



Foto 1.1: ätzartige Korrosion an einem Tauchmotorrührwerk.



Foto 1.2 zeigt ein Detail von Foto 1.1.

FOTOS: MANUEL STENGERT

Thiobakterien zur biologischen Entschwefelung: Freund oder Feind von Biogasanlagen?

Empirische Untersuchungen anlässlich zahlreicher Schadensfälle unterschiedlichster Biogasanlagen zeigen: Bei zu großer Druckluftzugabemenge in den Gasraum der Fermenter wandeln Thiobakterien den im Biogas enthaltenen Schwefelwasserstoff nicht nur in elementaren Schwefel und Wasser um, sondern zunehmend in hochkonzentrierte Schwefelsäure (H_2SO_4).

Von Dipl.-Ing. Manuel Stengert

Die biologische Entschwefelung durch Druckluftzugabe in den Gasraum von Fermentern ist in der Biogasbranche seit diversen Jahren Stand der Technik. Zunehmend häufen sich jedoch teils beeindruckende Schäden im Gasraum derartiger Fermenter durch massive Korrosionsschäden an hochwertigen Edelstahlbauteilen aus V4A-Stahl (Werkstoff-Nr. z. B. 1.4401), deren Ausprägung und Ursachen hier exemplarisch beschrieben werden. Das insbesondere beim Einsatz von Gülle und Speiseabfällen in Fermentern im Biogas enthaltene Schwefelwasserstoffgas (H_2S) stellt sowohl für den BHKW-Verbrennungsmotor (Versauerung des Schmieröls und hierdurch Gefahr von Schmierfilmabrissen und Fressern) als auch für das Abgassystem (Korrosionsschäden an Abgaswärmetauschern) ein großes Schadenspotenzial dar.

Neben der Zugabe von Eisensalzen und Eisenhydroxid stellt seit vielen Jahren auch das Einblasen von Druckluft in den Gasraum von Fermentern eine wirksame Maßnahme zur deutlichen Entschwefelung des Rohbiogases dar. Ziel ist dabei, das H_2S durch den Luftsauerstoff umzuwandeln in elementaren Schwefel

und Wasser, wobei sich der elementare Schwefel an im Gasraum oberhalb des Substrates eingebaute Flächen (zum Beispiel Netze) anlagern und bei entsprechenden Anlagerungsstärken durch das Eigengewicht in das Substrat herabfallen soll.

Da die Umwandlung des H_2S in elementaren Schwefel und Wasser durch Thiobakterien erzeugt wird, wird dieses Verfahren biologische Entschwefelung genannt. In den vergangenen Jahren wurden durch unser Sachverständigenbüro zunehmend größere Oberflächenschäden im Gasraum von Fermentern festgestellt, in denen über eine Sauerstoffeinblasung biologisch entschwefelt wurde. Hier ging es beispielsweise um Gewährleistungsprobleme, mangelhaft auf die Betoninnenwand aufgetragene Beschichtungen oder einfach um Klärung der Schadenursache (siehe Beispielbilder 1).

Zunächst wurde hier vereinzelt vermutet, dass derartige Schäden durch elektrische Ströme infolge von Montagefehlern an metallischen Bauteilen entstanden seien, da die zugehörigen Schadensbilder eher nach galvanischem Materialabtrag, wie zum Beispiel beim Senk-Erodieren, aussahen (siehe Beispielbilder 2). Es zeigte sich jedoch zunehmend, dass derartige Material-



Foto 2.1 zeigt einen korrodierten Träger eines Tauchmotorrührwerks.



Foto 2.2 zeigt eine Detailaufnahme von Bild 2.1 mit gut erkennbarem Materialabtrag.



Foto 3.1: Hier ist eine Edelstahl-Haltetasche für Spanngurte zu sehen.



Foto 3.2: Dies ist eine Detailaufnahme von Bild 3.1.

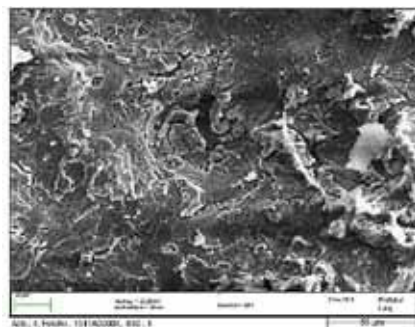


Foto 4.1 zeigt eine Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop. Zu sehen ist eine tiefe Korrosionsmulde.

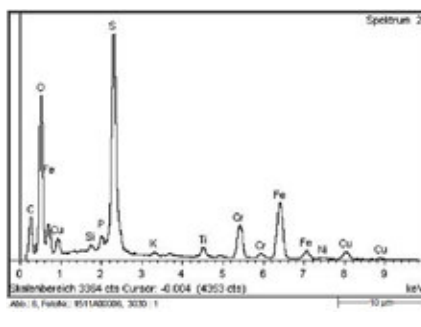


Foto 4.2: Im Labor ermittelter hoher Schwefelgehalt im Korrosionsbereich.

