

EINDRAPPORTAGE FASE 1

“Voorkom een nieuwe actie tankslag”



Inhoudsopgave

Samenvatting	4
Summary (English)	5
1 Inleiding	6
1.1 Aanleiding en probleemstelling	6
1.2 Hypothese	7
1.3 Projectkader	7
1.4 Verantwoording	8
1.5 Leeswijzer.....	9
2 Achtergrond van de problematiek	10
2.1 Achtergrond bijmenging van biobrandstoffen.....	10
2.2 Beschrijving actoren binnen de (diesel)brandstofketen	10
2.3 Corrosie van stalen opslagtanks	11
2.4 Technische toelichting MIC	12
2.5 Keuring van ondergrondse opslagtanks.....	13
3 Onderzoeksaanpak fase 1.....	15
3.1 Uitvoeringsteam	15
3.2 Overzicht activiteiten	15
3.3 Stap 1: Vooronderzoek - Inventarisatie van inspectieresultaten die zijn opgesteld in de periode 2005 – 2016 ('inspectiehistorie')	16
3.4 Stap 2: - Schadeverwachting toetsen d.m.v. bemonstering en microbiologisch laboratoriumonderzoek.....	16
3.5 Stap 3: Schadeverwachting toetsen d.m.v. inwendige inspectie en materiaalonderzoek	17
3.6 Stap 4: Praktijkproef inwendige tankinspecties: projectopzet	17
3.7 Aanpassing projectopzet	18
3.8 Literatuuronderzoek gecoat tanks	19
3.9 Integratie van de resultaten.....	19
3.10 Afbakening:.....	19
3.10.1 Niet onderzochte varianten opslagtanks.....	19
3.10.2 Andere biobrandstoffen.....	20
4 Resultaten inventarisatie inspectiehistorie (data analyse)	21
4.1 Toelichting data analyse.....	21
4.1.1 Verandering van de dieselkwaliteit	25
4.1.2 Veranderingen in het gebruik van additieven	27
4.1.3 Gebruik van biociden	27
4.1.4 Variaties in de staalkwaliteit.....	27
4.2 Conclusie.....	28
5 Resultaten praktijkproef inwendige tankinspecties.....	29
5.1 Uitvoering	29
5.2 Resultaten	31
5.2.1 Visuele inspectie en putdieptemetingen	31
5.2.2 Materiaalkundige analyse	35
5.2.3 Microbiologische analyse	38
5.3 Interpretatie	46
5.3.1 Internationaal onderzoek	46
5.4 Vervolgstappen: mogelijke alternatieve methode voor aantonen aanwezigheid MIC47	
5.4.1 Inleiding.....	47
5.4.2 Vervolg analytisch onderzoek: ijzerbepaling als alternatieve detectiemethode	

	voor MIC.....	47
5.5	Conclusie.....	49
5.6	Literatuurlijst	49
6	Situatie bij gecoate tanks.....	51
6.1	Inleiding	51
6.2	Verslaglegging.....	51
6.2.1	Literatuuronderzoek MIC m.b.t. gecoate tanks	51
6.2.2	Ervaringsonderzoek ondergrondse gecoate dieseltanks.....	53
	en MIC 53	
6.3	Conclusie.....	57
	<i>Geciteerde werken</i>.....	58
	Bijlage 1: Referentielijst tankinspectie-rapporten.....	59
	Bijlage 2: Lijst afkortingen en begrippen	64
	Bijlage 3: Bemonsteringsprotocol sludge	65
	Bijlage 4: Bemonsteringsprotocol swab	66
	Bijlage 5: Rapportage materiaalonderzoek tankwanddelen.....	67
	Bijlage 6: Microbiologische data	68

Samenvatting

Door SIKB is een onderzoek gestart naar de vermoedelijk versnelde aantasting van ondergrondse, stalen, inwendig ongecoate, enkelwandige dieselopslag tanks en de mogelijke oorzaken hiervan.

Reden hiervoor is de toenemende corrosie die wordt waargenomen tijdens reguliere tankinspecties. Doel van het onderzoek is het aanpassen van de tankinspectie normen (AS SIKB 6800) en het geven van een advies inzake de wettelijk verplichte frequentie van de reguliere tankinspecties (nu Activiteitenbesluit, straks het Besluit Activiteiten Leefomgeving (BAL)). Het onderzoek kon worden uitgevoerd dankzij een bijdrage van het kennisprogramma RWS UP.

Bij het uitvoeren van het onderzoek zijn gegevens van tankinspectierapportages uit voorgaande jaren bestudeerd; daarnaast zijn ook "nieuwe" tankinspecties inclusief laboratoriumanalyses van monsters van de tankinhoud uitgevoerd (per tank één monsteranalyse).

Uit het statistisch onderzoek is gebleken dat er sinds de invoering van biodiesel (2007) versnelde aantasting optreedt in genoemde tanks. Hoofdoorzaak hiervan is zeer waarschijnlijk dat door het bijmengen van biodiesel aan fossiele diesel de brandstofsamenstelling in de tanks dermate is gewijzigd dat er microbiologische beïnvloede corrosie (MIC) optreedt, met als gevolg een versnelde aantasting van de tank in de vorm van putcorrosie.

De combinatie van verhoogde oplosbaarheid van water in biodiesel met het verminderde zwavelgehalte verhoogt het risico op MIC. Het aantonen van aanwezigheid van MIC vergt een uitgebreide laboratoriumanalyse van genomen productmonsters in de tank (conform een specifiek opgestelde bemonsteringsprocedure).

Het onderzoek heeft zich in de eerste plaats gericht op ondergrondse, stalen, inwendig ongecoate dieselopslag tanks, maar er zijn aanwijzingen dat andere soorten tanks (locatie bovengronds, inwendig 1/3 gecoate tanks, opslag tanks met bijmenging van bio-ethanol, enz.) soortgelijke schade-mechanismen kunnen vertonen. Inwendig coaten van de tankwand blijkt volgens het literatuuronderzoek een gunstige invloed te hebben op het tegengaan van het corrosieproces, mits de coating onbeschadigd blijft. Om die reden is het niet nodig de keuringstermijn voor inwendig gecoate tanks aan te passen. Ook in inwendig gecoate tanks zijn MIC veroorzakende organismen aangetroffen, maar deze tasten de coating (voor zover onderzocht) niet aan.

Uit het materiaalonderzoek van uitgesneden tankwanddelen blijkt dat de werkelijke microscopisch gemeten waarden van de putdiepten ten gevolge van corrosie redelijk samenvallen met de metingen met een wanddiktescanner. De morfologie van de corrosieputten wijst op MIC. De gemeten staalkwaliteit S235 is conform de eis welke gebruikelijk is voor ondergrondse opslag tanks.

De huidige SIKB richtlijnen (AS SIKB 6800 en Protocol 6802) zijn niet toereikend om aanwezigheid van MIC te kunnen aantonen. Onderzoek naar alternatieve meetmethoden is nog gaande, maar de ijzerbepalingsmethode voor sludgemonsters lijkt een goede, indicatieve en praktisch toepasbare meetmethode.

In fase 2a van dit project worden aanpassingen voorgesteld in de SIKB-protocollen. Tevens is een advies opgesteld inzake de wettelijke keuringsfrequentie van ondergrondse stalen tanks.

Summary (English)

SIKB started a study regarding the presumably accelerated deterioration of underground, steel, internally uncoated, single-walled diesel storage tanks and the possible causes of this.

The reason for this is the increasing corrosion, which is observed during regular tank inspections. The aim of the investigation is to amend the current active tank inspection requirement (SIKB AS 6800) and to give recommendations on the by-law required frequency of the regular tank inspections (in Dutch: current “Activiteitenbesluit”, soon to be renamed to “Besluit Activiteiten Leefomgeving” or in short “Bal”). The study could be carried out thanks to a contribution from the RWS UP knowledge programme.

In order to carry out the study, tank inspection report data from previous years were studied, as well as “new” tank inspections including laboratory analyses of samples of the tank content (one sample analysis per tank).

The results of the statistical analysis reveals that since the introduction of biodiesel (2007) there has been accelerated degradation on the internal surface of aforementioned tanks. The main reason for this is very likely that by mixing fossil diesel with biodiesel the fuel composition in the tanks has changed to such an extent that microbiologically influenced corrosion (MIC) occurs, resulting in an accelerated deterioration of the tank in the form of pitting corrosion.

The combination of increased solubility of water in biodiesel with reduced Sulphur content increases the risk of MIC. The detection of the presence of MIC requires an extensive laboratory analysis of product samples taken in the tank (in accordance with a specific sampling procedure).

The study is focused primarily on underground, steel, internally uncoated diesel storage tanks, but there are strong indications that other types of tanks (above-ground location, internally 1/3 coated tanks, bio-ethanol blending storage tanks, etc.) may show similar damage mechanisms. According to the literature review, the internal coating of the tank wall appears to have a favourable effect on preventing the corrosion process, provided that the coating remains undamaged. As a result, it is not necessary to adjust the inspection frequency for internally coated tanks. MIC-causing organisms have also been found in internally coated tanks, but do not affect the coating (as far as investigated).

The material examination of cut out tank wall parts shows that the actual microscopically measured values of the pitting depths as a result of corrosion reasonably coincide with the measurements of an electronic wall thickness scanner. The morphology of the corrosion pits corresponds to that of MIC and the determined steel grade S235 is in accordance with the construction standard for underground storage tanks.

The current active SIKB requirements (AS 6800 and protocol 6802) are not sufficient to demonstrate the presence of MIC. Research into alternative measuring methods is still ongoing, but the iron determination method for sludge samples seems to be a good, indicative but practically applicable measuring method.

In phase 2a of this project, modifications are proposed for the current active SIKB requirements. Also, recommendations are introduced concerning the Dutch legislative inspection frequency of underground steel storage tanks (phase 2b).

1 Inleiding

1.1 Aanleiding en probleemstelling

Sinds 2007 worden aan benzine en diesel bio-componenten toegevoegd. In Nederland golden t/m 2017 onderstaande gemiddelde bijmengpercentages voor de totale hoeveelheid benzine plus diesel in wegvervoer. Deze percentages zijn gebaseerd op energie-inhoud (dus niet volume); biobrandstoffen die worden geproduceerd uit afvalstoffen mogen dubbel worden geteld.

2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
2,0%	3,25%	3,75%	4,0%	4,25%	4,5%	5,0%	5,5%	6,25%	7,0%	7,75%

Doordat steeds meer gebruik is gemaakt van dubbeltellende biobrandstoffen is het percentage dat daadwerkelijk is bijgemengd sinds 2010 tamelijk constant; voor diesel bedroeg dat circa 3 gewichts%.

Voor de periode 2018-2020 gelden de onderstaande bijmengdoelstellingen. Bij de vaststelling daarvan is de overheid er van uitgegaan dat deze volledig met dubbeltellende biobrandstoffen zullen worden ingevuld; dat zou betekenen dat de actuele percentages op ongeveer 50% van de onderstaande waarden zouden liggen. In werkelijkheid zal een deel worden ingevuld met enkel tellende conventionele biobrandstoffen, waardoor de percentages 'minimaal fysieke bijtelling' hoger zullen uitkomen dan de helft van het doel op basis van dubbeltelling.

	2018	2019	2020
Doel op basis van dubbeltelling	8,5%	12,5%	16,4%
Minimaal fysieke bijmenging	4,3%	6,3%	8,2%

De brandstofsamenstelling EN590 staat toe tot 7 volume% biodiesel toe te voegen. Naar verwachting zal het actuele percentage gaan stijgen van de bovengenoemde 3% naar 7% in 2020.

Hoe sympathiek het gebruik van bio-componenten uit een oogpunt van energie- en klimaatbeleid ook is, het heeft vanuit bodembeleid ook belangrijke nadelen. Als 'bijproduct' van bio-componenten kunnen in de diesel biologische omzettingen producten ontstaan die vermoedelijk sterk corrosief zijn. Dat is met name een probleem voor stalen tanks die van binnen niet van een coating zijn voorzien. Deze tanks kunnen in hoog tempo worden aangetast door de biologische omzettingen producten. Bij benzine(tanks) is dit (nog) niet geconstateerd.

De aanleiding tot dit onderzoek zijn de praktijkervaringen van de tankinspecteurs. Op basis van deze ervaringen is een eerste inventarisatie uitgevoerd waarvan de rapportage is verschenen in 2016. Hieruit is geconcludeerd dat het onderzoek grootschaliger van opzet diende te worden uitgevoerd.

Gedurende het onderzoek zijn overigens al gevallen bekend geworden waarin een dieseltank is lekgeraakt door corrosie (zie figuur 1-1 ter illustratie: door corrosie is een gat gevormd in de tankwand en grondwater spuit uit het gat). Uit de resultaten van de reguliere tankinspecties (verplicht volgens het Activiteitenbesluit in het kader van het preventieve bodembeleid) komt sinds kort het beeld naar voren dat dieseltanks mogelijk niet meer de in het Activiteitenbesluit voorgeschreven termijn van vijftien jaar intact blijven, maar binnen enkele jaren beschadigd kunnen raken door corrosie. De verwachting op basis van inspectiegegevens uit het verleden is dat meerdere dieseltanks binnen enkele jaren lek kunnen raken.

Het verhogen van de bijmengpercentages tot 2020 zal het probleem vermoedelijk verder vergroten.



Figuur 1-1: Lekkage in tankwand t.g.v. corrosie

Om schade door bodemverontreiniging en een mogelijke tweede Actie Tankslag te voorkomen zal worden onderzocht of het bodembeschermingsbeleid aangepast moet worden aan de realiteit van de veranderde samenstelling van diesel.

1.2 Hypothese

Als hypothese van dit onderzoek wordt gesteld dat ondergrondse ongecoate stalen dieseltanks worden aangetast door de biologische omzettingen in de diesel, kortweg MIC genoemd. MIC (Microbiologically Influenced Corrosion) is een vorm van corrosie die wordt veroorzaakt of versneld door de biologische activiteiten van micro-organismen. Uit onderzoek is bekend dat MIC betrokken is bij ongeveer 35% van de corrosiegevallen en lokaal kan leiden tot 10 – 1000 maal hogere corrosiesnelheden.

Doel van het onderzoek is deze hypothese te toetsen en vervolgens aan te nemen of te verwerpen.

1.3 Projectkader

Het kader voor huidig onderzoeksproject is een subsidie die is toegekend door Rijkswaterstaat (Uitvoeringsprogramma bij het Convenant Bodem en Ondergrond 2016-2020). Dit document is een eindrapport. In februari 2018 is reeds vooruitlopend een tussenrapport gepubliceerd, vanwege het nog niet voorhanden zijn van voldoende representatief onderzoeksmateriaal (uitloop beschikbaarheid opslagtanks).

Fase 1 van het project is inventarisatie en onderbouwing van de problematiek op basis van:

- a. Schadeverwachting bepalen op basis van beschikbare inspectieresultaten van de periode 2011 – 2015 ('inspectiehistorie')
- b. Schadeverwachting toetsen d.m.v. laboratoriumonderzoek
- c. Schadeverwachting toetsen d.m.v. inwendige inspectie en materiaalonderzoek

Fase 2 van het project beziet de wenselijkheid van een eventuele aanscherping van het preventieve bodembeleid met betrekking tot diesel met bijmenging in regelgeving (Besluit Activiteiten Leefomgeving of kortweg BAL). Het betreft geen nieuwe verplichtingen, maar een update van bestaande verplichtingen in het Activiteitenbesluit. Tevens levert het project de herformulering van voorschriften in SIKB-instrumenten voor het keuren van tanks en de inhoud van tanks (AS SIKB 6800).

1.4 Verantwoording

Dit onderzoek is begeleid door een commissie met de navolgende deelnemers:

Naam	Organisatie	Rol
Dhr. H.H. Koster	SIKB-programmabureau	Voorzitter
Dhr. J. Verkade	SIKB-programmabureau	Secretaris CCvD / AC Bodembescherming en Tankinstallaties
Dhr. L. Overduin	SynTec 2000 B.V.	Rapporteur fase 1 *
Dhr. K. Jonker	Rijkswaterstaat Leefomgeving	Regelgever
Dhr. A.B. Roeloffzen	DCMR Milieudienst Rijnmond	Omgevingsdienst
Dhr. W. Schouten	NOVE	Opdrachtgevers / tankeigenaren
Dhr. G.J. Schimmel	Schimmel Tankstation Exploitatie bv	Opdrachtgevers / tankeigenaren
Dhr. A. Spierings	VNPI	Opdrachtgevers / brandstofleveranciers
Dhr. M. Struis	Kiwa Inspecta Nederland B.V.	Inspectie-instelling
Dhr. B. van Dongen	Ingenieursbureau Klink B.V.	Inspectie-instelling
Dhr. L. van Kuijl	Van der Heide	Inspectie-instelling *
Dhr. G. Bosma	Van der Heide	Inspectie-instelling
Dhr. P. Tienstra	E.C.O. Inspections B.V.	Inspectie-instelling
Dhr. P. Buitenhuis	Hamer b.v.	Tankinstallateur *
Dhr. F. van Kampen	Hamer b.v.	Tankinstallateur
Mw. S. Doddema	Microbial Analysis B.V.	Laboratorium *
Dhr. M. Hetjes	SGS Nederland B.V.	Laboratorium
Dhr. F. Ileri	AECOM Netherlands B.V.	Adviseur tankeigenaren

* = lid uitvoeringsteam

1.5 Leeswijzer

Dit rapport heeft alleen betrekking op fase 1 van het project.

Fasering Project	Hoofdstukindeling Tussenrapport	Onderwerp
Fase 1	Hoofdstuk 1	Probleemstelling
	Hoofdstuk 2	Achtergrond
	Hoofdstuk 3	Aanpak
	Hoofdstuk 4	Resultaten inventarisatie inspectiehistorie (data-analyse)
	Hoofdstuk 5	Resultaten Praktijkonderzoek (tankinspecties, materiaalonderzoek tankwanddelen en laboratorium onderzoek)
	Hoofdstuk 6	Situatie gecoate tanks
	Fase 2a	Rapportage
Fase 2b	Hoofdstuk 1	Inleiding
	Hoofdstuk 2	Huidige wetgeving
	Hoofdstuk 3	Schadebeeld ongecoate tanks
	Hoofdstuk 4	Schadebeeld gecoate tanks
	Hoofdstuk 5	Voorstel maatregelen
	Hoofdstuk 6	Implementatie
	Hoofdstuk 7	Overige aandachtspunten

2 Achtergrond van de problematiek

2.1 Achtergrond bijmenging van biobrandstoffen

De Europese Unie (EU) heeft in 2009 twee richtlijnen uitgebracht waarin doelstellingen voor de inzet van hernieuwbare energie in vervoer in 2020 worden vastgesteld. In dat jaar moet minimaal 10% hernieuwbare energie worden ingezet en minimaal 6% CO₂ emissiereductie worden bereikt in de brandstofketen. Dit zal hoofdzakelijk moeten worden bereikt door inzet van duurzame biobrandstoffen. Doelstellingen voor eerdere jaren zijn door lidstaten naar eigen inzicht ingevuld.

De belangrijkste motieven voor het uitbrengen van deze richtlijnen waren: verminderen van broeikasgasemissies, versterken van de energievoorzieningszekerheid, het bevorderen van technologische ontwikkeling en innovatie en het scheppen van werkgelegenheid en kansen voor regionale ontwikkeling.

Zoals reeds in de inleiding aangegeven worden er in Nederland sinds 2007 bio-componenten aan benzine en diesel toegevoegd. De voornaamste zijn biodiesel (in diesel) en ethanol (in benzine). In het onderstaande richten we ons uitsluitend op bijmenging in diesel (behalve in paragraaf 3.10.2 die over bio-ethanol en biokerosine gaat).

Onder biodiesel wordt verstaan een biologische brandstof die is vervaardigd door de reactie van plantaardige of dierlijke oliën en vetten met een alcohol, vrijwel altijd methanol, waardoor een ester ontstaat. De meestal gebruikte chemische afkorting hiervoor is: FAME (Fatty Acid Methyl Ester). De oliën en vetten die als grondstof worden gebruikt variëren wat betreft hun koolstofketenlengte en mate van (on)verzadigdheid. Biodieselfabrikanten zorgen er door selectie van de mix van grondstoffen en procesomstandigheden voor dat de geproduceerde biodiesel voldoet aan de daarvoor geldende Europese specificatie. De laatste jaren wordt in Nederland gebruikte frituurolie het meest toegepast als grondstof. Andere bekende grondstoffen zijn o.a.: dierlijk vet, raapzaadolie en zonnebloemolie.

Naast biodiesel mogen ook enkele andere biobrandstoffen worden bijgemengd in diesel. De voornaamste hiervan is biobrandstof die wordt vervaardigd uit dezelfde grondstoffen als biodiesel maar in een ander chemisch proces. Deze wordt aangeduid met de afkorting HVO (Hydrogenated Vegetable Oil). HVO is net als fossiele diesel een mengsel van verzadigde koolwaterstoffen. Omdat HVO qua samenstelling en chemische- en fysische eigenschappen overeenkomt met fossiele diesel is er geen enkele reden om aan te nemen dat diesel met HVO zich qua corrosiviteit of gevoeligheid voor microbiologische verontreiniging anders zou gedragen dan laagzwavelige fossiele diesel. Vanwege de hoge prijs en zeer beperkte beschikbaarheid wordt HVO ook vrijwel niet gebruikt. HVO speelt daarom geen rol in de discussie m.b.t. toename van corrosie.

2.2 Beschrijving actoren binnen de (diesel)brandstofketen

Binnen de brandstofketen kunnen een drietal activiteiten worden onderscheiden met daarin de bijbehorende actoren. Hierna volgt een beschrijving van de betrokkenheid van de diverse actoren binnen dit project, onderverdeeld in drie delen van de keten.

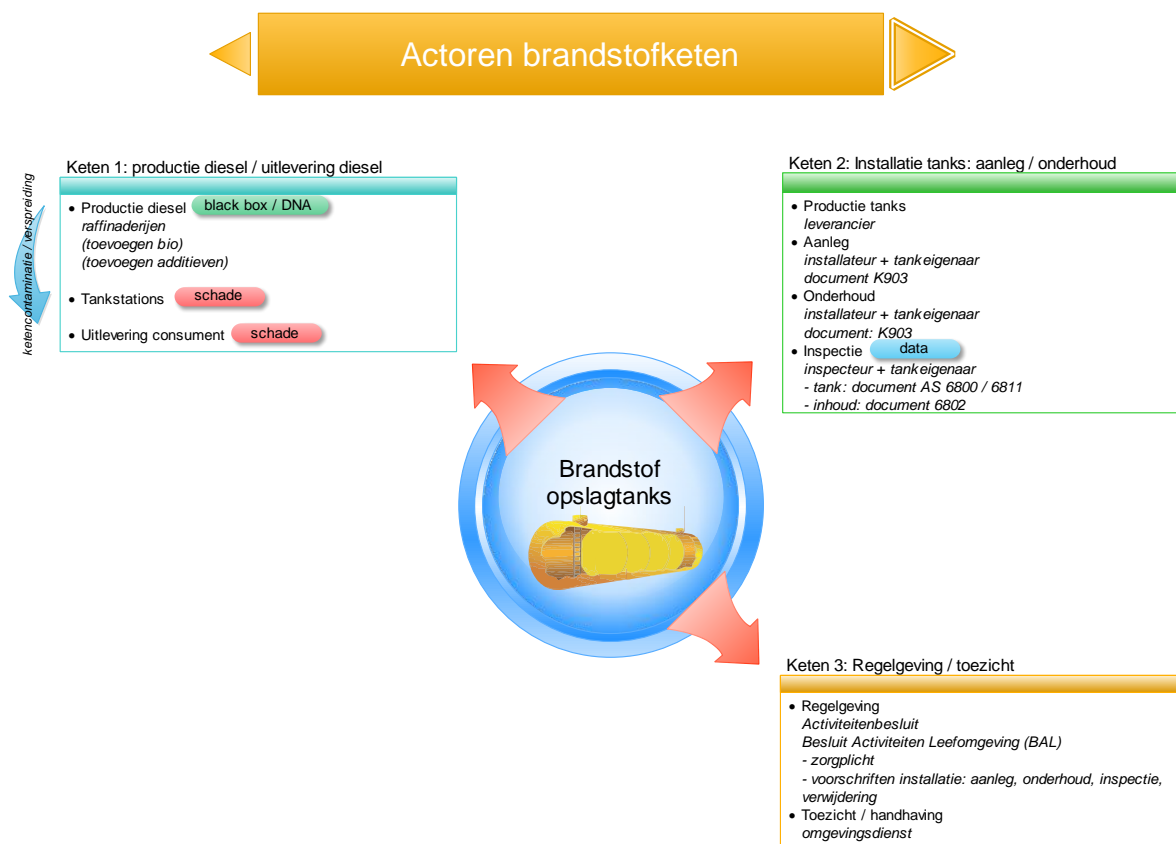
Keten 1 bestaat uit de productie en uitlevering van diesel. Productie vindt plaats in raffinaderijen en tankterminals, waarbij aan de basisdiesel bio-componenten en additieven worden toegevoegd. De opslag vindt vervolgens plaats in tankstations (ondergrondse tanks) en bij eindgebruikers (boven- of ondergrondse dieseltanks op bedrijfsterreinen, bij datacentra, agrarische installaties etc.). Op deze opslaglocaties vindt de corrosieschade plaats zoals die is onderzocht in ondergrondse biodieseltanks.

