

Korrosionsschäden an sächsischen Biogasanlagen

Schriftenreihe, Heft 14/2019



Untersuchung von Korrosionsschäden an Metall, Holz und Beton an sächsischen Biogasanlagen

Mathias Herms, Tom Schäfer

1	Zusammenfassung	7
2	Einleitung	8
3	Grundlagen	9
3.1	Aufbau und Funktionsweise einer Biogasanlage.....	9
3.2	Biogas.....	12
3.2.1	Entstehung von Biogas.....	12
3.2.2	Entschwefelung von Biogas.....	12
3.2.3	Entstehung von biogener Schwefelsäure im Biogasprozess.....	13
3.3	Werkstoffspezifische Korrosion in Biogasanlagen.....	14
3.3.1	Korrosion mineralischer Werkstoffe.....	14
3.3.2	Korrosion metallischer Werkstoffe.....	15
3.3.3	Korrosion hölzerner Werkstoffe.....	16
3.3.4	Korrosion von Werkstoffen aus Kunststoff.....	16
4	Erfassung des Ist-Zustandes	18
4.1	Schriftliche Betreiberumfrage.....	18
4.2	Vor-Ort-Termine.....	19
4.3	Probenanalyse.....	19
4.4	Schadensklassifizierung.....	20
5	Auswertung und Analyse	21
5.1	Korrosion von Behältern und Einbauten aus Edelstahl in der Gaswechselzone.....	22
5.2	Korrosion von Betonbehältern und Beschichtungssystemen in der Gaswechselzone.....	28
5.3	Korrosion von Holzbalken und Holzdecken in der Gaswechselzone.....	32
5.4	Korrosion von sonstigen Anlagenteilen.....	36
5.4.1	Korrosion von Substratlagerung, Vorruben und Eintragungssystemen.....	36
5.4.2	Korrosion der Substrataufbereitung.....	39
5.4.3	Korrosion von Behältern und Einbauteilen aus C-Stahl.....	40
5.4.4	Korrosion der Gebäudehülle.....	42
5.4.5	Korrosion der Gasspeicher.....	43
5.4.6	Korrosion Abgaswärmetauscher BHKW-Anlage.....	44
5.5	Zusammenfassung Korrosionsschäden.....	45
6	Reparaturmaßnahmen	47
6.1	Reparaturmaßnahmen von Behältern und Einbauten aus Edelstahl.....	47
6.2	Reparaturmaßnahmen an Betonbehältern und Beschichtungssystemen.....	48
6.3	Reparaturmaßnahmen von Holzeinbauten.....	50
6.4	Reparaturmaßnahmen von sonstigen Schäden.....	51
6.4.1	Reparaturmaßnahmen Substratlagerung, Vorruben und Eintragungssystemen.....	51
6.4.2	Reparaturmaßnahmen Substrataufbereitung.....	51
6.4.3	Reparaturmaßnahmen von Behältern und Einbauten aus C-Stahl.....	51
6.4.4	Reparaturmaßnahmen Gebäudehülle.....	52
6.4.5	Reparaturmaßnahmen Gasspeicher.....	52
6.4.6	Reparaturmaßnahmen Abgaswärmetauscher BHKW-Anlage.....	52
7	Schadensvorbeugung	53
8	Ausblick	55
	Literaturverzeichnis	56
	Anlagen	59

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Korrodierte und eingestürzte Holzbalkendecke eines Nachgärers	8
Abbildung 2: Biogasanlagentypen in Sachsen	9
Abbildung 3: Funktionsschema einer landwirtschaftlichen Biogasanlage	10
Abbildung 4: Materialauswahl Fermenter und Nachgärer	11
Abbildung 5: In sächsischen Biogasanlagen eingesetzte Entschwefelungsverfahren.....	12
Abbildung 6: Schwefelablagerung auf Holzbalkendecke mit Netz	13
Abbildung 7: Korrodierte Rührwerkshalterung.....	16
Abbildung 8: Stark korrodierte Behälterkrone eines Fermenters	23
Abbildung 9: Stark korrodierte Rührwerksaufhängung mit Auswaschungen	24
Abbildung 10: Stark korrodiertes Befestigungselement für Spanngurte.....	25
Abbildung 11: Anlageninput pro Jahr.....	26
Abbildung 12: Rührwerksausführung Fermenter und Nachgärer	27
Abbildung 13: Korrosion der Behälterkrone eines Nachgärers	28
Abbildung 14: Applikationsmängel Beschichtungssystem Epoxidharz	30
Abbildung 15: Unterbau der Gaslager bei Fermentern und Nachgärern.....	32
Abbildung 16: Eingestürzte Holzbalken mit Beschädigung des Rührwerkes.....	33
Abbildung 17: Schwefelbewuchs einer Holzbalkendecke	35
Abbildung 18: Gebrochener Holzbalken einer Biogasanlage	35
Abbildung 19: Korrodierter Abwurfkopf Schneckenförderer	37
Abbildung 20: Betonkorrosion in Verbindung mit mechanischer Beanspruchung	37
Abbildung 21: Korrodiertes Trommelsieb Substrataufbereitung.....	39
Abbildung 22: Korrodierte Mittelstütze eines Nachgärers	40
Abbildung 23: Korrodiertes Bodenblech eines Fermenters.....	41
Abbildung 24: Korrodierte Gebäudefassade	42
Abbildung 25: Korrodierter Abgaswärmetauscher.....	44
Abbildung 26: Beschichtungsarbeiten während Reparatur eines Edelstahlbehälters.....	48
Abbildung 27: Beschichtungsarbeiten während Reparatur eines Betonbehälters	49
Abbildung 28: Schematischer Aufbau eines Foliensystems nach.....	49
Abbildung 29: Installation eines Spanngurtsystems.....	51

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Korrosionsschäden der Kategorie „Substratlagerung und -eintrag“	21
Tabelle 2: Korrosionsschäden der Kategorie „Prozesstanks“	21
Tabelle 3: Korrosionsschäden der Kategorie „Sonstige“	22

Abkürzungsverzeichnis

AK	Anlagenausfallkosten
AKF	Aktivkohlefilter
AWT	Abgaswärmetauscher BHKW
BHKW	Blockheizkraftwerk
BGA	Biogasanlage
C-Stahl	Unlegierter Stahl
EEG	Erneuerbare-Energien-Gesetz
F	Fermenter
FWL	Feuerungswärmeleistung
GRL	Gärrestlager
GWZ	Gaswechselzone, oberer Bereich der Prozesstanks mit Kontakt zum Biogas
ID X-Y	Identifikationsnummer der Anlage X und Schadensfall Y
k.A.	keine Angabe
LfULG	Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
LKS	Landwirtschaftliche Kommunikations- und Servicegesellschaft mbH; Labor
MPA	Materialprüfanstalt Bremen
NawaRo	Nachwachsende Rohstoffe
n.b.	nicht bestimmt
NG	Nachgärer
PVC	Polyvinylchlorid, thermoplastischer Kunststoff
PP	Polypropylen, thermoplastischer Kunststoff
RK	Reparaturkosten
SOB	Schwefeloxidierende Bakterien
SRB	Sulfatreduzierende Bakterien
TMRW	Tauchmotor-Rührwerk

1 Zusammenfassung

Korrosionsschäden an sächsischen Biogasanlagen traten in der Vergangenheit vermehrt an Prozesstanks und Anlagenteilen des Biogassystems auf. Die Folge waren unkontrollierte Gasaustritte, erhebliche Reparaturkosten und ausfallbedingte Einspeiseverluste.

Das Ziel der Untersuchung war es, möglichst viele Korrosionsschäden zu erfassen, diese zu analysieren und Zusammenhänge zur Anlagenkonstruktion und zum Anlagenbetrieb abzuleiten. Zudem sollten Empfehlungen zur kostengünstigen Reparatur sowie Maßnahmen zur Schadensvermeidung erarbeitet werden.

Ergebnisse dieser Untersuchung

- Zur schriftlichen Betreiberumfrage wurden 241 Standorte angeschrieben, von denen sich 38 % an der Umfrage beteiligten.
- Es wurden 37 Anlagenstandorte besucht, bei denen 66 Schadensereignisse aufgenommen wurden, die sich in 111 verschiedene Korrosionsschäden unterscheiden ließen.
- Die Summe der Reparaturkosten aller aufgenommenen Schadensfälle betrug mehr als 2,2 Mio € und für den Einzelfall bis zu 350.000 €.
- Die Korrosionsschäden an Behälterwänden und Einbauten im Bereich der Gaswechselzone der Prozesstanks stellten mit mehr als 70 % das am häufigsten gemeldete Schadensbild dar.
- Alle Schäden in der Gaswechselzone, ob an Bauteilen aus Metall, Beton oder Holz, konnten eindeutig auf die chemische Korrosion durch biogene Schwefelsäure zurückgeführt werden. Auch Bauteile aus hochlegiertem V4A-Edelstahl wurden zum Teil massiv korrodiert.
- Biogene Schwefelsäure entsteht durch den Eintrag von Sauerstoff in das Biogassystem.
- Die eingesetzten Reparaturmaßnahmen zur Behebung der gemeldeten Schäden wurden bezüglich der Kosten und der Beständigkeit bewertet.
- Kostengünstige und nachhaltige Reparaturen von Korrosionsschäden an Behältern aus Edelstahl wurden durch Austausch der beschädigten Bauteile bzw. Tanksegmente und Beschichtung der Bauteiloberflächen im Bereich der Gaswechselzone erzielt.
- Die Reparaturen von Korrosionsschäden an Betonbehältern und deren Oberflächenbeschichtung sind sehr zeitaufwendig und kostenintensiv. Eine deutlich effizientere Alternative stellt die Installation von Foliensystemen auf der Behälterkrone dar.
- Bei Holzkonstruktionen sind nach Austausch der beschädigten Bauteile keine höheren Standzeiten zu erwarten. Um diese zu garantieren, bietet sich ein Komplettaustausch durch ein Spanngurtsystem an.
- Bei Neuanlagen sollte generell auf die Entschwefelung durch Luftdosierung verzichtet und stattdessen ein externes Entschwefelungsverfahren eingesetzt werden.
- Es bedarf weitergehender Untersuchungen zur Ermittlung der maximalen Grenzkonzentration von Sauerstoff im Biogas, um zu verifizieren, ab welchem Wertebereich die biogene Entstehung von Schwefelsäure unterbunden und somit das Korrosionsrisiko deutlich reduziert werden kann.

2 Einleitung

Mit dem „Gesetz über die Einspeisung von Strom aus erneuerbaren Energien in das öffentliche Netz“ von 1990 und dem darauffolgenden „Erneuerbare-Energien-Gesetz“ formulierte die Bundesregierung konkrete rechtliche Rahmenbedingungen, um insbesondere im Interesse des Klima- und Umweltschutzes eine nachhaltige Entwicklung der Energieversorgung zu ermöglichen, fossile Energieressourcen zu schonen und die Weiterentwicklung von Technologien zur Erzeugung von Strom aus erneuerbaren Energien zu fördern (EEG §1). Dies löste seit dem Inkrafttreten und der anfänglich hohen Subventionen einen regelrechten Boom im Biogasanlagenbau aus. Laut dem Statistik-Portal STATISTA wurden 2017 deutschlandweit 9.300 Biogasanlagen /1/ gezählt. Das stellt eine Verneunfachung des Anlagenbestandes gegenüber dem Jahr 2000 dar. Der größte Anteil davon sind landwirtschaftliche Anlagen.

In den zurückliegenden Jahren traten an Biogasanlagen (BGA) vermehrt starke Korrosionsschäden auf, die zu Undichtigkeiten bis hin zum plötzlichen Versagen der angegriffenen Anlagenteile führten (Abbildung 1). Betroffen waren neben den Materialien Beton und Holz auch die bis dato als korrosionsbeständig geltenden V4A-Edelstähle. Neben erheblichen Reparaturkosten und ausfallbedingten Einspeiseverlusten bereiteten solche Schadensfälle in Einzelfällen auch Probleme bei der Anlagensicherheit und hatten klimarelevante Gasaustritte zur Folge.

Bei der Untersuchung der aufgetretenen Schäden wurde festgestellt, dass die Standzeiten von einigen der betroffenen Bauteile in der Praxis wesentlich kürzer ausfielen als ursprünglich in der Planung angenommen. Weiterhin wurden bei baugleichen Anlagen mit vergleichbaren Betriebsweisen nicht automatisch die gleichen Schadensfälle vorgefunden.



Abbildung 1: Korrodierte und eingestürzte Holzbalkendecke eines Nachgärers; ID 24-02

Um die Ursachen dieser starken und scheinbar weniger materialspezifischen Korrosion in Biogasanlagen sowie die bestehenden Zusammenhänge in Bezug auf Anlagenkonstruktion und -betriebsweise zu untersuchen, beauftragte das Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG) die Firma GICON Großmann Ingenieur Consult GmbH mit der eingehenden Erfassung, Analyse und Auswertung von Schadensfällen an sächsischen Biogasanlagen. Anhand der Ergebnisse sollten kostengünstige und nachhaltige Reparaturmaßnahmen und Maßnahmen zur Vorbeugung von Schäden empfohlen werden.

3 Grundlagen

3.1 Aufbau und Funktionsweise einer Biogasanlage

Biogasanlagen (BGA) werden in Aufbau und Funktion an das eingesetzte Substrat angepasst, wodurch sie grundlegend unterschieden werden können in:

- landwirtschaftliche Anlagen (NawaRo + Gülle),
- Biogas-Einspeiseanlagen (NawaRo-Anlagen mit Biogasaufbereitung zu Erdgasqualität und Einspeisung in Erdgasnetz, industrieller Standard),
- Klärgasanlagen und
- Abfallanlagen.

Abbildung 2 zeigt die Anzahl von unterschiedlichen Anlagentypen, welche im Rahmen dieser Untersuchung in die Umfrage zur Erfassung von Korrosionsschäden einbezogen waren. Den größten Anteil mit ca. 90 % stellen demnach landwirtschaftliche Biogasanlagen, denen zudem 98 % der aufgenommenen Korrosionsschäden zugeordnet werden konnten. Die restlichen Schäden (2 %) wurden an Klärgasanlagen festgestellt.

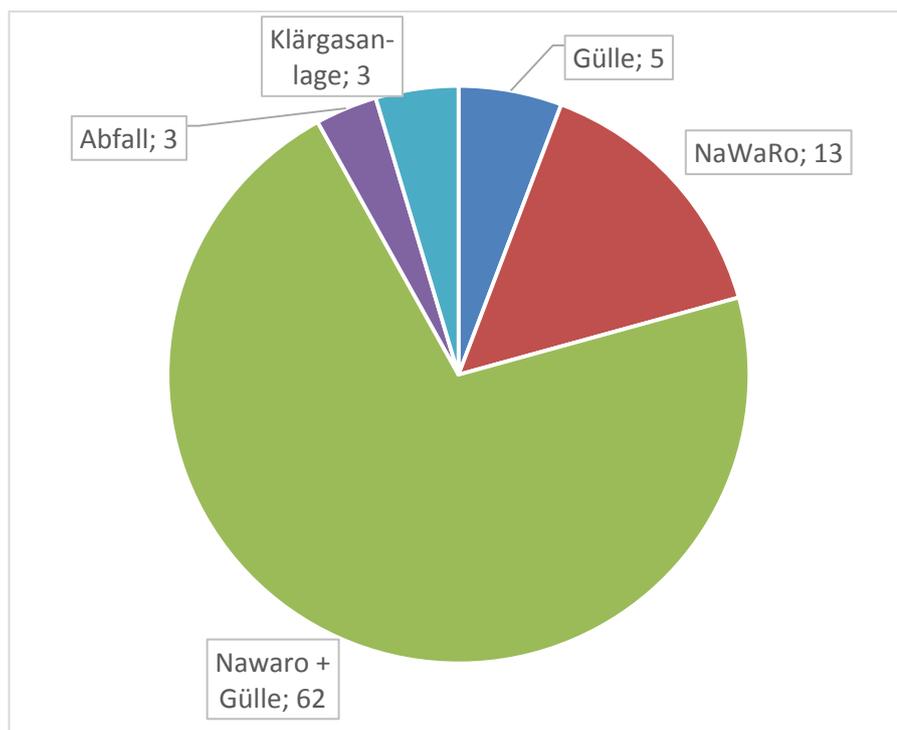


Abbildung 2: Biogasanlagentypen in Sachsen

Aufgrund dieses deutlichen Übergewichtes von landwirtschaftlichen Anlagen, soll in diesem Kapitel der Aufbau und die Funktion einer BGA anhand dieses Anlagentyps kurz erläutert werden.

