

Mikroorganismen als Schadensverursacher an Edelstahlbehältern



Dr. Jan Kuever

kuever@mpa-bremen.de

Tagung: DAS - IB GmbH, Kiel

„Vermeidungsstrategien gegen Materialversagen auf BGA`s / MBA`s / Defizite im
Bau & Betrieb“ 31. V. 2017 Weimar

- Metallische Werkstoffe
- Bauwesen
- Baustoffmikroskopie
- Mikrobiologie

- Baustoffe (Beton, Mörtel, Stein)
- Metalle (Stahl, Eisenverbindungen, Kupfer)
- Plastikmaterialien, synthetische Polymere, Beschichtungen, Holz, Nano- und biozide Beschichtungen
- Technische Flüssigkeiten (Kühlschmierstoffe, Abschreckmedien, Andosierbäder)

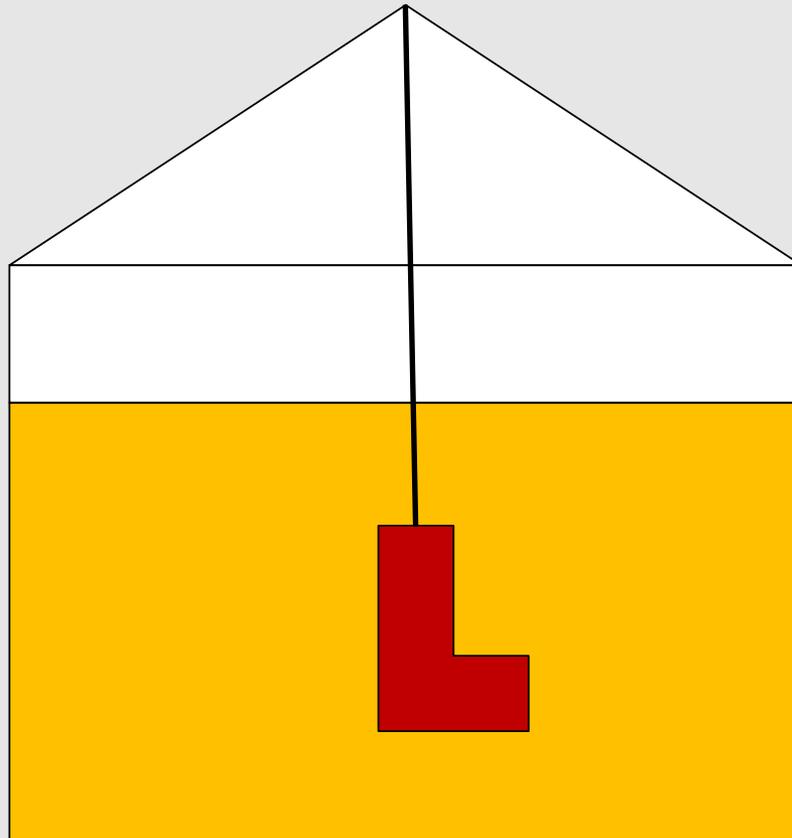
Dienstleistungen

- Nachweis und Identifizierung von Schimmelpilzen, Bakterien und höheren Pilzen (Holzzerstörer, Hausschwamm); Schnellidentifizierung mittels Biotyper
- Nachweis, Analyse und interdisziplinäre Bewertung mikrobiell induzierter Schädigungen (microbially induced corrosion, MIC; Biokorrosion) an Werkstoffen und Materialien
- Nachweis biozider Wirkung (ISO 22196)
- Mikrobiologische Prüfung von Materialien, Substanzen und Anwendungen nach Prüfnormen oder Richtlinien
- Anpassung von Prüfverfahren an spezifische Fragestellungen und Neuentwicklung von mikrobiologischen Tests
- Schnellidentifizierung von Mikroorganismen



Die MPA Bremen ist ein durch die Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS) akkreditiertes Prüflaboratorium. Die Akkreditierung gilt für die in der Anlage zur Urkunde aufgeführten Prüfverfahren.