Keten 2 bestaat uit de aanleg van de installatie, het onderhoud en de inspectie. De productie van de tanks vindt plaats bij de tankleveranciers. Voor de aanleg en het onderhoud zijn de installateurs en tankeigenaars verantwoordelijk. Hierbij is de beoordelingsrichtlijn BRL-K903 (tegenwoordig: BRL 7800) van toepassing. Bij de inspectie van de tanks treedt de inspecteur en tankeigenaar op met

bijbehorende richtlijnen. Voor tanks zijn dat het Accreditatieschema AS SIKB 6800 (Controle en keuring tank(opslag)installatie)s en bijbehorend Protocol 6811 (Keuring tank(opslag)installaties). Voor de inhoud van de tanks wordt Protocol 6802 (Controle op water/bezinksel/micro-organismen in onder- of bovengrondse tanks) aangehouden. In dit onderzoek is gebruik gemaakt van de data van uitgevoerde inspecties in deze kaders.

Keten 3 bestaat uit regelgeving en toezicht (ofwel handhaving). De regelgeving is vastgelegd in het Activiteitenbesluit (in de toekomst het Besluit Activiteiten Leefomgeving (kortweg BAL)). Dit beschrijft de zorgplicht en de voorschriften voor de installatie van de tanks betreffende de aanleg, het onderhoud, de inspectie en de verwijdering. Binnen dit project wordt in Fase 2 (Verankering) een advies gegeven over aanpassingen in protocollen en het BAL. Het toezicht is de verantwoordelijkheid van de gemeente en ligt meestal in handen van de omgevingsdienst.

In Figuur 2-1 is genoemde beschrijving schematisch weergegeven.



Figuur 2-1: schema actorenbrandstofketen

2.3 Corrosie van stalen opslagtanks

Biodiesel is op zichzelf niet bijzonder corrosief en constructiematerialen die kunnen worden gebruikt voor opslagtanks voor fossiele diesel (o.a. diverse soorten staal) zijn ook geschikt voor biodiesel en biodieselmengsels. De chemische structuur van biodiesel maakt deze echter wel gevoeliger voor het opnemen van water en daarmee voor microbiologische activiteit.

Als gevolg van het bijmengen van biodiesel en de aanwezigheid van water kunnen biologische omzettingsproducten ontstaan in de diesel die vermoedelijk sterk corrosief zijn. Dat is met name een probleem voor stalen tanks die van binnen niet van een coating zijn voorzien. Als hypothese wordt gesteld dat deze tanks worden aangetast door de biologische omzettingsproducten in de diesel, kortweg MIC genoemd.

2.4 Technische toelichting MIC

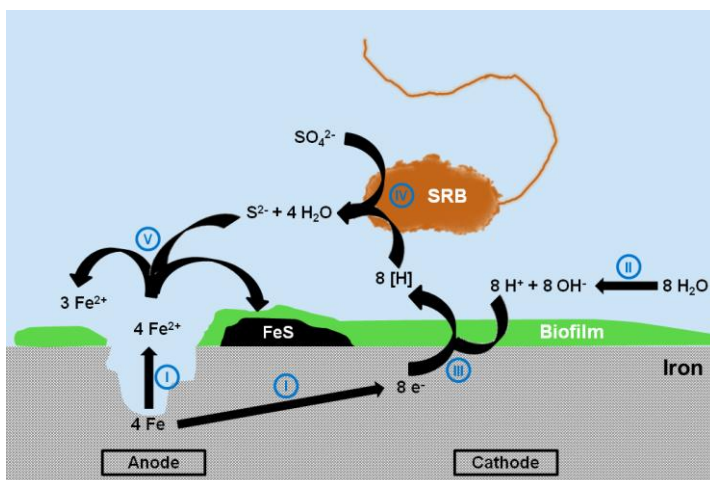
Zoals reeds in 1.2 is genoemd is MIC een vorm van corrosie die wordt veroorzaakt of versneld door de biologische activiteiten van micro-organismen. MIC begint met de vorming van een biofilm. Een biofilm is een opeenhoping van actieve micro-organismen (hechtend aan een oppervlakte) die gezamenlijk een afsluitende laag vormen (te vergelijken met tandplak). Deze biofilm is erg belangrijk omdat het daarmee zijn eigen “ecosysteem” creëert, het biedt bescherming aan de micro-organismen in de binnenste laag. In een biofilm kunnen micro-organismen zich aan een voedselbron hechten, nutriënten en andere metabolieten uitwisselen en verschillende zones creëren die geschikt zijn voor een bepaalde soort (bijvoorbeeld zuurstofvrije zones in een omgeving die zuurstofrijk is). Biofilms vormen een stabiele omgeving en hebben als gevolg dat micro-organismen zeer persistent worden. De biofilm heeft een lokaal karakter; hierdoor treedt de corrosie dan ook zeer lokaal op in de vorm van putcorrosie.

Wanneer de micro-organismen actief zijn, dan zullen zij bepaalde stoffen opnemen en andere stoffen uitscheiden. Afhankelijk van de omgeving zullen bepaalde micro-organismen dominant aanwezig zijn in de biofilm.

Micro-organismen kunnen het corrosieproces in tanks op verschillende manieren versnellen:

- Depolarisatie van de kathode door waterstof (H_2) te gebruiken voor hun metabolisme. Hierdoor wordt het evenwicht aan de kathode verstoord en komen meer elektronen vrij. Als gevolg hiervan gaat aan de anode meer metaal in oplossing, dat leidt tot versnelde corrosie;
- Depolarisatie van de anode door bijvoorbeeld de vorming van ijzersulfide (FeS). Door verwijdering van Fe^{2+} wordt het evenwicht aan de anode verstoord waardoor ijzer van de metaaloppervlakte weer verder in oplossing kan gaan, dat eveneens leidt tot versnelde corrosie;
- In een waterig milieu kunnen bacteriën zuren produceren. Dit zuur reageert met metaal en leidt tot versnelde corrosie;
- Sommige micro-organismen kunnen via directe elektronenoverdracht zorgen voor de oxidatie (of reductie) van ijzer onder anaerobe omstandigheden (EMIC). Bij EMIC worden elektronen direct uitgewisseld met het metalen oppervlak zonder tussenkomst van metabolieten. Ook dit leidt tot versnelde corrosie.

De meest bekende groep bacteriën die betrokken kunnen zijn bij MIC processen zijn de sulfaatreducerende bacteriën (SRB). SRB kunnen het corrosieproces versnellen door depolarisatie van zowel de kathode als de anode. Daarnaast kunnen ze zuren produceren en sommige soorten zijn ook in staat tot directe elektronenoverdracht. Een voorbeeld van versnelde corrosie door SRB is te zien in navolgend schema.



Figuur 2-2: schema versnelde corrosie door SRB

2.5 Keuring van ondergrondse opslagtanks

Er zijn geen exacte aantallen bekend, maar geschat wordt dat er in Nederland zo'n 15.000 ondergrondse tanks liggen, waarvan naar schatting circa 12.000 bij tankstations en 3.000 bij andere inrichtingen (soms bij agrarische inrichtingen in het buitengebied, maar ook ten behoeve van noodgeneratoren voor bijvoorbeeld datacentra, ziekenhuizen, transportbedrijven, defensieterreinen, etc.). Het percentage volledig inwendig gecoate tanks is in de loop der jaren toegenomen, maar is de laatste 5 jaar (voor wat betreft de nieuw in gebruik genomen tanks) redelijk stabiel gebleven (tussen de 75-81%). Van deze 12.000 tanks zijn ca. 48% volledig inwendig gecoat, 6% voor $\frac{1}{3}$ inwendig gecoat en 46% volledig inwendig ongecoat. Van deze 12.000 tanks bestaat ca. 47% uit tanks voor dieselopslag. Van deze dieselopslagtanks is ca. 50% volledig inwendig gecoat, 7% voor $\frac{1}{3}$ inwendig gecoat en 43% volledig inwendig ongecoat. Deze percentages zijn ontleend aan de analyse van een geaccrediteerd inspectiebureau op basis van 6000 geïnspecteerde tanks. Zie hierna de aantallen in tabelvorm.

Tabel 2.1: Geschatte aantallen en percentages ondergrondse stalen enkelwandige tanks (inwendig gecoat)

Tanks totaal	Alle tanks bij tankstations			Dieseltanks bij tankstations		
15.000 tanks totaal	12.000 tanks			47% van 12.000 tanks = 5640 tanks		
	Volledig gecoat	$\frac{1}{3}$ gecoat	Volledig ongecoat	Volledig gecoat	$\frac{1}{3}$ gecoat	Volledig ongecoat
	48%	6%	46%	50%	7%	43%
	5760	720	5520	2820	395	2425

De focus van dit project ligt dus op de 2425 inwendig ongecoate stalen dieseltanks, die overigens louter enkelwandig zijn. In het onderzoek naar de inspectiehistorie (zie hoofdstuk 4) zijn 1402 rapporten van eerder uitgevoerde inspecties bekeken, dat als een representatief aantal gezien mag worden.

Uit de resultaten van de reguliere tankinspecties (verplicht volgens het Activiteitenbesluit in het kader van het preventieve bodembeleid) komt sinds kort het beeld naar voren dat dieseltanks mogelijk niet meer de in het Activiteitenbesluit voorgeschreven termijn van vijftien jaar intact blijven, maar binnen enkele jaren beschadigd kunnen raken door corrosie. De verwachting op basis van inspectiegegevens uit het verleden is dat meerdere dieseltanks binnen enkele jaren lek kunnen raken.

Ondergrondse tanks worden op grond van het Activiteitenbesluit jaarlijks gecontroleerd op verschillende aspecten (werking kathodische bescherming, aarding, potentiaalvereffening, bezinksel) en éénmaal per 15 jaar volledig gekeurd (corrosie, beschadigingen enz.). In de inspectierichtlijn AS SIKB 6800 staan de werkwijze en criteria voor het keuren van de tanks. Doel hiervan is het beschermen van de bodem tegen bodemverontreiniging. De controles en keuringen worden uitgevoerd door inspecteurs van erkende inspectie-instellingen

In het verleden is men ook kunststoftanks, gemaakt van glasvezel versterkte epoxyharsen, gaan gebruiken voor de ondergrondse opslag van olieproducten als alternatief voor corrosiegevoelige stalen tanks. Dit leek een goed alternatief, omdat deze tanks niet MIC-gevoelig zijn, maar er bleken de volgende nadelen te zijn:

- Ze zijn duurder dan stalen tanks;
- Ze hebben weliswaar geen kathodische bescherming nodig, maar hiermee wordt de monitoring op lekkages wel geheel afhankelijk van monitoringspeilbuizen naast de tank, en daarmee bewerkelijker en duurder;

- Ze zijn vaak niet sterk genoeg omdat ze aanzienlijk gevoeliger zijn voor zetting en trillingen dan stalen tanks (zoals blijkt uit ervaringen van NS en Prorail);
- Ze zijn niet recyclebaar.

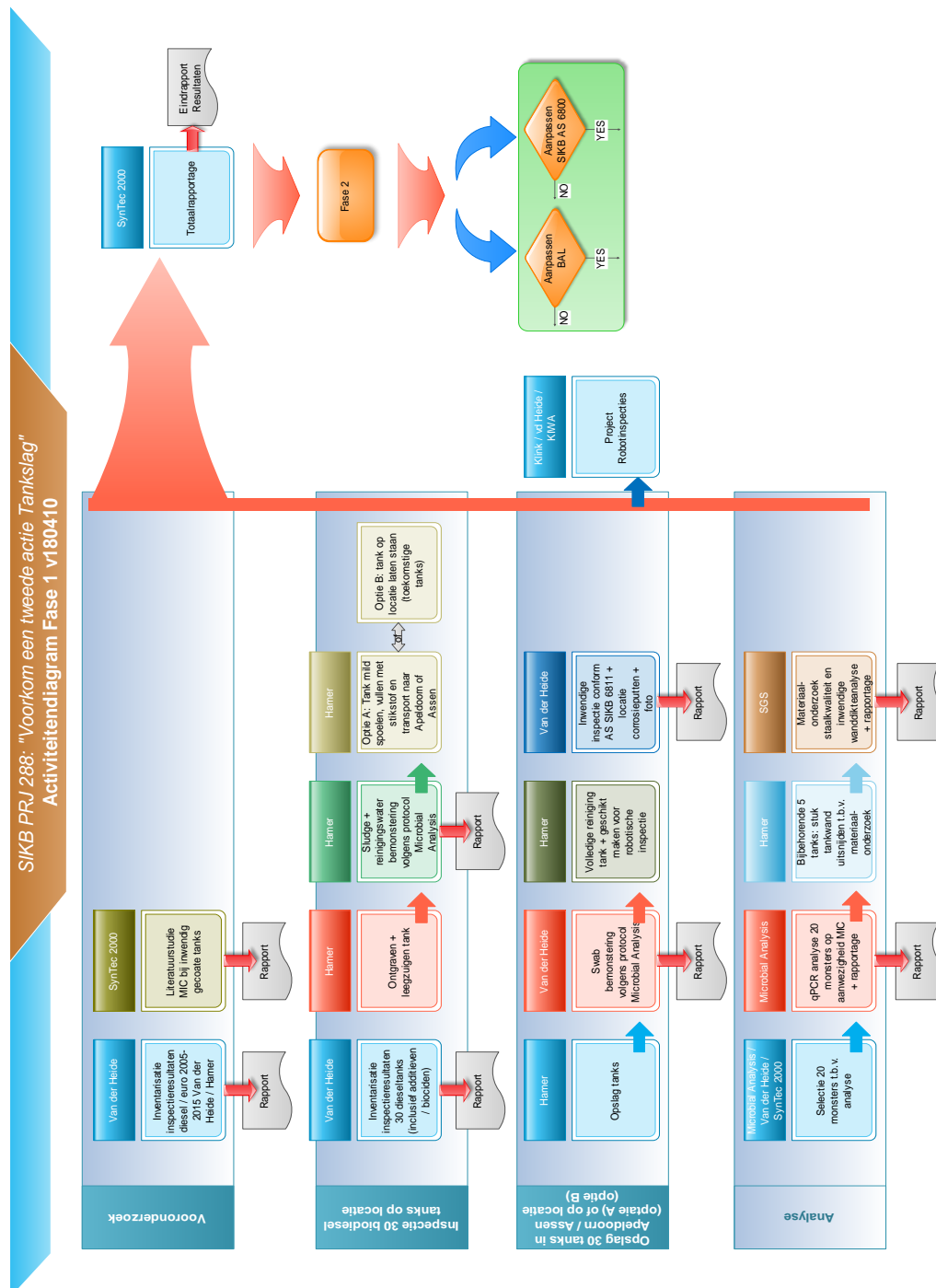
Deze tanks worden vanwege de genoemde nadelen nauwelijks meer gebruikt. Stalen gecoate tanks blijken een goed alternatief. Daarnaast worden in het buitenland kunststof linings (soort hoes of huls binnenin de tank) toegepast als middel om afgekeurde tanks te renoveren. In Nederland is dit nog niet toegestaan.

3 Onderzoeksaanpak fase 1

3.1 Uitvoeringsteam

3.2 Overzicht activiteiten

Het onderzoek van fase 1 is in stappen uitgevoerd. Deze stappen zijn schematisch weergegeven in Figuur 3-1.



Figuur 3-1: activiteitendiagram Fase 1

3.3 Stap 1: Vooronderzoek - Inventarisatie van inspectieresultaten die zijn opgesteld in de periode 2005 – 2016 ('inspectiehistorie')

Per jaar zijn 100 inspectierapporten van geaccrediteerde inspectiebureaus uit de periode 2005 – 2015 (met daarbij 50 rapporten uit de eerste helft van 2016) systematisch geanalyseerd op de relevante aandachtspunten. Het resultaat is een database met schadeverschijnselen per tanksegment (waar in de tank bevindt zich de aantasting) en voortschrijding per jaar. Ook is geïnventariseerd wat voor product er in de tank heeft gezeten inclusief (indien beschikbaar) welke additieven en biociden (stoffen die organismen doden), zijn toegepast en in welke hoeveelheden. Vooralnog zijn voor dit onderzoek alleen dieseltanks nader beoordeeld, daar de problematiek met betrekking tot microbiologische corrosie zich voornamelijk alleen lijkt te beperken tot tanks met deze brandstofinhoud. Tevens zijn de tanks die voor de tweede keer gekeurd zijn weggelaten. Dit om oude tanks, waarbij de wanddikte reeds voor de introductie van biodiesel behoorlijk is afgenomen, te vermijden.

3.4 Stap 2: - Schadeverwachting toetsen d.m.v. bemonstering en microbiologisch laboratoriumonderzoek

Van een dertigtal inwendig niet gecoate tanks met dieselinhoud die vanaf 2016 om praktijkredenen her en der in Nederland opgegraven worden, zouden 20 tanks gecontroleerd worden op de aanwezigheid van biologische aanwezigheid die putcorrosie kan veroorzaken. Hiertoe zullen de volgende activiteiten worden verricht:

- Inventarisatie: Er wordt door het uitvoeringsteam (de inspectiebureaus) geïnventariseerd in de voorhanden zijnde documenten wat de resultaten van de metingen van de uitgevoerde tankinspecties waren.
- Bemonstering sludge/slib (op locatie indien mogelijk): Na ontgraven worden de tanks ter plaatse eerst leeggezogen. Afgesproken is dat de bemonstering van de sludge plaats zal vinden bij 30 dieseltanks. Bij dieseltanks mogen de manteldeksele open voordat er gereinigd wordt. Daarna worden de tanks vanaf de buitenzijde met een maatbeker aan een telescoopsteel inwendig bemonsterd. Bemonstering van de sludge zal (voor zover mogelijk) plaatsvinden bij de lasnaad van het ten opzichte van NAP onder afschot hoogst gelegen segment¹. Dit wordt uitgevoerd conform het van toepassing zijnde bemonsteringsprotocol dat voor dit project door het laboratorium is opgesteld (zie bijlage 3 en 4).

De reden voor bemonstering voorafgaand aan het spoelen is om de monsters zoveel mogelijk vanuit het milieu te nemen waar het zich oorspronkelijk in bevindt en daarmee niet beïnvloed door reinigingswerkzaamheden. De eventueel mogelijke toetreding van zuurstof tijdens de monsternamen is volgens het laboratorium niet van invloed op de analyseresultaten. Wel is het van belang om het tijdsbestek tussen het opgraven van de tanks en de bemonstering zo kort mogelijk te houden om de representativiteit te kunnen waarborgen (doordat na de bemonstering de monsters zich in een ander milieu bevinden kan de samenstelling van de aanwezige microben hierdoor wijzigen).

Gedurende de bemonstering van de eerste tanks waren medewerkers van het laboratorium aanwezig om het uitvoeringsteam bij te kunnen staan opdat de bemonstering conform het protocol en eenduidig werd uitgevoerd. Enkele inspecteurs van het uitvoeringsteam hebben voorafgaand een ééndaagse training gevolgd bij het laboratorium zodat kwalitatief goede en representatieve monsters kunnen worden genomen.

Er zijn zoveel mogelijk dezelfde inspecteurs ingezet bij dit onderzoek.

- Swab-bemonstering (materiaal verzamelen met een soort wattenstaafje): De tanks hebben (na eventuele monsternamen van de sludge) een milde spoeling met water ondergaan (anders is de

¹ Uit ervaringen van eerder uitgevoerde reguliere inspecties is gebleken dat een toename van de corrosiespots met name is waargenomen ter hoogte van de aanwezige hoogst gelegen lasnaden
PRJ 288 Eindrapportage fase 1 project 'Voorkom een nieuwe actie tankslag'
17-12-2019

toegang tot de tank verboden), waarna door de inspecteurs van een geaccrediteerd inspectiebureau swab-monsters worden genomen op plekken met mogelijk MIC gerelateerde corrosiedefecten.

Door het uitvoeringsteam wordt tijdens deze swab-bemonstering een schematische tekening opgesteld met informatie over: nummer van de tank en de segmenten (nummering) waar bemonsterd is, de afstand van het monster vanaf de lasnaad en foto's van de lasnaad.

Een monsterprotocol is noodzakelijk teneinde exact het juiste monster te verkrijgen (inclusief het product onder de biofilm, "afgeschraapt" van de tankwand) op dezelfde locaties voor alle tanks. Op deze manier was het mogelijk de monsters eenduidig met elkaar te vergelijken. Het laboratorium heeft dit protocol opgesteld, waarin is beschreven op welke manier, op welke locatie, welke methode en met welke apparatuur de bemonstering zal plaatsvinden.

- **Monsteranalyse:** Een deel van de monsters (totaal maximaal 20 tanks) wordt geselecteerd voor microbiologische laboratoriumanalyses door het uitvoeringsteam. Dit betreft dus alleen de tanks met (voorheen) diesel inhoud en waarvan na inspectie (zie paragraaf 3.5) is gebleken dat deze mogelijk door microbiologische corrosie is aangetast vanwege aanwezige putcorrosie.

Genomen monsters kunnen in het laboratorium tot 3 à 4 maanden worden bewaard zonder dat de analyseresultaten worden beïnvloed. Er is voorzien in het uitvoeren van totaal 40 microbiologische analyses op biologische aanwezigheid van MIC veroorzakende micro-organismen door middel van de QPCR methode (swab- en sludgemonsters van 20 tanks). In combinatie met de bevindingen van de inspecteurs wordt door het laboratorium in een rapportage vastgesteld of MIC een rol heeft gespeeld bij de corrosiedefecten. Het resultaat van stap 2 is een rapport met analyseresultaten dat (zie paragraaf 3.9) wordt gebruikt om tot een totaalbeeld te komen.

3.5 Stap 3: Schadeverwachting toetsen d.m.v. inwendige inspectie en materiaalonderzoek

In stap 3 wordt de schade beoordeeld met behulp van een inwendige inspectie en materiaalonderzoek. Dit betreft dus alleen tanks met (voorheen) dieselinhoud. De volgende activiteiten worden hierbij verricht:

- Na de swab-bemonstering worden de tanks gereinigd.
- Vervolgens vindt de inwendige inspectie plaats door het uitvoeringsteam, conform SIKB-protocol voor tankinspecties (Protocol 6811): er wordt onderzocht op soort en omvang van de corrosie. Dit vindt visueel plaats, met een putdieptemeter en met een ultrasoon-meter. Aanvullend op dit protocol wordt tevens per tank op tekening vastgelegd op welke locaties de putcorrosie is waargenomen; deze locaties worden tevens gefotografeerd.
- Om de impact op het tankmateriaal goed vast te stellen wordt op 4 tanks nader materiaalonderzoek uitgevoerd. Hiertoe wordt een stuk tankwand uitgenomen. De totaal 4 stuks tankwanddelen worden onderzocht op corrosievorm (mogelijke wormgang), diepte en lengte. Dit gebeurt met een scanner in combinatie met microscopisch onderzoek van de op de tankwanddelen uitgeslepen dwarsdoorsneden. Doel van dit materiaalonderzoek is om visueel vast te kunnen stellen hoe groot de wanddikte afname werkelijk is, het materiaaltypen vast te stellen en of de procedure voor de putdieptemetingen conform de huidige inspectiemethode nog toereikend is. De selectie vindt plaats op basis van de inspectieresultaten (rapportages) met de meest aangetaste tanks.
- Ten slotte worden de onderzochte tanks die niet geschikt zijn voor hergebruik afgevoerd naar de verschroter.
- Het resultaat van stap 3 is een dataset die het mogelijk maakt om inspectieresultaten uit het verleden te koppelen aan het hedendaags schadebeeld.

3.6 Stap 4: Praktijkproef inwendige tankinspecties: projectopzet

De praktijkproef bestaat uit een onderzoek waarbij (oorspronkelijk) 30 ongecoate stalen tanks

PRJ 288 Eindrapportage fase 1 project 'Voorkom een nieuwe actie tankslag'

17-12-2019

Pagina 17 van 72

verspreid over Nederland worden opgegraven en beoordeeld op de mogelijke aanwezigheid van microbiologische corrosievorming (MIC), inclusief het uitvoeren van microbiologisch onderzoek met vervolgens de beoordeling en onderbouwing of MIC ook daadwerkelijk betrokken is geweest bij corrosievorming.

Tweederde (20 stuks) van de 30 opgegraven ongecoate tanks komt in aanmerking voor een gedegen microbiologisch vervolgonderzoek (de aanwezigheid van MIC).