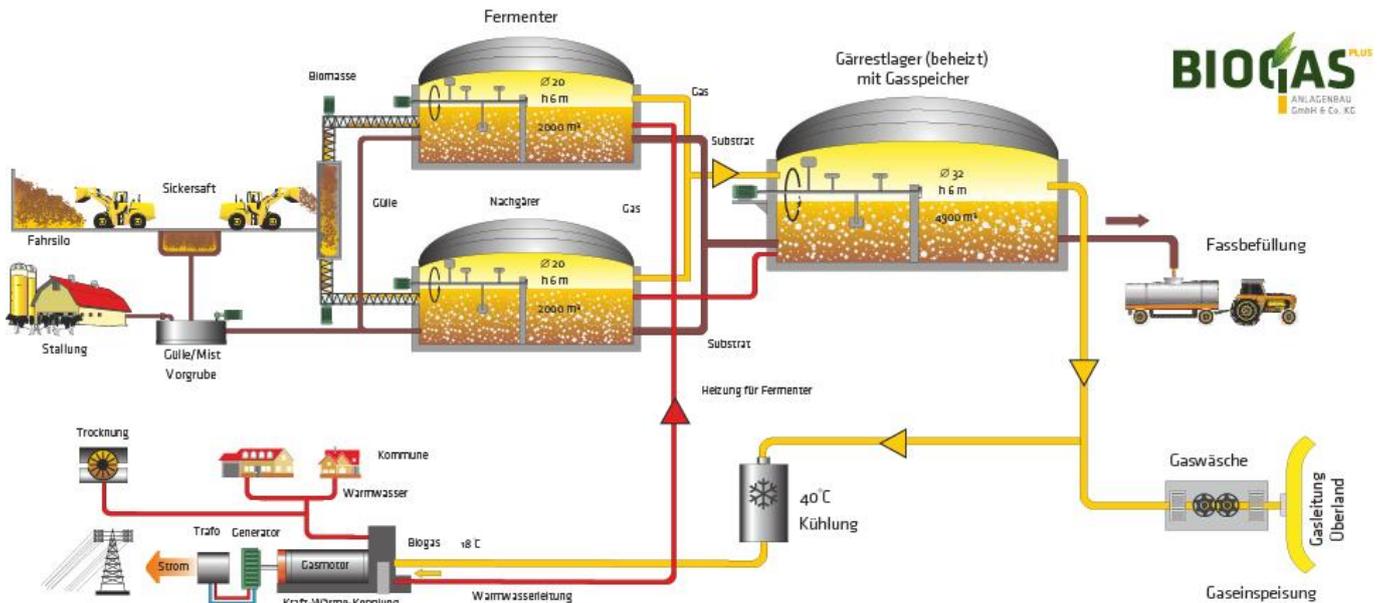


Abbildung 3: Funktionsschema einer landwirtschaftlichen Biogasanlage nach /2/

Eine landwirtschaftliche Biogasanlage (vgl. Schema in Abbildung 3) setzt sich prinzipiell aus den folgenden Anlagenteilen zusammen:

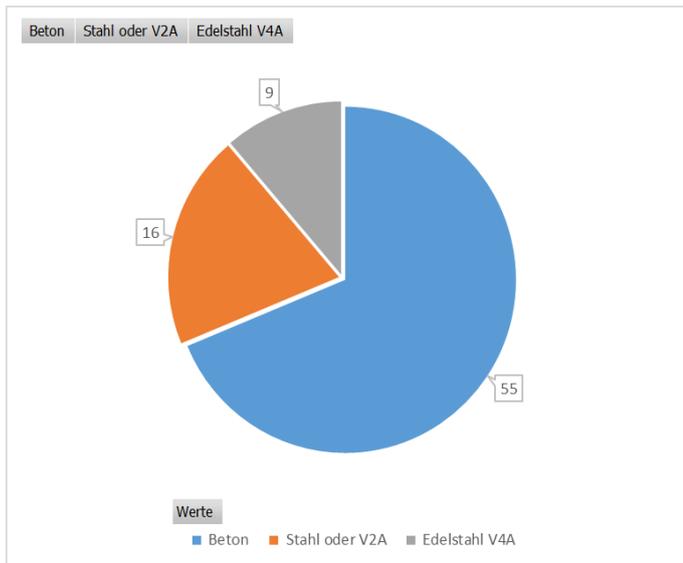
- Substratbereitstellung, Substratlagerung, Substrataufbereitung
- Substratdosierung,
- Biogaserzeugung (Fermenter, Nachgärer)
- Gärrestlagerung
- Biogasverwertung

In einer landwirtschaftlichen Biogasanlage wird in den meisten Fällen Gülle (von Rindern und/oder Schweinen) zusammen mit nachwachsenden Rohstoffen (NawaRo) als Substrat eingesetzt. Die NawaRo werden in anlagen-nahen Silos gelagert und mit dem Radlader über Feststoffeintragsysteme aufgegeben, die die festen Substrate in festgelegten Zyklen in den Fermenter dosieren. Je nach Anlagengröße kommen pro Prozessstufe auch mehrere Behälter zum Einsatz.

Die Gülle aus den Mastanlagen oder Milchviehbetrieben wird in Vorgruben gesammelt und von dort in den Fermenter gepumpt. Von hier gelangt das Gärsubstrat nach dem Ablauf der durchschnittlichen Verweilzeit zum Nachgärer und von dort weiter zum Gärrestlager, wo es bis zur vollständigen Entgasung und zur letztendlichen Verbringung auf die Felder gelagert wird. Zur Homogenisierung und Entgasung des Gärsubstrats werden in den Prozessstanks Rührwerke eingesetzt.

Das Biogas wird im Kopfbereich der Behälter, in der Gaswechselzone (GWZ), in aufgesetzten Gasspeichern gesammelt und von dort zur Biogasnutzung geleitet. Bei Anlagen bis 2,5 MW Feuerungswärmeleistung wird das Biogas in der Regel unmittelbar in den anlageneigenen BHKWs verwertet, welche den erzeugten Strom in das Stromnetz einspeisen und die anfallende Abwärme dem örtliche Fernwärmenetz zuführen. Ab einer Anlagenleistung von >2,5 MW wird das Biogas in der Regel auf Erdgasqualität aufbereitet und in das Erdgasnetz eingespeist.

Materialauswahl Fermenter



Nachgärer

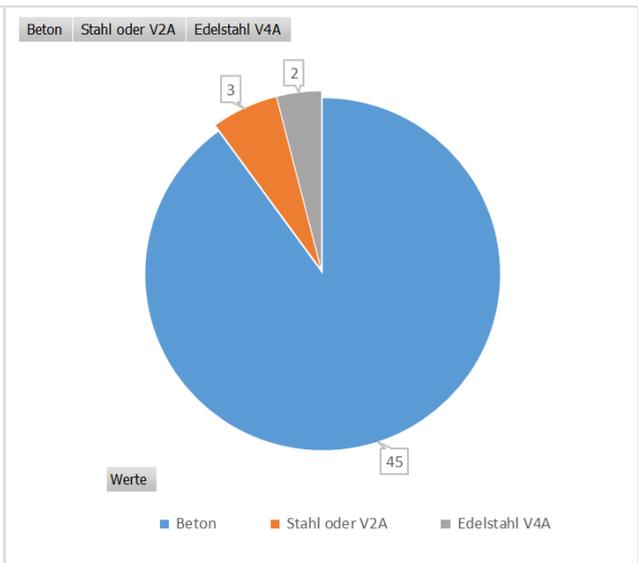


Abbildung 4: Materialauswahl Fermenter und Nachgärer

Die Abbildung 4 zeigt die Anzahl der während dieser Untersuchung erfassten Prozesstanks mit dem jeweiligen Konstruktionsmaterial. Demnach sind Prozesstanks aus Beton die mit Abstand am häufigsten eingesetzten Behälter bei Biogasanlagen.

Bei der Konstruktion von Betonbehältern, die an das Biogassystem angeschlossen werden, ist die Gasdichtigkeit und Beständigkeit vor allem gegenüber der Biogasatmosphäre zu gewährleisten. Die Gasdichtigkeit wird dabei über die Rissbreitenbeschränkung (Bewehrung) erzielt und die Korrosionsbeständigkeit durch ein entsprechendes Beschichtungssystem. Bei Fermentern und Nachgärern wird in der Regel nur der obere Bereich (ca. 1,5 m) der Behälterkrone beschichtet (GWZ). Bei gasdichten Gärrestlagern wird aufgrund der regelmäßigen Entleerung die Behälterwand über die gesamte Höhe beschichtet.

In einigen Fällen wurden für die Konstruktion der Prozessbehälter auch Normalstahl und Edelstahl eingesetzt. Die Normalstahlbehälter bestehen in der Regel aus einer geschweißten Konstruktion, bei der die Gaswechselzone mit Korrosionsschutz beschichtet und die Tankwände mit Korrosionszuschlag ausgelegt wurden. Die Edelstahlbehälter wurden aus verschraubten Segmenten gefertigt, wobei die Segmente unterhalb des Flüssigkeitsspiegels aus V2A und die gasberührten aus V4A gefertigt wurden. In der Regel wurde die GWZ der Edelstahlbehälter während der Errichtung nicht beschichtet.

Für die Beschichtung der GWZ der Prozessbehälter werden meistens auf Epoxidharz basierende Systeme verschiedenster Hersteller eingesetzt, daneben auch Systeme, die auf Polyurethan, mineralischer Basis und in einigen Fällen auch auf Foliensystemen aus Polyethylen, PVC und PP aufbauen.

3.2 Biogas

3.2.1 Entstehung von Biogas

Der Biogasprozess kann in vier Abbauschritte unterteilt werden, die bei einer einstufigen Anlage alle gleichzeitig in einem Behälter, dem Fermenter, ablaufen. In der ersten Phase, der „Hydrolyse“, werden die komplexen Verbindungen des Ausgangsmaterials (z. B. Kohlenhydrate, Eiweiße, Fette) in einfachere, organische Verbindungen (z. B. Aminosäuren, Zucker, Fettsäuren) gespalten. Die gebildeten Zwischenprodukte werden dann in der sogenannten „Versäuerungsphase“ (Acidogenese) durch fermentative (säurebildende) Bakterien weiter zu niederen Fettsäuren sowie Kohlendioxid und Wasserstoff abgebaut. In der Acetogenese, der „Essigsäurebildung“, werden diese Produkte anschließend durch acetogene Bakterien zu Vorläufersubstanzen des Biogases (Essigsäure, Wasserstoff und Kohlendioxid) umgesetzt. In der anschließenden „Methanogenese“, dem letzten Schritt der Biogasbildung, werden vor allem Essigsäure sowie Wasserstoff und Kohlendioxid von strikt anaeroben methanogenen Archaeen zu Methan umgewandelt. /18/

Das entstehende Biogas setzt sich zum Großteil aus Methan (50-65 %), Kohlendioxid (35-50 %) und Schwefelwasserstoff (0 bis 2.000 ppm) zusammen, enthält daneben noch Spuren von Wasserstoff und Ammoniak und ist feuchtigkeitsgesättigt. Schwefel gelangt in anorganischer Form vor allem durch Sulfate und in organischer Form als Eiweiße in den Prozess. Der anorganisch gebundene Schwefel wird dabei als Sauerstofflieferant für die mikrobiellen Prozesse benötigt und in mehreren Stufen zu Schwefelwasserstoff reduziert. /5/

3.2.2 Entschwefelung von Biogas

Bei der Nutzung des Biogases als Treibstoff für Gasmotoren ist der im Biogas enthaltene Schwefelwasserstoff eine störende Komponente, die zur vorzeitigen Alterung der Schmierstoffe sowie zur Korrosion von Gasmischer, Abgasanlage und der Katalysatoren führt. Aus diesem Grund muss der Schwefelwasserstoff mithilfe geeigneter Entschwefelungsverfahren aus dem Biogas entfernt werden, wobei interne (Dosierung von eisenhaltigen Fällmitteln in der Flüssigphase, Luft-/Sauerstoffdosierung) sowie externe Verfahren (biologische Entschwefelung, Aktivkohlefilter) zum Einsatz kommen können.

In den meisten landwirtschaftlichen Biogasanlagen hat sich aufgrund der vergleichsweise moderaten Investitions- und Betriebskosten eine Kombination aus der Zugabe von eisenhaltigen Fällmitteln, Luftdosierung und Aktivkohlefilter durchgesetzt. Die nachstehende Abbildung 5 zeigt die Art und die Anzahl der eingesetzten Entschwefelungsverfahren als Ergebnis der Betreiberumfrage.

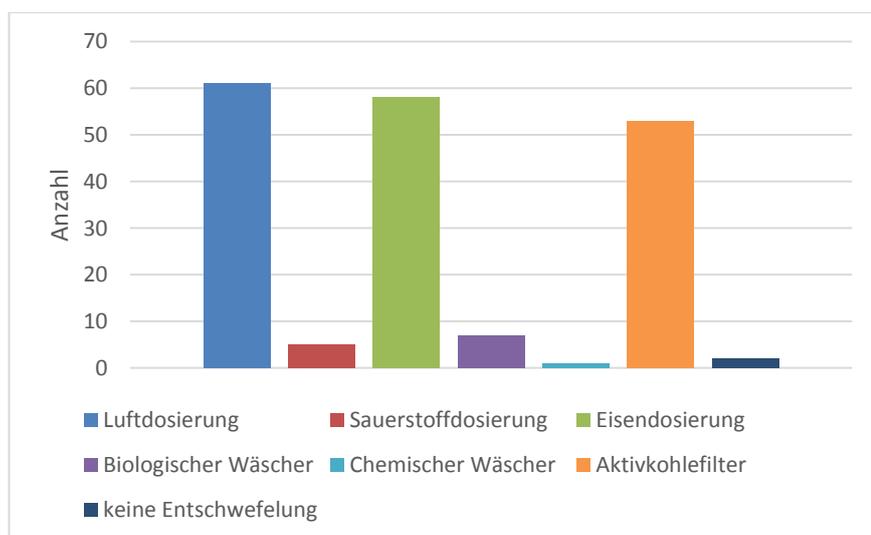
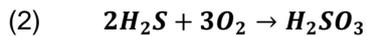
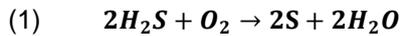


Abbildung 5: In sächsischen Biogasanlagen eingesetzte Entschwefelungsverfahren (teilweise in Kombination)

Bei der Luftdosierung wird Luft in die Gasphase der Fermenter und Nachgärer, vereinzelt auch in die verbindende Gasleitung zwischen Fermenter und Nachgärer dosiert. Durch den dabei zugeführten Luftsauerstoff (O_2) kann der Schwefelwasserstoff (H_2S) im Gasraum durch schwefeloxidierende Bakterien (SOB) zu elementarem Schwefel (S) bzw. zu schwefeliger Säure (H_2SO_3) umgesetzt werden /7/.

Die Entstehung des elementaren Schwefels, welcher sich auf den Flächen der GWZ massiv abgelagert (vgl. Abbildung 6) wird durch die nachstehende Formel beschrieben:

Schwefelwasserstoffentfernung durch Luftentschwefelung /7/



Der gebildete Schwefel löst sich ab einer gewissen Schichtstärke in regelmäßigen Abständen von den Oberflächen in der Gaswechselzone, fällt zurück in die Flüssigphase und wird mit dem Gärrest ausgetragen. Bei der Ausbringung auf die Felder fungiert er als Düngemittel. Der elementare Schwefel kann aber auch in der Flüssigphase zurückgelöst werden und gelangt so wieder in den Kreislauf.



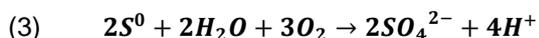
Abbildung 6: Schwefelablagerung auf Holzbalkendecke mit Netz; ID01-06

3.2.3 Entstehung von biogener Schwefelsäure im Biogasprozess

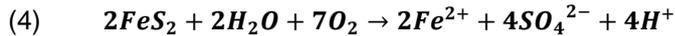
Das Thema der Entstehung von biogener Schwefelsäure und den damit verbundenen Schäden ist zwar seit längerer Zeit bekannt und untersucht worden, jedoch vorwiegend im Bereich von Abwasseranlagen und Kanalisation in Luftatmosphäre, d. h. mit deutlichem Sauerstoffüberschuss (1983). /15/

Nach der Bildung und Ablagerung kann ein Teil des elementaren Schwefels beim Vorhandensein von ausreichend Sauerstoff durch spezialisierte Mikroorganismen zu biogener Schwefelsäure oxidiert werden. Schwefeloxidierende Bakterien und die als Archaeen bezeichnete Gruppe von Mikroorganismen katalysieren die Oxidation von Schwefelwasserstoff, Metallsulfiden, Schwefel, Thiosulfaten und Tetrathionaten zu Schwefelsäure. /8/

Bildung von biogener Schwefelsäure aus Schwefelablagerungen und Restsauerstoff /8/



Auch durch die Oxidation von auf Metalloberflächen gebildetem Pyrit bzw. Metallsulfiden durch die oben erwähnten Mikroorganismen kommt es zur Bildung von Schwefelsäure /8/.



Beide Reaktionen gehen einher mit einer starken lokalen Ansäuerung der Umgebung, wobei der pH-Wert lokal bis auf 0 abfallen kann. /8/

3.3 Werkstoffspezifische Korrosion in Biogasanlagen

Die eingesetzten Werkstoffe in Biogasanlagen sind nicht nur dem mechanischen Verschleiß durch im Gärgut enthaltene abrasive Bestandteile (vor allem Sand) ausgesetzt, sondern werden darüber hinaus durch ein Gemisch chemisch aktiver Substanzen beansprucht, die während des biologischen Abbaus von Substraten gebildet werden und die gegenüber metallischen, mineralischen sowie aus Holz bestehenden Werkstoffen teilweise eine signifikante Reaktivität aufweisen.

3.3.1 Korrosion mineralischer Werkstoffe

Zementgebundene Werkstoffe wie Beton sind generell säurelöslich, wobei der Grad der Säurelöslichkeit von der Betonzusammensetzung und von der Dichtigkeit des Betongefüges abhängt. Der Widerstand des Betons gegenüber Säurebeanspruchungen ist dabei umso stärker, je höher die Betondichtheit und je mehr schwer lösliche Bestandteile in ihm enthalten sind. Sonderzemente bzw. spezielle Hochleistungsbetone (HL-Beton) können dabei ausreichende Betonwiderstände bis zu einem pH-Wert >4 erreichen. /25/

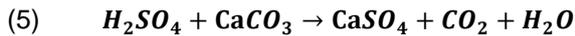
In Biogasanlagen kann der pH-Wert vor allem im Bereich der Silos und Eintragssysteme sowie in der Gasphase der Fermenter und Nachgärer durch organische Säuren bzw. biogen entstandene Schwefelsäure (vgl. Kapitel 3.2.3) unter Umständen auf Werte bis <1 absinken, was für zementgebundene Werkstoffe bei Kontakt einen der schärfsten Säureangriffe darstellt. /25/

Bei der Betonkorrosion kann unter dem lösenden und treibenden Angriff unterschieden werden. Beim lösenden Angriff wird der Zementstein unter der Bildung wasserlöslicher Reaktionsprodukte an der Oberfläche aufgelöst. Starke Säuren (z. B. Schwefelsäure) lösen unter der Bildung von Calcium-, Aluminium-, Eisensalzen und Kieselgel alle Bestandteile des Zementsteins auf. Organische Säuren wie die beim anaeroben Abbau entstehende Propionsäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure oder Capronsäure greifen den Beton im Vergleich dazu in der Regel weniger stark an. Aber insbesondere bei höheren Temperaturen können auch mittelstarke organische Säuren wie z. B. mit Wasser verdünnte Essig- und Milchsäure (beides Abbauprodukte im Biogasprozess) gegenüber Beton ein hohes Korrosionspotential entwickeln. /18/ /26/ /27/

Darüber hinaus wird Beton von austauschfähigen Salzen angegriffen, zu denen in erster Linie die Chloride von Magnesium, Ammonium und vor allem auch Eisen gehören (Dosierung von Eisen-Präparaten zur Entschwefelung). Sie bilden mit dem Kalk des Zementgesteins eine wasserlösliche Verbindung, die ausgelaugt wird. /26/

Beim treibenden Angriff dringen in erster Linie Sulfate tiefer in den Zementstein ein und bilden dort mit Calciumaluminat bzw. Calciumaluminhydraten Ettringit (Trisulfat), wobei ein Kristallisationsdruck entsteht, der den Zementstein zertreiben kann (Sulfattreiben). Bei hohen Sulfatkonzentrationen in der Lösung kann es außerdem zur Reaktion zwischen Calciumhydroxid und Sulfat unter der Bildung von Gips kommen. Der erhebliche Kristallisationsdruck führt hierbei zum sogenannten Gipstreiben. /27/

Die biotische Sulfatkorrosion des Betons und die Bildung von Gips (Aufblähen der Oberfläche) lässt sich mit der folgenden Formel beschreiben /11/:

