecte invloeden

Binnen microbiologisch geïnduceerde corrosie kunnen drie processen worden onderscheiden:

- a. **Kathodische depolarisatie.**
De micro organismen beïnvloeden de kathodische reactie. Bijvoorbeeld reactieproducten van de bacteriën gebruiken waterstof dat zich aan de kathode vormt, waardoor ze de galvanische cel verder activeren omdat de kathodische reactie wordt vergemakkelijkt. Ook komt het voor dat een normale aerobe biofilm corrosie bevordert omdat de aerobe bacteriën katalytisch werken op de reductie van zuurstof en water, dus de kathodische reactie wordt versneld door de bacteriën en daarmee ook de anodische reactie die zorgt voor het oplossen van het metaal. (Als een proper roestvaststaal proefstuk in zeewater wordt gelegd en de rustpotentiaal wordt gemonitord, dan zal blijken dat deze potentiaal over een aantal dagen zal oplopen t.g.v. de ontwikkeling van een aerobe biofilm op het oppervlak.) Deze vorm van microbiologisch geïnduceerde corrosie is dan ook heel natuurlijk en heel vanzelfsprekend.
- b. **Aantasting door afscheidingsproducten.**
De bacteriën produceren agressieve stoffen zoals sulfide, zwavelzuur, salpeterzuur of organische zuren. Deze stoffen tasten het metaal of het beton aan.
- c. **Vorming van elektrochemische cellen.**
Bacteriën vormen een laag op het oppervlak, de biofilm. Onder en naast deze laag kunnen grote verschillen zijn in beluchtinggraad, zoutconcentratie, zuurconcentratie, enzovoort. Hierdoor ontstaan lokale elektrochemische cellen.

Naast deze drie directe invloeden van bacteriën op corrosie zijn er ook nog indirecte invloeden:

- i. Degradatie van een coatinglaag tengevolge van de activiteit van bacteriën (voornamelijk de afscheidingsproducten).
- ii. Het afbreken van inhibitoren door bacteriën

Zoals reeds gezien, kunnen de bacteriën worden verdeeld in twee groepen: de anaerobe en aerobe bacteriën. De aerobe bacteriën zijn actief in een zuurstofhoudende omgeving en de anaerobe bacteriën in een zuurstofarme of zuurstofvrije omgeving. Overigens kunnen in een biofilm gelijktijdig aerobe als anaerobe bacteriën actief zijn. De aerobe bacteriën zitten aan de waterzijde en gebruiken

de zuurstof zodat de anaerobe bacteriën aan de metaalzijde kunnen gedijen.

6. Enkele vormen van MIC

Van de diverse vormen van microbiologisch geïnduceerde corrosie worden er hier drie vormen behandeld:

a. **Corrosie van staal en beton door zwavelbacteriën.**

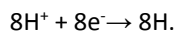
Zwavelbacteriën zijn aerobe bacteriën. De bekendste is de Thiobacillus Thio-oxidans. Deze bacteriën oxideren het element zwavel en zwavelverbindingen naar zwavelzuur. Het zwavelzuur tast het staal en beton aan. Het mechanisme bij de betonaantasting is een reactie tussen cement (calciumcarbonaat en calciumhydroxide) en zwavelzuur naar gips (calciumsulfaat). Dit verschijnsel treedt op plaatsen waar veel zwavel- en zwavelverbindingen aanwezig zijn, bijvoorbeeld rioleringen en afvalwaterzuiveringen.

b. **Corrosie van staal door sulfaat reducerende bacteriën.**

Sulfaatreducerende bacteriën komen veel voor in de grond, in slib, in oppervlaktewater en in zeewater. Een bekend type is de Desulfovibrio. Ze gedijen alleen bij de aanwezigheid van sulfaat of sulfiet en onder anaerobe omstandigheden. Bij anaerobe omstandigheden kan het water overigens gewoon belucht zijn omdat de anaerobe bacteriën bedekt kunnen zijn met een 'gewone' aerobe biofilm. Een biofilm is een complex geheel met vele soorten micro organismen die elkaar in stand houden.

Het mechanisme achter deze corrosievorm is kathodische depolarisatie.