Het plan van aanpak bestaat uit de volgende delen:

1. Bemonstering van ondergrondse brandstoftanks

Er is voorzien dat 30 brandstoftanks bemonsterd en geïnspecteerd worden. De inspecteur zal alle bemonsteringen uitvoeren volgens de aanwijzingen van het uitvoeringsteam. De inspecteur zal op de ondergrondse locaties sludge monsters nemen bij de lasnaad van het hoogste segment. Na deze bemonstering zal een milde spoeling van de tank plaatsvinden waarna de tank wordt uitgegraven en getransporteerd naar de opslaglocatie. Aldaar worden swab-monsters genomen van corrosiedefecten waar MIC bij betrokken lijkt te zijn. Het tijdsbestek tussen het opgraven van de tanks en de bemonstering van respectievelijk de sludge- en de swab-monsters moet zo kort mogelijk worden gehouden om de representativiteit te behouden. Ook zal tijdens de swab-bemonsteringen door de inspecteur een schematische tekening van de tanks worden opgesteld met informatie over de segmenten (nummering), de afstand van het monster vanaf de lasnaad en foto's van de lasnaad.

2. Selectie analyseren brandstoftanks

Op basis van de bevindingen van de inspecteur maakt het uitvoeringsteam een selectie voor het analyseren van 20 brandstoftanks op de aanwezigheid van MIC. De overige veiliggestelde monsters zullen gedurende de looptijd van het project bewaard blijven voor eventuele analyses in een later stadium (indien gewenst).

3. Uitvoering van de MIC analyses

Van de 20 geselecteerde brandstoftanks worden sludge- en/of swab-monsters geanalyseerd middels moleculaire bepalingen (QPCR en/of NGS). Er is voorzien in het uitvoeren van deze analyses in totaal 40 monsters.

4. Interpretatie analyseresultaten en rapportage

De resultaten van de moleculaire analyses worden door het laboratorium van Microbial Analysis verwerkt en geïnterpreteerd (in combinatie met de bevindingen van het uitvoeringsteam). Het doel van de analyses is het vaststellen of MIC een rol heeft gespeeld bij de vastgestelde corrosiedefecten.

3.7 Aanpassing projectopzet

Aantal te onderzoeken tanks

In het begin van 2019 is gebleken dat het aanbod aan geschikte tanks zeer beperkt was. Het voorgenomen aantal van 30 tanks, dat tussentijds al was teruggebracht op 20 tanks, werd niet gehaald. Voornaamste reden hiervoor is dat de tankexploitanten van mening zijn dat het uit te voeren onderzoek extra oponthoud geeft (bovenop de ingeplande keuring) met als gevolg lagere omzet door een verlate inbedrijfstelling van de tank.

Besloten is om het onderzoek af te ronden met de beschikbare tanks. In plaats van de voorziene 20 geschikte tanks voor microbiologisch onderzoek zijn in totaal 12 tanks beschikbaar gekomen.

Hergebruik resultaten inventarisatie 2016

Monsters die zijn verkregen uit een voorgaande eerste inventarisatie, gerapporteerd in 2016 (zie bijlage 1), zullen eveneens worden geanalyseerd op de geselecteerde micro-organismen (tabel 3.1).

Gedurende dat onderzoek in 2016 zijn zeven ondergrondse, ongecoate stalen dieseltanks bemonsterd. Vijf van deze monsters zijn bewaard gebleven en bruikbaar voor microbiologisch onderzoek (tabel 3.1).

De slib- en/of swab-monsters van de vijftienjaarlijkse inspectie zijn door de inspecteur of door de cleaner genomen. Swab-monsters zijn alleen genomen als het oppervlakte van de tank na leegpompen goed te bereiken was, dus zonder aanwezigheid van een te dikke sliblaag.

Tabel 3.1: Extra dieseltank monsters beschikbaar voor microbiologische analyses

Monsternaam 15 jaarlijkse keuring	Sludge aanwezig	Swab aanwezig	Keuringsresultaat	Minimale wanddikte [mm]	Maximale putcorrosie [mm]
Enschede	x	x	Goedgekeurd	7.2	3.4
Culemborg	x	x	Matige corrosie: coaten	5.9	1.2
Lemmer	x		Matige corrosie	8	2.1
Opeinde	x		Afgekeurd	5	2.9
Rotterdam	x		Goedgekeurd	6.9	1.8

Het toevoegen van deze vijf voorgaande tanks aan de twaalf vrijgekomen tanks binnen dit onderzoek, brengt het totaal aantal microbiologisch onderzochte tanks op 17 in plaats van de voorziene 20 tanks.

3.8 Literatuuronderzoek gecoate tanks

Op basis van literatuurstudie (en met waar mogelijk gebruikmaking van de gegevens uit stap 1 tot en met stap 4) wordt in dit onderzoek een uitspraak gedaan over de risico's op schade door biobrandstoffen bij gecoate tanks.

De gestelde hypothese binnen dit onderzoek (zie paragraaf 1.1) is op ongecoate tanks gebaseerd. Aangenomen wordt dat inwendig coaten een voldoende effectieve maatregel is om corrosie door biobrandstoffen tegen te gaan (gebaseerd op de bevindingen van de tankinspecteurs). Deze aanname wordt getoetst via literatuuronderzoek.

3.9 Integratie van de resultaten

De resultaten van de uitgevoerde onderzoeken worden geïntegreerd in dit rapport. De bevindingen hieruit geven inzicht in schadesoort en omvang (inclusief ontwikkelingen in de tijd) en leveren de input voor fase 2: "Verankering".

3.10 Afbakening:

3.10.1 Niet onderzochte varianten opslag tanks

Het praktijkonderzoek is gericht op volledig inwendig ongecoate ondergrondse stalen dieseltanks.

Naast ongecoate tanks zijn er tevens (inwendig) 1/3 gecoate – en volledig gecoate tanks. In geval van beschadiging van deze coating kan ook aantasting plaatsvinden. Ondanks dat de 1/3 gecoate tanks niet apart zijn onderzocht, loopt de schadeverwachting bij dit type tanks wel op in geval van MIC. Dit heeft te maken met de relatief "gunstige" MIC-condities ter hoogte van de coatingrand.

In Nederland wordt ook op grote schaal gebruik gemaakt van bovengrondse tanks. Die tanks dienen apart te worden onderzocht in verband met het feit dat deze tanks zich bevinden in andere externe omstandigheden, die voor een gunstiger klimaat voor het optreden van MIC zouden kunnen zorgen. Te denken valt aan bijvoorbeeld temperatuurwisselingen, condensvorming e.d.

Geadviseerd om de navolgende combinaties separaat te onderzoeken op versnelde aantasting:

Voorstel te onderzoeken opslagtanks varianten			
Ondergronds		Bovengronds	
		Volledig ongecoat (inwendig)	
1/3 gecoat (inwendig)	Onbeschadigd	1/3 gecoat (inwendig)	Onbeschadigd
	Beschadigd		Beschadigd
Volledig gecoat (inwendig)	Onbeschadigd	Volledig gecoat (inwendig)	Onbeschadigd
	Beschadigd		Beschadigd

3.10.2 Andere biobrandstoffen

Bio-ethanol

Bio-ethanol wordt soms ten onrechte verward met biodiesel. Qua samenstelling is er echter een groot verschil tussen die twee; bio-ethanol, is een alcohol, biodiesel een ester die wordt vervaardigd door reactie van methanol (of ethanol) met plantaardige of dierlijke olie of vet. Bio-ethanol wordt alleen toegevoegd aan benzine.

Onderzoekers van het National Institute of Standards and Technology (NIST) in de Verenigde Staten hebben reeds in 2011 vastgesteld dat ook in tanks waarin bio-ethanol is opgeslagen versnelde corrosie optreedt ten gevolge van de aanwezigheid van micro-organismen.

Aantasting van stalen opslagtanks door bio-ethanol is in het kader van dit onderzoek niet meegenomen. Het verdient aanbeveling om dergelijk onderzoek alsnog te doen. Vanaf oktober 2019 wordt E10 (mix van 10% ethanol met 90% benzine) verplicht door tankstations aangeboden aan de consumenten. Daarvoor bevatte de meeste benzine niet meer dan 5% ethanol.

Biokerosine

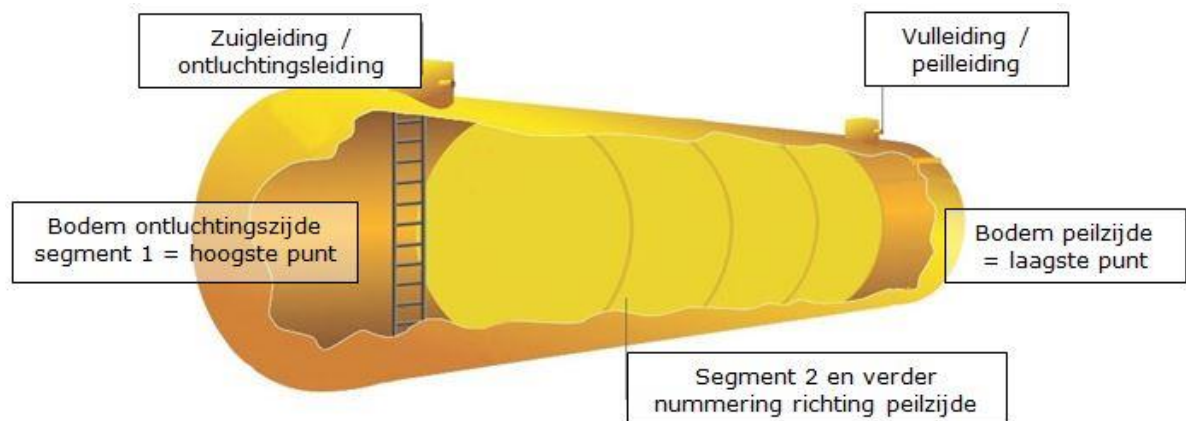
Biokerosine wordt momenteel door enkele luchtvaartmaatschappijen op kleine schaal gebruikt. Naar verwachting zal de inzet van biokerosine in de luchtvaart de komende jaren gaan toenemen.

Biokerosine wordt op dezelfde manier geproduceerd als HVO (zie paragraaf 2.1); ook voor biokerosine geldt dat deze qua chemische en fysische eigenschappen niet of nauwelijks te onderscheiden is van fossiele kerosine. Er is geen aanleiding om meer onderzoek te doen naar corrosie in kerosineopslagtanks.

4 Resultaten inventarisatie inspectiehistorie (data analyse)

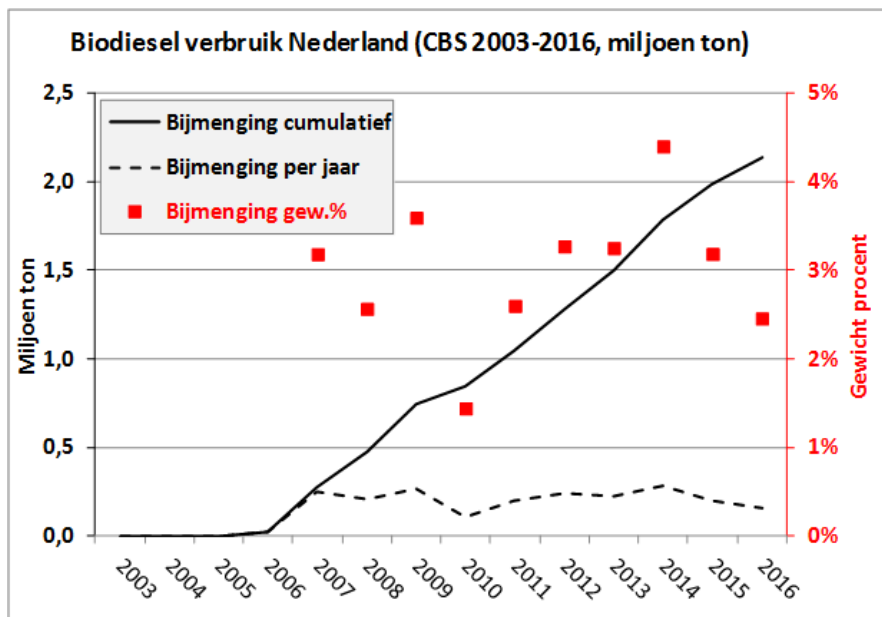
4.1 Toelichting data analyse

Om een beeld te kunnen vormen of er een causaal verband kan worden gelegd tussen de aanwezigheid van biodiesel (FAME) als dieselcomponent en toename van putcorrosie in dieseltanks zijn de gegevens geanalyseerd van de putdiepten in de tanks bij de verschillende segmenten over een lange periode voor en na de introductie van biodiesel als dieselcomponent in 2007. De gegevens zijn verzameld uit de (voor zover bekend en gedocumenteerd) vijftienjaarlijkse inspectierapporten van 1402 tanks verspreid over de jaren 2003-2016. De tanks in de beoordeelde database zijn dus in principe ca. 15 jaar oud, gemaakt van staal, inwendig ongecoat, ondergronds en in gebruik als opslagtank voor diesel. Daarbij dient te worden opgemerkt dat een aantal tanks, die bij voorbaat zijn afgekeurd en niet meer worden hersteld, tevens niet meer worden geïnspecteerd met als gevolg dat deze ernstige corrosiegevallen niet bij deze database zijn meegenomen. Een overzicht van de tanknomenclatuur is hieronder in figuur 4-1 weergegeven.



Figuur 4-1: toelichting tanknomenclatuur

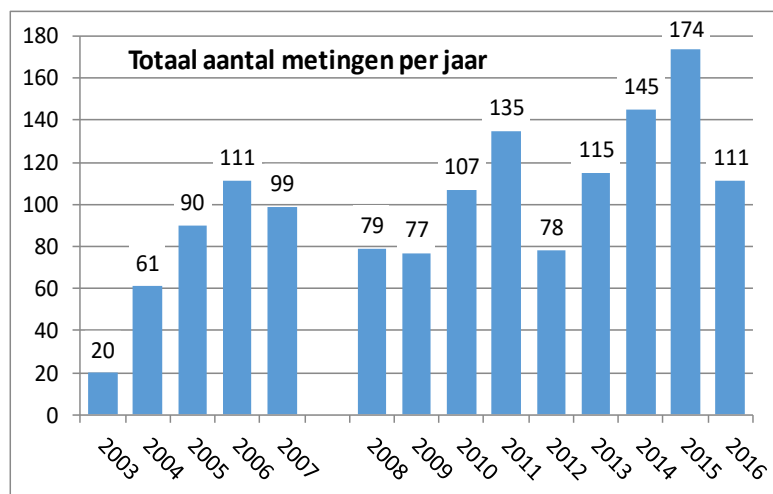
Het bijmengen van biodiesel is begonnen in 2007, aanvankelijk op vrijwillige basis, later gestuurd door wetgeving. Hoewel sinds 2010 de doelstellingen jaarlijks zijn verhoogd is door de jaren heen het feitelijk verbruik tamelijk constant geweest, zoals te zien is in Figuur 4-2.



Figuur 4-2: biodieselverbruik

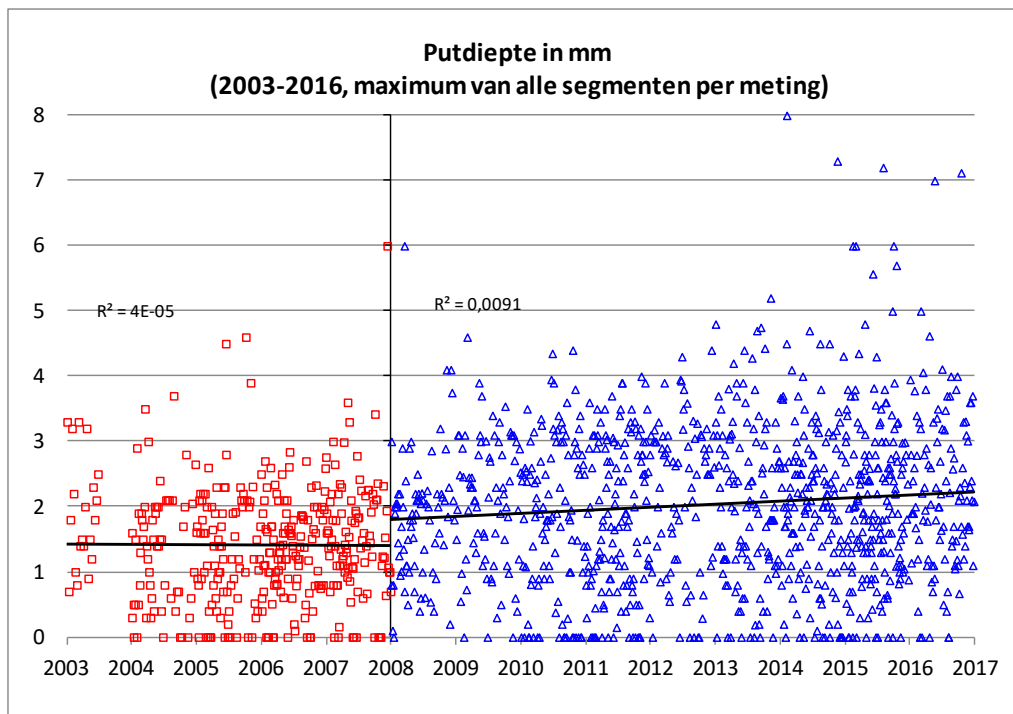
Dit komt door de toenemende inzet van biodiesel vervaardigd uit gebruikte frituurolie, die administratief dubbel telt voor het voldoen aan de wettelijke bijmengverplichting.

Het aantal keuringen in de database is hiernaast weergegeven. Omdat biodieselbijmenging begon gedurende 2007 en tanks die in 2007 zijn gekeurd nog weinig, of in sommige gevallen waarschijnlijk zelfs geen, biodiesel bevatten is de database verdeeld in een periode t/m 2007, met 381 metingen, en de periode daarna, met 1021 metingen.



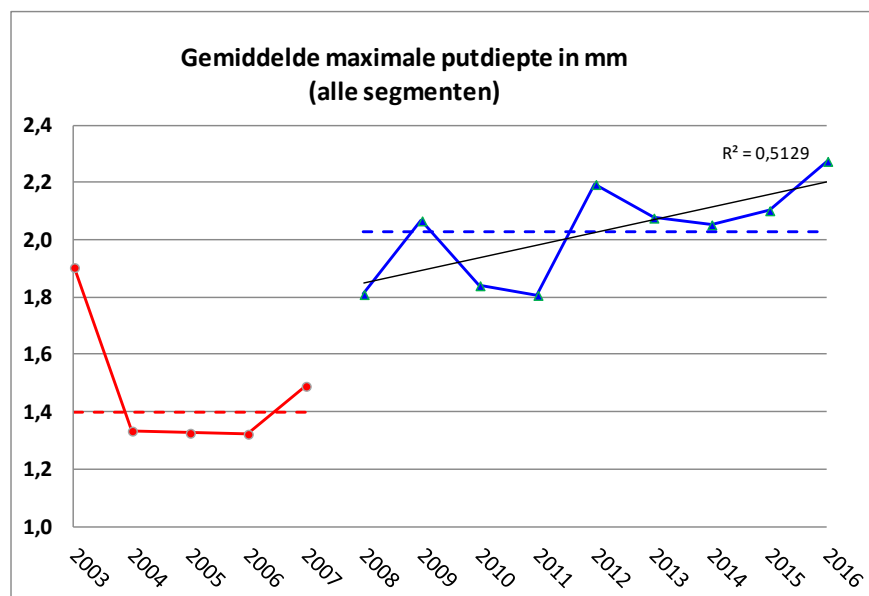
Figuur 4-3: aantal metingen per jaar

In onderstaande grafiek zijn de gemeten putdieptes van alle keuringen uitgezet. Per keuring is de grootste gemeten putdiepte weergegeven; soms werd deze aan de ontluchtingszijde gevonden, soms aan de peilzijde en soms in een tussenliggend segment. In de grafiek is enig verschil te zien tussen de periode 2003-2007 (constante putdiepte) en de periode 2008-2016 (iets grotere putdiepte en licht stijgende trend).



Figuur 4-4: Trenddiagram maximale putdiepte sinds 2003

Hiernaast zijn de jaargemiddelden van de maximale putdiepte per keuring weergegeven. Het gemiddelde in 2003, een jaar waarvoor slechts een klein aantal metingen beschikbaar is, wijkt af van de waarden in 2004-2007. Er is sprake van een duidelijk verschil tussen het gemiddelde in de periode 2003-2007 en in de periode 2008-2016 en een opwaartse trend na 2007.



Figuur 4-5: gemiddelde maximale putdieptes

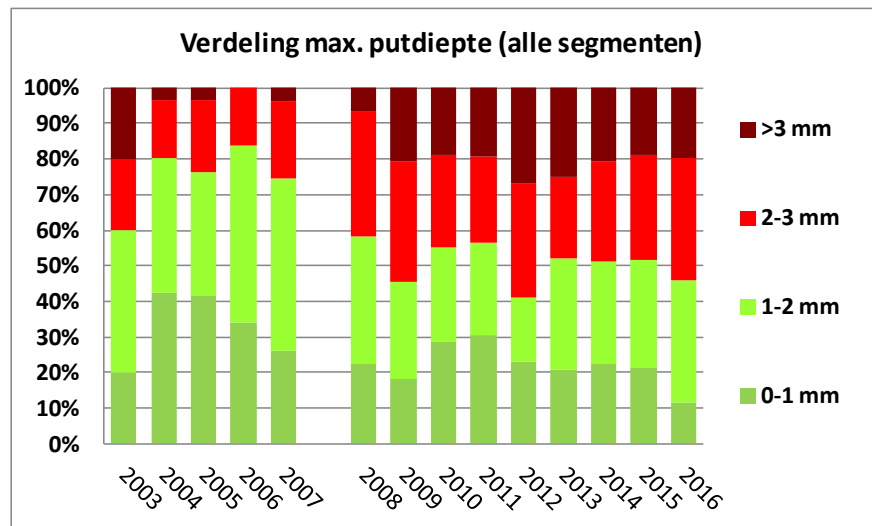
Statistisch gezien is het verschil tussen de twee periodes significant:

Tabel 4.1: Vergelijking 2003-2007 met 2008-2016

Putdiepte gegevens per periode [mm]	2003-2007	2008-2016
Gemiddelde	1,40	2,03
Standaard deviatie	0,88	1,22

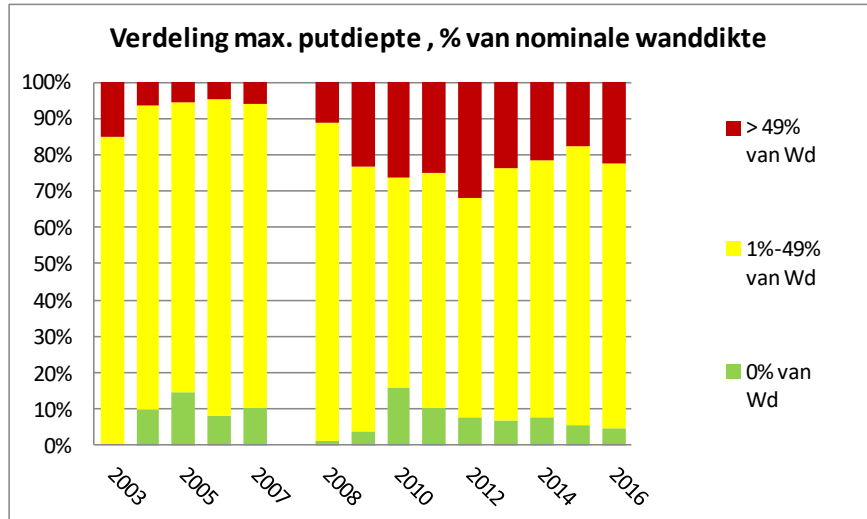
Aantal metingen	381	1021
t- factor		-9,138
Confidence level		>99%
Conclusie: er is een significant verschil tussen de twee periodes		

Zoals hiernaast in Figuur 4-6 is te zien stijgt na 2007 het aandeel van de putdieptes van 2-3 mm en >3 mm in de jaargemiddelden van de maximum putdieptes. Het aandeel van de putdieptes >3 mm neemt vooral toe na 2008. Hetzelfde beeld is te zien wanneer de gemiddelde putdieptes aan de ontluchtingszijde, peilzijde of tussenliggende segmenten worden uitgezet.



Figuur 4-6: putdiepteverdeling [mm]

Ook het deel van de metingen met een maximale putdiepte van 50% of meer stijgt vanaf 2008 (Figuur 4-7).



Figuur 4-7: putdiepteverdeling (%)

In tabel 4.2 zijn de metingen uitgesplitst om te zien of de grootste putdiepte wordt waargenomen in bepaalde segmenten. In de periode 2003-2007 wordt de grootste putdiepte vaker aan de ontluchtingszijde gevonden, in de periode 2008-2016 vaker aan de peilzijde. Het is echter niet zo dat er sprake is van een eenzijdige verdeling van de grootste putdieptes aan één kant van de tanks. Daardoor zijn er geen duidelijke conclusies te trekken met betrekking tot specifiek plaatselijke omstandigheden binnen de tank die het ontstaan van putcorrosie bevorderen.