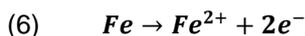


3.3.2 Korrosion metallischer Werkstoffe

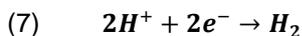
Die Korrosionsbeständigkeit von Edelstählen ist auf den hohen Chromanteil in den Edelstahllegierungen zurückzuführen. Ab einer Konzentration von 12 % bildet Chrom bei ausreichend vorhandenem Sauerstoff an der Oberfläche des Stahls eine ca. 10 nm dünne, porenfreie Chromoxidschicht aus, welche den darunterliegenden Stahl vor einer weiteren Oxidation schützt und sich im Falle von Beschädigungen (z. B. durch Kratzer) immer wieder selbst repariert. Ab einem pH-Wert <5 wird die Ausbildung dieser Passivschicht jedoch verhindert, wodurch Edelstähle in der Flüssig- sowie der Gasphase von Biogasfermentern unmittelbar der Korrosion ausgesetzt werden. /3/ /23/

Bei der elektrochemischen Korrosion kommt es zur Ausbildung eines Systems aus zwei durch eine Substanz (Elektrolyt) leitend miteinander verbundenen Elektroden (Anode und Kathode), welche entweder aus zwei unterschiedlichen Metallen oder durch zwei verschiedene Gefügebestandteile eines Metalls gebildet werden können. In beiden Fällen besitzt die Anode gegenüber dem Elektrolyten das geringere elektrochemische Potential, was deren Oxidation bedingt. Die unter Elektronenabgabe zu Metallionen oxidierten Metallatome werden ausgelaugt, wodurch es zum Auflösen des Werkstoffs kommt. /23/

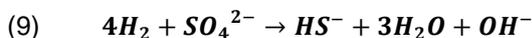
Die Reaktionsgleichung der Anodenreaktion lautet: /23/



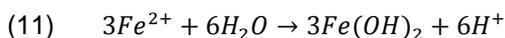
In der anoxischen bis teilanoxischen sowie schwach sauren Atmosphäre der Biogasfermenter-Flüssigphase kommt es an der Kathode vorwiegend zur sogenannten Wasserstoffkorrosion: /23/



Bei der anaeroben Biokorrosion bilden eine Vielzahl von Mikroorganismen an Grenzflächen von festen und flüssigen Phasen sogenannte Biofilme, eine schleimige Schicht, die aus einer Verbindung von Wasser und extrazellulären polymeren Stoffen besteht. Diese bakteriellen Ausscheidungen sind stabil und schützen die Organismen vor äußeren Einflüssen. Ist Eisen mit Biofilm bedeckt, kann es durch sulfatreduzierende Bakterien (SRB) zur anaeroben Biokorrosion kommen, wobei der bei der Wasserstoffkorrosion sowie bei der kathodischen Depolarisation (Gleichung 8) entstandene Wasserstoff unter der Reduktion des Sulfats zu Wasser und Hydrogensulfid-Ionen oxidiert wird. /23/ /29/ /30/



Nun können sich die durch die Anodenreaktion gebildeten Eisen-Ionen mit den Hydrogensulfid-Ionen zu Eisen(II)-sulfid verbinden, was durch die markante Schwarzfärbung als Korrosionsanzeiger dient. /29/ /30/



Durch die von schwefeloxidierenden Bakterien (SOB) biogen gebildete Schwefelsäure (vgl. Kapitel 3.2.3) kommt es vor allem in der Gasphase der Biogasfermenter aufgrund der fehlenden Verdünnung durch das flüssige Substratgemisch lokal zu sehr niedrigen pH-Werten. Infolge dieser verstärkten Bereitstellung von Protonen wird der oben beschriebene Korrosionsmechanismus signifikant verstärkt. /3/



Abbildung 7: Korrodierte Rührwerkshalterung, Material 1.4571; ID29-01

Das in Abbildung 7 dargestellte Einbauteil aus hochlegiertem Edelstahl weist eine starke Oberflächenkorrosion auf. Die Schwarzverfärbung der Oberfläche ist auf Eisensulfid zurückzuführen.

3.3.3 Korrosion hölzerner Werkstoffe

Bei Untersuchungen zu Schäden an Holzbalkendecken von Biogasbehältern konnte zweifelsfrei belegt werden, dass auch Holzbauteile in der Biogasatmosphäre einem „sauren Angriff“ ausgesetzt sind. Durch hohe Holzfeuchte kommt es dabei zur Diffusion von biogen gebildeter Schwefelsäure (vgl. 3.2.3), welche im Holz vermutlich einen säurehydrolytischen Abbau der Kohlenhydrate Cellulose und Hemicellulose verursacht und damit zu einer unmittelbaren Reduzierung der Holzfestigkeit führt. Mikroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass die Schädigung der Mittellamelle, eine plasmaartige Schicht aus Pektinen zwischen den pflanzlichen Zellen, welche diese regelrecht miteinander verklebt, für die Auflösung des Zellverbundes verantwortlich ist. /22/

Die hohen Holzfeuchten (Holzauffeuchtung bis zur Fasersättigung, rel. Holzfeuchten im Nutzungszustand bis zu 150 %) sind vor allem auf die mit Wasserdampf gesättigte Biogasatmosphäre, die Entstehung von Wasser beim Prozess der internen Luft-/Sauerstoffentschwefelung sowie auf kondensierendes und abtropfendes Wasser von der Gasspeicherfolie zurückzuführen. /24/

Der unter dem Einfluss aggressiver Medien sehr komplexe Schadensmechanismus an Holzbalkendecken kann dabei laut KRAUSE (2013) mit den bisherigen Erkenntnissen zur sogenannten „Mazeration“ nicht erklärt werden, da diese in der Literatur vor allem die durch ungeeignete Holzschutz- und Holzflammschutzmittel bewirkte Zerfaserung der oberflächennahen Schichten kennzeichnet, die Holzbalken der Fermenterdecken jedoch eine Korrosion über den gesamten Querschnitt aufweisen. /24/

Durch zusätzliche, in der statischen Auslegung nicht beachtete Lasten sowie der durch Korrosion bedingten signifikanten Abnahme der Scher-, Biege-, Druck- und Zugfestigkeit der Holzbalken ist die Tragfähigkeit der Holzdeckenkonstruktionen in Biogasbehältern auf Dauer nicht gewährleistet.

3.3.4 Korrosion von Werkstoffen aus Kunststoff

Kunststoffteile sind nicht unbegrenzt witterungs- und UV-beständig und unterliegen in unterschiedlicher Intensität einem natürlichen Alterungsprozess, der durch UV-Licht-Einwirkung deutlich verstärkt wird. Betroffen sind neben dem Erscheinungsbild (Gelbtonbildung; Auswaschung gefärbter Kunststoffe; Ausbleichen der Oberfläche; Spannungsrissbildung) auch die mechanischen Eigenschaften (Entwicklung von Sprödigkeit; reduzierte Festigkeit, Elastizität und Härte; Spannungsrissbildung).

Bei der thermischen Alterung von Kunststoffen kommt es zur Verflüchtigung von Additiven wie z. B. Weichmachern, Stabilisatoren und Flammschutzmitteln, zur Änderung der Kristallinität von Polymeren durch Temperatur-

schwankungen, zur Änderung der mechanischen Eigenschaften und zur Beeinflussung der Sauerstoffdiffusion. In der Gegenwart von Sauerstoff wird dieser thermische Abbau beschleunigt (thermisch-oxidativer Abbau). /32/

Beim Zusammenwirken von Licht (v. a. UV-Strahlung) und Sauerstoff kommt es zu einem starken Polymerabbau. Die Energie von UV(A)-Licht (Wellenlänge: 320-380 nm) reicht dabei aus, um die C-C- sowie C-H-Bindungen zu spalten. Durch die Zugabe von Additiven wie UV-Stabilisatoren, eine schwarze Einfärbung oder eine Schutzbeschichtung kann ein wirksamer UV-Schutz erzielt werden. Daneben zeichnen sich Fluorpolymere durch ihre starke Kohlenstoff-Fluor-Bindung neben zahlreichen anderen positiven Eigenschaften durch eine hohe chemische und thermische Stabilität sowie eine hervorragende Witterungsbeständigkeit aus. /32/

Korrosionserscheinungen an Bauteilen aus Kunststoff im Biogasbereich sind neben dem abrasiven Verschleiß vor allem auf einen mangelhaften UV-Schutz zurückzuführen.

4 Erfassung des Ist-Zustandes

Die Informationen zum Betrieb und möglichen Korrosionsschäden auf sächsischen Biogasanlagen wurden in zwei Schritten erfasst. Zunächst konnten mittels eines anonymen Fragebogens Daten bezüglich des Anlagentyps, der Betriebsweise, der Anlagenkonstruktion sowie der auftretenden Schadensbilder erfasst werden. Ausgesuchte und detailliertere Schadensaufnahmen erfolgten später im Rahmen von Vor-Ort-Besichtigungen.

4.1 Schriftliche Betreiberumfrage

Die Gesamtanzahl aller sächsischen BGA-Standorte wird durch das LfULG auf ca. 300 geschätzt /31/. Da ein aktuelles und vollständiges Register aller Biogasanlagen in Sachsen bis dato nicht existiert, konnten zu Umfragezwecken nur 241 Anlagen postalisch erreicht werden. Die Teilnahme erfolgte auf freiwilliger Basis und durch das Verzicht auf firmen- oder personenbezogenen Daten komplett anonym.

Die Betreiberbeteiligung an der ersten Umfrage-Kampagne fiel mit einem Rücklauf von <20% gering aus. Durch längere Abgabefristen und die Versendung von Erinnerungsschreiben konnte diese auf 38 % gesteigert werden.

Um eine hohe Akzeptanz und Teilnahme der Betreiber zu erreichen, wurde ihnen die Umfrage in verschiedenen Formaten zur Verfügung gestellt. Neben der Hardcopy-Variante, die den Betreibern per Post zugeht, konnte die Umfrage auch per PC oder Smartphone auf einer Web-Plattform beantwortet werden.

Nachfolgend aufgelistete Anlagendaten wurden in der Umfrage von den Betreibern abgefragt. Die Erfassung erfolgte mittels einer Datenbank.

Allgemeine Daten

- Postleitzahl des Standortes
- Jahr der Erstinbetriebnahme
- Anlagentyp
- Genehmigte Anlagengröße

Betriebsdaten

- Inputbeschreibung
- Input Gärhilfsstoffe
- Hygienisierung
- Prozessparameter
- Biogasquantität und -qualität
- Biogasspeicher
- Entschwefelung
- Biogas- bzw. Klärgasnutzung
- Flexibilisierung
- Fest-/Flüssig-Separation
- Gärrestnutzung

Anlagenkonstruktion/Werkstoffe

- Anlagenkonzept
- Art der Durchmischung
- Substrataufbereitung
- Substratdosierung
- Fermenter
- Nachgärer
- Gärrestlager
- Eingesetzte Entschwefelungsverfahren

Korrosionsschäden

- Ursachen
- Umfang
- Maßnahmen zur Schadensbehebung

4.2 Vor-Ort-Termine

Von den 86 Betreiberrückmeldungen wurden jene Anlagen für einen Vor-Ort-Termin ausgewählt, die mit der schriftlichen Umfrage bereits Korrosionsschäden gemeldet hatten oder aufgrund von Konstruktion und Betriebsweise als überdurchschnittlich schadensanfällig eingeschätzt wurden.

Weiterführend zum Fragebogen wurden zum Vor-Ort-Termin die gemeldeten Korrosionsschäden detailliert besprochen und bezüglich der Ursachen, dem Schadensumfang, der Reparaturmaßnahmen und der resultierenden Kosten detaillierter untersucht. Darüber hinaus wurden Substrat-, Gärrest- und Biogasproben, vorzugsweise aus den korrosionsgeschädigten Anlagenteilen, entnommen, um diese später zur Analyse an externe akkreditierte Labore zu senden. In einigen Anlagen war dies aufgrund fehlender Probenahmestellen nicht möglich.

Bei dem Abgleich der vom Betreiber in der Umfrage gemachten Angaben mit den bei der Vor-Ort-Untersuchung erfassten Daten, konnten teilweise deutliche Unterschiede in Anzahl und Umfang der gemeldeten und tatsächlich vorhandenen Schäden festgestellt werden. Folgerichtig ist davon auszugehen, dass die dieser Untersuchung zugrundeliegenden Korrosionsschäden lediglich einen groben Überblick darstellen, aber längst nicht deren gesamten Umfang aufzeigen.

4.3 Probenanalyse

Analytik der Substrate und Gärreste

Die Gärrest-Proben wurden in 0,5-l-PE-Flaschen gefüllt, beschriftet, per Kühlbox transportiert und nach dem Besichtigungstermin eingefroren. Die gesammelten Proben wurden im Anschluss vom Servicedienst des Labors LKS Landwirtschaftliche Kommunikations- und Service-GmbH aus Lichtenwalde abgeholt und nach LKS Analysenpaket 3 (Düngewerte + Ca, P, Mg, K, S) analysiert. Die Probenliste und Analyseergebnisse werden als Anlage 01 zu diesem Bericht aufgeführt.

Gasanalytik

Zur Bewertung der Biogasqualität wurden die Messwerte der Gasanalysatoren der Betreiber zugrunde gelegt, welche mittels kalibriertem Gasanalysengerät von der Fa. Dräger, Typ X-am-7000, regelmäßig stichprobenartig verifiziert wurden. Das Kalibrierzertifikat des Gerätes ist als Anlage 04 diesem Bericht beigelegt. Die gemessenen Volumen-Konzentrationen der korrosionsrelevanten Gaskomponenten Schwefelwasserstoff und Sauerstoff sind in der Übersicht aller aufgenommenen Korrosionsschäden (Anlage 03) dem jeweiligen Schadensfall zugeordnet.

Wie unter Kap. 3.2.3 erläutert, wird die korrosive Atmosphäre in der GWZ von der Konzentration an Luftsauerstoff und Schwefelwasserstoff im Biogas bestimmt. Dementsprechend wurden diese Gaskonzentrationen für jeden einzelnen Schadensfall aufgenommen und in der Übersicht aller Schadensfälle (Anlage 03) aufgeführt.

Analytik der korrodierten Edelstahlbauteile

Bei der Auswertung der Betreiberumfrage waren vor allem die Schäden an Anlagenteilen aus hochlegiertem Edelstahl von besonderem Interesse, da diese in der Biogasbranche bis dato als korrosionsbeständig beim Einsatz unter Biogasatmosphäre galten. Es konnten insgesamt sechs Materialproben verschiedener Edelstahl-Baugruppen an die Amtliche Materialprüfanstalt der Freien Hansestadt Bremen (MPA) zur Ermittlung der eingesetzten Werkstoffe sowie der Korrosionsursache übergeben werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Kapitel 5.1 diskutiert; der Analysenbericht zur Untersuchung der MPA Bremen ist als Anlage 02 diesem Bericht beigelegt.

4.4 Schadensklassifizierung

Jedem einzelnen Anlagenschadensfall wurde eine eindeutige Identifikationsnummer nach dem folgenden Schema zugeteilt:

ID X-Y = Identifikationsnummer der Anlage X und Schadensfall Y

Insgesamt wurden im Rahmen der Vor-Ort-Termine 37 Anlagenbesuche durchgeführt und dabei 66 Schadensfälle aufgenommen. Dabei kann ein Schadensfall (z. B. Fermenter) mehrere Korrosionsfälle aufweisen (z. B. Betonkorrosion an der Behälterkrone, Balkenbruch in der Holzdecke, Korrosion der Rührwerksbefestigung aus Edelstahl). In Summe wurden 111 Korrosionsfälle aufgenommen und ausgewertet; siehe dazu die Übersicht über alle aufgenommenen Korrosionsschäden in Anlage 03.

5 Auswertung und Analyse

Zur Bewertung der gemeldeten und erfassten Schäden wurden sämtliche nach Kapitel 4.4 klassifizierten und in Anlage 03 aufgelisteten Korrosionsereignisse den in der Tabelle 1 bis Tabelle 3 aufgeführten Haupt- und Unterkategorien zugeordnet. Aus dem Verhältnis von Anzahl der gemeldeten Korrosionsschäden zu Anzahl der gemeldeten Anlagenteile (beschädigt + unbeschädigt) wurde die Schadensquote durch Korrosion ermittelt.

Tabelle 1: Korrosionsschäden der Kategorie „Substratlagerung und -eintrag“

Unterkategorie	Anzahl Anlagen	Anzahl Schäden	Schadensrate
Feststoffdosierung	62	3	5 %
Substratlagerung	k.A.	1	n.b.
Substrataufbereitung	k.A.	2	n.b.
Betonbehälter Vorgrube	47	0	0 %
Betonbehälter Hydrolyse	7	2	29 %
SUMME Korrosionsschäden		8 von 111	7 %

k.A. = keine Angaben | n.b. = nicht bestimmt

In der Kategorie „Substratlagerung + -eintrag“ (Tabelle 1) wurden jene Korrosionsschäden zusammengefasst, die in den für die Substratlagerung und -dosierung zuständigen Anlagenteilen aufgetreten sind. Dabei blieb die Anzahl der gemeldeten Schäden deutlich hinter der zu erwartenden Schadenshäufigkeit zurück. Vor allem an den Feststoffeintragssystemen sind Schäden durch Korrosion und Abrasion (Abtrag von Oberflächen mittels schleifender Medien) seit langem bekannte Probleme und Gegenstände diverser Untersuchungen. /3/

Es wird vermutet, dass viele Betreiber die verkürzte Lebensdauer der Fördersysteme hauptsächlich auf Abrasion anstatt auf Korrosion zurückführen und diese Schäden dementsprechend in der dieser Untersuchung zugrundeliegenden Datenerfassung nicht berücksichtigt haben.

Eine Bewertung der in Tabelle 1 aufgeführten Schäden erfolgt unter Kapitel 5.4: „Korrosion von sonstigen Anlagenteilen“.

Tabelle 2: Korrosionsschäden der Kategorie „Prozesstanks“

Unterkategorie PROZESSTANKS	Anzahl Anlagen	Anzahl Schäden	Schadensrate
Betonbehälter GWZ Biogas (GRL gasdicht)	126	23	18 %
Holzbalken/Holzdecke GWZ Biogas	73	24	33 %
Behälterwand V4A GWZ Biogas	11	8	73 %
Korrosion Einbauten V4A GWZ Biogas, ohne Rührwerkseile	53	22	42 %
Korrosion Behälterwand und Einbauten aus C-Stahl gesamt	19	6	31 %
davon in der GWZ		2	11 %
SUMME Korrosionsschäden		83 von 111	75 %

Der Kategorie „Prozesstanks“ in Tabelle 2 wurden sämtliche Schäden zugeordnet, die auf Korrosion der Behälterwände und der Einbauten in den Behältern zurückzuführen sind. 95 % der 83 in dieser Kategorie ausgewerteten Korrosionsschäden traten dabei in der GWZ der am Biogassystem angeschlossenen Behälter auf. Die restlichen 5 % stellen Beschädigungen der Behälterwand oder von Einbauten unterhalb des Flüssigkeitsspiegels dar. Damit stellen die Schäden in der GWZ der Behälter mit 71 % (79 von 111) den mit Abstand größten Teil aller insgesamt aufgenommenen Schäden dar.