Onder de biofilm vindt verzuring plaats. Waterstof wordt gevormd tijdens een 'gewone' kathodische corrosiereactie:



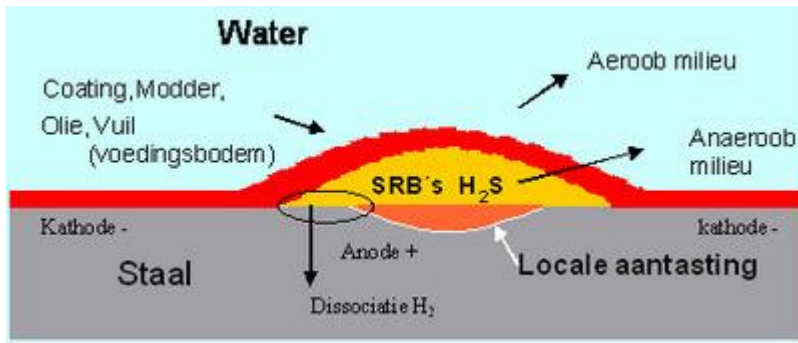
De 8 waterstofatomen krijgen geen tijd om zich tot waterstofgas H_2 te vormen vanwege de volgende reacties:

- i. Omzetting van sulfaat door de bacteriën: $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}^{2-} + 2\text{O}_2$
- ii. Kathodische depolarisatie: $8\text{H}^+ + 4\text{O}^{2-} \rightarrow 4\text{H}_2\text{O}$

Samengevat wordt het waterstof dat ontstaat aan de kathode door zuurstof dat door de bacteriën wordt gemaakt opgebruikt waardoor ruimte is voor nieuwe kathodische corrosiereacties.

Kenmerkend bij deze veel voorkomende vorm van microbiologisch geïnduceerde corrosie is het ontstaan van ijzer(II)sulfide (FeS), dat een zwarte laag doet ontstaan. Dit FeS is slecht oplosbaar en zal de evenwichtspotentiaal van het staal in dit milieu doen dalen

Vaak zit op deze zwarte laag dan weer een 'gewone roestlaag', die oranje of rood van kleur is. Als moet worden bewezen dat SRB's (Sulfaat Reducerende Bacteriën) de corrosie hebben veroorzaakt, is het raadzaam om het zwarte corrosie product te analyseren. Als blijkt dat dit een significante hoeveelheid sulfide bevat dan is dit een sterke aanwijzing dat SRB's de corrosie hebben veroorzaakt. Dit is ook te zien in figuur 1.

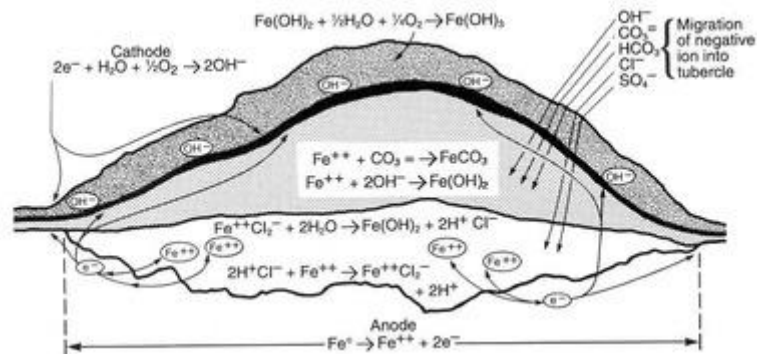


FIGUUR 1 : SRB'S VEROORZAKEN CORROSIE

c. Tuberculation

Tuberculation komt voor in staal en gietijzeren leidingen in condities waar zuurstof aanwezig is. Zacht water met een hoge bicarbonaten alkaliniteit stimuleren de tuberculation (vorming van een tubercule), evenals hoge concentraties sulfaat, chloride en andere agressieve anionen. De structuur van de tubercle is als volgt opgebouwd (zie Figuur 2):

- i. Corroderende ondergrond: putcorrosie, meestal eerder breed dan diep
- ii. Vochtige ruimte: zuur milieu.
- iii. Basis materiaal (corrosieproducten): meest ijzerhydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) en ijzercarbonaten (FeCO_3)
- iv. Binnenste rand (meest magnetiet dus geleidend, bros, hier vindt de kathodische reactie plaats en wordt OH^- gevormd: verhoging pH.
- v. Buitenste korst (hier wordt o.m. ijzer hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) gevormd en verder zijn er silicaten, carbonaten en andere uitscheidingen: droog en bros



FIGUUR 2 : PRINCIPE VAN TUBERCULATION EN OPTREDEN VAN MIC

De tubercules manifesteren zich in het algemeen als roestkapjes op het oppervalk in de vorm van kleine bloemkolen (zie foto 2).