Tabel 4.2: Overzicht van de putdieptemetingen

Periode	2003-2007	2008-2016
Aantal metingen in 1 segment (ontluchtingszijde) met putdiepte = 0 mm	1	12
met putdiepte > 0 mm	4	65
<i>Totaal aantal</i>	5	77
Aantal metingen in 2 segmenten, in beide dezelfde putdiepte met putdiepte = 0 mm	14	22
met putdiepte > 0 mm	2	13
Aantal metingen in 2 segmenten, ongelijke putdiepte Putdiepte ontluchtingszijde > peilzijde	44	92
Putdiepte peilzijde > ontluchtingszijde	20	98
<i>Totaal aantal</i>	80	225
Aantal metingen in 3-7 segmenten, 3 met dezelfde (max.) putdiepte met putdiepte = 0 mm	23	41
met putdiepte > 0 mm	2	2
Aantal metingen in 3-7 segmenten, max. putdiepte in 2 segmenten max. in tussensegment & ontluchtingszijde	11	9
max. in tussensegment & peilzijde	3	14
max. aan peil- en ontluchtingszijden	1	5
Aantal metingen in 3-7 segmenten, max. putdiepte in 1 segment max. aan ontluchtingszijde	110	213
max. in tussensegment	64	167
max. aan peilzijde	82	269
<i>Totaal aantal</i>	296	720
<i>Alle metingen</i>	381	1022

Uit het overzicht hierboven kan worden samengevat dat er in de loop der tijd meer putdieptemetingen zijn uitgevoerd en dat er ook meer diepere putten zijn gemeten. De omslag naar de diepere putten is met name na 2007 waarneembaar, waardoor een verband zou kunnen zijn met de toevoeging van biodiesel.

De vraag is nu of de stijging van de putdieptes na 2007 geheel of gedeeltelijk aan bijmenging van biodiesel kan worden toegeschreven. Mogelijke andere oorzaken kunnen zijn:

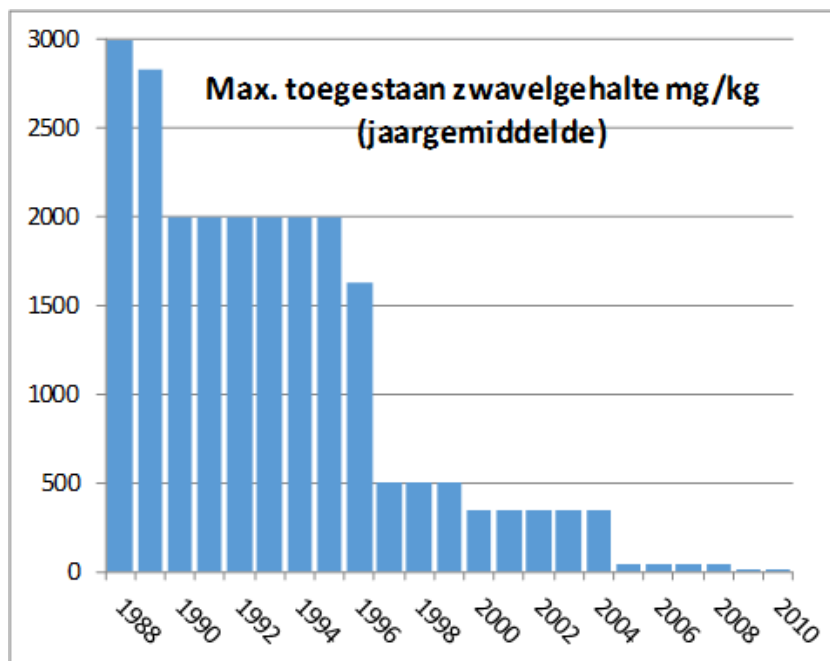
1. verandering van de dieselkwaliteit (anders dan de toevoeging van biodiesel);
2. veranderd gebruik van additieven;
3. onoordeelkundig gebruik van biociden;
4. variaties in de staalkwaliteit;

Deze mogelijkheden worden hierna toegelicht.

4.1.1 Verandering van de dieselkwaliteit

Op een aantal punten zijn de kwaliteitseisen voor diesel de laatste 20 jaren sterk veranderd. Het betreft vooral parameters die zijn gericht op het verminderen van de emissie van schadelijke stoffen, met als voornaamste het maximum zwavelgehalte dat stapsgewijs is verlaagd van 3.000 ppm naar 10 ppm (zie figuur 4-8). De specificatie van parameters die een directe indicatie geven van het corrosieve karakter van de diesel zelf (corrosietest, zuurgetal) zijn niet gewijzigd.

Zwavel



Figuur 4-8: toegestaan zwavelgehalte

Sinds 2005 bestaat diesel voornamelijk uit ontzwavelde componenten, d.w.z. raffinagestromen uit hydrogenering en hydrocracking processen. Het product is daardoor ten opzichte van vroeger ook minder aromatisch geworden, wat invloed kan hebben op uit kunststof bestaande materialen gebruikt in brandstofslangen, afdichtingen e.d. maar niet op staal. Het ligt daarom niet voor de hand een causaal verband te leggen tussen verandering van de basissamenstelling van de diesel en toename van (door zuren veroorzaakte) corrosie. Integendeel: de kans op aantasting door zwavel corrosie (zwavel reductie) werd daardoor verminderd. Hierbij is "reductie" het scheikundig deelproces waarbij elektronen door de wand worden opgenomen en deze dus negatiever geladen wordt. De zwavel die hier genoemd wordt is daarbij de "gebonden" zwavel (onderdeel van organische molecuulketens) en betreft dus niet minerale zwavel.

De veranderende basiskwaliteit kan wel een effect hebben op de mate van microbiologische verontreiniging. Diesel bevat oorspronkelijk een hoge concentratie aan organisch gebonden zwavelverbindingen. De meest voorkomende organische zwavelcomponenten zijn thiolen, thiofeen en organische sulfiden. Londry en Sulfita hebben gerapporteerd dat het verlagen van de zwavelconcentraties in diesel kan leiden tot het toenemen van biologische activiteit aangezien zwavelcomponenten zoals thiolen, thiofeen en organische sulfiden een dodend of inactiverend effect hebben op micro-organismen.

De voorheen hoge concentratie aan zwavel fungeerde daarmee in principe als een soort biocide en remde de biologische activiteit. Doordat de concentratie zwavel fors minder is geworden is deze remmende werking niet meer aanwezig. De omstandigheden in de (fossiele) diesel zijn gunstiger voor microbiologische activiteit naarmate de concentratie zwavel minder is; met andere woorden: afname van zwavel leidt tot toename van microbiologische activiteit.

Geleidbaarheid

Fossiele diesel bestaat uit hoofdzakelijk verzadigde koolwaterstoffen terwijl biodiesel een ester is van verzadigde en onverzadigde vetzuren. Door de aanwezigheid van zuurstofatomen en onverzadigde verbindingen is biodiesel meer hygroscopisch en dit leidt tot een hogere geleidbaarheid dan die in fossiele diesel. Aan diesel wordt om veiligheidsredenen (preventie van de opbouw van elektrostatische lading) indien nodig een antistatisch additief toegevoegd om te zorgen dat de geleidbaarheid minimaal 50 pS/m is. In de praktijk is er daarom geen verschil tussen de

geleidbaarheid van fossiele diesel in het verleden en die van de huidige biodieselmengsels en om die reden is ook geen verschil in corrosiviteit door verschil in geleidbaarheid te verwachten.

Water

Naast de verlaagde concentraties zwavel is er nog een ander fenomeen dat van invloed kan zijn op de microbiologische activiteit. Dat is de eigenschap van biodiesel dat meer water kan worden opgenomen dan door fossiele diesel. Dit water kan de opslagtanks hoofdzakelijk uit twee verschillende bronnen binnendringen:

1. Infiltratie;
2. Condensatie.

Infiltratie kan bijvoorbeeld plaatsvinden tijdens regenperioden of tijdens het vullen van de tanks met brandstof. Condensatie kan ervoor zorgen dat water de tank binnen dringt via de beluchtingszijde die in open verbinding staat met de atmosfeer. Wanneer de temperatuur van de atmosfeer onder het dauwpunt daalt, resulteert dit in condensatie. De verhoogde hoeveelheid water in diesel verhoogt de risico's voor microbiologische activiteit.

Als gevolg van de hoge doorloopsnelheid van opgeslagen diesel bij tankstations en het lage geleidingsvermogen van de bodem, heeft de bodemtemperatuur een geringe invloed op de dieseltanktemperatuur. Uit temperatuurmetingen in ondergrondse dieseltanks is dan ook gebleken dat de temperatuur in de opgeslagen diesel sterk varieert met de seizoenen (tot 30 °C in de zomer en tot 4 °C in de winter), omdat deze vooral bepaald wordt door de buitentemperatuur. Hiermee variëren ook de groeimogelijkheden voor MIC-veroorzakende organismen: in de zomer gunstiger dan in de winter.

:::

Samenvattend

Er kan worden gesteld dat er meerdere oorzaken kunnen zijn voor een gunstiger milieu voor microbiologische activiteit:

- Het zwavelgehalte is lager en dus gunstiger geworden voor microbiologische activiteit.
- Door de toevoeging van biodiesel wordt een gunstiger milieu gecreëerd voor de groei en activiteit van micro-organismen vanwege een toename van de oplosbaarheid van water in diesel.
- Seizoengebonden temperatuurwisselingen bevorderen condensatie van vocht/water in de tank.
- Tenslotte is biodiesel minder toxisch en beter afbreekbaar en daarmee een betere voedingsbodem voor bacteriegroei.

4.1.2 Veranderingen in het gebruik van additieven

Aan diesel kunnen tijdens het productieproces of bij belading van trucks diverse additieven worden toegevoegd, b.v. voor het verbeteren van de koude eigenschappen, van het cetaangetal, van de smeringseigenschappen (lubricity), het tegengaan van statische lading, van corrosie, van schuimen etc. Uit navraag bij brandstofleveranciers blijkt dat het gebruik van deze additieven niet wezenlijk is veranderd sinds de jaren 90 en dat er geen reden is om aan te nemen dat deze toevoegingen een bijdrage zouden kunnen leveren aan toename van corrosie.

4.1.3 Gebruik van biociden

De aanbevolen operationele aanpak van dieseltanks bestaat uit een frequente controle op water in opslagtanks en in geval van een microbiologische verontreiniging, schoonmaken en behandeling met biociden. De laatste zijn alleen effectief bij spaarzaam gebruik, preventieve toevoeging is uit den boze. Door de industrie zijn richtlijnen uitgegeven over gebruik van biociden en andere aspecten van biodieselbijmenging. Het lijkt onwaarschijnlijk dat grootschalig onoordeelkundig gebruik van biociden de oorzaak zou zijn van een toename van microbiologische verontreiniging. Biocidegebruik leidt wel tijdelijk tot wijziging van de populatie van micro-organismen. Het is echter onbekend of deze gewijzigde populatie meer of minder schadelijk is en effect heeft op corrosievorming.

4.1.4 Variaties in de staalkwaliteit

In de praktijk zijn er verschillende staalkwaliteiten in omloop. In de literatuur wordt vaak gerapporteerd dat staal een betere corrosiebestendigheid heeft dan (grijs) gietijzer. Onderzoek door de Canadese Nationale Onderzoeksraad heeft daarentegen aangetoond dat het corrosiepercentage

van alle ondergrondse "ferro-materialen" ongeveer gelijk is (Naranayan et al., 1992).

In Duitsland is in het verleden onderzoek uitgevoerd op de staalkwaliteiten Fe 360, Fe 430 en Fe 510. Ook diverse andere gebruikelijke staalsoorten, met een treksterkte van ten minste 510 N/mm², zijn betrokken bij dit onderzoek. De materialen werden in de bodem geplaatst. Er zijn geen significante verschillen waargenomen in het corrosiegedrag van deze materialen (Stüdemann, 1960) en (Stüdemann, 1966).

Samenvattend kan worden geconcludeerd dat de verhoogde corrosie niet het gevolg is van wijzigingen in de staalkwaliteit.

Om deze reden zijn variaties in staalkwaliteit binnen het literatuuronderzoek buiten beschouwing gebleven. Er is wel binnen dit onderzoek een beperkte praktijkproef uitgevoerd om de staalkwaliteit te bepalen (zie paragraaf 5.2.2), maar ook dit laat geen grote verschillen in staalsamenstelling (en daarmee kwaliteit) zien.

4.2 Conclusie

Naar aanleiding van de database analyse is er (statistisch gezien) een toename van de putcorrosie sinds de bijmenging met biodiesel. Diverse potentiële oorzaken van deze toename zijn besproken.

De toename in putcorrosie lijkt geen verband te houden met veranderingen in het gebruik van additieven, biociden of staalkwaliteit. De toename kan wel in verband gebracht worden met de bijmenging van biodiesel, in combinatie met het verlagen van het zwavelgehalte in diesel.

5 Resultaten praktijkproef inwendige tankinspecties

5.1 Uitvoering

Bemonstering

In het plan van aanpak (zie paragraaf 3.6 en 3.7) staat beschreven dat er 17 dieseltanks in aanmerking zijn gekomen voor microbiologisch laboratoriumonderzoek. In *Bijlage 1: Referentielijst tankinspectie-rapporten* tabel 1 is een overzicht weergegeven van de geïnspecteerde tanks met de daarbij behorende referentienummers van de inspectierapporten. Echter, niet van alle geïnspecteerde tanks konden de sludge en/of swab-monsters worden gebruikt voor laboratoriumanalyse. In *Bijlage 1: Referentielijst tankinspectie-rapporten* tabel 2 is een overzicht weergegeven van de beschikbare tanks met de bijbehorende monsters voor het microbiologisch laboratoriumonderzoek.

Het uitvoeringsteam heeft de sludge-bemonstering uitgevoerd tijdens de tankvervanging en/of tanksanering. Vervolgens zijn de tanks op een opslaglocatie geplaatst en op deze locatie zijn door het uitvoeringsteam de swab-bemonsteringen uitgevoerd. De tank in Oldebroek is hierop een uitzondering; deze tank is pas ter beschikking gekomen nadat een intensieve reiniging heeft plaatsgevonden. Om deze reden heeft er geen bemonstering plaatsgevonden tijdens de inspectie. De swab-bemonstering hiervan heeft plaatsgevonden op een stuk uitgeslepen tankwand in het laboratorium.

De bemonsterde tanks zijn geanalyseerd op de volgende onderdelen:

1. Putcorrosie analyse door middel van:
 - visuele inspectie en dieptemetingen uitgevoerd in de tanks;
 - dieptemetingen op vier uitgesneden stukken tankwand in het laboratorium.
2. Materiaalkundige analyse op vier uitgesneden stukken tankwand.
3. Microbiologische analyse door middel van:
 - kwantitatieve bepalingen op het aantal bacteriën, archaea en schimmels;
 - identificeren van de aanwezige bacteriën, archaea en schimmels.

Een overzicht van de tanks en uitgevoerde analyses staat weergegeven in tabel 5.1.

Tabel 5.1: Verzamelde monsters voor analyses

Nr.	Tank locatie	Putcorrosie analyse		Materiaalkundige analyse	Microbiologische analyse	
		Tank	Laboratorium		Kwantitatief	Identificatie
1	Enschede	X			X	X
2	Culemborg	X			X	X
3	Nieuwegein tank 3	X			X	X
4	Lemmer	X			X	X
5	Opeinde	X			X	X
6	Rotterdam	X	X	X	X	X
7	Woudenberg	X	X	X	X	X
8	Enter	X			X	X
9	Oldebroek	X	X	X	X	X
10	Wolvega tank 1	X	X	X	X	X
11	Wolvega tank 2	X			X	X
12	Koudekerke	X			X	X
13	Nieuw Roden	X			X	X
14	Groningen, Universiteit	X			X	X
15	Helmond	X			X	X
16	Barneveld	X			X	X
17	Groningen, De Wijert	X			X	X

5.2 Resultaten

5.2.1 Visuele inspectie en putdieptemetingen

Nadat de ondergrondse opslag tanks naar een opslaglocatie zijn verplaatst, zijn visuele inspecties en putdieptemetingen uitgevoerd. De putdieptemeting bepaalt hoeveel millimeter de gemeten putcorrosie betreft. Dit wordt uitgezet tegen de genormeerde wanddikte van de tank. Vervolgens wordt beoordeeld of de tank nog voldoet aan de voorwaarden en volgt een goedkeuring of een afkeuring van de tank.

De afkeurcriteria zijn als volgt (conform Protocol 6811): Indien tijdens een keuring putvormige corrosie wordt aangetroffen waardoor de resterende wanddikte minder is dan 67% van de genormeerde wanddikte, maar die na stralen zal resulteren in een resterende wanddikte van minimaal 50% van de genormeerde wanddikte, mag de tank gecoat worden (dit wordt in de tabel benoemd als "matige corrosie" in de tabelkop "keuringsresultaat"). Indien de resterende wanddikte kleiner is dan 50 % van de genormeerde wanddikte, dan is de tank definitief afgekeurd en moet deze worden verwijderd/vervangen.

De resultaten van de geanalyseerde tanks worden weergegeven in tabel 5.2. Onder de tabel volgen foto's van MIC verdachte putcorrosie plekken van enkele tanks. De rode arcering in de foto's duiden enkele putcorrosieplekken aan.

Tabel 5.2: Resultaat van de putdieptemetingen

Nr.	Tank locatie	Minimale wanddikte [mm]	Maximale putcorrosie [mm]	Keuringsresultaat
1	Enschede	7.2	3.4	Goedgekeurd
2	Culemborg	5.9	1.2	Matige corrosie: coaten
3	Nieuwegein tank 3	5.9	5.2	Afgekeurd
4	Lemmer	8	2.1	Matige corrosie
5	Opeinde	5	2.9	Afgekeurd
6	Rotterdam	6.9	1.8	Goedgekeurd
7	Woudenberg	7.4	3.2	Afgekeurd
8	Enter	7.3	4.1	Afgekeurd
9	Oldebroek	6.6	3.8	Afgekeurd
10	Wolvega tank 1	5.0	3.5	Afgekeurd
11	Wolvega tank 2	5.0	1.8	Afgekeurd
12	Koudekerke	6.1	1.7	Goedgekeurd
13	Nieuw Roden	6.8	2.1	Goedgekeurd
14	Groningen, Universiteit	4.7	1.46	(net) Goedgekeurd
15	Helmond	Niet bekend	Niet bekend	Niet gekeurd
16	Barneveld	8.3	4.8	Afgekeurd
17	Groningen, De Wijert	6.6	4.5	Afgekeurd



Figuur 5-1: putcorrosie dieseltank Oldebroek



Figuur 5-2: putcorrosie dieseltank 1 Wolvega



Figuur 5-3: putcorrosie dieseltank 2 Wolvega



Figuur 5-4: putcorrosie dieseltank Barneveld



Figuur 5-5: putcorrosie dieseltank Groningen Universiteit



Figuur 5-6: putcorrosie dieseltank Groningen de Wijert

5.2.2 Materiaalkundige analyse

Doel van het materiaalonderzoek is een antwoord te verkrijgen op de volgende drie vragen:

- Hoe voldoende betrouwbaar zijn de in-situ gemeten waarden van de putdiepten met behulp van een corrosie putdieptemeter, ofwel zijn de werkelijke putdiepten overeenkomstig de tijdens de inspectie gemeten putdiepten;
- Wat is de morfologie (vorm) van de gevormde put, wat eventueel van belang is voor het vaststellen van MIC;
- Wat kan worden gemeld over de staalkwaliteit van de tankwanddelen.

Ten behoeve van het materiaalonderzoek is van een viertal tanks een stuk tankwand uitgenomen. Deze tankwanddelen zijn onderzocht op corrosievorm (mogelijke 'wormgang'), diepte en lengte. Dit gebeurt met een scanner in combinatie met microscopisch onderzoek van de op de tankwanddelen uitgeslepen dwarsdoorsneden. Allereerst zijn op elk van de tankwanddelen rasterpunten getekend. Met behulp van een ultrasoon scanner is op elk van deze rasterpunten de wanddikte gemeten. Hieruit volgt een tabel met gemeten wanddikten dat als het ware over het gehele oppervlak van het tankwanddeel kan worden geprojecteerd. Vervolgens zijn dwarsdoorsneden gemaakt ter hoogte van de locaties met de (middels de ultrasoon scanner) hoogst gemeten putdiepten (de hoogst gemeten putdiepten zijn gelijk aan de laagste waarden van de gemeten wanddikten).

Vervolgens wordt visueel vastgesteld hoe groot de wanddikte afname werkelijk is en of de procedure voor de putdieptemetingen conform de huidige inspectiemethode nog toereikend is. De selectie heeft plaatsgevonden op basis van de inspectieresultaten met de meest aangetaste tanks in combinatie met de mogelijkheid om stukken tankwanddelen te verkrijgen voor het laboratoriumonderzoek.

Het volledige analyserapport wordt weergegeven in Bijlage 5: *Rapportage materiaalonderzoek tankwanddelen*. In tabel 5.3 zijn de resultaten van de putdieptemetingen met behulp van de scanner vergeleken met die van de microscopiemetingen van de dwarsdoorsneden.

Tabel 5.3: Vergelijking gemeten wanddikte middels scanner- en microscoopmethode

Tank	Monstercode	Maximale putdieptemeting m.b.v. scanner [mm]	Putdieptemeting m.b.v. microscoop na dwarsdoorsnede [mm]
Oldebroek	182251-1	2,1	1,66
Wolvega	182251-2	1,3	2,52
Rotterdam	182251-3	0,9	0,94
Woudenberg	182251-4	3,2	2,97

Uit deze tabel volgt dat de werkelijk gemeten waarden van de putdiepten in tankwanddelen in het algemeen goed samenvallen met de metingen die met de scanner zijn uitgevoerd. De verschillen zijn te verklaren doordat de scannermetingen niet het volledige oppervlak heeft gemeten (de meetpunten zijn beperkt tot het uitgetekende raster) en dat derhalve zeer lokaal gelegen "putjes" tussen de rasterpunten niet zijn waargenomen.

Gedurende de tankinspecties wordt de putdiepte gemeten met een corrosie putdieptemeter (zie figuur 5.7). Het is echter uit de resultaten van dit onderzoek niet af te leiden of de tijdens de inspectie gemeten putdiepten in redelijke mate overeenkomen met de werkelijke putdiepte (omdat niet kan worden achterhaald of hetzelfde "putje" door de uitvoerend inspecteur is gemeten).



Figuur 5-7: voorbeeld corrosie putdieptemeters

De morfologie of de vorm van de putten zoals afgebeeld in de foto's van de doorsneden komen overeen met het karakteristieke beeld zoals deze bij MIC in het algemeen worden waargenomen.

Daarnaast is onderzocht of deze tankwanddelen voldoen aan de redelijk te stellen kwaliteitseisen via een tweetal methoden:

- PMI analyse: een PMI analyse (Positive Material Identification) of “element analyse” is een onderzoeksmethode waarmee onderzocht kan worden of een materiaal de te verwachten chemische samenstelling heeft en daarmee voldoet aan bepaalde materiaalcertificaten of kwaliteitseisen.
- uitvoeren trekproeven: een (genormaliseerde) trekproef wordt veel gebruikt om de treksterkte, de elastische rek en de vloeï- of rekgrens van metalen te meten en deze resultaten te vergelijken met de (in dit geval voor opslagtanks) gangbare staal type S235.

De resultaten van de staalsamenstelling zijn per tankwanddeel weergegeven in tabel 5.4. Het volledige analyserapport wordt weergegeven in Bijlage 5: *Rapportage materiaalonderzoek tankwanddelen*.

Tabel 5.4: Resultaten kwantitatieve elementanalyse van metaallegeringen van de tankwanddelen (PMI analyse)

PMI Analyse											
Name	Grade	Al	Si	P	S	Ti	Cr	Mn	Fe	Zn	Mo
Woudenberg	C-4120(0.8133) 8620(0.9596) C-6150(0.9624)	4.7863	1.1474	0.1266	0.3343	0.1238	0.0507	0.7455	92.5319	0.1535	0
Wolvega 1	C-1020(0.0000) C-Steel(0.0502) Iron(0.3523)	0.55	1.0745	0.0297	0.0615	0	0.0569	0.3097	97.9178	0	0
Oldebroek	TS S-5(1.7653) C-1020(1.9178) C-0.5Mo(1.9703)	4.7681	3.0964	0.0964	0.1832	0.1744	0.0718	0.195	91.3169	0.0865	0.0113
Rotterdam	C-Steel(0.1438) Iron(0.1550) C-1020(0.1708)	0	0.5765	0.2491	0.1025	0.0601	0.0568	0.4162	98.4399	0.0378	0

De staalsamenstelling van de diverse tanks is weinig verschillend van elkaar, maar er zijn te weinig metingen voor onderbouwde conclusies. Uit deze samenstellingsgegevens kan ook (achteraf) niet de kwaliteit of corrosiegevoeligheid van deze tankwanddelen worden ontleend. Hiertoe dient (vooraf) bekend te zijn welke elementen in welke hoeveelheid zijn vereist.

Het staal type is bepaald middels genormeerde trekproeven en voldoet aan klasse S235. Dit is de kwaliteit die gebruikelijk is voor toepassing van diesel opslagtanks.