Tabelle 3: Korrosionsschäden der Kategorie „Sonstige“

Unterkategorie	Anzahl Anlagen	Anzahl Schäden	Schadensrate
Korrosion Abgaswärmetauscher BHKW	k.A.	5	n.b.
Korrosion Gasspeicher Rot	9	9	100 %
Korrosion Heizungsanlage	k.A.	2	n.b.
Korrosion Schaltschränke	86	1	1 %
Korrosion Gebäudehülle	k.A.	3	n.b.
SUMME Korrosionsschäden		20 von 111	18 %

k.A. = keine Angaben | n.b. = nicht bestimmt

In der Anlagenkategorie „Sonstige“ wurden alle weiteren Korrosionsschäden erfasst, die in geringer Anzahl aufgetreten und nicht direkt durch den Kontakt mit Biogas oder Substrat entstanden sind. Diese Korrosionsschäden werden im Kapitel 5.4 kurz bewertet.

Unter Berücksichtigung der Anzahl der erfassten Schäden sowie der Schadensrate wurden für die weiteren Untersuchungen die folgenden Schwerpunkte festgelegt:

1. Korrosion von Behältern und Einbauteilen aus Edelstahl in der GWZ (Kap 5.1),
2. Korrosion von Betonbehältern und Beschichtungssystemen in der GWZ (Kap. 5.2)
3. Korrosion von Holzbalken und Holzdecken in der GWZ (Kap. 5.3)
4. Korrosion von sonstigen Anlagenteilen (Kap. 5.4)

5.1 Korrosion von Behältern und Einbauten aus Edelstahl in der Gaswechselzone

Beschreibung des Umfangs der Schäden

In den Fermentern und Nachgärern waren die folgenden Bauteile aus Edelstahl betroffen:

- Behälterwand und Behälterkrone der Fermenter und Nachgärer (8 Schäden insgesamt), ausschließlich oberes Segment in der GWZ; teilweise vollständige flächenmäßige Korrosion, teilweise Lochfraß bis zur vollständigen Durchrostung der Behälterwand,
- Rührwerksmasten und Befestigungselemente von Tauchmotorrührwerken ausschließlich in der GWZ (20 Schäden),
- Seile der Rührwerksbefestigung (die Schäden wurden zahlenmäßig nicht erfasst) und
- Serviceschächte inklusive der tragenden Struktur (zwei gemeldete Schäden).



Abbildung 8: Stark korrodierte Behälterkrone eines Fermenters, Material 1.4571; ID 19-01

Abbildung 8 zeigt das Ausmaß der massiven Korrosion nach einer Standzeit von ca. 10 Jahren (ID 19-01). Auf einer anderen Anlage (ID 03-01) war die Behälterwand durch Lochfraß bereits nach 3,5 Jahren durchgerostet.

Neben den Behälterwänden waren auch sämtliche Einbauten aus Edelstahl betroffen, sowohl in Edelstahlbehältern, als auch in Behältern aus Beton, solange sie in die Gasphase hineinragen. Es wird eingeschätzt, dass die zahlenmäßige Erfassung der Schäden an den Einbauten, vor allem an den Befestigungselementen der Tauchmotorrührwerke (TMRW) zu gering ist. Oft wurden Schäden an diesen Bauteilen gar nicht gemeldet, sondern erst durch die Befragungen Vorort zusätzlich aufgenommen. Da die Standzeit der TMRW selbst im Vergleich zu anderen Rührwerkstypen gering ist, werden die Befestigungselemente regelmäßig komplett mit ausgetauscht und seitens der Betreiber nicht vordergründig als Korrosionsfall wahrgenommen.

Korrosionsbedingungen

Der Konzentrationsbereich für die korrosionsrelevanten Gaskomponenten für Behälter, in denen Schäden aufgetreten bzw. gemeldet wurden, kann angegeben werden mit:

■ H₂S: 300 ppm bis 1.250 ppm,

■ O₂: 0,3 % bis 0,8 %.

Durch die Betreiber wurden relativ große Konzentrationsbereiche angegeben, jedoch wurden die Anlagen vorwiegend am unteren Grenzwert betrieben.

Die Einbauten aus Edelstahl sind am häufigsten in Prozesstanks aus Beton installiert, sodass zur Bewertung der Schäden vor allem die angegebenen Konzentrationsbereiche für die Gase aus diesen Behältern zu berücksichtigen sind. (siehe Kap. 5.2)

■ H₂S: 40 ppm bis 1.250 ppm

■ O₂: 0,2 % bis 1,0 %.

In Veröffentlichungen und Literatur sind Konzentrationsbereiche zur Vermeidung von Schäden empfohlen, die deutlich über den oben angegebenen Werten liegen. /9/

Standzeiten

Die erreichten Standzeiten der Bauteile aus Edelstahl bis Schadenseintritt betragen für:

- Behälter: 3,5 bis 11 Jahre,
- Befestigungselemente TMRW: 4 bis 8 Jahre,
- Rührwerksseile: 2 bis 5 Jahre und
- Serviceschächte: 9 bis 15 Jahre.

Kosten

Die Kosten für Reparatur und Anlagenausfall wurden angegeben für:

- Behälter: 15.000,- bis 85.000,- €,
- Einbauten: 5.000,- bis 20.000,- € und
- Rührwerksseile: 200,- bis 500,- €.

Die landwirtschaftlichen Betriebe haben teilweise die Vorbereitung der Reparaturen, wie Behälterentleerung, Reinigung und Reparaturarbeiten (Austausch von Bauteilen) in Eigenleistung übernommen, wodurch die Kosten als eher zu gering angegeben wurden, da der Arbeitsaufwand für die eigene Betriebsmannschaft wie auch der Anlagenausfall kostenseitig oftmals nicht erfasst wurde.

Analytik/Werkstoffuntersuchungen

Aufgrund der relativ hohen Anzahl von Schäden und der Verfügbarkeit sämtlicher beschädigter Bauteile aus Edelstahl, wurden Proben während der Vororttermine von den Betreibern übernommen und der Materialprüfanstalt (MPA-IWT) in Bremen zur detaillierten Analyse übergeben. Folgende Proben wurden untersucht:

- Probe 1+2: Behälterwand,
- Probe 3+4: Rührwerksbefestigungen,
- Probe 5: Befestigungselement Spanngurte und
- Probe 6: gerissenes Seil Rührwerksaufhängung.

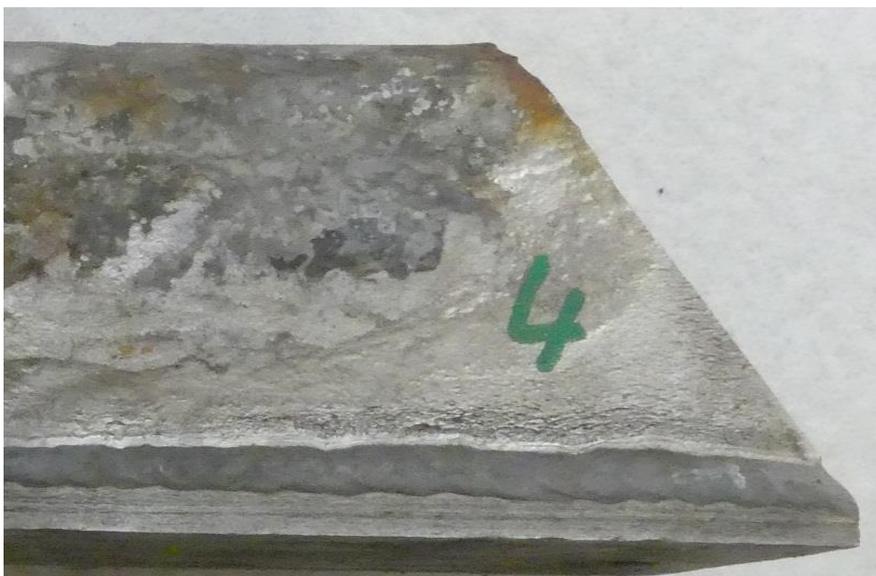


Abbildung 9: Stark korrodierte Rührwerksaufhängung mit Auswaschungen, Material 1.4571; ID 29-01

Die Untersuchungen der MPA Bremen unterteilten sich in zwei Abschnitte: Als erstes sollte der verwendete Werkstoff der Bauteilproben und als zweites die Korrosionsursache ermittelt werden.

Zur Feststellung der eingesetzten Werkstoffe wurden makroskopische, rasterelektronenmikroskopische sowie metallurgische (chemische) Untersuchungen durchgeführt. Die Probenvorbereitung, die Beschreibung der eingesetzten analytischen Methoden sowie die Dokumentation der Untersuchung und der Ergebnisse sind in einem separaten Untersuchungsbericht der MPA als Anlage 02 zu diesem Bericht beigefügt.

Die Untersuchungen zu dem eingesetzten Werkstoff haben bestätigt, dass in allen Proben der hochlegierte Edelstahl mit der Werkstoffangabe 1.4571 (V4A) eingesetzt wurde, außer bei Probe 5 (Befestigungselement Spanngurte), wo lediglich das Material 1.4301 (V2A) zur Anwendung kam, welches in der Biogasatmosphäre nicht korrosionsbeständig ist. Hierbei handelt es sich um inkorrekte Materialauswahl, entsprechend angegriffen sieht das Bauteil aus.



Abbildung 10: Stark korrodiertes Befestigungselement für Spanngurte, Material 1.4301; ID 13-01

Im zweiten Teil der Untersuchungen durch die MPA Bremen sollte die Korrosionsursache an den Bauteilen ermittelt werden. Im Ergebnis konnten an allen untersuchten Bauteilen der Kontakt und die chemische Reaktion mit Schwefelsäure als hauptsächliche Korrosionsursache festgestellt werden. Zudem wurde darauf hingewiesen, dass die Schwefel-Ablagerungen auf den metallischen Oberflächen eine Regeneration der Oxidschicht verhindern und sich elementarer Schwefel auch korrosiv auf Metalloberflächen auswirkt (siehe Anlage 02).

Die Durchführung und Bewertung der Reparaturmaßnahmen sind unter Kapitel 6.1 beschrieben.

Auswertung/Schlussfolgerungen

Korrosionsschäden in Abhängigkeit vom eingesetzten Substrat

Die nachfolgende Abbildung 11 zeigt den substratspezifischen Anlageninput aller an der Umfrage beteiligten Anlagen, wobei Rindergülle und Maissilage mit Abstand die am häufigsten eingesetzten Substrate darstellen.



Abbildung 11: Anlageninput pro Jahr in [t]

Ein Zusammenhang zwischen Korrosionsschäden und Substrateinsatz lässt sich aufgrund der mengenmäßigen Verteilung nicht ableiten und ist zudem aus den folgenden Gründen auch nicht zu erwarten:

Unter Kapitel 3.2.3 wurden die Ursachen der Entstehung einer korrosiven Biogasatmosphäre, der biogenen Entstehung von Schwefelsäure, beschrieben. Dieser Prozess hängt wiederum im Wesentlichen von der Konzentration des Schwefelwasserstoffs und der daraus gebildeten Schwefelablagerung und des Sauerstoffs in der Gasphase ab. Da in fast allen Anlagen die Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase durch den Einsatz von eisenhaltigen Fällungsmitteln und der Luftdosierung eingestellt wird und somit nur indirekt vom Schwefelgehalt der Substrate abhängt, ist ein direkter Zusammenhang zwischen Korrosion und Substratqualität (Schwefelgehalt) nicht ableitbar.

Korrosionsschäden in Abhängigkeit von der eingesetzten Rührwerkstechnologie

Abbildung 12 gibt einen Überblick über die in den Fermentern und Nachgärern eingesetzten Rührtechniken. Demnach sind Tauchmotorrührwerke die am häufigsten eingesetzten Rührwerke. Alle aufgenommenen Schäden an Rührwerken sind an den Befestigungselementen und Aufhängungen der Tauchmotorrührwerke entstanden. An allen anderen Rührwerken wurden keine Schäden ermittelt.

Die Schadenshäufigkeit an den TMRW hat nichts mit der Rührwerkstechnologie selbst zu tun, sondern lediglich mit dem konstruktiven Aufbau. Die Befestigungselemente sind in der GWZ der Behälter installiert und somit dem chemischen Angriff der biogen gebildeten Schwefelsäure ausgesetzt.

Rührwerksausführung Fermenter

Rührwerksausführung Nachgärer

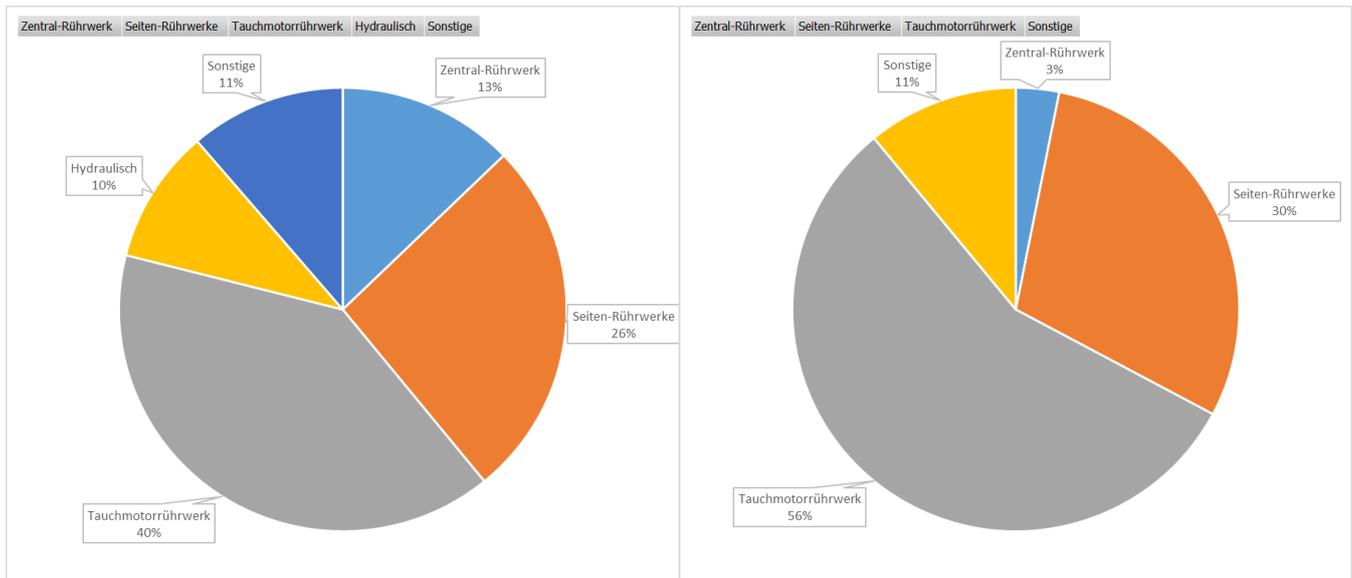


Abbildung 12: Rührwerksausführung Fermenter und Nachgärer

Korrosionsschäden in Abhängigkeit von eingesetzten Entschwefelungsmittel

Auf allen Anlagen mit Edelstahl-Behältern wird ausschließlich Eisenhydroxid zur Schwefelfällung eingesetzt, da Edelstahltanks nicht beständig gegen hohe Chlorid-Konzentration sind. Eine Abhängigkeit der Schadensereignisse vom eingesetzten Entschwefelungsmittel lässt sich damit nicht ableiten.

Korrosionsschäden in Abhängigkeit zur Biogasqualität / Entschwefelungsverfahren

Von den im Rahmen der Untersuchung erfassten 11 Behältern aus Edelstahl hatten 8 Korrosionsschäden. Von den drei Behältern ohne Korrosionsschäden, war einer mit Emaille beschichtet (ID 01), ein Behälter wurde ohne Luftdosierung betrieben (ID 10) und bei der dritten Anlage (ID 19) ist der Zustand des Fermenters nicht bekannt, da erst im 3. Quartal 2019 eine Behälter-Inspektion geplant ist. Daher konnte für diesen einen Fall keine Aussage getroffen werden. Es ist aber zu berücksichtigen, dass der zweite, parallel betriebene und baugleiche Fermenter dieser Anlage massive Schäden aufwies.

- 8 von 9 Edelstahl-Behälter mit Luftentschwefelung sind beschädigt, was einer Ausfallquote von min. 89 % entspricht,
- bei einem Behälter ist der Zustand kurzfristig zu klären (Inspektion 2019 geplant),
- ein Behälter mit zusätzlichem Korrosionsschutz (emailliert) wies keine Schäden auf,
- bei 38 % der TMRW-Befestigungen sind Schäden aufgetreten, wobei bei allen Luftdosierung als Entschwefelungsverfahren zum Einsatz kam und
- in Anlagen ohne Luftdosierung wurden weder für Behälter noch für Einbauten aus Edelstahl Schäden gemeldet.

Zusammenfassung

- Alle Korrosionsschäden an Behältern und Einbauten aus Edelstahl sind nur bei Anlagen mit Luftdosierung in der GWZ der Behälter aufgetreten.
- Die MPA Bremen belegt, dass diese Korrosionsschäden auf den chemischen Angriff biogener Schwefelsäure zurückzuführen sind.
- Weitere Zusammenhänge zur Anlagenkonstruktion oder Betriebsweise konnten nicht abgeleitet werden.

5.2 Korrosion von Betonbehältern und Beschichtungssystemen in der Gaswechselzone

Beschreibung des Umfangs der Schäden

Insgesamt wurden durch die Betreiberumfrage 126 Behälter aus Beton erfasst, die am Biogassystem angeschlossen sind. 23 Behälter wurden davon mit Korrosionsproblemen in der GWZ gemeldet. Auf einigen Anlagen waren alle Behälter betroffen. Auch hier ist anzunehmen, dass die Anzahl der gemeldeten Korrosionsschäden deutlich geringer ist, als die Anzahl der tatsächlich aufgetretenen. Einige Betreiber führten regelmäßige Behälterinspektionen durch (5-jähriger Rhythmus), wobei kleinere Schäden am Beschichtungssystem sofort wieder repariert und damit auch nicht als Schadensfall angegeben wurden.

Für 15 Behälter mit aufgetretenen Schäden wurden sieben verschiedene Beschichtungssysteme angegeben. Bei acht beschädigten Behältern konnten zum Beschichtungssystem keine Angaben gemacht werden.

Bei der Konstruktion von Betonbehältern, die an das Biogassystem angeschlossen werden, ist die Gasdichtigkeit und Beständigkeit vor allem gegenüber der Biogasatmosphäre zu gewährleisten. Die Gasdichtigkeit wird dabei über die Rissbreitenbeschränkung (Bewehrung) erzielt und die Korrosionsbeständigkeit durch ein entsprechendes Beschichtungssystem. Bei Fermentern und Nachgärern wird in der Regel nur der obere Bereich (ca. 1,5 m) der Behälterkrone beschichtet (GWZ). Bei gasdichten Gärrestlagern wird aufgrund der regelmäßigen Entleerung die Behälterwand über die gesamte Höhe beschichtet.