Biogasanlage (Fermenter)



Gasphase

**Flüssigphase (Elektrolyt)
mit Rührwerk**

Bedingungen in der Flüssigphase und ihre Folgen

- Komplette reduziert, Sauerstoff nicht vorhanden.
 - pH-Wert bei 7,0 – 8,0
 - Organische Säuren und Alkohole vorhanden
 - Flüssigkeit ist elektrisch leitend
 - Eisen-fressende Bakterien und Archaeen vorhanden
 - Verbindungen in der Flüssigphase: org. Säuren, H₂, CH₄, H₂S, NH₄, CO₂, Phosphat, Kationen
- Keine chemische Oxidation von Materialien (Eisen/Stahl) möglich
 - pH-Werte würden nicht zur Korrosion von Eisen/Stahl oder Beton führen
 - Geringfügige Korrosionseffekte
 - Galvanische Korrosion möglich bei Verwendung unterschiedlicher Metalle oder Qualitäten (z.B. Rührwerk)
 - Es kann zur Korrosion von Eisen/Stahl kommen. Da der Sulfatgehalt in der Regel nicht sehr hoch ist, ist die Gefahr gering
 - Kupfer- und Messingteile können durch Ammoniak korrodieren

Korrosion in Abwesenheit von Sauerstoff

- Sauerstoff ist nicht vorhanden, Sauerstoff wirkt toxisch auf anaerobe Mikroorganismen
- Komplette andere chemische Reaktionen
- Es gibt eine rein chemische und eine mikrobiell induzierte Korrosion oder besser mikrobiell beeinflusste Korrosion; microbially influenced corrosion (MIC)
- Reduktion von Sulfat oder anderen oxidierten Schwefelverbindungen zu Schwefelwasserstoff (Sulfid) ist der wichtigste MIC Prozess

Ablagerungen im Fermenter und in den Rohren



Bildung von carbonatischen und sulfidischen Ablagerungen; auch Struvit möglich.



Struvit (Ammoniummagnesiumphosphat; $(\text{NH}_4)\text{Mg}[\text{PO}_4]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kann unter alkalischen Bedingungen gebildet werden.

Korrosion im Fermenter und in den Rohren

Korrosion der Stahloberfläche
im Fermenter



Korrosion eines Gussrohres (Eisensulfid-
und carbonat)

Korrosion des Rührwerks



Korrosion des Rührwerks, dass häufig aus anderen bzw. verschiedenen Materialien besteht; galvanische Korrosion

Bedingungen in der Gasphase

- Normal: komplett reduziert, kein Sauerstoff

CH_4 (55-75 Vol%), CO_2 (25-45 Vol%), H_2S (0,1-0,6 Vol%),

N_2 , O_2 , H_2 , NH_4 (nur in Spuren)



Korrosion nahezu ausgeschlossen

- Einblasen von Luft zur Entschwefelung wandelt H_2S in Schwefel (chemischer Prozess) um und führt zur Bildung von Schwefelsäure (durch Schwefel-oxidierende Bakterien)