Geconcludeerd kan worden dat niet met zekerheid kan worden gezegd of de werkelijk aanwezige maximale putdiepte hoger zou kunnen zijn dan de met een corrosie putdiepte gemeten waarden. Wel zouden met "scanner"-metingen mogelijk aanwezige "putjes" kunnen worden gemist. De vorm van de putten hebben een voor MIC-identificatie overeenkomstig karakter en de kwaliteit van het staal is overeenkomstig de te stellen eisen voor opslagtanks.

5.2.3 Microbiologische analyse

Nadat de ondergrondse opslag tanks naar een opslaglocatie zijn verplaatst, zijn ter plekke monsters genomen van de tankwand door middel van een swab-bemonstering door het uitvoeringsteam (uitgezonderd Oldebroek). Deze bemonstering is op locaties uitgevoerd op MIC-verdachte plekken vanwege de aanwezigheid van putcorrosie.

De gegevens over de aanwezigheid van de additieven en de biociden zijn niet gedocumenteerd en het is niet mogelijk om deze te achterhalen middels laboratoriumonderzoek van de in de tanks genomen sludgemonsters.

De monsters die genomen zijn uit de tanks voor microbiologische analyse zijn weergegeven in tabel 5.5 en in *Bijlage 1: Referentielijst tankinspectie-rapporten* tabel 3. Hierin wordt aangegeven wat het keuringsresultaat is van de betreffende tank en of er monsters zijn genomen van de sludge en/of tankwand door middel van een swab.

Tabel 5.5: Verzamelde monsters voor microbiologische analyses

Nr.	Tank locatie	Keuringsresultaat	Sludge	Swab
1	Enschede	Goedgekeurd	X	X
2	Culemborg	Matige corrosie: coaten	X	X
3	Nieuwegein tank 3	Afgekeurd	X	
4	Lemmer	Matige corrosie	X	
5	Opeinde	Afgekeurd	X	
6	Rotterdam	Goedgekeurd	X	
7	Woudenberg	Afgekeurd	X	X
8	Enter	Afgekeurd	X	X
9	Oldebroek	Afgekeurd		X
10	Wolvega tank 1	Afgekeurd	X	X
11	Wolvega tank 2	Afgekeurd	X	X
12	Koudekerke	Goedgekeurd	X	
13	Nieuw Roden	Goedgekeurd	X	X
14	Groningen, Universiteit	(net) Goedgekeurd	X	X
15	Helmond	Niet gekeurd	X	X
16	Barneveld	Afgekeurd	X	X
17	Groningen, De Wijert	Afgekeurd	X	X

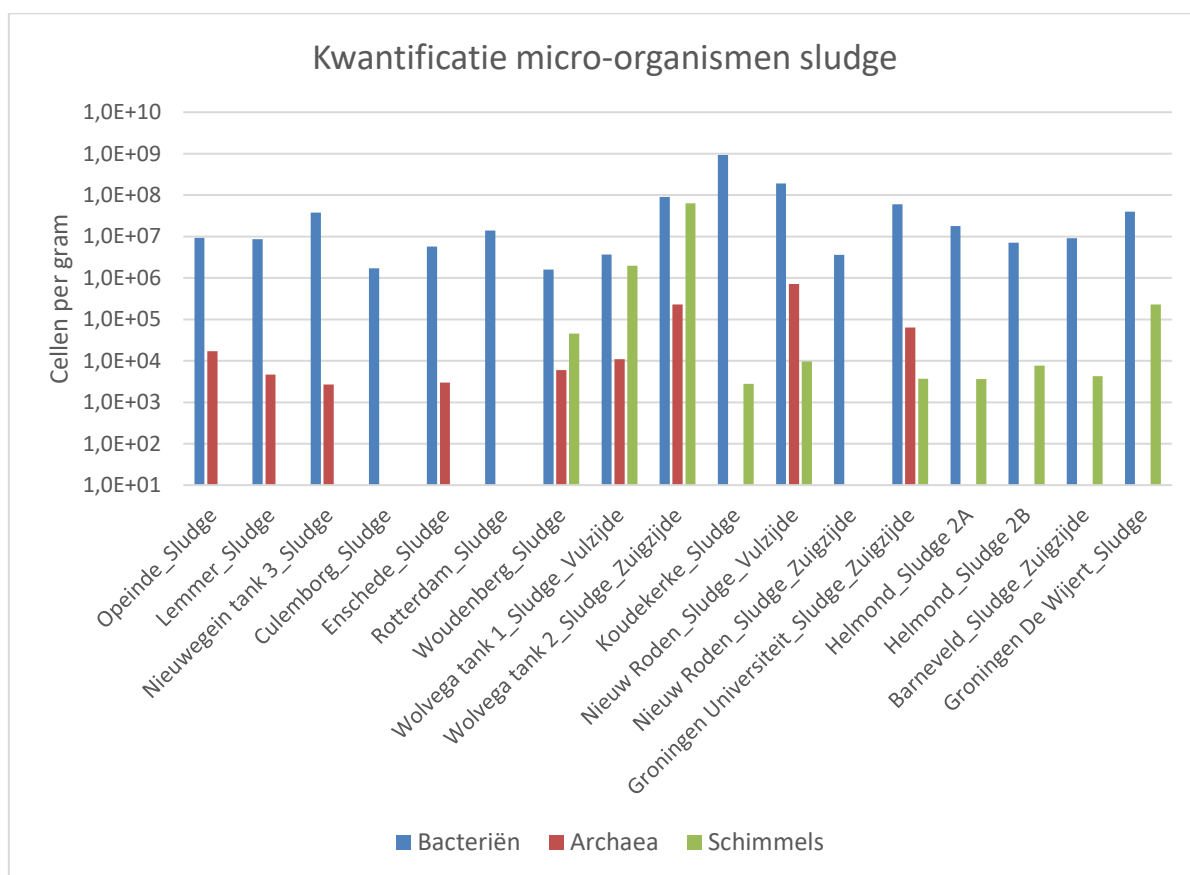
Het leidingwatermonster dat is gebruikt voor de reiniging van tank Woudenberg is geanalyseerd als referentie voor de microbiologische data van de tankwand en sludge van Woudenberg. Gebleken is dat de microbiologie van het spoelwater niet overeenkomt met de microbiologie van de tankwand of het sludge. De microbiologie die is aangetroffen aan de tankwand en in het sludge is dus niet of nauwelijks besmet met de microbiologie van het spoelwater. De resultaten van de analyse van het

spiegelwater worden verder niet vermeld in de onderstaande resultaten (teneinde de focus te houden op de tanks).

5.2.3.1 Kwantitatieve bepalingen

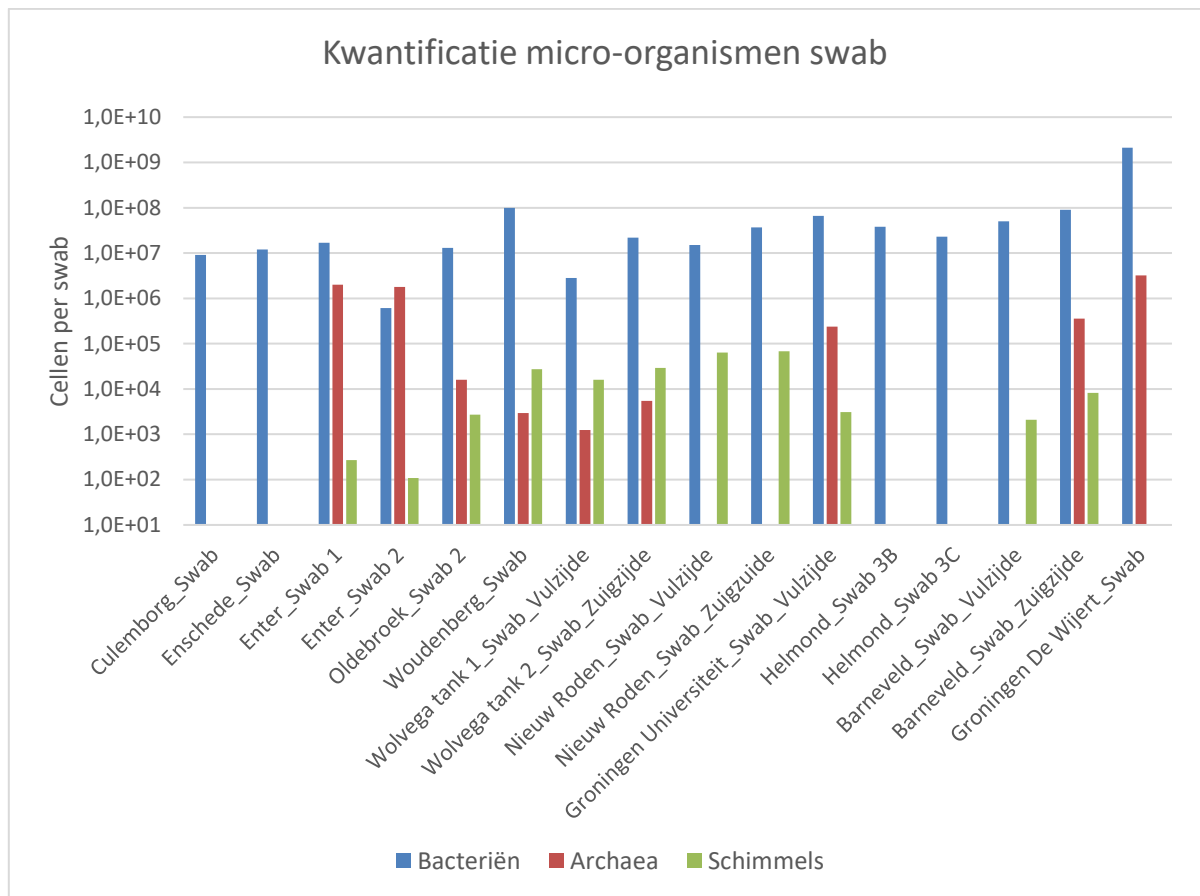
In aanvulling op de visuele inspectie is DNA-onderzoek uitgevoerd op de sludge- en swabmonsters door middel van QPCR-analyse (zie paragraaf 3.4). Er is gestart met het analyseren van het totaal aantal bacteriën, archaea en schimmels in de verzamelde sludge- en swab-monsters van de 17 tanks. Dit geeft een goed beeld van de totale hoeveelheid micro-organismen en is tevens noodzakelijk voor het identificeren van de microbiologie (NGS analyse).

De QPCR resultaten (zie figuur 5.9 en 5.10) laten zien dat alle monsters van de tankwand (swab) en sludge significante hoeveelheden bacteriën bevatten ($> 10^5$ bacteriën per gram sludge of per swab in alle monsters) en in veel gevallen zeer hoge aantallen ($> 10^7$). In veel gevallen zijn ook significante hoeveelheden archaea en schimmels aangetroffen, in zowel de swab- als de sludge-monsters. De aanwezigheid van grote hoeveelheden micro-organismen duidt erop dat groei van micro-organismen heeft plaatsgevonden.



* De analyse op schimmels is niet uitgevoerd op de eerste vijf getoonde monsters (onvoldoende materiaal beschikbaar).

Figuur 5-9: kwantitatieve microbiologische resultaten van de sludge-monsters



* De analyse op schimmels is niet uitgevoerd op de eerste vijf getoonde monsters (onvoldoende materiaal beschikbaar).

Figuur 5-10: kwantitatieve microbiologische resultaten van de swab-monsters

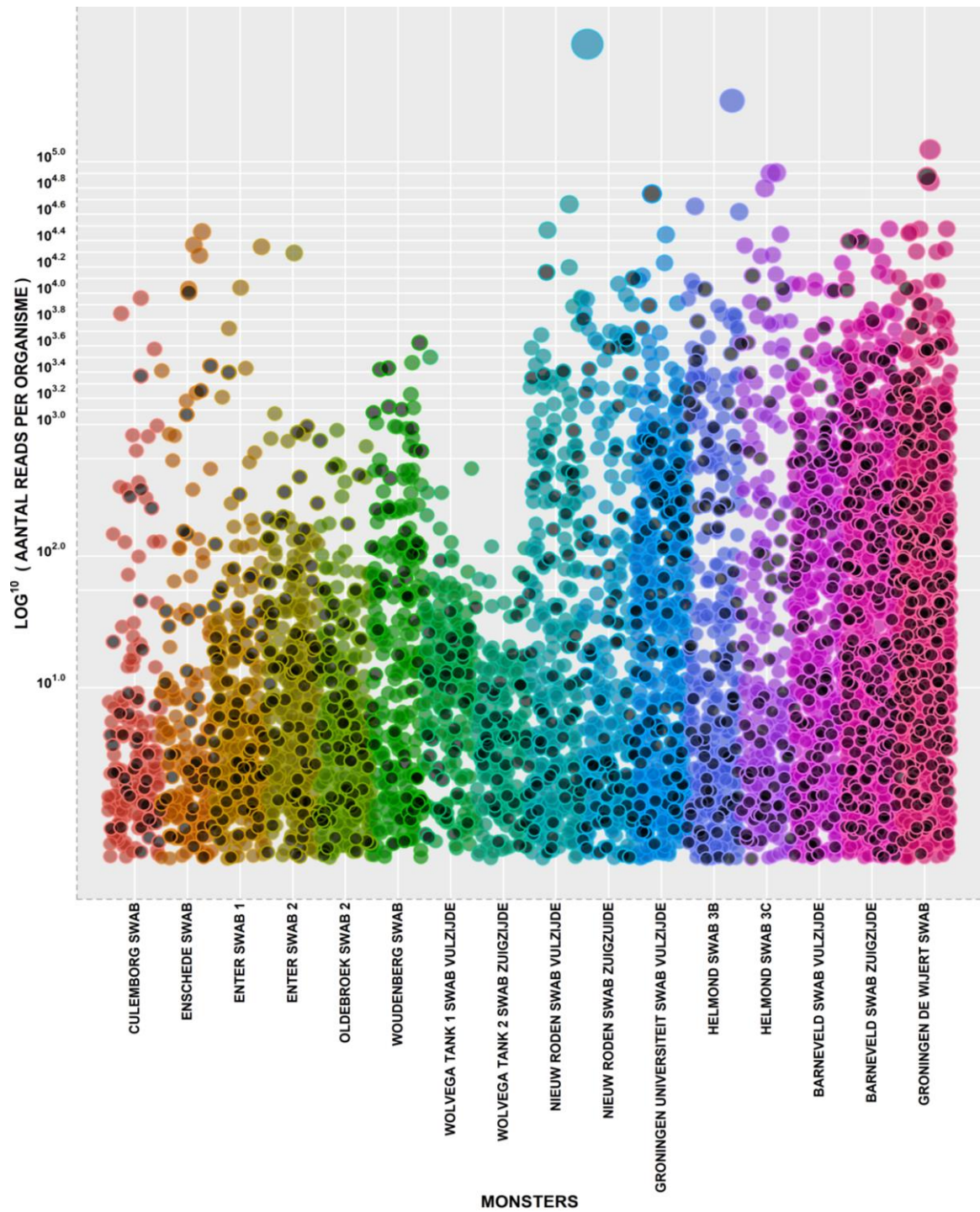
5.2.3.2 Identificeren van de microbiologie

Omdat een aanzienlijke hoeveelheid bacteriën, archaea en schimmels aanwezig zijn aan de tankwanden en in het sludge, zijn deze monsters ook geanalyseerd met behulp van een identificatiemethode (de NGS-bepaling) om zodoende de bacteriën en indien aanwezig, archaea en schimmels te identificeren.

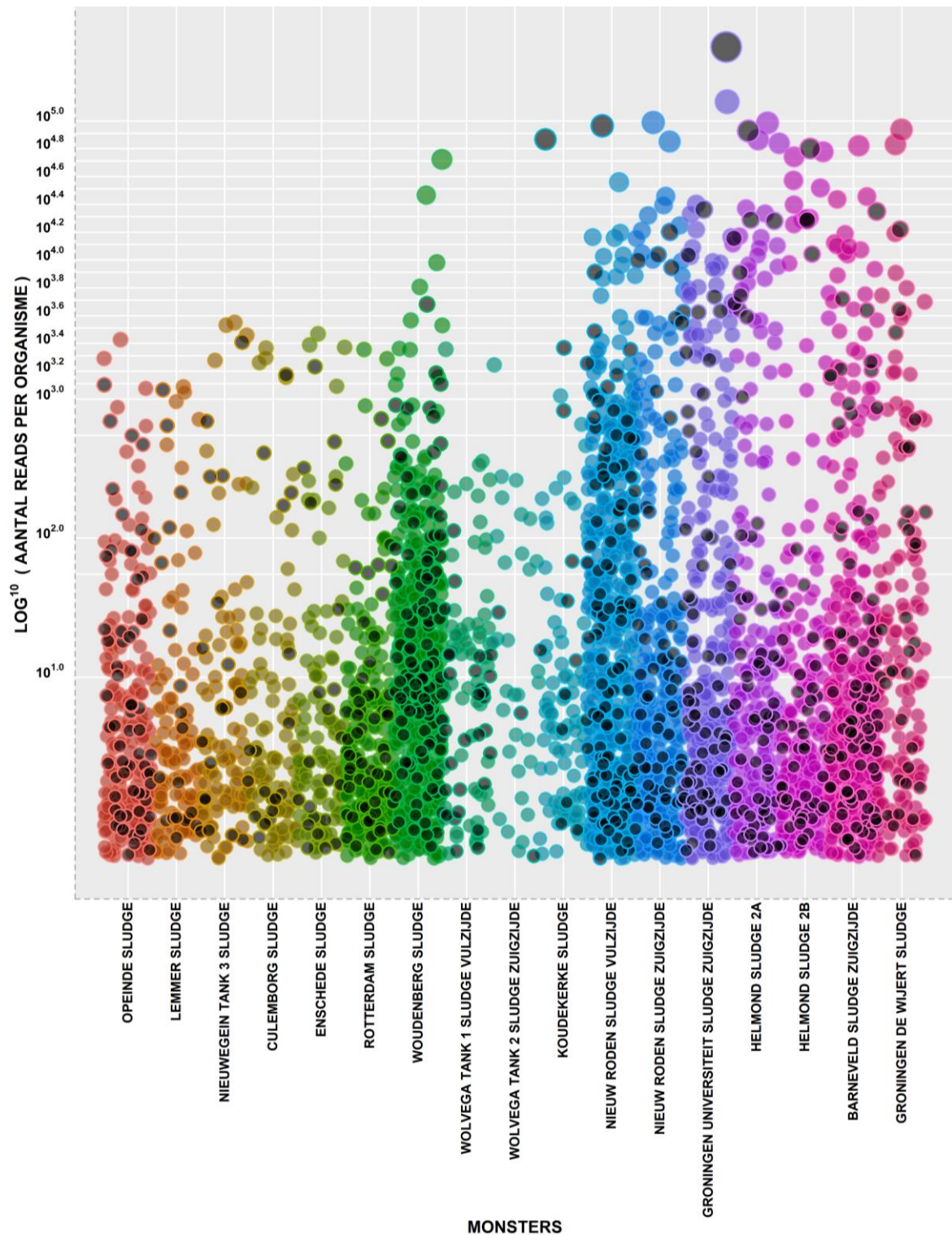
De identificatie-resultaten geven een nauwkeurig beeld van de aanwezige soorten (identiteit) en de hoeveelheid aanwezige soorten (diversiteit). Aan de hand van deze informatie is een interpretatie uitgevoerd met de focus op micro-organismen die gerelateerd zijn aan MIC processen. Dit is gedaan op basis van de literatuur en bekende soorten die eerder gerelateerd zijn aan MIC. De resultaten worden weergegeven in aantal reads, dit geeft aan hoe vaak het DNA van het betreffende organisme is aangetroffen in het sludge- of swab-monster. Het is belangrijk te realiseren dat het aantal reads geen kwantitatieve maat is. Het aantal reads geeft een indicatie van de relatieve hoeveelheid van een specifiek micro-organisme (een soort) ten opzichte van andere specifieke micro-organismen in een monster.

Om een overzichtelijk beeld te geven van de relatieve hoeveelheid bacteriën die gerelateerd zijn aan MIC per monster, zijn alle specifieke micro-organismen in een staafdiagram weergegeven waarin binnen de staven iedere punt een specifiek micro-organisme is. Wanneer dit micro-organisme gerelateerd is aan MIC, dan is deze punt donker gekleurd (zie figuur 5-11 en 5-12).

Zoals te zien is in deze figuren (figuur 5-11 en 5-12) zijn in alle monsters, zowel in de swab- als in de sludge-monsters zeer veel MIC gerelateerde bacteriën aangetroffen. De resultaten voor archaea en schimmels zien er vergelijkbaar uit en zijn weergegeven in Bijlage 6.



Figuur 5-11: Distributie van alle bacteriën per swab-monster. MIC gerelateerde soorten bacteriën zijn aangeduid in zwart/grijs.



Figuur 5-12: Distributie van alle bacteriën per sludge- monster. MIC gerelateerde soorten bacteriën zijn aangeduid in zwart/grijs.

Geïdentificeerde bacteriën

De resultaten van de analyses tonen aan dat aan de tankwand andere microbiologische soorten zijn gedetecteerd dan in het sludge. Dit is bevestigd door het toepassen van een Principal Component Analyse. Hiermee kon geen correlatie worden gevonden tussen swab- en sludge-monsters (resultaten niet weergegeven). Voor het onderzoek naar de aangetroffen bacteriën en de mogelijke relatie met MIC-processen, zijn de microbiologische resultaten van de swab-monsters het meest interessant aangezien deze monsters direct van de tankwand zijn genomen en meer interactie aangaan met het oppervlakte van de wand dan bacteriën uit de sludge.

Wanneer de top van 5 bacteriën in alle monsters worden bekeken, dan komen een aantal soorten in heel veel monsters voor. *Pseudomonas* en *Delftia* soorten komen in bijna alle swab- en sludge-monsters voor. Dit geldt ook voor *Achromobacter* en *Ochrobactrum*. Deze laatste twee komen echter met name in hoge relatieve hoeveelheden voor in de sludge-monsters en minder in de swab-monsters. Hieronder volgt een beschrijving van de meest aangetroffen bacteriën in de monsters:

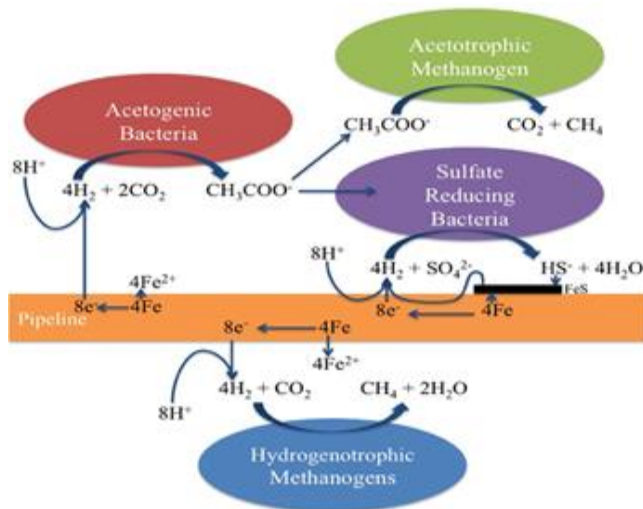
- ***Pseudomonas*** is een zeer algemene groep bacteriën die bij veel verschillende biologische processen betrokken kunnen zijn. Sommige soorten zijn in relatie gebracht met MIC (ijzerreducerend en biofilm vormend) (Li_2016) maar andere soorten zijn weer beschreven als beschermend tegen MIC. Daarnaast zijn verschillende soorten pathogeen maar komen ook zeer algemeen voor in het milieu. Interessant is dat *Pseudomonas* ook dominant aanwezig was op corrosie proefplaatjes die geïntroduceerd waren in verschillende milieus en daarbij corrosie vertoonden (Menon_2015). *Pseudomonas* soorten worden vaak beschreven als biofilm vormers maar ook als een soort die brandstof kan afbreken. Aangezien deze groep in alle monsters veel voorkomt is hierbij geen directe relatie te leggen met MIC.
- ***Delftia*** is vaker in relatie gebracht met MIC (Oya San_2012). Het mechanisme is niet precies duidelijk. De aanwezigheid van sulfiet oxidase enzymen is mogelijk betrokken (Duncan_2013).
- ***Achromobacter*** is in staat om koolwaterstoffen af te kunnen breken. Ze worden vaak aangetroffen in oliereservoirs. Met name *Achromobacter denitrificans* is in staat tot (de) nitrificatie en produceert daarmee nitriet, een zeer corrosief product (Lin_2014). Het kan echter ook verder worden gedenitrificeerd tot stikstofgas (niet corrosief).
- Van ***Ochrobactrum*** is bekend dat deze resistent is voor bepaalde biociden (formaldehyde). Mogelijk wordt om die reden deze groep bacteriën aangetroffen in bijna alle monsters, er is echter geen directe relatie met MIC.