Für die Beschichtung der Gaswechselzonen der Betonbehälter werden neben Polyurethan und Beschichtungen auf mineralischer Basis meistens auf Epoxidharz-basierende Systeme verschiedenster Hersteller eingesetzt. In einigen Fällen kommen auch Foliensysteme aus Polyethylen, PVC und PP zum Einsatz.



Abbildung 13: Korrosion der Behälterkrone eines Nachgärers; ID01-06

Alle beschädigten Behälter wurden mit Luftdosierung betrieben und alle Schadensfälle sind ausschließlich in der GWZ aufgetreten. Es wurde kein Schadensfall aufgenommen, wo die Behälter ohne Luftdosierung betrieben werden (z. B. Pfefferkorn-Reaktoren oder Anlagen mit Gasaufbereitungsanlagen).

Darüber hinaus wurden keine Schäden für Behälter mit Folienauskleidung aufgenommen.

Korrosionsbedingungen

Die Bereiche der Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffkonzentrationen, mit dem die Behälter betrieben wurden und in dem sich auch die Schäden ereigneten, kann wie folgt angegeben werden:

■ H₂S: 40 ppm bis 1.250 ppm

■ O₂: 0,2 % bis 1,0 %.

Standzeiten

Die erreichten Standzeiten für beschichtete Betonbehälter im Schadensfall betragen:

■ Behälter mit Beschichtung: 4 bis 11 Jahre und

■ Behälter mit Foliensystem: >13 Jahre (alle ohne Schäden).

Kosten

Die Kosten für Reparatur und Anlagenausfall für den Einzelfall wurden wie folgt angegeben:

■ Behälter: 20.000,- bis 170.000,- € (letzterer ID 01-06; 1440kW FWL).

Wie bereits zuvor beschrieben (siehe Kap. 5.1), ist die Höhe der ausgewiesenen Kosten aufgrund des hohen Anteils an Eigenleistung der Betreiber als zu gering anzunehmen.

Der Aufwand der Reparaturen und die damit verbundenen Kosten hängen im Wesentlichen vom Schadensumfang ab. Häufig werden die Schäden an den Behältern nicht während routinemäßiger Behälterinspektionen festgestellt, sondern in Zusammenhang mit anderen Schadensereignissen, wie z. B. Bruch von Holzbalken der Unterkonstruktion der Gaslager, Sturmschäden der Gasdächer oder bei Problemen mit den Rührwerken. Viele Anlagenbetreiber führen wegen des Arbeitsaufwandes und der resultierenden Kosten keine regelmäßigen Behälterinspektionen durch, wodurch die Entstehung von anfangs geringfügiger Korrosion an der Beschichtung der Behälterkrone unentdeckt bleibt und sich die Korrosion großflächig ausbreiten und auch in den Betonkörper eindringen kann.

Neben dem Korrosionspotential der Biogasatmosphäre (Sauerstoff, Schwefelwasserstoff) ist die Reaktionszeit, d. h. die Zeit von der ersten Beschädigung bis zur Entdeckung, der entscheidende Faktor für das Ausmaß der Schäden.

Die Durchführung der Reparaturen und die Bewertung des Erfolgs sind unter Kapitel 6.2 beschrieben.

Auswertung/Schlussfolgerungen

Korrosion in Abhängigkeit von anderen Konstruktionsmerkmalen und Betriebsparametern

Analog zu den Erklärungen in Kapitel 5.1 zur Korrosion von Behältern und Einbauten aus Edelstahl ließen sich auch für die beschichteten Prozesstanks aus Beton keine Zusammenhänge von Korrosion und eingesetzten Substrat, installierten Rührwerkstechnologie oder eingesetzten Entschwefelungsmittel ableiten.

Korrosionsschäden in Abhängigkeit zur Biogasqualität / Entschwefelungsverfahren

Die eingesetzten Beschichtungssysteme weisen in der Regel eine gute chemische Beständigkeit auf. Es ist davon auszugehen, dass bei der Spezifikation und bei der Auswahl des Beschichtungssystems auf eine gute Beständigkeit gegenüber der Biogasatmosphäre, d. h. im Wesentlichen bezüglich Schwefelwasserstoffes geachtet wurde.

Als Ursache für die Korrosion der Behälterkrone der Betonbehälter ist zunächst das Versagen des Beschichtungssystems festzustellen und danach erfolgt der chemische Angriff des Betonkörpers durch die biogen erzeugte Schwefelsäure (siehe Abschnitt 3.2.3 zur Entstehung der Schwefelsäure).

Zum Versagen der Beschichtungssysteme

Aus den Betreiberumfragen wurde der Einsatz von sieben verschiedenen Beschichtungssystemen ermittelt, es gab bei allen mindestens einen Korrosionsfall, alle haben also mindestens einmal versagt. Ein Zusammenhang zwischen Ausfallhäufigkeit und der Art des Beschichtungssystems konnte nicht abgeleitet werden. Zum einen erlaubt die Häufigkeit der Anwendungen eines Beschichtungssystems (max. 4 Anwendungen) keine repräsentativen Rückschlüsse, zum anderen sind die Zusammenhänge zwischen Einsatzbedingungen und Schäden im Vergleich nicht schlüssig.

So kann zum Beispiel der Anlagenbetreiber mit der ID 20 bei H_2S -Konzentrationen von 500 bis 1200 ppm und O_2 -Gehalten bis 0,8 % keine Schäden an seinen Betonbehältern nach acht Jahren feststellen. Im Vergleich dazu musste der Anlagenbetreiber mit der ID 09 bei deutlich günstigeren Bedingungen bezüglich der H_2S -Konzentration von 150 ppm und O_2 -Gehalten bis 0,4 % nach 8 Jahren die komplette Ablösung der Beschichtung des gleichen Beschichtungssystems feststellen.

Es ist naheliegend, dass – neben den Betriebs- und Korrosionsbedingungen – auch die qualitative Applikation des Beschichtungssystems und die Einhaltung der von den Herstellern spezifizierten Verarbeitungsbedingungen eine signifikante Rolle spielt.

Während des Auftrags von Beschichtungssystemen werden von den Herstellern unter anderem die Einhaltung der folgenden Bedingungen gefordert: **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**

- Tragfähiger, staubfreier Untergrund, frei von Ölen, Fetten und sonstigen trennenden Materialien,
- Untergrundvorbereitung durch Kugelstrahlen oder Diamantschleifen,
- Schließen aller Lunker und Poren,
- Einhalten von Mindest-Temperaturen für Umgebung und Untergrund,
- Max. Luftfeuchtigkeit und Restbetonfeuchte und
- Schutz vor Feuchtigkeit nach dem Auftrag und direkter Sonneneinstrahlung.

In der Praxis weicht dann aber häufig die Ausführung von den Herstellervorgaben ab, wie durch die nachstehende Nahaufnahme in Abbildung 14 einer Epoxidharzbeschichtung belegt wird. Neben den relativ vielen Poren sind zudem ein Riss und auch Verunreinigungen in der Beschichtung erkennbar. An diesen fehlerhaften Stellen erfolgen dann der chemische Angriff und die „Unterwanderung“ der Beschichtung zuerst, wodurch es zur Freilegung und zur Korrosion des Betons und zur flächenmäßigen Ausdehnung kommt.



Abbildung 14: Applikationsmängel Beschichtungssystem Epoxidharz; ID 10-01

Als die wesentlichen Ursachen für das Versagen der Beschichtungssysteme können die folgenden Umstände benannt werden:

- Applikationsfehler (Nichteinhalten der geforderten Bedingungen und vorbereitenden Maßnahmen),
- Ungenügende chemische Beständigkeit gegen Schwefelwasserstoff, Schwefel und Schwefelsäure,
- Alterung/Versprödung und Rissbildung sowie
- Spannungsrissbildung (Schwingungen durch Rührwerke/Spannbetonplatten).

Ein spezifisches Problem für die Haltbarkeit von Beschichtungssystemen in den Prozesstanks kann auch aus der Stichtagregelung der EEG-Förderung resultieren. Die neu zu errichtenden Anlagen müssen bis zum Jahresende in Betrieb gehen, um die Förderung für das Folgejahr zu erhalten. Daraus ergibt sich ein Bauablauf, bei dem die Fertigstellung der Behälter inklusive Beschichtung meistens auf den Herbst gelegt ist. Die ausführenden Firmen kommen bei Schlechtwetterlage dann schnell in den Konflikt mit den Terminen und es ist vorstellbar, dass hier Kompromisse zum Nachteil der qualitativen Ausführung der Beschichtung in Kauf genommen wurden, um die Einspeisevergütung nicht für ein ganzes Jahr zu verlieren, falls die Anlage bis Jahresende nicht in Betrieb gehen sollte.

Eine direkte Untersuchung von Korrosionsschäden an Betonoberflächen konnte innerhalb dieser Untersuchungen nicht durchgeführt werden, da keine Materialproben zur Verfügung standen. Jedoch kann indirekt der Nachweis erbracht werden, da bei einem Einbauteil aus Edelstahl (siehe Kap 5.1 e sowie Abbildung 8) aus einem geschädigten Betonbehälter (ID 29-02) die Korrosionsursache eindeutig auf den chemischen Angriff durch Schwefelsäure analytisch nachgewiesen wurde.

Zusammenfassung

- Alle Korrosionsschäden an beschichteten Betonbauteilen sind nur bei Anlagen mit Luftdosierung in der GWZ der Behälter aufgetreten.
- Alle Korrosionsschäden können auf den chemischen Angriff biogener Schwefelsäure zurückgeführt werden.
- Die qualitative Ausführung und die Einhaltung der Herstellerangaben zur Applikation des Beschichtungssystems haben einen signifikanten Einfluss auf die Standzeit der Bauteile.
- Von Anlagen mit Foliensystem ist kein Schadensfall bekannt.
- Weitere Zusammenhänge zur Anlagenkonstruktion oder Betriebsweise konnten nicht abgeleitet werden.

5.3 Korrosion von Holzbalken und Holzdecken in der Gaswechselzone

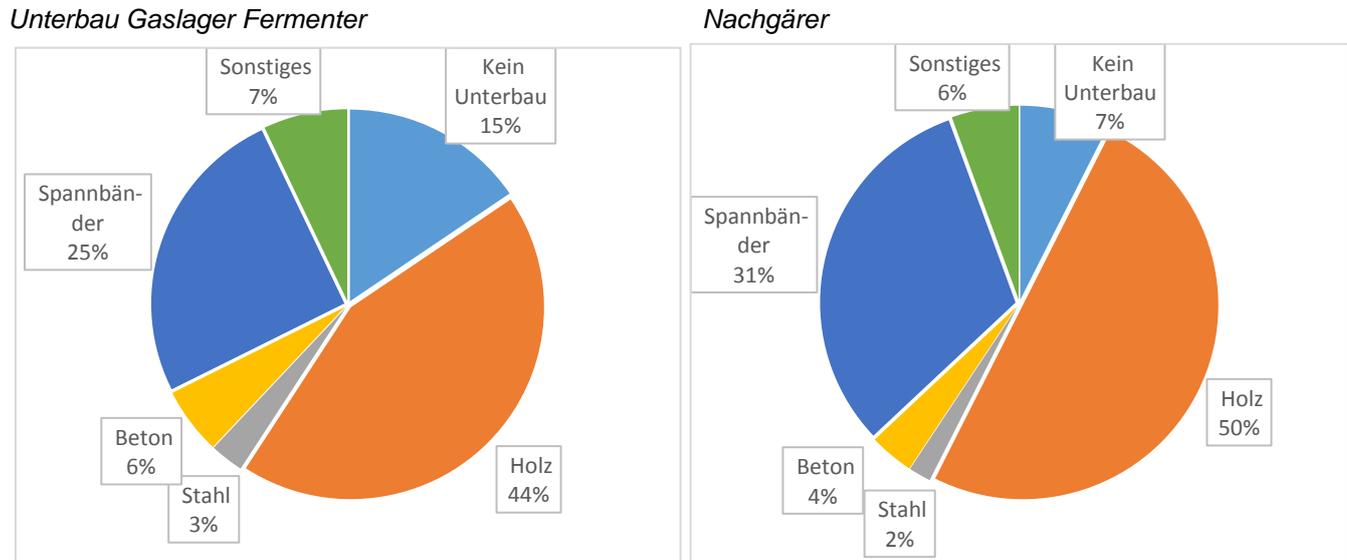


Abbildung 15: Unterbau der Gaslager bei Fermentern und Nachgärern

Die Diagramme in Abbildung 15 zeigen die prozentuale Verteilung der Ausführung des Unterbaus der Gaslager basierend auf der Betreiberumfrage. Diese Angaben sind nicht schlüssig, da die Angaben zu „Beton“ und „Stahl“ sich wahrscheinlich auf die Mittelstütze beziehen und Angaben zu „Sonstiges“ und „kein Unterbau“ auch nicht zugeordnet werden können und somit herauszurechnen sind.

Im Rahmen der Untersuchung wurden insgesamt 174 Angaben zu Gaslagern auf Fermentern, Nachgärern und Gärrestlager aufgenommen, davon konnten 55 keinem Unterbau und 73 den Holzkonstruktionen und 46 den Spanngurtsystemen zugeordnet werden, was einem Verhältnis von ca. 60 : 40 entspricht. Darüber hinaus lässt sich aus den Daten ableiten, dass – je jünger die Anlagen sind – sich das Verhältnis von Holzkonstruktionen und Spanngurtsystemen zugunsten der Spanngurtsysteme verschiebt. Auch wurden in mehreren Fällen nach aufgetretenen Schäden an Holzkonstruktionen diese durch Spanngurtsysteme ersetzt.

Holzkonstruktionen wurden aus Gründen der Investitions- bzw. Betriebskosten als vermeintlich kostengünstige Ausführung des Unterbaus von Gaslagern realisiert. Sie lassen sich im Wesentlichen in zwei Ausführungen unterscheiden:

- Holzdecken, bestehend aus Holzbalken und Decke aus Brettern und
- Holzbalken mit aufgelegtem Kunststoffnetz.

Neben der tragenden Funktion für die innere Folie des Gaslagers soll die Konstruktion Besiedlungsfläche für den Entschwefelungsprozess via Luftdosierung bieten.

Spanngurtsysteme sind bezüglich der Kosten vergleichbar oder günstiger, können aber nicht die Besiedlungsfläche für den Entschwefelungsprozess bieten wie Holzkonstruktionen, wodurch die Effizienz der Entschwefelung mit Luftdosierung geringer ausfällt.

Beschreibung des Umfangs der Schäden

Von den erfassten 73 Behältern mit Holzkonstruktionen als Gaslagerunterbau wurden 24 Schadensfälle gemeldet. Es ist davon auszugehen, dass diese Anzahl nicht alle tatsächlichen Schadensereignisse umfasst und die Dunkelziffer der aufgetretenen Schäden viel höher ist.

Den Betreibern ist bewusst, dass eine Holzkonstruktion nicht die angedachte Lebensdauer einer Biogasanlage von mindestens 20 Jahre erreichen kann, deshalb wurden kleine Schadensereignisse (Bruch einzelner Balken) als „normale“ Instandhaltung eingestuft und demzufolge auch nicht als Korrosionsfall gemeldet. Ein Großteil der aufgetretenen Schäden (>50%) wurde bei der ersten schriftlichen Datenabfrage zu den Korrosionsereignissen nicht angegeben, sondern erst auf explizite Nachfrage während der Vororttermine erfasst.



Abbildung 16: Eingestürzte Holzbalken mit Beschädigung des Rührwerkes; ID 34-01

Der Umfang der Schäden reicht von einzelnen gebrochenen Holzbalken bis zum kompletten Einsturz der gesamten Holzdecke. Auch Nachfolgeschäden an den Gaslagern und den Rührwerken wurden angezeigt. Abbildung 16 dokumentiert einen solchen Schadensfall an einem Fermenter, bei dem durch die eingestürzten Holzbalken auch das Wellenrührwerk beschädigt wurde.

Im Gegensatz zu den Problemen mit den Holzkonstruktionen wurde kein Schadensfall eines Spanngurtsystems gemeldet. Lediglich wurde Korrosion an den Befestigungselementen aus Edelstahl festgestellt (siehe dazu auch Kap. 5.1).

Korrosionsbedingungen

Wie unter Kapitel 3.2.3 (Bildung von biogener Schwefelsäure) erläutert, sind für die Korrosion in der GWZ der Prozesstanks die Konzentration von Luftsauerstoff und Schwefelwasserstoff im Biogas relevant. Die ermittelten Konzentrationsbereiche für Schwefelwasserstoff und Sauerstoff sind in der Übersichtstabelle der Korrosionsschäden (Anlage 03) dem jeweiligen Korrosionsfall zugeordnet.

Der Bereich der Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration, mit dem die Behälter betrieben wurden und in dem sich auch die Schäden ereigneten, kann wie folgt angegeben werden:

- H₂S: 40 ppm bis 1.250 ppm und
- O₂: 0,2 % bis 1,0 %.

Standzeiten

Die erreichten Standzeiten für Holzbalkenkonstruktionen im Schadensfall betragen wie folgt:

- Behälter mit Holzbalken/Holzdecken: 2 bis 10 Jahre, eine Häufung liegt zwischen 7-8 Jahren.

Die erreichten Standzeiten für Gaslagerunterbaukonstruktionen ohne Schadensfall wurde ermittelt zu:

- Behälter mit Holzbalken/Holzdecken: 14 Jahre und
- Behälter mit Spanngurtsystemen: >12 Jahre (alle ohne Schäden).

Kosten

Die Kosten für Reparatur und Anlagenausfall für den Einzelfall wurden angegeben:

- Behälter: 3.000,- bis 100.000,- € (letzterer ID 36-01; 1.300 kW FWL inkl. Rührwerks-Reparatur).

Auf einigen Anlagen sind für die Schadensfälle hohe Kosten entstanden bzw. angegeben worden (z. B. ID33-02 mit 135.000,- €), wobei sich diese aus mehreren Einzelschäden (Edelstahleinbauten, beschädigtes Rührwerk, Holzbalkendecke und Mittelstütze) zusammensetzten und die ausgewiesenen Kosten die Summe des Aufwands aller Reparaturen umfasst.

Analog zu den Reparaturen von Edelstahl-Bauteilen und Betonbehältern ist auch bei den Holzkonstruktionen anzunehmen, dass die Höhe der ausgewiesenen Kosten aufgrund des hohen Anteils an Eigenleistung der Betreiber zu gering ist.

Die Durchführung der Reparaturen und die Bewertung des Erfolgs sind unter Kapitel 6.3 beschrieben.