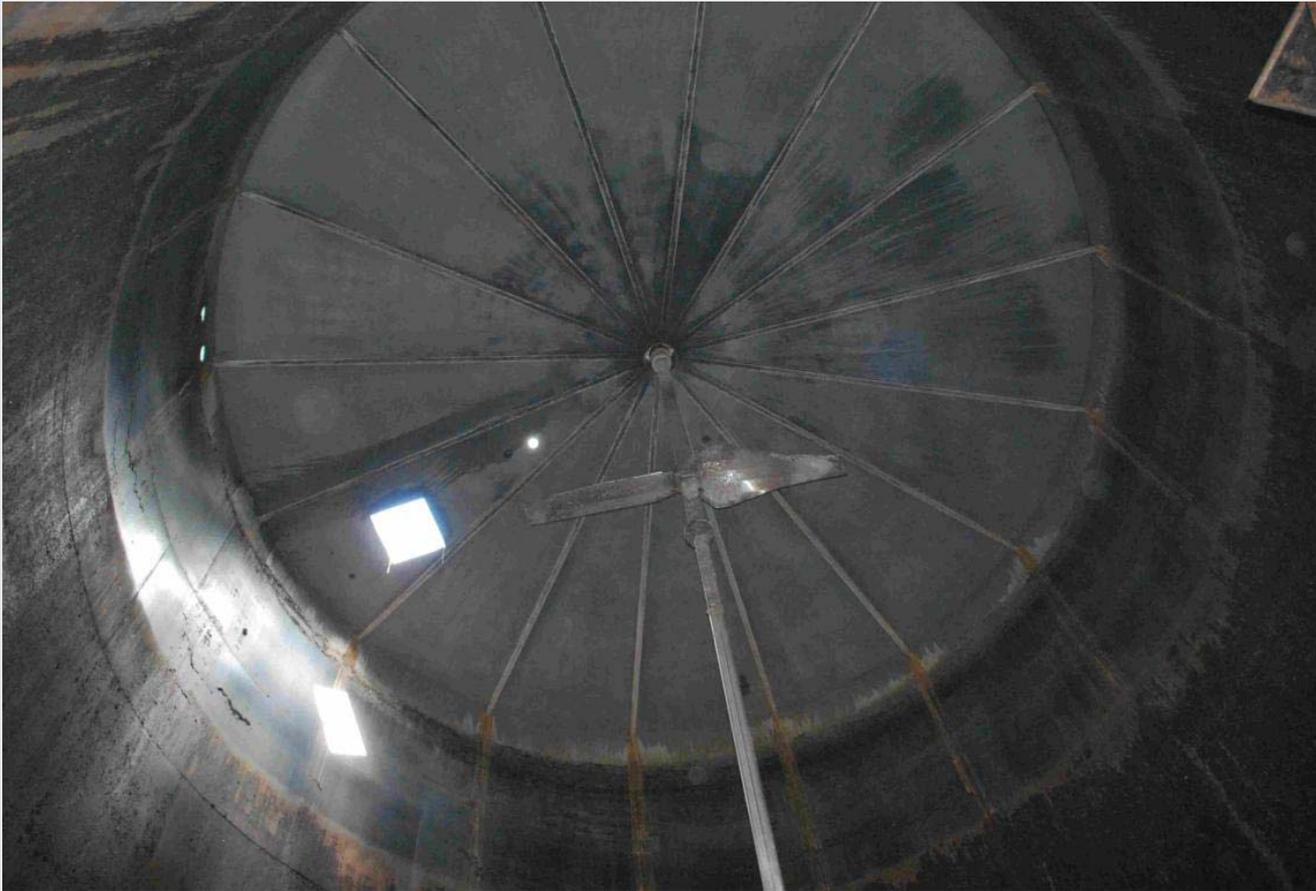


massive Korrosionserscheinungen

Situation in der Gasphase

- Eintrag von Luft, um Schwefelwasserstoff zu entfernen.
- Chemische und mikrobiologische Oxidation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel und Kondensation des Schwefels
- Oxidation des Schwefels durch Schwefel-oxidierende Bakterien (SOB) zu Schwefelsäure
- Teilweise Eintrag des Schwefels in Elektrolyten

Korrosion in der Gasphase (Kuppel)