Daarnaast is gekeken welke MIC gerelateerde soorten het meest gedetecteerd zijn. Hieruit blijkt dat er veel MIC gerelateerde soorten voorkomen in zowel sludge- als swab-monsters en dat deze soorten ook voor een groot deel overeenkomen. De volgende MIC gerelateerde soorten zijn in veel monsters in relatieve hoge hoeveelheid aangetroffen in met name de swab-monsters (maar ook sludge):

- ***Acetobacterium*** kan acetaat produceren (Balch_1977). Deze soort is eerder aangetroffen in corrosie-afzettingen en heeft een relatie met MIC. Mogelijk kan het de koolstofbron voor andere soorten zoals sulfaatreducerende soorten of methanogenen door de productie van acetaat te vergemakkelijken (bron: Petroleum Microbiology Research Group, Department of Biological Sciences, University of Calgary, Calgary, AB, Canada, zie figuur 5-13).
- ***Desulfovibrio*** zijn sulfaatreducerende bacteriën; deze zijn ook aangetroffen in de monsters. *Desulfovibrio* is een typische MIC-bacterie die zowel direct (door directe elektronenoverdracht) als indirect (door de vorming van waterstofsulfide en ijzersulfiden) MIC kan veroorzaken.
- Ook ***Ferribacterium*** en ***Geobacter*** zijn typische MIC-gerelateerde soorten vanwege het vermogen om ijzer(III) te reduceren tot ijzer(II) (Cummings_1999). De reductie van ijzer kan het evenwicht aan het metaal oppervlakte verstoren en daarmee MIC bewerkstelligen. ***Aciditerrimonas*** is ook een ijzerreducerende soort en kan op dezelfde manier MIC bewerkstelligen.
- ***Comamonas*** en ***Thioalkalivibrio*** zijn soorten die sterk gerelateerd worden aan MIC (Deshmukh_1992) (Muyzer_2011). Het zijn zwaveloxideerders en kunnen daarmee zwavelzuur vormen dat erg corrosief is. De activiteit van zwaveloxideerders wordt extra gestimuleerd door sulfaatreducerende bacteriën. Sommige *Comamonas* soorten zijn in staat

om nitraat te reduceren; het gevormde nitriet is corrosief. Andere zwaveloxideerders die in de top 5 van de swab-monsters zijn aangetroffen zijn **Thioalkalibacter** en **Thiorhodospira**.

- **Acidobacterium/Acidobacteria** zijn ook in veel (met name swab-)monsters aangetroffen. Dit is een soort die eerder is aangetroffen op elektrodes waar elektrochemische processen plaatsvonden, wat suggereert dat ze elektronen kunnen uitwisselen met oppervlakten, maar de directe relatie met MIC is nog onduidelijk.



Figuur 5-13: microbiologische omzettingen die instrumenteel kunnen zijn aan MIC.

Opmerkelijk is dat veel soorten die voorkomen in de top 5 van swab-monsters ook voorkomen in de top 5 van sludge-monsters. De verhoudingen van hoe vaak bepaalde soorten voorkomen zijn echter wat anders voor een aantal soorten. Opvallend is dat Burkholderia, Ralstonia, **Shingomonas**, **Desulfovibrio**, **Acetobacterium**, **Acidobacterium** en **Acinetobacterium** specifiek vaker voorkomen in de top 5 in de swab-monsters dan in slib-monsters. **Shingomonas**, Burkholderia en Ralstonia kunnen worden verklaard doordat deze soort vaak in biofilms voorkomt en dat biofilm vorming vanzelfsprekend meer plaatsvindt op het tank oppervlakte dan in de sludge. **Acetobacterium**, **Acidobacterium** en **Acinetobacterium** zijn, zoals hierboven beschreven zuurproducerende bacteriën en kunnen op die manier het corrosieproces versnellen.

Samenvattend lijken de dominante MIC processen te bestaan uit: zwaveloxidatie, zuurvorming en ijzerreductie en in sommige gevallen samen met de meer anaerobe sulfaatreducerende processen.

Geïdentificeerde archaea

Naast bacteriën kunnen ook archaea betrokken zijn bij versnelde corrosieprocessen. Uit de identificatie analyse blijkt dat alle ondergenoemde soorten voorkomen in zowel swab- als sludge-monsters. Het is duidelijk dat er meerdere soorten archaea zijn aangetroffen die betrokken kunnen zijn aan MIC. De top 5 van meest aangetroffen en geïdentificeerde archaea per monster bleken bij drie groepen archaea te horen:

- **Ammonium oxiderende (Nitrificerende) archaea**, waaronder (Candidatus) **Nitrososphaera**; **Nitrosotalea**; **Nitrosopimilus**. Dit zijn archaea die ammonium kunnen omzetten naar nitriet en soms ook verder naar nitraat (salpeterzuur; HNO₃). Door de productie van zuur beïnvloeden deze soorten het corrosieproces.

- Methaan producerende archaea waaronder (Candidatus) **Methanobacterium** en **Methanocaldococcus**. Deze soorten gebruiken eenvoudige moleculen zoals CO₂, H₂ en acetaat als energiebron en produceren daarbij methaan (CH₄). Deze organismen zijn strikt anaeroob en de aanwezigheid van deze archaea is daarom een indicatie dat een bepaalde omgeving (gedeeltelijk) anaeroob is. Omdat ze H₂ als bron van energie kunnen gebruiken, kan het evenwicht aan de kathode worden verstoord, waardoor de corrosiesnelheid toeneemt. Van sommige methaan producerende archaea is beschreven dat ze naast indirect ook directe elektronen kunnen uitwisselen met metalen oppervlakten.
- Thermofiele archaea waaronder **Thermophilum** en **Thermomonas**, Thermofiele archaea groeien goed onder hoge temperaturen (boven 45 °C). Een aantal van deze soorten is dominant aangetroffen in meerdere monsters uit de tanks (zowel swab als sludge). De link van deze soorten met MIC is onbekend.

De totale fractie van archaea is in alle tankmonsters kleiner dan de fractie bacteriën waardoor het waarschijnlijk is dat bacteriën de meeste invloed hebben gehad op microbiële processen in deze tanks.

Geïdentificeerde schimmels

Schimmels zijn regelmatig in relatie gebracht met MIC. De exacte mechanismen van MIC door schimmels is nog niet uitvoerig onderzocht maar de meest voor de hand liggende reden dat MIC en schimmels gerelateerd worden is dat veel schimmels organische zuren produceren die corrosie zouden kunnen veroorzaken. Het interessante aan schimmels is dat met name deze groep micro-organismen erg weerbaar is. De meeste schimmels kunnen sporen vormen en zo ongunstige periodes (bijvoorbeeld waterarme periodes of nutriëntarme periodes) goed doorstaan (Muthukumar 2003).

In de top 5 van meest aangetroffen geïdentificeerde schimmels per monster zijn met name de volgende soorten aangetroffen:

- **Penicillium** is in bijna alle monsters dominant aangetroffen. Het is een schimmelsoort die bekend staat om antibiotica te produceren (Penicilline), deze soort is in meerdere studies in relatie gebracht met MIC (Siegel 1983; <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00599050>).
- **Aspergillus** is ook in bijna alle monsters dominant aangetroffen. *Aspergillus* is een zeer veel voorkomende schimmel in het milieu, ook deze schimmel is in relatie gebracht met MIC (Little 20001; <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a414034.pdf>).
- **Cladosporium** is in het merendeel van de monsters aangetroffen in grote relatieve hoeveelheden. *Cladosporium* wordt ook wel beschreven als de "kerosine-schimmel" (<http://nzetc.victoria.ac.nz/tm/scholarly/tei-Bio19Tuat01-t1-body-d4.html>) omdat deze soort veel voorkomt en problemen zou veroorzaken in (vliegtuig-)brandstoffen. Deze soort wordt ook geacht betrokken te zijn bij MIC omdat deze schimmel zuur produceert in brandstof.
- **Yerowia** komt veel voor en staat beschreven als een schimmel die gebruikt zou kunnen worden in het proces om biodiesel te maken uit afval kookolie. De relatie met MIC is nog onbekend.
- **Byssoschlamys** is een schimmel die in relatie is gebracht met MIC en komt in lage relatieve aantallen in een aantal (10) monsters voor.

Deze soorten komen zowel in sludge- en swab-monsters voor. Daarnaast zijn ook een groot aantal schimmels aangetroffen die maar in een enkel monster voorkomen. Deze soorten zijn hier verder niet beschreven.

Samenvattend zijn er in veel van de geanalyseerde monsters schimmels aangetroffen die betrokken kunnen zijn bij MIC.

5.3 Interpretatie

De historische gegevens van de ondergrondse opslagtanks tonen aan dat de gemiddelde aangetroffen putdiepte de laatste jaren is toegenomen. De hypothese is dat dit te wijten was aan de toename van de mogelijkheid voor micro-organismen om te groeien door toevoeging van biodiesel en daarmee meer capaciteit van de diesel om water te bevatten. Het bepalen van het aantal micro-organismen of totaal microbiële activiteit (bijvoorbeeld met cATP zoals beschreven in Protocol 6802) is niet voldoende om een inschatting te maken van het MIC risico.

In dezelfde periode dat de toevoeging van biodiesel wettelijk verplicht werd (vanaf 2007), werd ook de vrijwel volledige verwijdering van zwavelverbindingen (verder "zwavel" genoemd) uit diesel geïmplementeerd als verplichte maatregel. Sinds 2008 geldt voor diesel een maximum zwavelgehalte van 10 mg / kg. Hoge concentraties zwavel hebben een antimicrobieel effect. De toename in microbiële activiteit is eerder in verband gebracht met de daling van het zwavelgehalte (Battelle 2012). Ook zou de afname van zwavel kunnen verklaren waarom het grootste aandeel in soorten die zijn aangetroffen in de verzamelde monsters bestaat uit relatief weinig typische MIC micro-organismen zoals sulfaatreducerende bacteriën (die veelal wordt beschreven in de literatuur).

Gedetailleerde analyse van de microbiologische populatie in de tanks en op de tankwand laat zien dat er nog wel zwavel gerelateerde soorten aanwezig zijn in de tanks maar dat daarnaast ook MIC gerelateerde schimmels, bacteriën die organische zuren produceren, biofilm vormende bacteriën, ijzer gerelateerde bacteriën en nitraat reducerende soorten van significant belang zijn. Samenvattend zijn er in alle tanks in zowel de sludge als aan de tankwand (swab) micro-organismen aangetroffen die betrokken kunnen zijn bij MIC waardoor versnelde corrosieprocessen kunnen optreden. Op basis van het complete overzicht van alle soorten is er in alle tanks een risico op MIC.

Om iets beter zicht te krijgen op of MIC daadwerkelijk al heeft plaatsgevonden in de tanks is specifiek gekeken naar soorten die vaker zijn aangetroffen zijn in de swab-monsters. Hierbij kwam naar boven dat in alle swab-monsters veel biofilm gerelateerde soorten voorkomen maar ook zwaveloxiderende en/of sulfaatreducerende soorten en ijzeroxiderende soorten en methanogene soorten. In alle tanks is op basis van de microbiologische meetgegevens een hoog risico op de aanwezigheid van MIC.

5.3.1 Internationaal onderzoek

De resultaten van dit onderzoek zijn vergeleken met internationale onderzoeken om verschillen en overeenkomsten in kaart te brengen. Er zijn met name in de Verenigde Staten onderzoeken uitgevoerd naar de microbiologische effecten van biodiesel. Een vergelijkbaar onderzoek betreft een onderzoek uitgevoerd door de University of Oklahoma in samenwerking met het Air Force Research Laboratory (<https://www.biorxiv.org/content/10.1101/399428v1.full>). In dit onderzoek is de microbiologie op metalen proefplaatjes in zes ondergrondse biodiesel opslagtanks (20% biodiesel) onderzocht gedurende een jaar blootstelling.

Uit dit onderzoek is de relatie gebleken tussen terugkerende biofilm vorming van diesel met een biodiesel percentage van 20% en een toename in corrosiesnelheden, met name op de bodem van de tanks.

De meest dominant aangetroffen micro-organismen betroffen soorten binnen de bacteriële en schimmels clusters: Acetobacteraceae, Clostridiaceae, Rhodospirillaceae, Sphingomonadaceae en Eurotiomycetes. Archaea zijn niet geanalyseerd binnen het onderzoek. Daarnaast zijn in minder dominante hoeveelheden bacteriën aangetroffen binnen de geslachten *Nitrospirillum* en *Burkholderia*. Met name de Acetobacteraceae en Clostridiaceae konden in verband gebracht worden met versnelde corrosieprocessen.

Opmerkelijk is dat de aangetroffen Eurotiales die regelmatig zijn aangetroffen in de onderzochte 17 tanks, behoren tot de Eurotiomycetes. Ook *Burkholderia* is aangetroffen in beide onderzoeken. *Sphingomonas* die relatief vaak voorkomt in de top 5 van bacteriën in de swab-monsters maakt deel uit van de familie Sphingomonadaceae, die ook dominant is aangetroffen in de biofilms van de proefplaatjes.

5.4 Vervolgstappen: mogelijke alternatieve methode voor aantonen aanwezigheid MIC

5.4.1 Inleiding

In de huidige versie van Protocol 6802 wordt voorgeschreven om sludge-monsters te analyseren met cATP. Het microbiologisch analyseren van de sludge-monsters is echter geen effectieve methode voor het aantonen van de aanwezigheid van MIC in dieseltanks.

In deze paragraaf worden daarom een mogelijk alternatief beschreven dat wel kan leiden tot het aantonen van de aanwezigheid van MIC. Dit alternatief is gebaseerd op de huidige kennis van de microbiologie. Tevens worden hierbij sludge-monsters uit een eerder onderzoek (2016) gebruikt.

5.4.2 *Vervolg analytisch onderzoek: ijzerbepaling als alternatieve detectiemethode voor MIC*

Bij corrosieprocessen in het algemeen wordt ijzer uit de tankwand opgelost waardoor de tankwand dunner wordt of er gaten in de tankwand (kunnen) ontstaan. Het opgeloste ijzer moet ergens naartoe. Opgelost ijzer of ijzer-neerslag in sludge zou een aanwijzing kunnen zijn dat ijzer van de tankwand wordt opgelost en dat er dus corrosie optreedt.

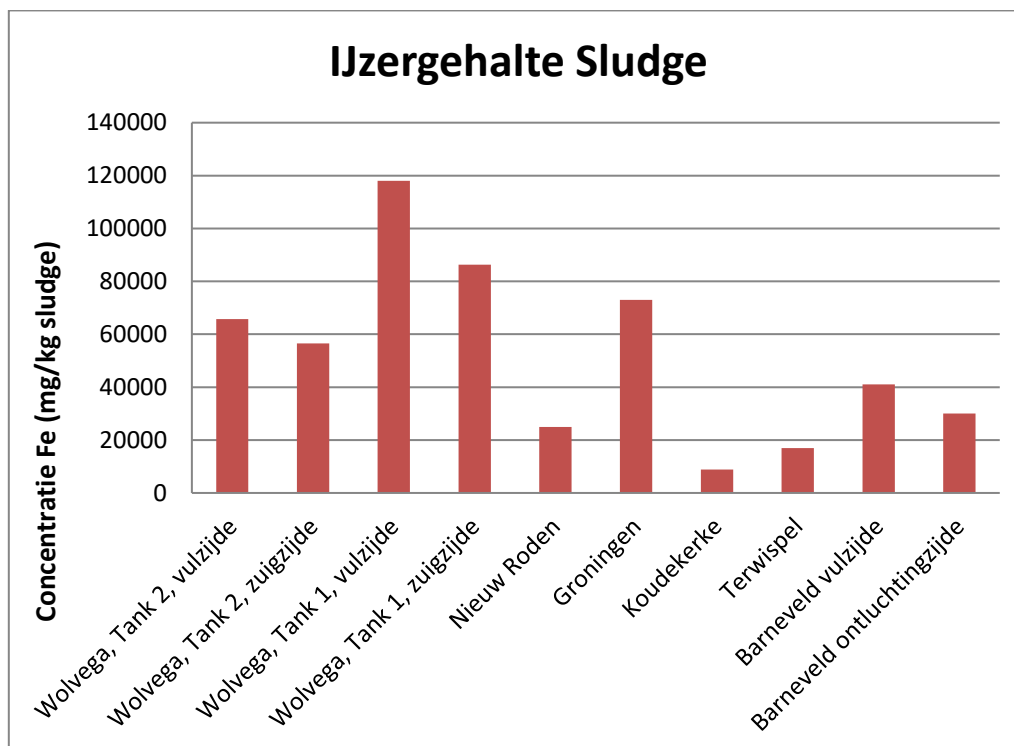
Een chemische meting zoals een ijzerbepaling op sludge van de tankbodem zou een alternatieve snelle screening kunnen vormen om te bepalen of er corrosie optreedt in de tank.

Om deze hypothese en de haalbaarheid te toetsen zijn ijzer-totaal bepalingen uitgevoerd op sludge-monsters van ondergrondse opslag tanks om te bepalen of ijzer kan worden aangetoond en in verband kan worden gebracht met daadwerkelijk optredende corrosie. Dit met het oog op de toekomst waarin snelle en eenvoudige controletesten voor optredende corrosie gewenst zijn. Bij een positief resultaat zou vervolgonderzoek op de microbiologie kunnen uitwijzen of er wellicht sprake is van MIC.

Er zijn echter te weinig ijzeranalyses uitgevoerd om verantwoord conclusies te kunnen trekken over de bruikbaarheid hiervan bij het onderzoek naar MIC.

Tabel 5.4: Meetgegevens ijzerbepaling op sludge

Tank	Overige info	Maximale putdiepte [mm]	Resterende wanddikte	Fe [mg/kg sludge]
Wolvega tank 1	Vulzijde	3.54	27%	65.700
	Ontluchtingszijde	3.54	27%	56.500
Wolvega tank 2	Vulzijde	1.81	64%	118.000
	Ontluchtingszijde	1.81	64%	86.300
Nieuw-Roden		2.08	70%	25.000
Groningen		1.46	70%	73.000
Koudekerke		1.7	72%	8.800
Terwispel	Volledig gecoat	0	100%	17.000
Barneveld	Vulzijde	4.86	31%	41.000
Barneveld	Ontluchtingszijde	4.86	31%	30.000



Figuur 5-2: diagram gemeten ijzergehalte in sludge-monsters

5.5 Conclusie

De verhoogde oplosbaarheid van water in diesel in combinatie met het verminderde zwavelgehalte van de diesel verhoogt het risico op microbiologische activiteit. De verhoogde hoeveelheid water in diesel verhoogt de risico's voor MIC en daarmee ook het risico op chemische corrosie.

Het verschil tussen chemische corrosie en MIC is dat zuivere chemische corrosie als gevolg van de aanwezigheid van water langzaam is en in het algemeen homogeen. MIC is over het algemeen snel en lokaal en daarom moeilijk te voorspellen en soms zelfs een uitdaging om te detecteren. De historische gegevens tonen aan dat de gemiddelde putdiepte is toegenomen vanaf het moment dat biodiesel is toegevoegd aan fossiele diesel.

Als we de resultaten van dit onderzoek samenvatten, blijkt het volgende:

1. Schadebeeld: er is een duidelijk verschil in de bij inspecties gevonden maximale putdiepte tussen de periode 2003-2007 en de periode 2009-2016. In de eerste periode was die putdiepte in 6% van de gevallen meer dan 50% van de wanddikte, in de tweede was dat in 29% van de inspecties zo. In het jaar 2007 werd biodieseltoevoeging in Nederland wettelijk verplicht. In 2008 is ook het zwavelgehalte verlaagd tot 10 mg/ml.
2. de gemiddelde putdiepte is in de loop der jaren toegenomen en de afname van de wanddikte is sinds 2007 versneld. 2007 is ook precies het jaar dat biodieseltoevoeging in Nederland wettelijk verplicht werd. In 2008 is ook het zwavelgehalte verlaagd tot 10 mg/ml.
3. Microbiologische samenstelling: er is een verschil in de microbiële samenstelling van de sludge-monsters ten opzichte van de swab-monsters. De resultaten tonen aan dat in alle swab-monsters relatief meer biofilm gerelateerde soorten voorkomen maar ook zwaveloxiderende en/of sulfaatreducerende soorten en ijzeroxiderende soorten en methanogene soorten. In alle tanks is op basis van de microbiologische meetgegevens een hoog risico op MIC.
4. Aanwezigheid MIC zeer waarschijnlijk: op basis van de morfologische eigenschappen (putcorrosie), gecombineerd met de aanwezigheid van micro-organismen waarvan is bewezen dat ze corrosieprocessen kunnen versnellen, is de aanwezigheid van MIC in ongecoate ondergrondse opslagtanks zeer waarschijnlijk. Mogelijke andere oorzaken zijn vooralsnog niet bewezen.
5. Analyse en bemonstering: De huidige analysemethode (conform Protocol 6802) van de sludge-monsters voorziet niet in het aantonen van MIC.

5.6 Literatuurlijst

- (Lin_2014) J. Lin, B. Hao, G. Cao, J. Wang, Y. Feng, X. Tan, W. Wang. "A study on the microbial community structure in oil reservoirs developed by water flooding" *Journal of Petroleum Science and Engineering*, (2014) 122: pp. 354-359.
- (Cummings_1999) D.E. Cummings, S. Spring, F. Caccavo, R.F. Rosenzweig, "Ferribacterium limneticum, gen. nov., sp. nov., an Fe(III)-reducing microorganism isolated from mining-impacted freshwater lake sediments." *Arch Microbiol.* (1999) 171: pp.183-188.
- (Balch_1977) W.E. Balch, S. Schoberth, R.S. Tanner, R.S. Wolfe, "Acetobacterium, a New Genus of Hydrogen-Oxidizing, Carbon Dioxide-Reducing, Anaerobic Bacteria". *International Journal of Systematic Bacteriology*. (1977) 27 (4): p. 355.
- (Lehtovirta-Morleya_2016) L.E. Lehtovirta-Morleya, L.A. Sayavedra-Sotob, N. Galloisc, S. Schoutend, L.Y. Steine, J.I. Prossera and G.W. Nicola, "Identifying Potential Mechanisms Enabling Acidophily in the Ammonia-Oxidizing Archaeon "Candidatus Nitrosotalea devanaterra"" *Appl. Environ. Microbiol.* (2016) 82(9): pp. 2608-2619.
- (Battelle 2012) Battelle, "Corrosion in Systems Storing and Dispensing Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD), Hypotheses Investigation" report (2012) url: <http://www.clean-diesel.org/pdf/ulsdstoringsystemcorrosion.pdf>.
- K.L. Londry, J.M. Suflita. " Toxicity effects of organosulfur compounds on anaerobic microbial metabolism". *Environmental Toxicology and Chemistry* (1998), Vol. 17, No. 7, pp. 1199-1206.

- Rapport Bioclear – Microbial Analysis b.v. “Verbetering SIKB Protocol 6802”.
- (Duncan_2013) K. E. Duncan, B. M. Perez-Ibarra, G. Jenneman, J. B. Harris, R. Webb and K. Sublette, "The effect of corrosion inhibitors on microbial communities associated with corrosion in a model flow cell system," *Appl Microbiol Biotechnol*, pp. 1-12, 2013.
- (Menon_2015) P. Menon, Thesis University of CAgary: Souring and Corrosion in Light Oil Producing Reservoirs and in Pipelines Transporting Light Hydrocarbon, 2015.
- (Muyzer_2011) G. Muyzer et al. Complete genome sequence of “Thioalkalivibrio sulfidophilus” HL-EbGr7. *Standards in Genomic Sciences* (2011) 4:23-35
- (Oya San_2012) N. Oya San, H. Nazır, G. Dönmez, Microbiologically influenced corrosion of NiZn alloy coatings by *Delftia acidovorans* bacterium. *Corrosion Science* (2012): 64: pp. 198-203
- (Deshmukh_1992) M.B. Deshmukh; I. Akhtar; R.B. Srivastava & A.A. Karande, Marine aerobic and anaerobic bacteria inducing corrosion of 304 stainless steel. *Biofouling* (1992); 6; 1
- (White_1996) D.C. White, S.D. Sutton, D.B. Ringelberg, The genus *Sphingomonas*: physiology and ecology. *Current Opinion in Biotechnology* (1996); 7; 3; pp. 301-306
- (Critchley_2004) M.M. Critchley, R. Pasetto, R.J. O'Halloran, Microbiological influences in 'blue water' copper corrosion. *J Appl Microbiol.* (2004);97(3):590-7.
- (Stamps_2018) B.W. Stamps, C.L. Bojanowski, C.A. Drake, H.S. Nunn, P.F. Lloyd, J.G. Flooyd, K.A. Berberich, A.R. Neal, W.J. Crookes-Goodson, B.S. Stevenson, “Linking Fungal and Bacterial Proliferation to Microbiologically Influenced Corrosion in B20 Biodiesel Storage Tanks” report 2018 url: <https://www.biorxiv.org/content/10.1101/399428v1.full>
- (Bücker, 2014) F.Bücker et al. “Fuel biodegradation and molecular characterization of microbial biofilms in stored diesel/biodiesel blend B10 and the effect of biocide”, report 2014. *International Biodeterioration & Biodegradation* 95 (2014) 346-355.