Auswertung/Schlussfolgerungen

Korrosion in Abhängigkeit von Anlagenkonstruktion und Betriebsparametern

Analog zu den Erklärungen in Kapitel 5.1 zur Korrosion von Behältern und Einbauten aus Edelstahl lassen sich auch für die Holzkonstruktionen keine Zusammenhänge von den Schäden zum eingesetzten Substrat, zur eingesetzten Rührwerkstechnologie oder zum eingesetzten Entschwefelungsmittel ableiten. Die unter Kap. 5.1 getroffenen Aussagen gelten auch hier. Die Standzeit der Holzbalken und -decken hängt vom Korrosionspotenzial der Biogasatmosphäre (Schwefelablagerungen und O₂-Konzentration) sowie von der Materialqualität der Balken und der statischen Berechnung der tragenden Konstruktion ab.

In der Fachliteratur werden u. a. dazu die folgenden Gründe als Schadensursache benannt: /17/

- Chemischer Angriff des Holzes,
- Keine/falsche statische Auslegung der Konstruktion,
- Unzureichende Berücksichtigung der Umgebungsbedingungen (Wind- und Schneelasten) und
- Falsche Auslegung bzw. Berücksichtigung der Betriebsbedingungen (Druck- und Unterdruckverhältnisse).

Schäden in Abhängigkeit von der Konstruktion

Bei der Berechnung der Statik ist zu berücksichtigen, dass sich die Materialqualität der tragenden Konstruktion sowie die Lastverhältnisse über die Betriebszeit signifikant verändern können.

Das Holz nimmt in der feuchten Biogasatmosphäre Kondensat bis zur Sättigung auf, was zur Erhöhung des Eigengewichtes führt. Zudem kommt es durch die massive Ablagerung von elementarem Schwefel zur weiteren Erhöhung der Last, der durch die biochemische Umsetzung des Schwefelwasserstoffs mit Hilfe der Luftdosierung ent-

steht (siehe dazu Kap.3.2.2). Nachstehende Abbildung 17 zeigt die Schwefelablagerung einer Holzbalkendecke eines Fermenters.

Werden durch den Konstrukteur oder Statiker diese Veränderungen der Lastfälle nicht hinreichend durch Sicherheitszuschläge berücksichtigt, kann es auch kurzfristig zum Einbruch der Holzdecke kommen. Zum Beispiel ereignete sich der Schaden in der Anlage mit der ID 24-01 bereits nach zwei Jahren, wobei davon ausgegangen werden kann, dass der chemische Angriff der Holzstruktur noch nicht fortgeschritten war.



Abbildung 17: Schwefelbewuchs einer Holzbalkendecke; ID33-01

Korrosionsschäden in Abhängigkeit zur Biogasqualität/Entschwefelungsverfahren

Holz hat im Allgemeinen eine relativ gute Beständigkeit gegenüber Biogasatmosphäre sowie im trockenen Zustand auch gegenüber Schwefelsäure.

Durch die zuvor erwähnte Feuchtigkeitssättigung der Holzbalken wird das Eindringen bzw. die vollständige Durchsetzung des Querschnittes mit Schwefelsäure ermöglicht und der chemische Angriff erfolgt über den gesamten ganzen Querschnitt. Dadurch nimmt die Tragfähigkeit der Balken mit zunehmender Betriebszeit ab und es kommt zwangsläufig zum Versagen der Konstruktion mit dem typischen Erscheinungsbild, dem „glatten“ Durchbruch der Balken ohne Zerkleinerung, wie die nachfolgende Abbildung 18 zeigt.



Abbildung 18: Gebrochener Holzbalken einer Biogasanlage /22/

Zusammenfassung

- Die Schäden lassen sich auf chemischen Angriff durch biogen erzeugte Schwefelsäure zurückführen, die zu einer Zerstörung der Zellstruktur des Holzes mit einhergehender abnehmender Tragfähigkeit führt
- Zudem kann die Standzeit der Holzkonstruktionen durch die permanente Veränderung der Lastverhältnisse, durch Kondensataufnahme und Schwefelablagerung verkürzt werden, solange das nicht mit Sicherheitszuschlägen bei der statischen Auslegung der Holzkonstruktion berücksichtigt wurde.
- Schadensfälle mit Spanngurtsystemen sind nicht bekannt bzw. wurden nicht angezeigt.

Die hohen Holzfeuchten bedeuten für die Sparren eine enorme zusätzliche Biegespannungsbelastung. Dazu kommen die Lasten der ebenfalls feuchten und teilweise sehr mächtigen Schwefelbeläge. Wohingegen der Prozess der durch biogene Schwefelsäure verursachten Abminderung der Holzfestigkeit als bis dato (2013) unbekannt gelten kann, wurden die zusätzlichen Wasserlasten durch hohe Holzfeuchten (vgl. Kapitel 3.3.3) in den statischen Berechnungen der von Krause (2013) untersuchten Holzbalkendecken nicht oder nur unzureichend berücksichtigt. Durch diese zusätzlichen Lasten sowie der durch Korrosion bedingten signifikanten Abnahme der Scher-, Biege-, Druck- und Zugfestigkeit der Holzbalken kommt es nach wenigen Jahren unweigerlich zum Versagen der Holzbalkendeckenkonstruktionen in Biogasbehältern.

5.4 Korrosion von sonstigen Anlagenteilen

Die häufigsten Korrosionsschäden in Biogasanlagen entstehen in der aggressiven Biogasatmosphäre der Prozessstanks, welche detailliert in den vorhergehenden Kapiteln 5.1 bis 5.3 beschrieben wurden.

In diesem Kapitel erfolgt eine kurze Beschreibung weiterer angezeigter und aufgenommener Schäden, die nicht auf Korrosion durch die Biogasatmosphäre zurückzuführen sind.

5.4.1 Korrosion von Substratlagerung, Vorgruben und Eintragssystemen

Beschreibung des Umfangs der Schäden

In den Anlagenteilen zum Substrathandling (Lagerung und Dosierung) wurden die folgenden Schäden aufgenommen:

- 1 x Schaden Feststoffdosierer (Eintragssystem; ID 01-01),
- 2 x Schäden Schneckenförderer (ID 15-01 und 15-02),
- 1 x Schaden Substratlagerung (ID 15-04) und
- 2 x Schäden Anmischgrube (ID 01-03 und ID 34-02).

Die Feststoffdosierer und Eintragssysteme aus Normalstahl sind dem sauren Milieu der Silage in Verbindung mit Abrasion durch Sand ausgesetzt, wodurch sie der Korrosion und erhöhtem Verschleiß unterliegen. Die nachstehende Abbildung 19 zeigt ein Teil eines Feststoffförderers nach drei Jahren Betriebszeit.



Abbildung 19: Korrodierter Abwurfkopf Schneckenförderer; ID 15-02

Substratlager werden für Anlagen erforderlich, die über keine eigenen Fahrhilfen verfügen und für die Substrate angefahren und zwischengelagert werden müssen. Wurden diese Lager aus ungeschütztem Beton hergestellt, können hier ebenfalls durch das saure Milieu des Substrates in Verbindung mit der mechanischen Beanspruchung durch z. B. Radlader erhebliche Schäden in relativ kurzer Zeit entstehen, wie die Abbildung 19 belegt.

Auch unterliegen Hydrolysestufen oder Anmischgruben einem erhöhten Korrosionsrisiko aufgrund des geringen pH-Wertes der Substrate oder durch die beginnende Hydrolyse, solange sie nicht über einen entsprechenden Korrosionsschutz verfügen. Güllegruben unterliegen dagegen einem vergleichsweise geringeren Risiko der Korrosion, da hier der pH-Wert neutral ist.



Abbildung 20: Betonkorrosion in Verbindung mit mechanischer Beanspruchung; ID 15-04

Korrosionsbedingungen

Die Substratlager aus Beton und die Feststoffförderer aus Normalstahl unterliegen dem chemischen Angriff vor allem durch organische Säuren, gegen die sie nicht beständig sind. Erhöhte mechanische Beanspruchung und wechselnder Kontakt zu Substraten und Luftsauerstoff beschleunigen den Korrosionsprozess erheblich.

Bei den Anmaischgruben entsteht die Beanspruchung ebenfalls durch den chemischen Angriff der organischen Säuren des Substrates oder durch die beginnende Hydrolyse.

Standzeiten

Die erreichten Standzeiten für die Anlagenteile der angezeigten Schadensfälle betragen:

- Feststoffdosierer: 3 bis 7 Jahre,
- Substratlager: 3 Jahre und
- Anmaischgruben: 6 bis 15 Jahre.

Kosten

Die Kosten für Reparatur und Anlagenausfall wurden angegeben:

- Feststoffdosierer: 38.000,- € (ID 01-01),
- Schneckenförderer: 2 x 5.000,- € (ID 15-01 und 15-02),
- Substratlagerung: 22.000,- € (ID 15-04) und
- Anmaischgruben: keine Angaben.

Auswertung/Schlussfolgerungen

Die Silierung von Substraten ist ein biologischer Prozess, welcher nachwachsende Rohstoffe durch eine gezielte Milchsäuregärung durch die dabei entstehenden organischen Säuren konserviert. Um über das Jahr eine gleichmäßige Biogasproduktion zu gewährleisten, werden große Mengen an Silage in Silos gelagert.

Die Betonwände und -böden der Silo- und Zwischenlager sowie die aus C-Stahl gefertigten Eintragssysteme kommen dabei in Kontakt mit den im Silierprozess entstandenen Säuren. Da Beton und Schwarzstahl im sauren Milieu sehr niedrig Beständigkeit aufweisen, kommt es zu Korrosionserscheinungen (siehe Abbildung 20).

Durch die starke mechanische Beanspruchung dieser Anlagenteile (Abrasion durch Sand; Oberflächenschäden durch Radladerschaufel oder durch andere Förderfahrzeuge) ist ein nachhaltiger Korrosionsschutz nur schwer realisierbar. Die in der Praxis angewendeten Beschichtungssysteme müssen nach regelmäßigen Abständen repariert oder erneuert werden.

5.4.2 Korrosion der Substrataufbereitung

Beschreibung des Umfangs der Schäden

Für die Substrataufbereitung wurden die folgenden Schäden gemeldet:

- 2 x Schäden Trommelsieb.



Abbildung 21: Korrodiertes Trommelsieb Substrataufbereitung; Material 1.4301; ID06-03

Das Trommelsieb in Abbildung 21 dient der Feststoff-Entfrachtung eines schwefelhaltigen Prozessabwassers aus der Lebensmittelindustrie, welches als Substrat einem Biogasreaktor zugeführt wird. Am oberen Füllstand des Überlaufes kommt es an der Phasengrenze mit Luft zur massiven Korrosion des Gehäuses, das bereits nach zwei Jahren durchgerostet war. Auch ein Wechsel des Konstruktionsmaterials von 1.4301 (V2A) auf 1.4571 (V4A) brachte keine signifikante Verlängerung der Standzeit.

Korrosionsbedingungen

Das Prozesswasser weist nach Aussage des Betreibers eine relativ hohe Konzentration an Schwefelwasserstoff aus, der an der Phasengrenze zur Luft zu biogener Schwefelsäure umgesetzt wird. (siehe auch Kap 3.2.3).

Standzeiten

Die erreichten Standzeiten für die Anlagenteile der angezeigten Schadensfälle betragen:

- Trommelsieb: 2 Jahre.

Kosten

Die Kosten für Reparatur und Anlagenausfall wurden angegeben:

- Trommelsieb: 2 x 15.000,- € (ID 06-03 und ID 16-04).

Auswertung/Schlussfolgerungen

Die massive Korrosion des Trommelsiebs basiert auf dem chemischen Angriff biogen erzeugter Schwefelsäure an der Phasengrenze des Prozesswassers zur Umgebungsluft.

5.4.3 Korrosion von Behältern und Einbauteilen aus C-Stahl

Beschreibung des Umfangs der Schäden

Die nachfolgend erfassten Korrosionsschäden an Behältern und Einbauteilen aus C-Stahl sind zwar unter dieser Kategorie zusammengefasst, traten jedoch in unterschiedlichen Anlagentypen und unter nicht vergleichbaren Betriebsbedingungen auf.

- ID 06-02: 1 x Schaden an der Behälterwand unterhalb des Flüssigkeitsspiegels eines UASB-Reaktors zur Prozesswasserreinigung eines lebensmittelverarbeitenden Betriebes: Dieser aufgenommene Schadensfall stellte eine nach außen gerichtete münzgroße Durchrostung des Behältermantels aus C-Stahl dicht über dem Bodenblech dar. Da noch keine Reparatur bzw. Inspektion des Behälters erfolgte, ist das Korrosionsausmaß aktuell unbekannt.
- ID 33-01 und ID 33-02: 2 x Schäden an der Mittelstütze aus C-Stahl in der GWZ von Fermenter und Nachgärer einer landwirtschaftlichen Anlage. Erster Schaden ist in Abbildung 22 dargestellt. Die stark korrodierten Mittelstützen dienten der Gaslager-Holzkonstruktion von Nachgärer bzw. Fermenter als Auflager (ID33-02). Die Schäden wurden während der Reparatur der Holzbalkendecke identifiziert und behoben. Von starker Korrosion war lediglich der Bereich in der GWZ betroffen. Dagegen wiesen alle Bereiche, die in der Gärflüssigkeit getaucht waren, keine Korrosionsschäden auf.



Abbildung 22: Korrodierte Mittelstütze eines Nachgärers, Material C-Stahl unbeschichtet; ID33-01

- ID35-01 und ID 35-02: 2 x Schäden der Bodenbleche von zwei Fermentern: Die beiden aufgenommenen Schadensfälle betrafen die geschweißten Bodenbleche von zwei baugleichen Fermentern einer Kläranlage. Die Schäden wurden durch Lochfraßkorrosion an den unbeschichteten Bereichen hervorgerufen und während einer Behälterinspektion entdeckt und repariert. Die Behälterwand der Fermenter war grundiert und wies keine Schäden auf.



Abbildung 23: Korrodiertes Bodenblech eines Fermenters, Material unbeschichteter C-Stahl; ID35-02

Korrosionsbedingungen

- ID06-02: Der Schadensfall wurde nur provisorisch durch den Betreiber von außen abgedichtet aber nicht repariert oder untersucht. Daher können weder Angaben zum Umfang noch zur Ursache des Schadens gemacht werden. Der Betreiber der Anlage führte die Schäden auf die hohen Schwefelwerte des Abwassers zurück, was im Rahmen der Analytik jedoch nicht bestätigt werden konnte (siehe Anlage 01).
- ID33-01 und ID33-02: Die Mittelstützen aus C-Stahl in der GWZ der Prozesstanks wurden durch biogen erzeugte Schwefelsäure stark korrodiert (siehe Kap. 3.2.3). Durch die fehlende Beschichtung wurde diese chemische Korrosion zudem stark begünstigt. Die für die Bildung biogener Schwefelsäure relevanten Schwefelwasserstoff- und Sauerstoffkonzentration in der GWZ betragen:
 - H₂S: 100 ppm
 - O₂: 0,5 %
- ID35-01 und ID 35-02: Nach Aussage des Betreibers wurde nach ca. 10 Jahren das Substrat und der Betrieb der Reaktoren umgestellt, sodass zum Zeitpunkt der Schadensaufnahme (nach 19 Jahren) die ursprünglichen Korrosionsbedingungen nicht verifiziert werden konnten. Es blieb lediglich festzustellen, dass die Korrosion vor allem am äußeren Randstreifen vermehrt auftrat, während weiter innenliegende oder mit einem Grundierungsanstrich versehene Flächen (Schweißnähte und Behälterwand) nicht betroffen waren.

Standzeiten

Die erreichten Standzeiten der als Schadensfälle aufgenommenen Anlagenteile betragen:

- ID06-02 UASB-Reaktor Mantelblech: 4 Jahre
- ID33-01 und ID33-02 Mittelstütze: 7 Jahre
- ID35-01 und ID35-02 Fermenter Bodenblech: 18 und 19 Jahre

Kosten

Die Kosten für Reparatur und Anlagenausfall wurden angegeben:

- ID06-02 UASB-Reaktor Mantelblech: noch nicht repariert
- ID33-01 und ID 33-02 Mittelstützen: 75.000 und 135.000 €
- ID35-01 und ID35-02 Fermenter Bodenblech: 129.000 und 173.000 €

Auswertung/Schlussfolgerungen

- ID06-02 UASB-Reaktor: Das durch Korrosion hervorgerufene Loch in der Behälterwand wurde nur provisorisch von außen abgedichtet. Eine Reparatur und die damit verbundene Aufnahme des Schadensumfangs sowie die Ursachenermittlung sind noch nicht erfolgt.
- ID33-01 und ID 33-02 Mittelstützen: Die Stützen aus C-Stahl waren nach relativ kurzer Betriebszeit in der GWZ der Prozessbehälter aufgrund des fehlenden Korrosionsschutzes stark korrodiert, da C-Stahl in der Biogasatmosphäre nicht beständig ist (siehe Kap 0).
- ID35-01 und ID35-02 Fermenter Bodenblech: Die Korrosion der Bodenbleche der beiden Reaktoren erfolgte durch flächenmäßig ungleichmäßig aufgetretenen Lochfraß, vor allem an Stellen mit fehlender Grundierung (Korrosion von metallischen Werkstoffen siehe Kap. 0). Statt der Aufbringung einer durchgängigen Antikorrosionsbeschichtung wurden alle Bodenbleche zur Anlagenerrichtung mit Korrosionszuschlägen versehen. Am stärksten betroffen war das Rand-Bodenblech, welches bei der Anlagenkonstruktion durch Schweißarbeiten den höchsten Temperaturen ausgesetzt war. Es wird angenommen, dass die dadurch verursachten Änderungen im Metallgefüge die korrosiven Vorgänge stark begünstigen. Die Schweißnähte selbst wurden nachträglich mit einer Grundierung versehen und zeigten keine Korrosionsschäden (vgl. Abbildung 23). Eine vollständige Beschichtung oder zumindest durchgängige Grundierung hätte das Ausmaß der Korrosionsschäden wahrscheinlich drastisch reduziert.

5.4.4 Korrosion der Gebäudehülle

Beschreibung des Umfangs der Schäden

An Gebäuden wurden die folgenden Schäden gemeldet:

- 2 x Schäden Gebäudehülle/Fassade (ID 14-01 und ID 15-03).



Abbildung 24: Korrodierte Gebäudefassade; ID14-01

Beide gemeldete Schadensfälle betrafen Aufbereitungshallen, in denen Substrat zwischengelagert wurde und zudem die Feststoffseparierung erfolgte. Abbildung 24 zeigt einen Schadensfall nach einer Betriebszeit von drei Jahren.

Korrosionsbedingungen

Durch die offene Substratlagerung und die offene Feststoff-Separierung im Inneren der betroffenen Gebäude kam es zur Freisetzung von organischen Säuren, Ammoniak und auch Schwefelwasserstoff, in Verbindung mit Kondensationserscheinungen an der Gebäudehülle.