Schwefelablagerungen im Kuppelbereich



Fotos A.Krebs FH Südwestfalen

Kuppel nach Entfernung der Schwefelbelege



Foto A.Krebs FH Südwestfalen

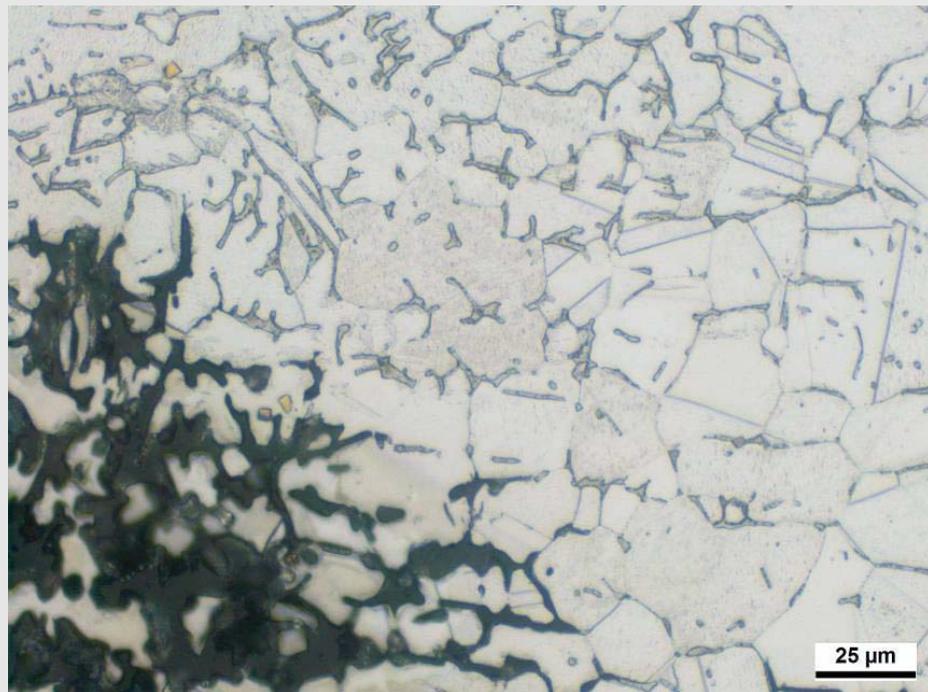
Rechts oben Schwefel aus der Biogasanlage,
unten rechts aus Hydrothermalfeld

Korrosion im Kuppelbereich



Oben: Übergangszone zur Gasphase
Rechts: Korrosion von Edelstahl

Korrosion von Edelstahl



Oben: Metallografischer Schliff.
Selektive Korrosion durch falsches Lötmedium.



Rechts: Metallografischer Schliff.
Korrosion durch Chloride.

Interaktion verschiedener Bakterien

Zusammenspiel von aeroben und anaeroben Bakterien.
Ähnlich zur Korrosion von Beton.