6 Situatie bij gecoate tanks

6.1 Inleiding

Het onderzoek in de voorgaande hoofdstukken heeft betrekking op inwendig ongecoate tanks. Bij gecoate tanks is in de praktijk tot op heden geen schade ten gevolge van MIC waargenomen, tenzij er sprake is van beschadigingen van de inwendig aangebrachte coatinglaag. (Mechanische) schade van de inwendige coatinglaag wordt in de praktijk wel geconstateerd, met name ten gevolge van handelingen met de peilstokken. Er zijn inmiddels wel elektronische pijlmeetsystemen op de markt waardoor de peilstok niet meer hoeft te worden gebruikt.

In dit hoofdstuk concentreren we ons op gecoate tanks door middel van enerzijds een literatuuronderzoek, anderzijds een ervaringsonderzoek met betrekking tot microbiologische corrosie in inwendig gecoate ondergrondse tanks, met de volgende probleemstelling: *Is er reden om de keuringstermijn voor inwendig gecoate tanks aan te passen ten gevolge van MIC?* De aanname in dit literatuuronderzoek is dat de coatinglaag aan de binnenzijde van de tanks onbeschadigd is.

In dit literatuuronderzoek wordt met het oog op de probleemstelling alle beschikbare wetenschappelijke literatuur en andere bronnen onderzocht.

6.2 Verslaglegging

6.2.1 Literatuuronderzoek MIC m.b.t. gecoate tanks

De hieronder chronologisch gesommeerde titels zijn verkregen door het raadplegen van internet en de uitvraag bij diverse netwerken. Deze titels worden elk nader toegelicht met betrekking tot het antwoord op de vraagstelling: *Welke risico's op schade zijn er door biobrandstoffen bij inwendig gecoate tanks?*

Literatuurlijst:

1. NACE Paper 535: Microbial Influenced Corrosion in Cargo Oil Tanks of Crude Oil Tankers, Rong T. Huang, 1997.
2. Corrosion protection of cargo protection of cargo tanks Chevron shipping company, October 2000.
3. NACE Paper C2012-0001246: Study of MIC impact in a full-scale ship ballast tank, A. Heyer / F. D'Souza / G. Ferrari / J.M.C. Mol / J.H.W. de Wit, 2012.
4. NACE Paper 2710: Effect of Biodiesel Addition on Microbial Population in Diesel Storage Tanks, Juan-Manuel Restrepo-Florez / Michael Thompson / Amarjeet Bassi, 2013.
5. Microbially influenced corrosion in ship ballast tanks, Anne Heyer, 15 april 2013.
6. NACE Paper No. 5455: Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels, Alec Groysman, 2015.
7. Microbial Contamination of Diesel Fuel: Impact, Causes and Prevention, DOW Application Profile Form No. 253-01246-10/01/03, (date unknown).
8. Investigation Of Corrosion-Influencing Factors In Underground Storage Tanks With Diesel Service, U.S. Environmental Protection Agency Office of Underground Storage Tanks, July 2016.
9. NACE Paper No. 8854: Evaluation of the Resistance of Metallic Materials under the Influence of Biofuels.

NACE Paper 535: Microbial Influenced Corrosion in Cargo Oil Tanks of Crude Oil Tankers

Putcorrosie als gevolg van MIC is veelvuldig geregistreerd in ruwe olietanks en als oplossing is onder andere aangedragen dat de tanks aan de binnenzijde zouden moeten worden gecoat, zowel bij reparatie van bestaande tanks als bij het ontwerp van nieuwe tanks.

Corrosion protection of cargo protection of cargo tanks Chevron shipping company

MIC in tanks kan worden voorkomen door toepassing van coatinglagen. Deze beschermingslaag dient wel worden te onderhouden en regelmatig te worden geïnspecteerd, daar bij het ontstaan of de

aanwezigheid van defecten in het coatingsysteem MIC alsnog zou kunnen optreden.

NACE Paper C2012-0001246: Study of MIC impact in a full-scale ship ballast tank

MIC in ongecoate stalen ballasttanks zorgt voor een corrosiesnelheid van ca. 0.6 mm per jaar.

NACE Paper 2710: Effect of Biodiesel Addition on Microbial Population in Diesel Storage Tanks

MIC testen zijn uitgevoerd in biodiesel tanks van staal en polyethyleen. Diverse concentraties van biodiesel hadden geen invloed op de ontwikkeling van de grootte van de biofilm op een polyethyleen tankoppervlak (op basis van een testperiode van 50 dagen blootstelling aan de diverse biofilm concentraties). Dit in tegenstelling tot het stalen oppervlak, waarbij de ontwikkeling van de populaties van de diverse microben verschillen bij bepaalde concentraties van de biodiesel. Bij polyethyleen was na 50 dagen geen aantasting van het polyethyleen oppervlak waarneembaar. Mogelijk zijn de 50 dagen niet toereikend en moet er langer worden getest om het effect op polyethyleen op lange termijn te kunnen vaststellen.

Microbially influenced corrosion in ship ballast tanks

Na 60 dagen blootstelling van een gecoat oppervlak (epoxy systeem) aan bacterieculturen met diverse eigenschappen ("acidic bacteria" en "natural community") is degradatie van het coating systeem waargenomen. Echter de primer is tijdens het experiment weggelaten teneinde elektrisch gerelateerde (impedantie)metingen te kunnen uitvoeren en als substraat is roestvast staal gebruikt, wat de hechting op het verfsysteem zou kunnen beïnvloeden.

NACE Paper No. 5455: Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels

Coatings vormen een effectieve maatregel tegen corrosie in brandstof opslagtanks.

Microbial Contamination of Diesel Fuel: Impact, Causes and Prevention

DOW Application Profile Form No. 253-01246-10/01/03

Poriën (ofwel kleine gaatjes/openingen) in coatingsystemen zijn een bron voor MIC ontwikkeling. Derhalve dient er een gesloten systeem te worden toegepast van een 2 componenten epoxy- of polyurethaan coatingsysteem om corrosie te voorkomen. Corrosie begint met name op locaties met oppervlakte-imperfecties zoals lasnaden.

Investigation Of Corrosion-Influencing Factors In Underground Storage Tanks With Diesel Service

Na onderzoek van 50 ondergrondse dieselopslagtanks, verspreid over diverse locaties in de VS, blijkt dat optreden van inwendige corrosie onvermijdelijk is. MIC is hierbij niet de enige corrosievorm die optreedt. Inwendig treedt de corrosie voornamelijk op bij locaties waar de diesel zich bevindt in de dampfase. Corrosie kan worden geminimaliseerd door:

- o water te verwijderen uit de tank,
- o water uit de diesel te filteren voordat de diesel in de tank wordt toegevoegd,
- o stikstof toe te voegen om het zuurstofgehalte te reduceren,
- o het toevoegen van corrosie inhibitors (chemicaliën die toegevoegd worden aan het opslagproduct (in dit geval diesel) om corrosie tegen te gaan),
- o het toevoegen van biociden om MIC tegen te gaan.

NACE Paper No. 8854: Evaluation of the Resistance of Metallic Materials under the Influence of Biofuels

Metalen opslagtanks worden gezien als bestand tegen vloeistoffen gezien conform DIN 6601 en EN 12285-1 indien de uniforme corrosiesnelheid niet hoger is dan 0.1 mm/jaar en lokale corrosievormen (putvorming, spanningscorrosie en spleetcorrosie) niet optreden.

Diverse metaalsoorten zijn getest: koolstofstaal G10150 en G10080, austenitisch staal CrNi S30400, austenitisch staal CrNiMo S31603 en aluminium legering 5083 na blootstelling aan E10, E85, onverouderde biodiesel en twee jaar oude biodiesel geproduceerd door koolzaad en bio-olie B10 (onverouderd en 1 jaar oud) zijn voor vier weken blootgesteld aan een temperatuur van 50°C conform DIN 50905-4. Alle producten hebben de limiet van 0.1 mm/jaar doorstaan.

Ook geteste gebogen koolstof stalen plaatjes vertonen geen spanningscorrosie bij een temperatuur van 50 °C.

De resultaten zijn verkregen middels laboratoriumtesten. In de praktijk kunnen ook organische zuren worden gevormd bij langdurige opslag. Deze zuren verhogen de corrosiviteit van biodiesel.

6.2.2 Ervaringsonderzoek ondergrondse gecoate dieseltanks en MIC

6.2.2.1 Achtergrondinformatie

Deze paragraaf omvat een literatuuronderzoek en ervaringsonderzoek naar coating in relatie tot MIC in ondergrondse opslagtanks voor diesel. Het ervaringsonderzoek omvat het ondervragen van enkele coatingexperts en tanksinspecteurs naar hun ervaring.

6.2.2.2 Introductie

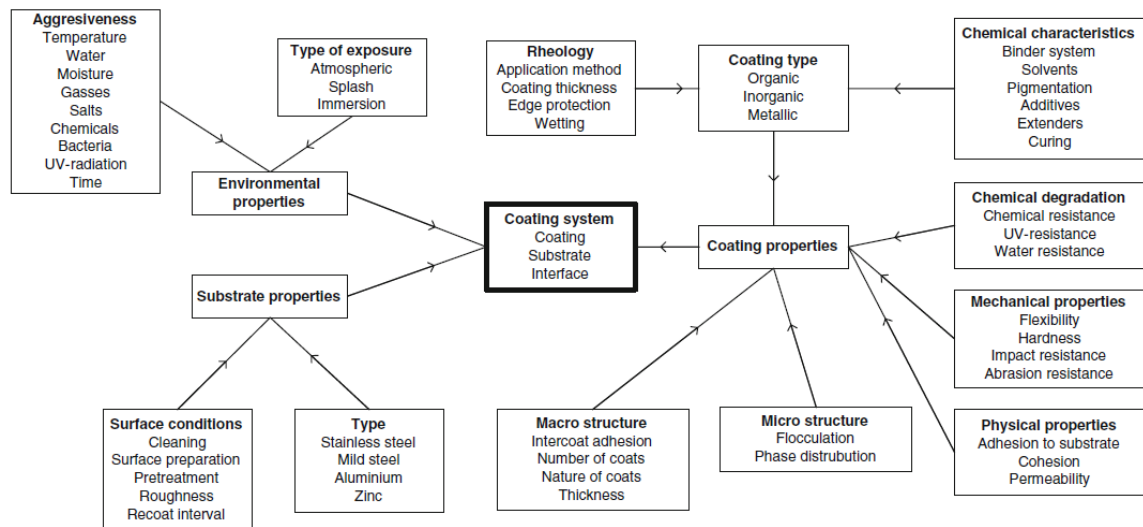
Microbiologische activiteit in dieseltanks kan leiden tot interne corrosie, toegenomen menging met biodiesel (Wolfgang, 2009) en lager zwavelgehalte (Lee, Ray, & Little, 2009) vergroten dit probleem. Om corrosie te voorkomen worden coatings aangebracht in de dieseltanks. Wanneer een dieseltank wordt gecoat gebeurt dit bijna altijd met epoxy. Epoxy is een epoxide-polymeer met een basis van 2 koolstofatomen (C) en 1 zuurstofatoom (O) in een ringvormige structuur. Aan epoxy kan door additieven verschillende eigenschappen gegeven worden, zoals een hogere hardheid, permeabiliteit en hechting, afhankelijk van de toepassing. Epoxy coatings worden volgens een standaard aangebracht (KIWA-richtlijn BRL-K779 en BRL-K790.) waarbij eerst het oppervlak gereinigd, gestraald en van stof ontdaan wordt (volgens EN 14879-1 en EN ISO 12 944, deel 4) alvorens de beschermende laag aangebracht wordt. De coating voorkomt interactie van het metalen tankoppervlak met de omgeving, en dus corrosie. Verondersteld wordt dat dat ook voor MIC geldt.

6.2.2.3 Ervaringen

In ondergrondse dieseltanks wordt in Nederland, in het geval van coaten van de binnenzijde, altijd twee componenten epoxy coating aangebracht. Hoe deze coating moet worden aangebracht staat beschreven in KIWA-richtlijn BRL-K779. Ook het schoonmaken voordat een coating geplaatst kan worden staat nauwkeurig beschreven in normen (NEN) en richtlijnen. Volgens Inspectiebedrijf van der Heide is de coating nooit 100% gaaf en worden regelmatig scheurtjes aangetroffen waaronder schade kan optreden. Volgens Inspectiebedrijf Klink worden er zelden blaasjes aangetroffen (onder de coating) en zijn dergelijke blaasjes gemakkelijk te repareren. De voornaamste schade die wordt aangetroffen is volgens Klink mechanische schade door bijvoorbeeld een peilstok die te snel neer wordt gelaten. Het bedrijf dat coatings aanbrengt zorgt ervoor dat alle scheurtjes bij installatie al hersteld worden.

6.2.2.4 Coatings algemeen

Er bestaan veel verschillende coatings voor verschillende toepassingen. Een coating bestaat uit een samenstelling van verschillende componenten zoals pigmenten, binders, extenders, oplosmiddelen en toevoegingen; dit wordt samengevat als een coating systeem (zie figuur 6-1). Een goed afgewogen coating systeem wordt bepaald op basis van de omgeving, het materiaal waarop wordt aangebracht en de eigenschappen van de coatingcomponenten.



Figuur 6-1: coating systeem (according to Sørensen 2009)

De binder is een van de belangrijkste componenten van een coating omdat deze de hechting aan het metalen oppervlak, de mechanische sterkte en de doorlaatbaarheid bepaalt. Coatings worden daarom ook meestal gecategoriseerd naar welke binder gebruikt wordt. De meest toegepaste varianten in binders in de corrosiebescherming zijn: Epoxy, Acrylpolymeren, Siloxane, Alkyd-gebaseerd en Polyurethaan. In tabel 7.1 is een uitgebreider overzicht gegeven van de verschillende coatings die toegepast worden in corrosiebescherming en hun voor- en nadelen en toepassing.

Tabel 6.1: verschillende beschikbare coatings, informatie verkregen uit Sørensen 2009 (Sørensen, Kiil, Dam-Johansen, & Weinell, 2009)

Soorten coating (binder)	Toepassingen	Nadeel	Voordeel
Epoxy	Ondergrondse brandstof tanks	Verkleurt bij UV blootstelling	Sterk en weerbaar
Acrylic polymeren	Oppervlakten die blootgesteld worden aan zonlicht	Niet erg stabiel bij constante onderdompeling	Kan goed tegen UV-straling
Siloxane (op siliconen basis)	Oppervlakten waar esthetische factoren van belang zijn	Slechte mechanische weerstand	Flexibel
Alkyd-basis	Plekken waar niet teveel waterblootstelling is	Kan oplossen onder specifieke omstandigheden	Goede hechting
Polyurethaan	Toplaag bij blootstelling aan zonlicht en weer	Mechanisch niet erg stabiel	Goed bestand tegen weersomstandigheden
Onderstaande coatings komen ook voor, maar worden minder vaak toegepast:			
Chlorinated rubber	Onder water zoals bij schepen e.d.	Kan slecht tegen oplosmiddelen, lost op in brandstoffen	Natuurlijk materiaal, kan goed tegen water
Vinyl	Lijkt op rubber coating, vergelijkbare toepassing	Niet toepasbaar voor brandstof of oplosmiddelen	Goed bestand tegen water en zuren
Epoxy esters	Waar snelle droging nodig is	Verkalkt	Droogt snel
Polyester coatings	In zee en zoet water	Vergaat relatief snel, toepassing in dikke laag	Goed bestand tegen water
Cementitious	Overgang van ijzer naar cement	Eigenschappen van cement, niet flexibel en vergaat onder teveel zuur	Passiveert het ijzer (vormt een soort beschermingslaagje) door basische samenstelling
Bituminous coatings	Buitenkant ondergrondse pijpleidingen	Mechanisch zwak	Goedkoop, gemaakt van afvalmateriaal
Tar coatings	Ouderwetse coating, goede weerstand tegen water	Toxisch	Goedkoop, gemaakt van afvalmateriaal
Coal tar epoxy	Tanks en pijpleidingen	Carcinogeen, niet toegestaan	Goedkoper en vergelijkbare sterkte als epoxy. Werkt antimicrobieel.

Uit bovenstaande overzicht blijkt dat op epoxy gebaseerde coatings de meest geschikte coatings zijn voor het toepassen in ondergrondse opslagtanks van brandstof. Vandaar, en omdat epoxy ook het meest wordt toegepast in de praktijk, ligt in de volgende paragrafen de focus op epoxy gebaseerde coatings.

Het aanbrengen van een coating gaat volgens een strak protocol, maar blijft handspuitwerk (zie figuur 6-2).



Figuur 6-2: aanbrengen coating

6.2.2.5 *Andere coatings*

Momenteel wordt er veel onderzoek gedaan aan zogeheten smart coatings (M.F. Montemor, 2014). Een smart coating is een coating met de eigenschap dat het zichzelf kan herstellen bij schade, dit door het toevoegen van bijvoorbeeld ingekapselde corrosieremmers die alleen vrijkomen als de pH drastisch verlaagt. Dergelijke ontwikkelingen zijn interessant om in de gaten te houden maar worden tot op heden niet structureel toegepast.

6.2.2.6 *Coatingschade*

Voor ondergrondse brandstoftanks wordt epoxy voornamelijk gebruikt omdat het geschikt is voor langdurig contact met vloeistof en goed bestand is tegen langdurige blootstelling aan brandstof. Bij een volledig intacte epoxy coating zou geen corrosie mogelijk moeten zijn. De meest voorkomende schade van ondergedompelde coatings zoals in dieseltanks is blaasvorming of scheurvorming van de coating (Sørensen, Kiil, Dam-Johansen, & Weinell, 2009). Dit kan veroorzaakt worden door mechanische schade, maar ook onvolmaaktheden in de coating zelf kunnen dergelijke schades veroorzaken. Er kunnen veel verschillende onvolmaaktheden optreden. Voorbeelden hiervan zijn: inhomogeniteiten, kleine scheurtjes of luchtbelletjes in het coating materiaal, verontreinigingen uit de omgeving tijdens het aanbrengen van de coating of gebieden waar de binding aan het metaal slechter is verlopen. Door dergelijke kleine onvolmaaktheden van een coating kan er onverwachte corrosieschade optreden.

6.2.2.7 *Epoxy en MIC*

Er zijn geen bewijzen gevonden dat een goed aangebrachte epoxy coating, zonder onvolmaaktheden, scheuren of beschadigingen, vatbaar is voor MIC. Daarnaast is het materiaal epoxy, voor zover bekend, slecht bruikbaar voor het metabolisme van micro-organismen (niet bruikbaar als nutriënt). Het is echter wel beschreven dat epoxy direct aangetast kan worden door micro-organismen (Jones, Walch, & F. B. Mansfeld, 1991), zeer waarschijnlijk door de vorming van metabolieten (zoals zuren) die de epoxy aantasten. Toevoegingen van bepaalde pigmenten of primers met antibacteriële werking aan de epoxy kunnen juist voorkomen dat er micro-organismen gaan groeien op coatings van dit materiaal (Zhao, Cai, Wang, Wang, & Cui, 2018).

Hoewel epoxy coatings bestaan uit sterk materiaal kan mechanische schade optreden (Tator, 2015), iets wat volgens van der Heide in 5-10% van de gevallen voorkomt. Zeker als de laag niet overal dik genoeg is of als er al onvolmaaktheden in de coating zijn kan het onderliggende materiaal toch bloot komen te liggen. Micro-organismen danken hun naam aan hun zeer kleine afmetingen: minuscule beschadigingen aan een coating kunnen hen al een kans bieden voor kolonisatie van het onderliggende materiaal waardoor versnelde corrosieprocessen kunnen optreden.

Als de coating niet goed hecht, bijvoorbeeld door verontreiniging op het oppervlak bij aanbrengen, kunnen micro-organismen mogelijk onder de coating groeien en hier de tankwand aantasten.

Epoxy kan bovendien aangetast worden door agressieve zure media, waarbij de structuur van de laag ruwer wordt en meer vatbaar voor schade (Kotnarowska, 2010; Tator, 2015). Verzuring door micro-organismen kan optreden in dieseltanks in de diesel/water interface (Bento & Gaylarde, 2001) waardoor mogelijk de epoxy-laag beïnvloed wordt. De verzuring door micro-organismen kan heel lokaal optreden in een biofilm. Het is beschreven dat biofilms op epoxy coatings kunnen groeien (Ji-DongGu, 2003). Hierdoor is het theoretisch mogelijk dat door lokale zuurvorming de coating aangetast zou kunnen worden door microbiologie.

De exacte samenstelling van de twee componenten epoxy coating is niet bekend. Coating inspecteurs hebben tot nu toe echter geen specifieke verwerking geconstateerd in coatings in het onderste deel van ondergrondse tanks, waar de meeste microbiologie wordt verwacht. Dit is hypothetisch mogelijk door een toevoeging aan de receptuur die antimicrobieel werkt; het is echter niet duidelijk of de receptuur een anti-microbiologisch middel bevat. Of deze specifieke epoxy coating inderdaad niet vatbaar is voor microbiologische afbraak door biofilm vorming van zuur producerende bacteriën zou verder moeten worden uitgezocht.

6.3 Conclusie

Er is door de vele voorhanden en in omloop zijnde coatingsystemen niet zonder vooronderzoek te bepalen of een toegepast coatingsysteem in biodiesel omgeving bestand zal zijn tegen MIC.

Er is tot nu toe zeer weinig bekend over de invloed van biodiesel en microbiologische corrosie op inwendig gecoate tanks. Testen die wel zijn uitgevoerd hebben als resultaat dat MIC in principe niet plaatsvindt op gecoate oppervlakken. Voorwaarde is wel dat de coating niet aangetast of beschadigd is (tot op het metalen substraat), daar in dat geval op die locatie mogelijk wel MIC zou kunnen plaatsvinden.

Daarnaast blijkt eveneens uit de literatuurstudie, dat niet is aangetoond dat MIC plaatsvindt op gecoate tanks.

Van de huidige beschikbare coatings is de op epoxy gebaseerde coating de sterkste en meest resistente coating voor corrosiebescherming waar complete onderdompeling met brandstof en geen of weinig blootstelling aan zonlicht plaatsvindt. De huidige toegepaste epoxy coating is een goede en sterke coating voor toepassingen in ondergrondse dieseltanks wanneer deze voldoet aan de eisen van KIWA-richtlijn BRL-K779 en BRL-K790. De verwachting is dat epoxy coatings niet snel afgebroken zullen worden door micro-organismen en daarmee de levensduur van ondergrondse dieseltanks sterk zullen verlengen.

Echter, bij lokaal falen van een coating zoals door minuscule scheurtjes of blaasjes is er wel een risico dat er corrosie en MIC gaan optreden aangezien ook in gecoate tanks MIC betrokken micro-organismen zijn aangetroffen. Ook kan biofilm vorming op de coating op den duur mogelijk aantasting van de coating veroorzaken door lokale verzuring. Naar verwachting zal deze schade niet heel snel optreden en antimicrobiële toevoeging in epoxy coatings kunnen dit ook helpen voorkomen. Door mogelijke onvolmaaktheden en schade biedt een coating geen 100% garantie dat MIC niet zal optreden; daarom is het aan te bevelen om ook volledig gecoate ondergrondse dieseltanks met enige regelmaat te controleren. De inspectiefrequentie hiervan vraagt om een aanpassing van het Protocol 6811 dat in Fase 2a van dit project wordt uitgewerkt. Bij de peilstokzijde moet extra zorg worden gedragen dat de coating niet mechanisch beschadigd raakt door het neerlaten van de peilstok. In toenemende mate worden tanks met elektronische peilmeetsystemen uitgevoerd, met als gevolg dat de handelingen met peilstokken niet meer noodzakelijk zijn. Inspectie op de inwendige aangebrachte coatinglaag blijft hiertoe noodzakelijk, maar in de regel zal deze coatinglaag een adequate bescherming blijven leveren tegen MIC. Naast voorkomen van mechanische schade is het van belang om de tank schoon (zoveel mogelijk vrij van water, slib en

biofilm) te houden. Het is bekend dat bij zeer langdurige blootstelling micro-organismen kunnen ontwikkelen die materiaal afbreken dat eerder niet afgebroken kon worden. Dit is bijvoorbeeld geobserveerd in synthetisch plastic zoals materiaal van PET flessen, dat geacht werd niet biologisch afbreekbaar te zijn, maar na langdurige blootstelling (tientallen jaren) toch aangetast werd (Tanasupawat, Takehana, Yoshida, Hiraga, & Oda, 2016).

Naar verwachting zijn onbeschadigde coatings zoals deze in Nederland worden toegepast (gecertificeerd op basis van de KIWA-richtlijn BRL-K779 en BRL-K790) in volledig gecoate tanks wél resistent tegen MIC. Derhalve is er op basis van de verkregen informatie uit deze literatuurstudie geen reden om de keuringstermijn voor inwendig gecoate tanks aan te passen ten gevolge van MIC.