Standzeiten

Die erreichten Standzeiten für die Anlagenteile der angezeigten Schadensfälle betragen:

- Gebäudehülle ID 14: 3 Jahre (Auftreten der Korrosion, im Rahmen der Garantie beseitigt)
- Gebäudehülle ID 15: 3 Jahre (Auftreten der Korrosion, bisher nicht repariert).

Kosten

Die Kosten für Reparatur und Anlagenausfall wurden angegeben:

- Gebäudehülle ID 14: 350.000,- € und
- Gebäudehülle ID 15: bisher nicht repariert.

Auswertung/Schlussfolgerungen

Die Korrosion der Gebäudefassaden basiert auf der Freisetzung von flüchtigen organischen Säuren aus der offenen Substratlagerung sowie von aggressiven Prozessgasen aus der Feststoffseparierung in Verbindung mit Kondensatbildung aufgrund ungedämmter Außenfassade, nicht geeignetem Korrosionsschutz und ungenügender Lüftung bzw. Ventilationsleistung.

5.4.5 Korrosion der Gasspeicher

Beschreibung des Umfangs der Schäden

Bei 9 Gasspeichern mit roter Wetterschutzhülle wurden nach Sturmschäden mangelnde Festigkeit der Wetterschutzhüllen festgestellt, so dass alle Gasspeicher in dieser Ausführung präventiv ausgetauscht wurden.

Korrosionsbedingungen

Die reduzierte Festigkeit der roten Wetterschutzhülle resultierte nach Aussage der Betreiber aus ungenügender UV-Beständigkeit.

Standzeiten

Die erreichten Standzeiten für die Anlagenteile der angezeigten Schadensfälle betragen:

- 2 x Gasspeicher ID 16: 8 Jahre,
- 3 x Gasspeicher ID 17: 5-8 Jahre und
- 4 x Gasspeicher ID 27: 5-6 Jahre.

Kosten

Die Kosten für Reparatur und Anlagenausfall wurden angegeben:

- Gasdächer ID 16: 40.500,- € (2 Gasdächer),
- Gasdächer ID 17: 36.000,- € (3 Gasdächer) und
- Gasdächer ID 27: 80.000,- € (4 Gasdächer).

Auswertung/Schlussfolgerungen

Alle roten Gasdächer wurden getauscht wegen mangelnder UV-Beständigkeit und sind für den langzeitigen Einsatz einer Biogasanlage nicht geeignet.

5.4.6 Korrosion Abgaswärmetauscher BHKW-Anlage

Beschreibung des Umfangs der Schäden

An den folgenden BHKW-Anlagen wurden Schäden an den Abgaswärmetauschern (AWT) gemeldet:

- 2 x Schäden am AWT (ID 01-04 und ID 01-05),
- 1 x Schaden am AWT (ID 15-05) und
- 3 x Schäden am AWT (ID 17-04).

Bei den Anlagen ID 01 und ID 17 waren die AWT gasseitig durchkorrodiert und mussten getauscht werden. Bei Anlage ID 15 ist der AWT auf der Wasserseite zugegangen und korrodiert. Abbildung 25 zeigt den geöffneten AWT mit der zugesetzten Wasserseite.



Abbildung 25: Korrodiertes Abgaswärmetauscher; ID15-05

Korrosionsbedingungen

Bei den Anlagen ID 01 und ID 17 kam es aufgrund zu geringer Abgastemperaturen (165 °C und 180 °C) zur Kondensation im AWT, wodurch die sich bildende schwefelige Säure und Schwefelsäure zur kurzfristigen Korrosion und Zerstörung des AWT führte.

- Konzentration Schwefelwasserstoff vor BHKW ID 01: 200 bis 2.500 ppm,
- Abgastemperatur BHKW ID 01: 165°C,
- Konzentration Schwefelwasserstoff vor BHKW ID 17: 20 bis 120 ppm (kein Katalysator vorhanden) und
- Abgastemperatur BHKW ID 17: 180°C.

Bei Anlage ID 15 hat sich der AWT wasserseitig aufgrund zu hoher Kalkgehalte und anderer Verunreinigungen im Heizwasser zugesetzt.

Standzeiten

Die erreichten Standzeiten für die Anlagenteile der angezeigten Schadensfälle betragen:

- AWT ID 01-04: 8 Jahre,
- AWT ID 01-05: 0,5 Jahre,
- AWT ID 15-05: 10 Jahre und
- AWT ID 17-04: <1 Jahr (drei Schäden).

Kosten

Die Kosten für Reparatur und Anlagenausfall wurden angegeben:

- AWT ID 01: 2 x 5.000,- € (zwei Schäden),
- AWT ID 15: 15.000,- € und
- AWT ID 17: 3 x 7.500,- € (drei Schäden).

Auswertung/Schlussfolgerungen

Bei den Anlagen ID 01 sowie ID 17 waren die Abgastemperaturen zu gering eingestellt, was zur Kondensation führte und zur Korrosion durch Schwefelsäure. Bei Anlage ID 15 wurde Trinkwasser ohne Aufbereitung in das Heizungssystem nachgespeist, was zur Verkalkung des AWT führte.

5.5 Zusammenfassung Korrosionsschäden

Die Biogasatmosphäre in der unter Kapitel 3.2.1 beschriebenen Zusammensetzung stellt eine schwach korrosive Umgebung dar, die im Biogasanlagenbau die Verwendung von entsprechend beständigen Werkstoffen erfordert. Diese Anforderung wurde bei der Planung aller untersuchten BGA-Standorte berücksichtigt. Auch wenn in Einzelfällen keine vollständige, die komplette Betriebszeit überdauernde Beständigkeit von Anlagenteilen geplant wurde oder auch bei der Ausführung Mängel entstanden sind, so können die Ausmaße der beobachteten Korrosionsschäden doch nicht alleinig mit dem schwachen Korrosionspotential der genannten Biogaskomponenten erklärt werden.

Eine stark korrosive Umgebung kann wiederum entstehen, wenn bei Anlagen mit einer internen Biogasentschwefelung mittels Luftdosierung der gebildete elementare Schwefel in der GWZ durch schwefeloxidierende Bakterien (SOB) weiter zu biogener Schwefelsäure oxidiert wird (vgl. Kapitel 3.2.3). Da bei diesem Verfahren zur Einstellung guter Entschwefelungsraten für gewöhnlich mehr Luft im Überschuss dosiert wird, als zur Entschwefelung stöchiometrisch benötigt, steht der biogenen Bildung von Schwefelsäure in den betreffenden Anlagen ausreichend Restsauerstoff zur Verfügung. Anlagen ohne Luftdosierung verfügen aufgrund der vorherrschenden anoxischen Atmosphäre folglich über ein sehr viel geringeres Korrosionspotential.

Die eingesetzten Werkstoffe Edelstahl, Beton beschichtet und Holz weisen zwar eine gute bis sehr gute Beständigkeit in Bezug auf die erwähnten Biogas- und Substratkomponenten auf, aber nur eine geringe bis keine Beständigkeit gegenüber biogen entstandener Schwefelsäure, womit die erwähnten Ausmaße der untersuchten Schäden durch Korrosion erklärt werden können.

Die Bildung biogener Schwefelsäure und das dadurch entstandene Korrosionspotenzial hängen ab von:

- der Schwefelwasserstoffkonzentration in der Gasphase und den damit verbundenen Schwefelablagerungen und
- der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase (stark erhöht bei Entschwefelungsverfahren mittels Luftdosierung).

Das Ausmaß der Korrosionsschäden hängt ab von:

- der Beständigkeit der eingesetzten Werkstoffe,
- der Qualität der verwendeten Beschichtungssysteme,
- dem flächenmäßigen Ausmaß der Schwefelablagerungen sowie
- der Reaktionsdauer.

6 Reparaturmaßnahmen

6.1 Reparaturmaßnahmen von Behältern und Einbauten aus Edelstahl

Beschreibung der Reparaturmaßnahmen

Von den insgesamt acht aufgenommenen Schäden an Edelstahlbehältern wurden

- bei zwei Behältern der obere Ring der GWZ wegen massiver Korrosionsschäden bzw. Durchrostung gewechselt,
- bei einem Behälter beginnende Korrosion festgestellt und aus Gewährleistungsgründen der obere Ring getauscht und
- bei allen acht Behältern der obere Ring mit auf Epoxidharz basierendem Korrosionsschutz verschiedener Hersteller beschichtet.

Bei den erfassten Schäden der Rührwerksaufhängungen der Tauchmotorrührwerke wurden

- die korrodierten Bauteile wie Rührwerksmasten, Verstell- und Auszugsmechanik bei fortgeschrittener Korrosion jeweils ausgetauscht.

Bei den zahlreich aufgetretenen Schäden an den Rührwerksseilen wurden

- die Seile in den meisten Fällen ausgetauscht,
- in einigen Fällen durch Kunststoffseil mit gleicher Tragkraft ersetzt und
- bei einigen Aufhängungen Erdungsanschlüsse nachgerüstet (hier wurde seitens der Betreiber von elektrochemischer Korrosion ausgegangen)

Bewertung der Reparaturmaßnahmen

Edelstahlbehälter

Es wurden keine Nachfolgeschäden bekannt. Daneben konnte durch Behälterinspektionen 2-3 Jahre nach erfolgter Reparatur, die erfolgreiche Umsetzung der Reparaturmaßnahmen bestätigt werden (ID03 und ID04).

An dieser Stelle soll auf ein spezifisches Korrosionsschutzsystem hingewiesen werden, was sich neben der erhöhten Beständigkeit vor allem durch die einfache Verarbeitung ohne notwendige umfangreiche Vorarbeiten auszeichnet, da es auch auf feuchte Oberflächen aufgetragen werden kann und dennoch ein sehr gutes Haftvermögen aufweist.

Das Produkt wurde z. B. auf den Anlagen mit der ID 03 und ID 04 eingesetzt. Dabei wurde der Gasspeicher nur teilweise demontiert und auf der Unterkonstruktion zurückgeschlagen, der Füllstand der Behälter abgesenkt, die Bereiche der GWZ mit einem Kärcher gereinigt und anschließend das Beschichtungssystem mit einer Rolle aufgetragen. Durch die nicht notwendige Entleerung des Behälters und die nicht notwendige Aufarbeitung der korrodierten Flächen, konnte die Reparatur in sehr kurzer Zeit ausgeführt und längere Stillstandzeiten vermieden werden, was zu einem relativ geringen Kostenaufwand von ca. 15.000,- € für Reparatur inklusive Anlagenstillstand je Behälter führte (siehe Anlage 03). Abbildung 26 dokumentiert diese Arbeiten.

Die Applikation dieses speziell entwickelten Produktes wurde bereits auf Biogas-Fachtagungen vorgestellt. /19/



Abbildung 26: Beschichtungsarbeiten während Reparatur eines Edelstahlbehälters; ID03-01

Edelstahleinbauten und Rührwerksseile

Die Einbauteile für die Rührwerksbefestigungen und Serviceschächte wurden in jedem Fall lediglich ausgetauscht und unterliegen nach wie vor den gleichen Korrosionsbedingungen wie zuvor. Eine Verlängerung der Standzeiten ist somit nicht zu erwarten. Jedoch berichteten verschiedene Anlagenbetreiber über eine deutliche Verminderung von Korrosionsschäden an Rührwerks-Aufhängungen nachdem diese nachträglich und separat an die Erdung angeschlossen wurden. Vermutlich gibt es eine Überlagerung des chemischen Angriffs durch Schwefelsäure mit elektrochemischer Korrosion (siehe dazu Kap. 0).

Eine deutliche Erhöhung der Standzeit wurde nach Austausch von Rührwerks-Edelstahlseilen auf Kunststoffseile beobachtet (ID 29).

6.2 Reparaturmaßnahmen an Betonbehältern und Beschichtungssystemen

Beschreibung der Reparaturmaßnahmen

Von den insgesamt 23 aufgenommenen Schäden an Betonbehältern und Beschichtungssystem wurden

- bei 19 Behältern die Betonschäden saniert und erneut ein Beschichtungssystem aufgetragen und
- bei vier Behältern ein Foliensystem als Korrosionsschutz installiert.

Zur Sanierung der Schäden am Betonkörper und am Beschichtungssystem sind im Wesentlichen die folgenden Arbeitsschritte erforderlich:

- Demontage des Gaslagers und des Unterbaus des Gaslagers,
- Entleerung und Reinigung des Behälters,
- Entfernung der von Korrosion betroffenen Betonschichten durch Sandstrahlen,
- Spachteln zur Herstellung der ursprünglichen Wandstärke,
- Sandstrahlen und Grundierung und
- zwei- oder dreifache Neu-Beschichtung.

Da die Sanierungsmaßnahmen an korrosionsgeschädigten Betonbehältern entsprechend den genannten Arbeitsschritten relativ aufwendig und mit einem hohen Zeitaufwand verbunden sind, sind lange Stillstandzeiten und Kosten die Folge. Die nachstehende Abbildung 27 zeigt die Beschichtungsarbeiten nach erfolgter Sanierung des Betonkörpers.



Abbildung 27: Beschichtungsarbeiten während Reparatur eines Betonbehälters; ID01-06

Dagegen bietet die nachträgliche Installation eines Foliensystems als Korrosionsschutz eindeutige Vorteile bezüglich Materialkosten, Arbeitsaufwendung und der Stillstandzeiten gegenüber der Sanierung des Betonkörpers inklusive Neu-Beschichtung. Die nachstehende Abbildung 28 zeigt den Aufbau eines solchen Foliensystems. Zur Installation des Systems bedarf es lediglich der Reinigung und keiner umfangreichen Betonsanierung. Die Chemikalien-beständigen Folien werden über die Behälterkrone bis unter den Flüssigkeitsspiegel verlegt und mit Schienensystemen am Behälter befestigt. Die Schienensysteme werden anschließend mit aufgeschweißten Folienbahnen vor Korrosion geschützt.



Abbildung 28: Schematischer Aufbau eines Foliensystems nach /20/

Bewertung der Reparaturmaßnahmen

Beschichtungssysteme

Unter Kapitel 5.2 wurden die Korrosionsschäden an Betonbehältern in Verbindung mit dem Versagen von Beschichtungssystemen erläutert. Es ist von daher nicht mit einer signifikanten Erhöhung der Beständigkeit gegenüber dem chemischen Angriff durch die Biogasatmosphäre zu rechnen. Zudem sind entstandene Kosten für Reparatur und Anlagenausfall als extrem hoch zu bewerten (siehe Anlage 03).

Foliensysteme

Unter Kapitel 5.2 wurde bereits berichtet, dass unter allen aufgenommenen Schäden kein einziger mit Foliensystem aufgetreten bzw. seitens der Betreiber gemeldet wurde. Es ist daher davon auszugehen, dass ein Foliensystem eine deutlich höhere Beständigkeit gegenüber dem chemischen Angriff der biogenen Schwefelsäure bietet und somit hohe Standzeiten der Prozessbehälter aus Beton gewährleisten kann. Zudem ist der Aufwand für Arbeit und Kosten deutlich geringer im Vergleich zur Betonsanierung und Neubeschichtung.

6.3 Reparaturmaßnahmen von Holzeinbauten

Beschreibung der Reparaturmaßnahmen

Von den insgesamt 24 aufgenommenen Schäden an den Holzkonstruktionen wurden

- bei 18 Behältern die Holzbalken oder Holzdecken erneuert und
- bei 6 Behältern wurden die Unterkonstruktionen aus Holz durch ein Spanngurtsystem ersetzt.

Bewertung der Reparaturmaßnahmen bei den Holzkonstruktionen

Unter Kapitel 3.3.3 wurden die Korrosionsschäden an Holzkonstruktionen mit der ungenügenden Beständigkeit des Materials gegenüber Schwefelsäure erläutert und begründet. Als Folge dessen ist nicht zu erwarten, dass lediglich bei Austausch der betroffenen Teile eine deutliche Erhöhung der Standzeit der ausgetauschten Holzbalken oder -decke erreicht werden kann. Eine Verlängerung der Standzeit kann lediglich erzielt werden, wenn die ausgetauschten Holzbalken mit einem höheren Korrosionszuschlag versehen werden, d. h. stärkere Balken eingezo-gen werden. Das grundsätzliche Problem behebt dies aber nicht.

Bewertung der Reparaturmaßnahmen bei den Spanngurtsysteme

Unter Kapitel 5.2 wurde bereits berichtet, dass unter allen aufgenommenen Schäden am Unterbau der Gaslager kein einziger mit Spanngurtsystem aufgetreten ist, was allein damit zu begründen ist, dass das Material der Spanngurte eine deutlich bessere Beständigkeit gegenüber dem chemischen Angriff der Schwefelsäure aufweist. Den einzigen Schwachpunkt bezüglich der Korrosion bilden die Befestigungselemente aus Edelstahl, welche auch nur eine begrenzte Lebenserwartung bieten können. (vgl. Kap.5.1) Diesem Problem kann man jedoch begegnen, indem die Befestigungselemente überdimensioniert, also mit Korrosionszulage eingesetzt oder beschichtet werden. Zudem sind sie bei möglichen Inspektionen relativ einfach zugänglich und können ohne Entleerung des Behälters von außen ausgetauscht werden (siehe hierzu Abbildung 29).



Abbildung 29: Installation eines Spanngurtsystems; ID10-01

Auch bezüglich der Kosten hat die Installation eines Spanngurtsystems deutliche Vorteile gegenüber dem Austausch einer gesamten Holzdecke. So betragen auf der Anlage mit ID17 (500 kW elektr.) die Kosten für die Reparatur der Holzdecke eines Fermenters 15.000 € und im direkten Vergleich dazu der Austausch durch Spanngurtsystem bei dem zweiten Fermenter lediglich 10.000 €.

6.4 Reparaturmaßnahmen von sonstigen Schäden

6.4.1 Reparaturmaßnahmen Substratlagerung, Vorgruben und Eintragssystemen

Der korrodierte Feststoffförderer ((ID 01-01), (Beschreibung der Korrosionsfälle unter Kap.5.4.1)) wurde durch ein Neuaggregat ersetzt. Die Schneckenförderer (ID 15-01 und 15-02) wurden mit Edelstahl ausgekleidet. Die Substratlagerung (ID 15-04) wurde saniert und mit Epoxidharz mehrfach beschichtet. Durch den Einsatz bzw. Austausch von beständigeren Materialien bzw. Beschichtung von zuvor vor Korrosion ungeschützten Oberflächen ist eine deutlich höhere Standzeit zu erwarten.

6.4.2 Reparaturmaßnahmen Substrataufbereitung

Im Fall der korrodierten Trommelsiebe (Beschreibung unter Kap. 5.4.2) wurden diese zunächst durch baugleiche Aggregate (Material V2A) ausgetauscht. Nach dem zweiten Schadensfall wurde dann auf einen hochlegierten Edelstahl gewechselt (V4A). Bisher erfolgte der Austausch etwa aller zwei Jahre wegen der Durchrostung des Gehäuses.

