

# MIC door maagzuur ('gastric acid') ?

Suggesties en overwegingen n.a.v.  
corrosie van flenzen van  
'off loading hoses',  
in gebruik bij Bluewater Energy Services.

Ir. P.C. Westen, Studiekern Corrosie 14 mei 2014

Bluewater gebruikt een rubberen slang voor de 'off loading' van product van FPSO naar tankers. Deze slang, uit 30 stukken elk 10m lang, drijft ('floating') in en op tropisch zeewater (ca. 30°C).

De slangdelen hebben C-stalen flenzen (ASTM A-105) die dompelverzinkt zijn (laagdikte ca. 100 µm).

Na 18 maanden bedrijf werd zeer ernstige corrosie geconstateerd onder een hechtende laag bio-aangroei van groen slijm die t.b.v. inspectie d.m.v. een hoge drukspuit werd verwijderd.

Door John Awater is de corrosieschade (inspectiefoto's) getoond in onze SKC bijeenkomst van 25 sept. '13 en zijn de onderzoeksresultaten van BBP-tech en TNO den Helder door hem en Gabriele Ferrari toegelicht en besproken op 14 mei '14.

Zie nogmaals de volgende twee foto's.

Let op het grote verschil in aantasting van de zinklaag en van het staal.

# Corrosie van flenzen van 'off loading hoses'





# Corrosie van flenzen van 'off loading hoses'



Wat opvalt is dat de zinklaag overwegend egaal is aangetast, maar zeer plaatselijk is 'doorvreten' en dat het staal daar op die plekken onverwacht diep is aangetast: putten als wormachtige gaten tot 5mm diep ('tubercules'), soms tot 10 mm rond. De kleine gaten zijn soms nog deels afgesloten met een 'dekseltje zink'.

De zinklaag is grotendeels omgezet in een niet elektrisch geleidende laag 'witte roest': een mix van Zn-oxiden, Zn-hydroxychloride en Na-zinkaats met chloride en sulfaat. De zinklaag heeft de functie van opofferingsanode geheel verloren en geeft dus géén KB meer.

Dit bleek eerder ook al uit potentiaalmetingen ('in situ', op zee):  
 $E_{\text{corr}} = \text{ca. } -100 \text{ mV (t.o.v. Ag/AgCl)}$ .

De vorming van deze 'witte roest' wijst op neutrale of licht alkalische condities ( $\text{O}_2$ -reductie).

In de diepe gaten in het staal zitten resten 'zwarte roest'. Dit in tegenstelling met de 'rode roest' ( $\text{Fe}^{3+}$ ) die in belucht zeewater is te verwachten, merkt BPP-tech op.

Er kon geen onderzoek (meer) gedaan worden naar micro-biologische componenten: zoals DNA, eiwitten, enzymen enz. van bacteriën, algen e.d. t.g.v. de grondige reiniging en de 'ouderdom' van het materiaal.

De onderzoekers concluderen op grond van de visuele waarnemingen, de oppervlakte-morfologie en de aanwezigheid van de groene slijmlaag dat de corrosie micro-biologisch is geïnduceerd, dus MIC. Met daarnaast evt. effecten van put- en spleetcorrosie. Galvanische corrosie (t.g.v. contact met iets geleidende kathodische rubber) speelde nauwelijks een rol; minder dan enkele  $\mu\text{m}/\text{j}$ .

→ Maar zijn zink en staal door dezelfde MIC aangetast?

Bij MIC spreekt de literatuur over zuurvorming door het metabolisme (stofwisseling) in de levende cellen van de micro-organismen die samen een bio-film vormen; b.v. bacteriekolonies, algen e.d. Dit metabolisme kan leiden tot ophoping van zuur in de exocellulaire laag tussen metaal en celwanden. En het is dit zuur dat het metaal corrodeert (eventueel samen met aanwezige zuurstof of bij SRB door  $H_2S$  uit sulfaat).  
Verklaart dit het verschil in aantasting van zink en staal?

Waar hebben we deze zuurvorming ook?

In onze eigen maag! En in de magen van levende wezens!

Is MIC dan corrosie door maagzuur?

Wat is maagzuur? (Engels: gastric juice, gastric acid)

Volgens medici, biochemici en biologen is het verdunde zoutzuur met een concentratie: ca. 0,1 tot 0,55 w% HCl (pH ca.3 tot 0,8 )met daarnaast K- en Na-chloride, ATP-coënzym en andere enzymen waaronder hydrogenase (!).

De cellen van de maagwand bevatten ion-kanalen die deze ionen en andere componenten vanuit de cellen in de maag pompen.

De z.g. 'proton-pompen' zorgen dat het zuur ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ) in de maag komt (drijvende kracht een  $\Delta E$  van 40 tot 60 mV over het ion-kanaal). Hydrogenase is de katalysator voor de waterstof-reactie:  $H/H^+ + e^-$ .

De maagwand is bekleed met een exo-cellulaire laag die voorkomt dat de maagwand zèlf wordt aangetast.



Zoeken op “metaalcorrosie door maagzuur” geen resultaat  
Zoeken op “metal corrosion by gastric acid” enkele resultaten.

Medici deden een ‘corrosieproef’ op euro-munten om giftigheid en gevaar van ingeslikte munten te bepalen. Een expositie in 0,15 N HCl (pH ca.0,8) gedurende 7x22 h, geroerd, bij ca.20°C.

Resultaat:

1 € munt	(Ni-messing & CuNi 75/25)	3,54 mm/j
2 € munt	(CuNi 75/25 & Ni-messing)	3,39 mm/j
1 Ö Schilling	(Al-brons 92/8)	3,61 mm/j.

Conclusie v.d. medici: niet zorgelijk,  $\mu\text{g}$  giftige metalen is gering, munten verlaten snel genoeg de maag via de darmen!

PS Voor medici betekent MIC min. inhibitor conc. vs. maagzuur.

Zèlf een corrosie proef gedaan met C-staal en zink in 'synthetisch maagzuur'; dat is 'zeewater' (3% NaCl) met zoutzuur op pH 2,0 stilstaand aan de lucht.

Corrosie snelheden:	C-staal	Zink
temp. 20 °C	1,93 mm/j	12,3 mm/j
temp. 30 °C	3,10 mm/j	21,0 mm/j

Proef met azijnzuur, citroenzuur resp. oxaalzuur op pH 2,0 ongeveer dezelfde corrosiesnelheid (bij 20°C).

Met oxaalzuur ontstaat op zink vrij snel een grijze harde laag die niet elektrisch geleidend is. Zn-oxalaat is niet oplosbaar, Fe-oxalaat is zeer goed oplosbaar.

Zink corrodeert bijna 7x sneller dan staal. Op de flenzen onder de slijmlaag is de aantasting van het staal plaatselijk wel 10x dieper!

Bovenstaande resultaten zijn zeker geen bewijs, laat staan een goede beschrijving, van wat op zee onder die groene slijmlaag gebeurde. Het grote verschil tussen zink en staal naar snelheid en vorm van aantasting doet vermoeden dat in de slijmlaag meerdere bio-typen met ander 'maagzuur' optreden waar zink en staal verschillend op reageren. Nader te onderzoeken.

Duidelijk is dat 100  $\mu\text{m}$  zink geen goede barrière is onder de omstandigheden in tropisch zeewater.

TNO adviseert een kwalitatief goede coating of tape toe te passen, John doet proeven met 'stopaq' bekleding en op de markt zijn er ook slangen die geheel met rubber zijn bekleed.

Dit soort 'maagzuurproblemen' zijn niet nodig.