Geciteerde werken

- Bento, F. M., & Gaylarde, C. C. (2001). Biodeterioration of stored diesel oil: studies in Brazil. *International biodeterioration & biodegradation*, 47, 17-112.
- Ji-DongGu. (2003). Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 52(2), 69-91.
- Jones, J. M., Walch, M., & F. B. Mansfeld, F. B. (1991). Microbial and electrochemical studies of coated steel exposed to mixed microbial communities. *Corrosion, NACE International, paper no. 108*. Houston, USA.
- Kotnarowska, D. (2010). Epoxy coating destruction as a result of sulphuric acid aqueous solution action. *Progress in Organic Coatings*, 67(3), 324-328.
- Lee, J. S., Ray, R. I., & Little, B. J. (2009). Microbiological and corrosivity characterizations of biodiesels and advanced diesel fuels. *NACE corrosion 2009*. Atlanta.
- M.F.Montemor. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*, 258, 17-37.
- Sørensen, P. A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., & Weinell, C. E. (2009). Anticorrosive coatings: a review. *J. Coat. Technol. Res.*, 6 (2), 135-176.
- Tanasupawat, S., Takehana, T., Yoshida, S., Hiraga, K., & Oda, K. (2016). *Ideonella sakaiensis* sp. nov., isolated from a microbial consortium that degrades poly(ethylene terephthalate). *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2813-2818.
- Tator, K. B. (2015). Coating Deterioration. In *ASM handbook, volume 5b: protective organic coatings* (pp. 462-472). ASM international.
- Wolfgang, S. (2009). Microbial contamination in diesel fuel - are new problems arising from biodiesel blends? *International conference on stability, handling and use of liquid fuels*. Prague.
- Zhao, X. S., Cai, W., Wang, Z., Wang, S., & Cui, X. (2018). Improved antibacterial, antifouling and corrosion protective performance of epoxy coatings with poly(m-aminophenol). *Progress in Organic Coatings*, 115, 9-17.

Bijlage 1: Referentielijst tankinspectie-rapporten

Deze bijlage hoort bij paragraaf 5.1 van dit rapport.

De gegevens in hoofdstuk 5 van dit rapport zijn ontleend aan de volgende bronnen:

Tabel 1: Lijst tanks en inspectierapporten van gekeurde tanks

Tanklocatie	Rapport-nummer	Monster-type	Gecoat / ongecoat	Goedgekeurd / afgekeurd	Percentage resterende wanddikte (lokaal)	Materiaal-onderzoek uitgevoerd
Lijst tanks en rapporten van in 2016 uitgevoerd onderzoek						
[REF: Rapport Bioclear – Microbial Analysis b.v. “Verbetering SIKB Protocol 6802”.]						
Enschede	TI00048	Sludge / swab	Ongecoat	Matige corrosie: coaten	53	Nee
Culemborg	TJ99304	Sludge / swab	Ongecoat	Goedgekeurd	80	Nee
Nieuwegein tank 3	UT99216	Sludge (niet geanalyseerd)	Ongecoat	Afgekeurd	12	Nee
Lemmer	Onbekend	Sludge	Ongecoat	Goedgekeurd	74	Nee
Opeinde	Onbekend	Sludge	Ongecoat	Afgekeurd	42	Nee
Vlaardingen	Onbekend	Sludge (niet geanalyseerd)	½ Gecoat	Goedgekeurd	100	Nee
Rotterdam	Onbekend	Sludge	Ongecoat	Goedgekeurd	74	Nee
Lijst tanks en rapporten van nieuw uitgevoerd onderzoek (vanaf 2017)						
Sandelingen 1	4279473-01 / TK 2017	Sludge / swab (niet geanalyseerd)	Ongecoat	Goedgekeurd	84%	Nee
Sandelingen 2	4279473-03 / TK 2017	Sludge / swab (niet geanalyseerd)	Ongecoat	Goedgekeurd	78%	Nee
Waddinxveen	4279473-03 / TK 2017	Sludge / swab (niet geanalyseerd)	Ongecoat	Goedgekeurd	100%	Nee
Woudenberg	4279473-04 / TK 2017	Sludge / swab	Ongecoat	Afgekeurd	43%	Ja
Enter	4284653-01 / TK 2017	Swab	Ongecoat	Matige corrosie: coaten	57%	Nee
Nijmegen	4279473-05 / TK 2017	Swab (niet geanalyseerd)	Ongecoat	Matige corrosie: coaten	71%	Nee

(Vervolg tabel 1)

Tanklocatie	Rapport-nummer	Monster-type	Gecoat / ongecoat	Goedgekeurd / afgekeurd	Percentage maximaal lokaal gemeten wanddikteverlies	Materiaal-onderzoek uitgevoerd
Oldebroek	2017 – 6682–IBK/LM	Swab	Ongecoat	Matige corrosie: coaten	58%	Ja
Rotterdam	2017 – 6682–IBK/LM	Sludge / swab (niet geanalyseerd)	Ongecoat	Goedgekeurd	85%	Ja
Wolvega tank 1	4279473-07 / TK 2018	Sludge / swab	Ongecoat	Matige corrosie: coaten	64%	Ja
Wolvega tank 2	4279473-08 / TK 2018	Sludge / swab	Ongecoat	Afgekeurd	27%	Nee
Koudekerke	2018 – 6897 – IBK/JW	Sludge	Ongecoat	Goedgekeurd	72%	Nee
Nieuw-Roden	4279473-09 / TK 2018	Sludge / swab	Ongecoat	Goedgekeurd	70%	Nee
Groningen	4279473-11 / TK 2018	Sludge / swab	Ongecoat	Goedgekeurd	70%	Nee
Helmond	Onbekend	Sludge / swab	Ongecoat	Geen gegevens beschikbaar	Geen gegevens beschikbaar	Nee
Barneveld	4295912-01 / TK 2018	Sludge / swab	Ongecoat	Afgekeurd	41%	Nee

Tabel 2: Dieseltanks bemonsterd en geïnspecteerd voor MIC onderzoek

Tanklocatie	Monstercode	Monstertype	Locatie
Woudenberg	7271_001	Swab	Ontluchtingszijde
	7271_003	Sludge	Lasnaad segment 1
	7271_004	Spoelwater	
Enter	7271_005	Swab	Ontluchtingszijde
	7271_006	Swab	Vulzijde
	7581_001	Sludge	
Oldebroek	7581_004	Swab	
Wolvega tank 1	7581_017	Swab	Vulzijde
	7581_018	Sludge	Vulzijde

(Vervolg tabel 2)

Tanklocatie	Monstercode	Monstertype	Locatie
Wolvega tank 2	7581_021	Swab	Ontluchtingszijde
	7581_022	Sludge	Ontluchtingszijde
Koudekerke	7581_024	Sludge	
Nieuw-Roden	7581_029	Sludge	Vulzijde
	7581_030	Swab	Vulzijde
	7581_031	Sludge	Ontluchtingszijde
	7581_032	Swab	Ontluchtingszijde
Groningen	7581_033	Sludge	Vulzijde
	7581_034	Swab	Vulzijde
	7581_035	Sludge	Ontluchtingszijde
	7581_036	Swab	Ontluchtingszijde
Helmond	7581_040	Sludge	Vulzijde
	7581_041	Sludge	Ontluchtingszijde
	7581_042	Swab	Vulzijde
	7581_043	Swab	Lasnaad
	7581_044	Swab	Ontluchtingszijde
Barneveld	7581_046	Sludge	Vulzijde
	7581_047	Swab	Vulzijde
	7581_049	Sludge	Ontluchtingszijde
	7581_050	Swab	Ontluchtingszijde

Tabel 3: Verzamelde monsters voor microbiologische analyses

Nr.	Tank locatie	Keuringsresultaat	Minimale wanddikte [mm]	Maximale putcorrosie [mm]	Sludge/Swab
1	Enschede	Goedgekeurd	7.2	3.4	Sludge
		Goedgekeurd	7.2	3.4	Swab
2	Culemborg	Matige corrosie: coaten	5.9	1.2	Sludge
		Matige corrosie: coaten	5.9	1.2	Swab
3	Nieuwegein tank 3	Afgekeurd	5.9	5.2	Sludge
4	Lemmer	Matige corrosie	8	2.1	Sludge
5	Opeinde	Afgekeurd	5	2.9	Sludge
6	Rotterdam	Goedgekeurd	6.9	1.8	Sludge
7	Woudenberg	Afgekeurd	7.4	3.2	Sludge
		Afgekeurd	7.4	3.2	Swab
8	Enter	Afgekeurd	7.3	4.1	Swab
		Afgekeurd	7.3	4.1	Swab
9	Oldebroek	Afgekeurd	6.6	3.8	Swab
10	Wolvega tank 1	Afgekeurd	5.0	3.5	Sludge
		Afgekeurd	5.0	3.5	Swab
11	Wolvega tank 2	Afgekeurd	5.0	1.8	Sludge
		Afgekeurd	5.0	1.8	Swab
12	Koudekerke	Goedgekeurd			Sludge
13	Nieuw Roden	Goedgekeurd	6.8	2.1	Sludge
		Goedgekeurd	6.8	2.1	Swab
		Goedgekeurd	6.8	2.1	Sludge
		Goedgekeurd	6.8	2.1	Swab
14	Groningen, universiteit	(net) Goedgekeurd	4.7	1.46	Sludge
		(net) Goedgekeurd	4.7	1.46	Swab
		(net) Goedgekeurd	4.7	1.46	Swab
15	Helmond	Niet gekeurd	Niet bekend	Niet bekend	Sludge
		Niet gekeurd	Niet bekend	Niet bekend	Sludge
		Niet gekeurd	Niet bekend	2.0	Swab
		Niet gekeurd	Niet bekend	1.3	Swab

16	Barneveld	Afgekeurd	8.3	4.8	Swab
		Afgekeurd	8.3	4.8	Sludge
		Afgekeurd	8.3	4.8	Swab
17	Groningen, De Wijert	Afgekeurd	6.6	4.5	Sludge
		Afgekeurd	6.6	4.5	Swab

Bijlage 2: Lijst afkortingen en begrippen

Archaea	Oerbacteriën, ééncellige organismen (vallen net als bacteriën onder de prokaryotische levensvormen).
Biocide	Biociden zijn stoffen of mengsels die: één of meer werkzame stoffen bevatten of genereren, en bestemd zijn om schadelijke of ongewenste organismen variërend van bacteriën en virussen tot schimmels of ratten te vernietigen, af te weren, onschadelijk te maken of voorkomen.
Bioprophyler®	De Bioprophyler® methode analyseert de hele microbiële populatie door gebruik te maken van de microbiologische techniek Next Generation Sequencing (NGS). Deze techniek genereert veel meer biologisch relevante informatie dan klassieke microbiologische methoden.
Lining	Kunststof hoed of huls dat kan dienen als beschermlaag.
NGS	Next Generation Sequencing is een methode om bacteriën en archaea te identificeren
MIC	Microbiologically Influenced Corrosion is een vorm van corrosie die wordt veroorzaakt of versneld door de biologische activiteiten van micro-organismen.
QPCR	Moleculaire analysetechniek om micro-organismen aan te tonen; hiervoor wordt gebruik gemaakt van het genetisch materiaal van de organismen.
Koolwaterstoffen	Moleculen die uitsluitend koolstof en waterstof bevatten. Er zijn vier soorten koolwaterstoffen: paraffinen (die alleen rechte en vertakte koolstofketens bevatten), aromaten (die onverzadigde koolstofringen bevatten), naftenen (die verzadigde koolstofringen bevatten) en olefinen (die alleen rechte en vertakte ketens bevatten en een of meer onverzadigde verbindingen). Diesel bestaat uit paraffinen en aromaten.
Swab	Wattenstokje (kunststof schacht met een tip bestaande uit nylon vezels).
Sludge	Slib, een half vloeibare afzetting op de bodem bestaande uit aanwezige vaste deeltjes in een emulsie van olie en water.
SRB	Sulfaat Reducerende Bacteriën, deze groep bacteriën gebruiken sulfaat als bron van energie en produceren daarbij sulfide. Ze gedijen onder anaerobe condities in een omgeving waar sulfaat en voldoende organisch materiaal aanwezig is. Deze bacteriën kunnen het corrosieproces op verschillende manieren versnellen.

Bijlage 3: Bemonsteringsprotocol sludge

Deze bijlage hoort bij paragraaf 3.4 van dit rapport.

Bijlage 4: Bemonsteringsprotocol swab

Deze bijlage hoort bij paragraaf 3.4 van dit rapport.

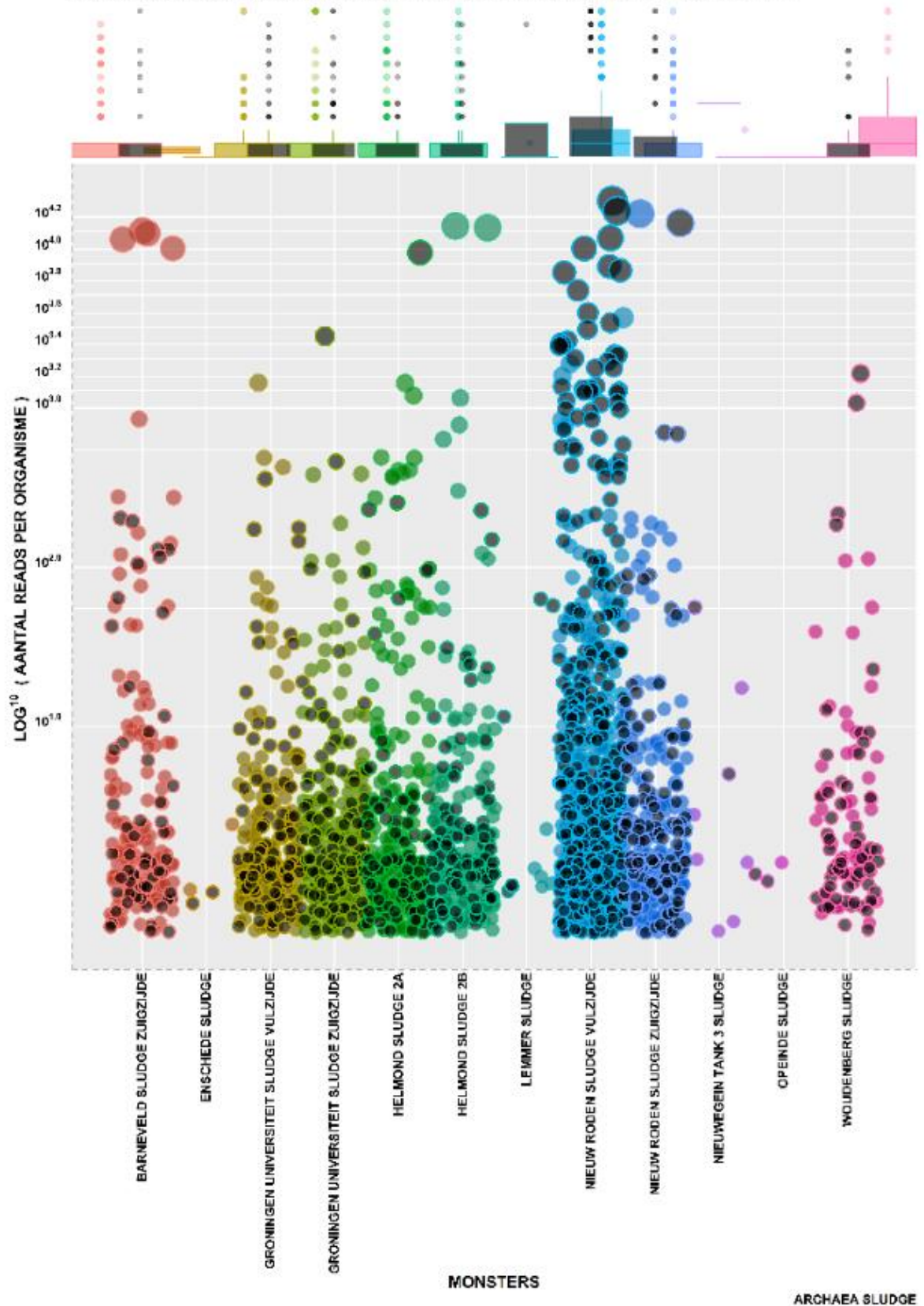
Bijlage 5: Rapportage materiaalonderzoek tankwanddelen

Deze bijlage hoort bij paragraaf 5.2.2 van dit rapport.

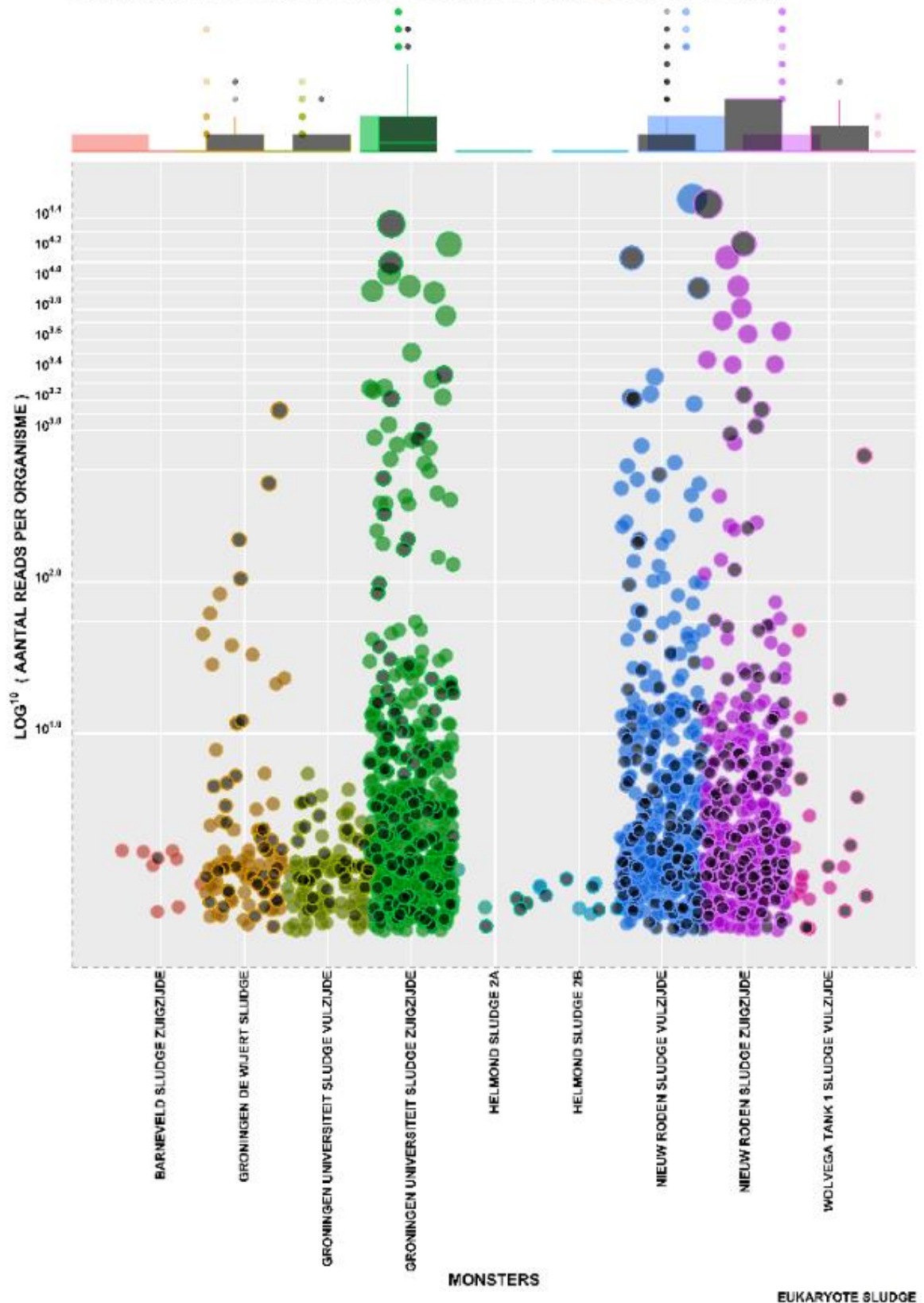
Bijlage 6: Microbiologische data

Deze bijlage hoort bij paragraaf 5.2.3 van dit rapport.

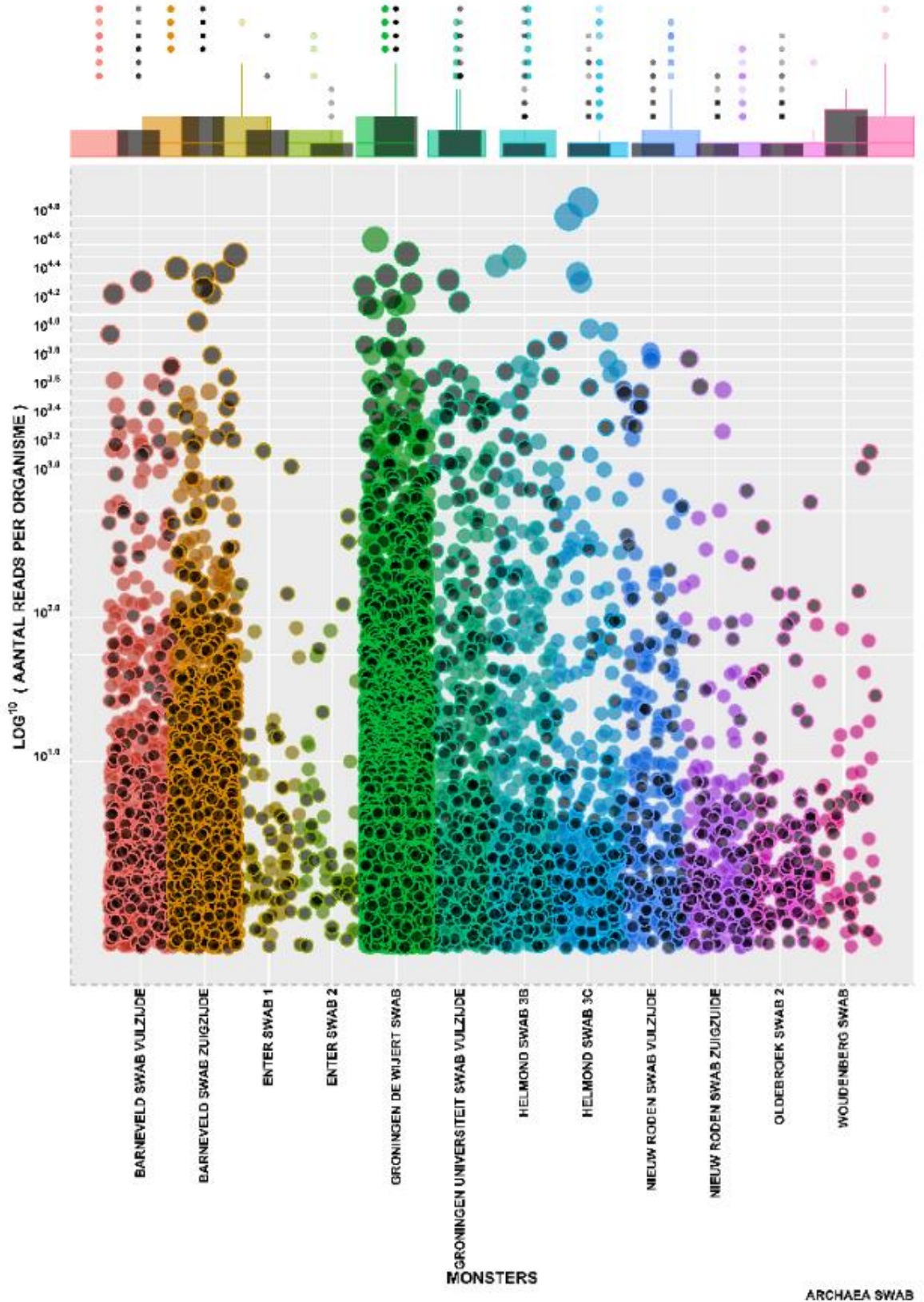
DISTRIBUTIE VAN ALLE ORGANISMEN PER MONSTER
ORGANISMEN DIE BEKEND STAAN OM TE WORDEN VERBONDEN
AAN MICROBIEEL GEÏNDUCEERDE CORROSIE ZIJN IN ZWART UITGEDRUKT



DISTRIBUTIE VAN ALLE ORGANISMEN PER MONSTER
 ORGANISMEN DIE BEKEND STAAN OM TE WORDEN VERBONDEN
 AAN MICROBIEEL GEÏNDUCEERDE CORROSIE ZIJN IN ZWART UITGEDRUKT



DISTRIBUTIE VAN ALLE ORGANISMEN PER MONSTER
 ORGANISMEN DIE BEKEND STAAN OM TE WORDEN VERBONDEN
 AAN MICROBIEEL GEÏNDUCEERDE CORROSIË ZIJN IN ZWART UITGEDRUKT



ARCHAEA SWAB

DISTRIBUTIE VAN ALLE ORGANISMEN PER MONSTER
ORGANISMEN DIE BEKEND STAAN OM TE WORDEN VERBONDEN
AAN MICROBIEEL GEÏNDUCEERDE CORROSIE ZIJN IN ZWART UITGEDRUKT