FOTO 2 : TUBERCULES IN HET VOETSTUK VAN EEN POMP

De drijvende kracht achter dit corrosiesysteem is het verschil in zuurstofconcentratie binnen en buiten de tubercule. De bepalende factor in dit proces is de aanwezigheid van zuurstof in het medium (milieu). Tuberculevorming vindt met name bij lage stroomsnelheden plaats, bij hoge snelheden worden tubercules losgeslagen en moet het proces weer van voren af aan beginnen. Micro-organismen en MIC versnellen het proces en de tubercule vorming aanzienlijk.

Ook de aanwezigheid van chloride(Cl^-), sulfaat(SO_4^{2-}) en andere agressieve anionen versnellen en stimuleren het corrosie proces

Er worden meestal veel corrosieproducten gevormd met een groot volume. De problemen die dit soort corrosie meestal veroorzaken zijn naast perforatie vaak verstoppingen in de leiding.

Als illustratie op de foto 3 hieronder de Microbiologisch geïnduceerde corrosie van roestvast stalen plaatmateriaal 304 (3 mm wanddikte) binnen een periode van een jaar. Deze plaat was ingebed in een PUR isolatiemantel (gefotografeerde zijde). Aan de andere zijde liep vloeibare voeding. Let op de extreme etsplek t.g.v. door bacteriën geproduceerd zuur. Volgens de vorm van de bruine ring heeft een roestkap op de plek gezeten. Opgelost ijzer in het zuur dat buiten de kap sijpelde sloeg neer in de vorm van de bruine rand. Het corrosieproduct werd geanalyseerd en bleek veel zwavel te bevatten. Dit is een bewijs dat sulfaat reducerende bacteriën een rol hebben gespeeld in het corrosie proces. Andere bacteriën zijn verantwoordelijk voor de sterke verzuring. De kwaliteit van de langснаadlas is gecontroleerd en deze was goed. Naast de corrosiezone ziet men bovendien de door de bacterie weggeëtste zone van de las. Dit soort corrosie komt vaak voor bij lassen omdat hier het oppervlak ruwer is waardoor een biofilm zich beter kan ontwikkelen



FOTO 3 : MIC VAN EEN ROESTVAST PLAATMATERIAAL 304

7. Detectie en analyse van MIC

Aanwezigheid van putcorrosie, een netwerk van “geëtste” lijnen en een uniforme corrosie kunnen wijzen op een MIC. Om te kunnen bevestigen dat dit werkelijk om MIC gaat, moet men gespecialiseerde testen aanwenden. Meestal kan dit niet on-site gebeuren.

Het zal dus noodzakelijk zijn voldoende en snel monsters te nemen ter plaatse en deze analyseren. Het nemen van vloeibare of vaste stof monsters gebeurt in containers die aan strikte eisen moet voldoen om het micro-organismen niet te doden of te “bezoedelen” met zuurstof.

Analyse van de monsters gebeurt door middel van gedetailleerd microscopisch onderzoek of door een snelle methode met behulp van een plastic staafje. Er bestaan ook enkele laboratorium technieken waarmee “assessments” gebeuren met biofilms om het risico op MIC te onderzoeken.

Een veel toegepaste test is de **Biological Activity Reaction Test**, kortweg BART™ test genoemd waarbij het type bacterie gedecteerd wordt. Het zijn die bacteriën, die het water verzuren waardoor het metaal uiteindelijk gaan aantasten. De hoofdgroepen zijn:

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

8. MIC remedies?

=> verzinkt staal : 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 beschermd laagje dankzij water en koolzuur dat in de atmosfeer zeker aanwezig is. Zo ontstaat er een onoplosbaar laagje zinkcarbonaat. Maar bijvoorbeeld in sprinklerinstallaties zal door de zuurstof in het water het zink in oplossing gaan omdat door gebrek aan koolzuur geen laagje meer kan worden gevormd. Daarom zal daar alsnog corrosie ontstaan dat bovendien een ideale structuur vormt om een biofilm te laten hechten. In

CORROSIEFICHE 4

omgevingen waar voldoende koolzuur aanwezig is kan verzinkt staal toch als remedie zijn nut bewijzen. => Er bestaat ook een product waar micellen (= een microscopisch kleine structuur van een aantal moleculen van een oppervlakte-actieve stof in water) zich hechten als oppervlakte-actieve stof op de metaalwand. Dit leidt tot een opmerkelijke en afdoende bescherming tegen MIC. Op de afbeelding hieronder (foto 3) ziet men staalwol dat in normaal drinkwater is gelegd met en zonder dit product. 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 dit product.



FOTO 4 : CORROSIE VAN ONBEHANDELD EN BEHANDELD STUK STAALWOL IN WATER