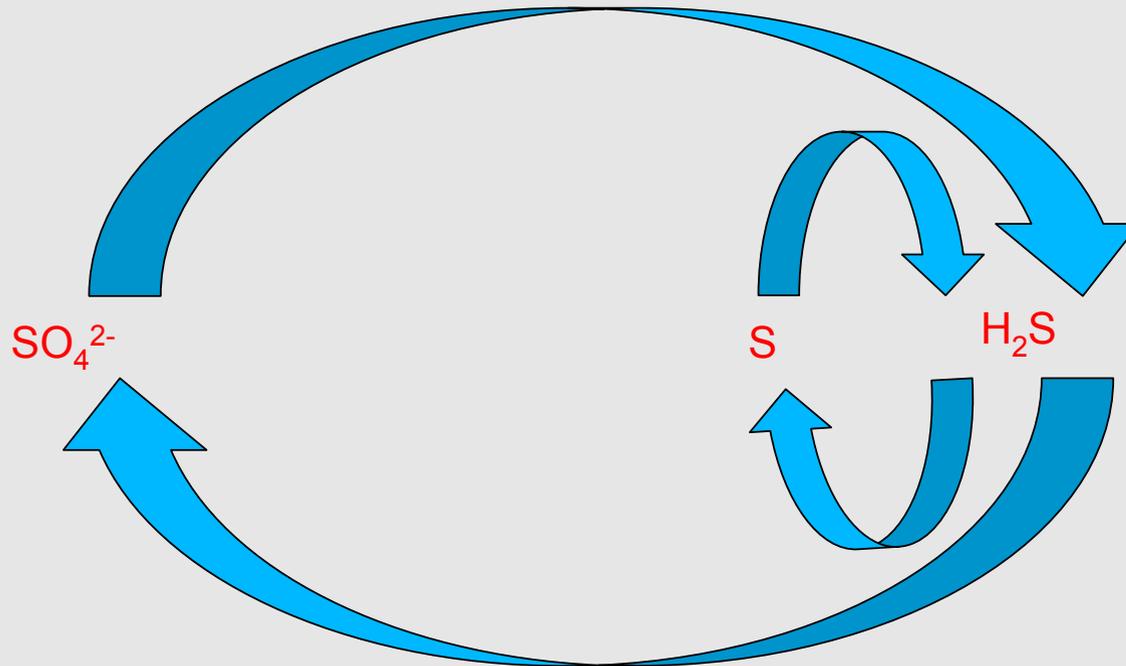


Oxidation von Sulfid (H_2S) durch Schwefel oxidierende Bakterien (SOB)
Sauerstoff notwendig, oxische Zone



Reduktion von Sulfat durch Sulfat reduzierende Bakterien (SRB)
Kein Sauerstoff vorhanden, anoxische Zone;
auch Reduktion von Schwefel, der in den Elektrolyten fällt zu Schwefelwasserstoff!!!!

Schwefel "Abkürzung"



Reduktion des Schwefels zu Schwefelwasserstoff durch Schwefel-reduzierende Bakterien

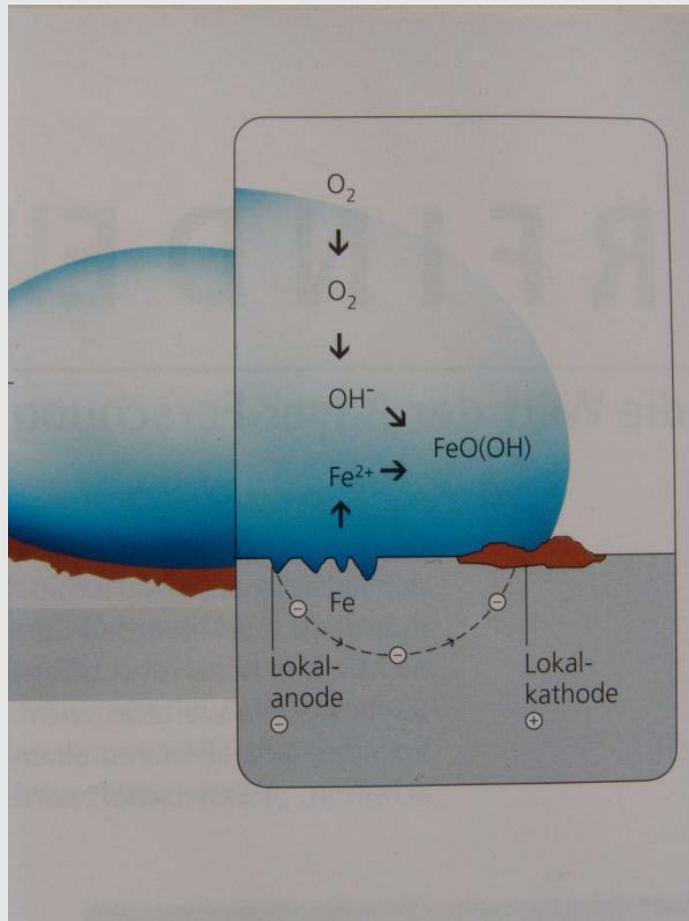
Edelstahl

(besser rost- und säurebeständiger Stahl)

- In der Regel Zusatz von Chrom, Nickel, Molybdän, Titan, Niob, Wolfram, Vanadium oder Kobalt
- X5CrNi18-10, Werkstoff-Nr. 1.4301
- An der Metalloberfläche bildet sich ein Oxid aus (z.B. Chromoxid), die vor Korrosion schützt (Passivschicht)
- Empfindlich gegen Chloride
- In der Regel nicht magnetisch (z.B. austenitisch wie CrNiStahl)

Korrosion in Anwesenheit von Sauerstoff

- Primär ein rein chemischer Prozess; lediglich Sauerstoff und Wasser erforderlich
- Andere Formen möglich!!!!