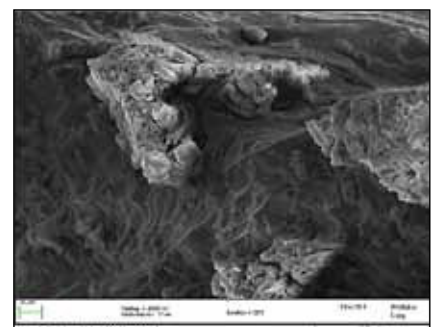


Foto 4.3: REM-Aufnahme von Korrosionsbereichen mit schwefelhaltigen Ablagerungen.

abträge auch an Bauteilen auftraten, durch die auch im Störfall keine vagabundierenden Ströme fließen können. Hierzu zählten beispielsweise am Fermenterand befestigte Haltetaschen aus Edelstahl, mit denen nichtleitende Kunststoff-Spanngurte zur Mittelstütze gespannt wurden, um schließlich hierauf ein Netz zur Ansiedlungsflächenvergrößerung von elementarem Schwefel zu postieren (siehe Beispielbilder 3). Zur endgültigen Klärung der Schadensursache wurden hier durch unser Büro mehrere Schadensproben an ein unabhängiges Labor für metallurgische Untersuchungen übermittelt. Aus dem vorliegenden Laborbericht ging hervor, dass auf den mit Dampf-

strahler vorgereinigten Oberflächen unter dem Rasterelektronenmikroskop (REM) noch deutliche Mengen an Schwefelbestandteilen feststellbar waren und dass die Oberflächenstrukturen auf einen massiven Materialabtrag durch hochkonzentrierte Schwefelsäure hinwiesen (siehe Foto 4.2). Parallel hierzu waren in diversen Fermentern verschiedenster Biogasanlagen die Betonstrukturen im Gasraum im Extremfall derart angegriffen, dass ohne erheblichen Kraftaufwand von der Innenwand bis zu ein Drittel der Betonwandstärke händisch abgekratzt werden konnte. Hier zeigten Detailuntersuchungen, dass durch Einwirkung hochkonzentrierter Schwefelsäure die Calciumbestandteile des ▶



Foto 5.1: Hier ist der Materialabtrag an der Behälterwand sehr gut erkennbar.



Foto 5.2: Von Hand lassen sich Materialproben aus der beschädigten Fermenterwand entnehmen.

Betons herausgelöst und zu Gips (CaSO_4) und Wasser umgewandelt worden waren (siehe Bilder 5). Ähnlich massive Schäden zeigten sich an Edelstahlbauteilen, wie zum Beispiel Tauchmotorrührwerkshalterungen oder Rohrdurchführungen durch den Behälterwandbereich, im Gasraum von Fermentern (siehe Bilder 6.)

Es zeigte sich weiterhin, dass die Ausbildung hochkonzentrierter Schwefelsäuren dort am ausgeprägtesten war, wo im Gasraum der Fermenter stets ein hohes Feuchtigkeitsaufkommen durch Spritzwasser oder Kondensate vorlag. Es stellte sich jedoch schnell die Frage, warum derartige Schäden nicht bei allen Anlagen mit biologischer Entschwefelung im Gasraum in gleicher Weise auftreten.

Neben in der Regel unterschiedlicher Substratzusammensetzung scheint in diesem Zusammenhang die Sauerstoff- beziehungsweise Druckluftzugabemenge relativ zum erzeugten H_2S im Gasraum dieser

Fermenter von entscheidender Bedeutung zu sein, da Thiobakterien bei einem deutlichen Überangebot von Sauerstoff das H_2S zunehmend nicht nur in elementarem Schwefel und Wasser umwandeln, sondern vermehrt in hochkonzentrierte Schwefelsäure ($2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$ bzw. $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$).

Hierdurch kann der pH-Wert vom eigentlich angestrebten neutralen Bereich (pH 7) in den extrem sauren Bereich (pH 1 bis 2) absinken, wodurch die hier exemplarisch abgebildeten massiven Materialabtragungen an V4A-Edelstahlteilen nach relativ wenigen Betriebsjahren plausibel zu erklären sind. Auch versicherungstechnisch sorgten die vorbeschriebenen Schäden nicht für Freude bei den Betreibern. Dies beruht darauf, dass alle üblichen Maschinenbruchversicherungsbedingungen allmählich entstandene Schäden durch Korrosion ausschließen. Aus diesem Grunde haben sich in der Vergangenheit die Versicherer

lediglich an solchen Schäden finanziell beteiligt, die erst dadurch entstanden, dass durch das Herabfallen oder Lösen korrosiv geschädigter Bauteile weitere, zuvor unbeschädigte Fermenter-Bestandteile beschädigt wurden. Die eigentlichen, langfristig entstandenen Abzehrungsschäden wurden und werden von Maschinenbruchversicherern in der Regel nicht übernommen.

Was kann der Anlagenbetreiber also tun, um derartige Korrosionsschäden im Gasraum von Fermentern bei biologischer Entschwefelung zu vermeiden? Aus Sicht des Verfassers sollte hier vor allem die Einblasluftmenge nach oben hin begrenzt und in Relation zu den pro Zeiteinheit produzierten H_2S -Werten gesetzt werden. Weiterhin sollten regelmäßig die pH-Werte an feuchten Oberflächen im Gasraum von Fermentern kurz überprüft werden, um auf vorstehend beschriebene Fehlentwicklungen (pH-Wertabsenkung bis auf pH 1) möglichst zeitnah reagieren zu können. Zusammengefasst entwickeln Thiobakterien bei übermäßigem Sauerstoffangebot in Fermentern derart große Schwefelsäure-Bildungsaktivitäten, dass massive Schäden im Gasraum des Fermenters vorprogrammiert erscheinen. Dementsprechend hat es jeder Betreiber selbst in der Hand, ob ihm die Thiobakterien im Fermenter nur helfen oder auch schaden! ◀



Foto 6.1: Vorn beschädigtes Edelstahlrohr, das in den Gasraum hineinragt.



Foto 6.2: Massiv korrodierter Stahlbau eines Tauchmotorrührwerks.

Autor

Dipl.-Ing. Manuel R.A. Stengert

Sachverständigenbüro Gernandt · Osterkamp · Stengert

Kleinenbremer Str. 16

32457 Porta Westfalica

Tel. 0 57 22/9 12 90 - 0

E-Mail: info@experts-gos.de

www.experts-gos.de