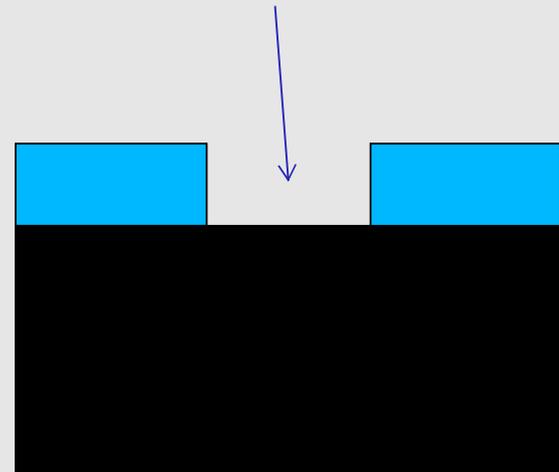


Biogene Schwefelsäurekorrosion im Kanalbereich



Schwarz Grundwerkstoff
Blau Passivschicht (Chromoxid)

Störung



Schwarz Grundwerkstoff
Blau Passivschicht (Chromoxid),
hier gestört

Schadensanalyse für rost- säurebeständiger Stahl

- **Untersuchung des Materials**
 - Ist der Stahl magnetisch?
 - Stimmt die Zusammensetzung? Chromgehalt etc. Welche Ablagerungen liegen vor? (u.a (Elementanalysen im Elektronenmikroskop)
 - Wie ist das Gefüge? Wurde losgeglüht/abgeschreckt? (metallografischer Schliff)
 - Liegen Cromcarbide vor? Ist Chrom gebunden?
- **Untersuchung des Angriffsmediums**
 - Chemische Zusammensetzung (z.B. Chlorgehalt)
 - Reduzierende Chemikalien, kein Sauerstoff vorhanden?

Ursachen der Korrosion an Edelstahlbehältern

- **Aufhebung der Passivschicht. Sauerstoff kann nicht mehr zur Oberfläche gelangen, da dort die Schwefelablagerungen liegen.**
- **Schwefel wird zu Schwefelsäure oxidiert und führt zur Korrosion**
- Lokal kann es zur Bildung von Korrosionselementen kommen

Mögliche Korrosionen

- Korrosion durch Kohlensäure (Betonkorrosion)
- Korrosion durch Ammoniak oder Salpetersäure (Betonkorrosion) *
- Korrosion durch Schwefelsäure* (u.a. Betonkorrosion)
- Korrosion durch organische Säuren*
- Korrosion durch Sauerstoff und Wasser
- Korrosion durch Schwefelwasserstoff*
- Mikrobiell induzierte Korrosion (MIC)*
- **Galvanische Korrosion**

* unter Beteiligung von Mikroorganismen

Biogene Schwefelsäurekorrosion im Kanalbereich



- Bildung von Schwefelsäure durch Schwefel oxidierende Bakterien
- Korrosion von Beton (Säureangriff und Bildung von Ettringit
 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$)
- Rissbildung in Folge von Ausdehnung

Vermeidung von Korrosionsschäden in Biogasanlagen

- Proteinhaltige Substrate sollten mit anderen verdünnt werden
- Die Metalloberfläche sollte mit einem Korrosionsschutzanstrich oder –beschichtung versehen sein, der nach Möglichkeit porenfrei ist (Gasraum)
- Beschädigung der Beschichtung sollte vermieden werden (Gefahr der Unterwanderung, Aufplatzen)
- Gehalt an oxidierten Schwefelverbindungen, vor allem Sulfat sollte gering sein
- Eintrag von Sauerstoff sollte vermieden werden (Schwefelsäurebildung). Sehr häufig Überdosierung!!!!!!!
- Schwefelwasserstoff sollte kontinuierlich entfernt werden
- Kontinuierliche Überwachung der Gas- und Wasserphase

Vielen Dank für ihre Aufmerksamkeit!