Weder der Austausch des Trommelsiebes gleichen Typs noch der Wechsel auf einen hochlegierten Edelstahl konnten die Standzeit der Maschine deutlich erhöhen. Beide Werkstoffe weisen gegenüber höherkonzentrierter Schwefelsäure nur eine geringe Beständigkeit auf (vgl. Kap. 0 und 6.1). Deutlich größere Standzeiten wären mit einer Gehäusebeschichtung zu erzielen.

6.4.3 Reparaturmaßnahmen von Behältern und Einbauten aus C-Stahl

Beschreibung der Reparaturmaßnahmen

- ID06-02 UASB-Reaktor Mantelblech: Der Schaden wurde nur provisorisch von außen abgedichtet, die Reparatur ist ausstehend.
- ID33-01 und ID 33-02 Mittelstützen: Die Korrosionsschäden an den Stützen wurden während der Reparaturarbeiten an den eingestürzten Holzdecken entdeckt und beseitigt. Dafür wurden die Stützen aus C-Stahl komplett gegen Stützen aus Edelstahl (V4A) ausgetauscht.

- ID35-01 und ID35-02 Fermenter Bodenbleche: Nach Entleerung und Reinigung der Reaktoren wurde der komplette Bodenbereich überarbeitet, Kleinere Löcher konnten durch Auftragschweißung geschlossen werden, bei einer größeren Anzahl an Löchern wurden neue Bleche großflächig über die korrodierten Bereiche geschweißt. Die Randbereiche beider Reaktoren wurden wegen der statischen Relevanz komplett mit gelaserten Blechen verstärkt. Anschließend wurde der gesamte Boden mehrlagig mit Epoxidharz beschichtet.

Bewertung der Reparaturmaßnahmen

- ID06-02 UASB-Reaktor Mantelblech: Die Reparatur wurde noch nicht durchgeführt.
- ID33-01 und ID 33-02 Mittelstützen aus C-Stahl: Der Austausch des Materials von C-Stahl auf Edelstahl kann keine nachhaltige Lösung sein, da auch hochlegierter Edelstahl in der GWZ bei dem Einsatz von Luftdosierung nicht beständig ist und angegriffen wird, wie die zahlreichen während der Untersuchung aufgenommenen Schadensfälle belegen (siehe Kap. 0 sowie Kap. 5.1).
- ID35-01 und ID35-02 Fermenter Bodenbleche: Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass alle Bereiche, die mit einem Grundierungsanstrich versehen waren, keine Schäden aufwiesen, kann geschlussfolgert werden, dass die nun erfolgte Epoxidharz-Beschichtung einen langfristigen Korrosionsschutz garantieren wird.

6.4.4 Reparaturmaßnahmen Gebäudehülle

Die Korrosionsfälle an den Gebäuden wurden unter Kap. 5.4.4 beschrieben. Die Fassade der Anlage ID 14 wurde komplett erneuert. Das Fassadenmaterial wurde inklusive einem beständigeren Beschichtungssystem von Stahl auf Aluminiumblech gewechselt, sowie die Leistung der Ablufterfassungsanlage deutlich erhöht, um Kondensation an der inneren Gebäudehülle zu vermeiden. Die Anlage mit der ID 15 wurde noch nicht repariert.

Die zuvor beschriebenen Maßnahmen waren zielführend, es wurden keine weiteren Schäden festgestellt (Standzeit nach erfolgter Reparatur vier Jahre).

6.4.5 Reparaturmaßnahmen Gasspeicher

Die Korrosionsfälle an den Gasspeichern wurden unter Kap. 5.4.5 beschrieben. Alle Gasspeicher mit roter Wetterschutzhülle wurden durch neue Gasspeicher mit besserer UV-Beständigkeit ersetzt (Farben Grün und Grau).

Die mangelnde UV-Beständigkeit von roter Wetterschutzmembran der aufgesetzten Gasspeicher ist ein sehr spezifisches Korrosionsproblem, was nur bei dieser Farbvariante bekannt wurde. Der Austausch durch andere in der Praxis bewährten Farben lässt somit auch eine deutlich höhere Standzeit erwarten.

6.4.6 Reparaturmaßnahmen Abgaswärmetauscher BHKW-Anlage

Die Korrosionsfälle an den Abgaswärmetauschern der BHKW-Anlagen wurden unter Kap. 5.4.6 beschrieben. Alle Abgaswärmetauscher wurden durch baugleiche erneuert und die Abgastemperaturen auf $>200^{\circ}\text{C}$ eingestellt, um Kondensation und somit Bildung von Schwefelsäure aus dem verbrannten SO_2 auszuschließen.

Korrosionsprobleme an der Abgasanlage und den Wärmetauscher durch Kondensation aufgrund zu niedriger Abgastemperaturen können auch bei relativ geringen Schwefelwerten auftreten und waren um die Jahrtausendwende aufgrund der noch geringen Betriebserfahrung ein noch relativ häufiges Schadensbild bei landwirtschaftlichen Biogasanlagen. Durch die permanente Weiterentwicklung der Biogasmotoren und die damit verbundene Anforderung an entfeuchtetes und entschwefeltes Biogas sowie die Einstellung und Überwachung höherer Abgastemperaturen sind diese Schäden nach heutigem technischen Standard nahezu ausgeschlossen und die erzielten Standzeiten sind vergleichbar mit denen von Erdgasmotor-Anlagen (>10 Jahre).

7 Schadensvorbeugung

Als ein Ergebnis der Untersuchungen zu den Korrosionsschäden und deren Auswertung können die folgenden Maßnahmen zur Schadensvorbeugung vorgeschlagen werden:

Verringerung des Korrosionspotenzials der biogenen Schwefelsäure, welche durch die Luftdosierung entsteht

- Eine Überdosierung von Sauerstoff ist zu vermeiden durch:
 - regelmäßige Nachjustierung bei manueller Einstellung der Luftdosierung,
 - bevorzugte Automatisierung der Luftmenge in Abhängigkeit der gemessenen Sauerstoffkonzentration im Biogas,
 - die Einstellung der Luftdosierung auf möglichst geringe Sauerstoffkonzentration im Rohbiogas (siehe dazu Kap. 8).
- Die Reduzierung der Schwefelwasserstoffkonzentration im Biogas kann erreicht werden durch:
 - die Vermeidung bzw. Verringerung von schwefelreichen Substraten,
 - bevorzugte Fällung des Schwefels durch eisenhaltige Fällmittel.
- Werkstoffauswahl / Konstruktionsprinzipien
 - Metallene Werkstoffe (auch Edelstahl) in der GWZ der Prozessbehälter sollten nur eingesetzt werden, solange sie einen Korrosionsschutz erhalten.
 - Als zuverlässiger Korrosionsschutz der Behälterkrone von Betonbehältern haben sich Foliensysteme erwiesen.
 - Spanngurtsysteme weisen als Gaslagerunterbau eindeutige Vorteile bezüglich Standzeit und Kosten gegenüber Holzkonstruktionen aus.

Entschwefelungsverfahren

- Als grundlegende Erkenntnis dieser Untersuchung ist zu berücksichtigen, dass die Anwendung der Luftdosierung als internes Entschwefelungsverfahren an den Nachteil eines erhöhten Korrosionsrisikos gebunden ist.
- Beim Neubau einer Biogasanlage oder bei der Reparatur jüngerer Anlagen (<10 Jahre) sollte das Korrosionsrisiko von vornherein durch den Einsatz einer externen Entschwefelungsanlage ausgeschlossen werden. Bei einer Anlagengröße von ca. 500 kW_{el} ist mit einer Investitionssumme von ca. 120.000 € zu rechnen, dagegen werden Kosten für den Einsatz von eisenhaltigen Fällmitteln sowie für den Aktivkohlefilter und eventuelle Reparaturkosten eingespart.
- Bei älteren Anlagen (>10 Jahre) lässt sich eine Umrüstung auf ein externes Entschwefelungsverfahren aufgrund der relativ hohen Investitionskosten wirtschaftlich nicht begründen. Hier ist eine Optimierung (Minimierung) der Luftdosierung und dem Einsatz von eisenhaltigen Fällmitteln zu bevorzugen.

Vermeidung von elektrochemischer Korrosion durch zusätzliche Erdung von separaten Bauteilen

- Eine spezifische Untersuchung bzw. der Nachweis von elektrochemischer Korrosion bei einem Schadensfall konnte innerhalb dieser Untersuchung nicht erbracht werden.
- Jedoch berichteten mehrere Betreiber unabhängig voneinander über eine Erhöhung der Standzeit bei TMRW und Rührwerksseilen nach dem separaten Anschluss dieser Bauteile an das Erdungssystem.

Regelmäßige Behälterinspektionen

- Bei den aufgenommenen Korrosionsschäden der Betonbehälter wurde deutlich, dass der Reparaturaufwand und die resultierenden Kosten direkt von der Zeitspanne abhängen, in der sich zunächst kleinere lokal begrenzte Schäden massiv ausbreiten können. Regelmäßige Inspektionen der Behälter zur Schadensvorbeugung sind eine Betreiberpflicht und müssen bei dem Einsatz von Luftdosierung in regelmäßigen Abständen durchgeführt werden. Bei dem Einsatz von Luftdosierung als Entschwefelungsverfahren haben sich Inspektionsintervalle von ca. 5 Jahren bewährt.

Anpassung der Regelwerke

- Aufgrund des hohen Risikos von Korrosionsschäden verbunden mit der Gefahr der unkontrollierten Freisetzung von Biogas und Gärsubstrat sowie einhergehender Gefährdung für Betreiberpersonal und Umwelt sollten entsprechende Regelwerke (z. B. TRAS 120/Technische Information 4/Sicherheitsregeln für Biogasanlagen) mit dem Fokus auf die Vorbeugung von Korrosion angepasst werden.

8 Ausblick

Ermittlung der Grenzkonzentrationen für Sauerstoff für den Betrieb der Luftdosierung

Die Bildung biogener Schwefelsäure und das damit verbundene erhöhte Korrosionsrisiko der Prozesstanks ist direkt an den Einsatz der Luftdosierung als internes Entschwefelungsverfahren gekoppelt. Dabei hängen die Effizienz des Entschwefelungsprozesses (Umsetzung von Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel) aber auch die weitere Umsetzung des elementaren Schwefels zu Schwefelsäure von der Konzentration des Sauerstoffs ab.

Nicht untersucht wurde, ob ein Konzentrationsbereich für Sauerstoff in der Biogasatmosphäre ermittelt werden kann, der eine effiziente Entschwefelung ermöglicht und gleichzeitig die Bildung der für die massiven Korrosionsercheinungen verantwortlichen Schwefelsäure unterbindet. Dies könnte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Der Einfluss von elektrochemischer Korrosion

Mehrere Anlagenbetreiber berichteten unabhängig voneinander über verlängerte Standzeiten von metallischen Einbauten in der Gaswechselatmosphäre der Prozesstanks nach dem separaten Anschluss an das Erdungssystem. Dagegen berichteten andere von reduzierten Standzeiten, nach erfolgter Beschichtung der GWZ von Edelstahlbehältern im Rahmen von Reparaturarbeiten. Beide Aussagen weisen auf die Möglichkeit einer Überlagerung von elektrochemischer Korrosion zur in dieser Untersuchung ermittelten chemischen Korrosion von biogen entstandener Schwefelsäure als Hauptursache für die massiven Korrosionsschäden hin.

Eine weiterführende Untersuchung könnte testen, inwieweit das direkte, aber kostengünstige Anschließen von leitenden Einbauten an das Erdungssystem eine Verlängerung der Standzeit bewirken kann.

Neueste technische Entwicklungen

An dieser Stelle soll ohne wirtschaftliche Bewertung auf technische Neuentwicklungen hingewiesen werden:

- Einsatz von säurefestem Beton (Polymerbeton) für die gasführenden Prozessbehälter,
- neue Beschichtungssysteme mit höherer Beständigkeit und Haftungsvermögen und
- neue Entschwefelungsverfahren, die eine kostengünstigere Entschwefelung ermöglichen könnten, wie
 - Einsatz von eisendotierten Papierpellets oder
 - Membranverfahren.

Literaturverzeichnis

- /1/ STATISTA – ONLINE STATISTIK-PORTAL: <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/167671/umfrage/anzahl-der-biogasanlagen-in-deutschland-seit-1992/>, (Stand 03/2019)
- /2/ BIOGAS ANLAGENBAU GMBH & CO. KG: „Funktionsschema zweistufige Biogas-Plus-Anlage“, <https://www.biogas-plus.de/schema.html>, (Stand 03/2019)
- /3/ FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE: „LEITFADEN – KORROSION METALLISCHER WERKSTOFFE IN BIOGAS-ANLAGEN“, HTTPS://WWW.LFL.BAYERN.DE/MAM/CMS07/ILT/DATEIEN/LEITFADEN_KORROSION_METALLISCHER_WERKSTOFFE_IN_BIOGASANLAGEN.PDF, (STAND 06/2018), SEITE 9
- /4/ CHEMIE.DE – ONLINE LEXIKON: „Biogas und mikrobielle Prozesse“ https://www.chemie.de/lexikon/Biogas.html#Mikrobielle_Prozesse, (Stand 08/2018)
- /5/ POLSTER, ANDREAS UND BRUMMACK, JOACHIM, TU DRESDEN: „Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen“, (2006), Seite 8
- /6/ CHEMIE.DE – ONLINE LEXIKON: „Schwefelwasserstoff“, <https://www.chemie.de/lexikon/Schwefelwasserstoff.html>, Stand 08/2018
- /7/ POLSTER, ANDREAS UND BRUMMACK, JOACHIM, TU DRESDEN: „Verbesserung von Entschwefelungsverfahren in landwirtschaftlichen Biogasanlagen“, (2006), Seite 16
- /8/ KÜVER, JAN: „Mikroorganismen als Schadensverursacher an Edelstahlbehältern“, Tagungsband der DAS-IB GmbH: „Vermeidungsstrategien gegen Materialversagen auf BGA's / MBA's / Defizite im Bau & Betrieb“, (2017), Seite 34
- /9/ KÜVER, JAN: „Mikroorganismen als Schadensverursacher an Edelstahlbehältern“, Tagungsband der DAS-IB GmbH: „Vermeidungsstrategien gegen Materialversagen auf BGA's / MBA's / Defizite im Bau & Betrieb“, (2017), Seite 22
- /10/ RIBA EDELSTAHL: „Technische Information – Chemische Beständigkeit nicht rostender Edelstähle“, <http://www.riba-edelstahl.de/services/produkte/techinfo/chemischebestaendigkeit.pdf>, (Stand 12/2018), Seite 19
- /11/ BIOGAS FORUM BAYERN: „Entschwefelung von Biogas in landwirtschaftlichen Biogasanlagen“, Nr. IV – 10/2017, Seite 6
- /12/ STENGERT, MANUEL R.A.: „Thiobakterien zur biologischen Entschwefelung: Freund oder Feind von Biogasanlagen?“, Biogas Journal 3_2016, Seiten 48 – 50
- /13/ KÜVER, JAN: „Mikroorganismen als Schadensverursacher an Edelstahlbehältern“, Tagungsband der DAS-IB GmbH: „Vermeidungsstrategien gegen Materialversagen auf BGA's / MBA's / Defizite im Bau & Betrieb“, (2017), S. 35

- /14/ FAULSTICH, MARTIN UND PRECHTL, STEPHAN: „Ursachen und Mechanismen der Korrosion in biologischen Anlagen“, ATZ Entwicklungszentrum Sulzbach-Rosenheim, (2006), Seite 11
- /15/ BOCK, E. UND SAND, W. UND POHL, A.: „Bedeutung der Mikroorganismen bei der Korrosion von Abwasserkanälen“, TIS Tiefbau – Ingenieurbau – Straßenwesen, 4. Statusseminar »Bauforschung und -technik«, (1983), Seite 47-4
- /16/ FAULSTICH, MARTIN UND PRECHTL, STEPHAN: „Ursachen und Mechanismen der Korrosion in biologischen Anlagen“, ATZ Entwicklungszentrum Sulzbach-Rosenheim, (2006), Seite 13
- /17/ PINGEL, NINA: „Schäden an Unterkonstruktionen aus Holz von Biogas“folien“Dächern“, Internationale Bio- und Deponiegastagung Lübeck, (2016)
- /18/ FACHAGENTUR NACHWACHSENDE ROHSTOFFE: „Leitfaden Biogas – Von der Gewinnung zur Nutzung“, (2016), Seite 11 ff.
- /19/ SCHIERITZ, STEFAN: „Richtige Arbeitsabläufe zur Reparatur und Instandsetzung insbesondere bei der Sanierung von Edelstahlbehältern“, Tagungsband der DAS-IB GmbH: „Vermeidungsstrategien gegen Materialversagen auf BGA's / MBA's / Defizite im Bau & Betrieb“, (2017), S. 87 ff.
- /20/ AGROTEL GMBH: Betonsanierung SaniTarp; <https://www.agrotel.eu/biogas/betonsanierung-sanitarp>, (Stand 02/2019)
- /21/ CERAMIC POLYMER GMBH: QM und Inspektionsplan Proguard CN200, <https://www.ceramic-polymer.de/index.php?id=korrosionsschutzbeschichtungen>, (Stand 03/2019)
- /22/ KRAUSE, DETLEF: „Schäden an tragenden Holzbauteilen in Biogasanlagen“, Schützen & Erhalten, Fachbereich Holz, (Juni 2013), Seite 9
- /23/ THÖMEN, ANNIKA: „Einsatz von Schweißverbindungen aus rostfreien Stählen unter korrosiven Bedingungen in einem Biogasfermenter“, Diplomarbeit, Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, Januar 2012
- /24/ SCHWAR, ANDREAS: „Physiko – mechanische Untersuchungen des Schadensmechanismus bei Dachstuhlhölzern durch spezifische Holzschutz- und Holzflammschutzmittel“, Doktorarbeit, Brandenburgische Technische Universität Cottbus, (April 2004)
- /25/ STEIN, DIETRICH UND BRAUER, A.: „Widerstand von Beton- und Stahlbetonrohren für kommunale Entwässerungssysteme gegen chemische Angriffe“, Prof. Dr.-Ing. Stein & Partner GmbH – Ingenieurgesellschaft, Bochum, (Oktober 2005)
- /26/ LOCHER, F.W.: „Chemischer Angriff auf Beton“, VDI-Berichte, Düsseldorf, (1977)
- /27/ THIENEL, K.-CH.: „Werkstoffe des Bauwesens – Dauerhaftigkeit von Beton“, Universität der Bundeswehr München, (2018)
- /28/ KÜVER, JAN: „Korrosion in Biogasanlagen“, Amtliche Materialprüfungsanstalt der Freien Hansestadt Bremen, Bösleben, (2015)
- /29/ FUCHS, G.: „Allgemeine Mikrobiologie“, 8. Auflage. Thieme, Stuttgart, (2006)

- /30/ BRILL, H.: „Mikrobielle Materialzerstörung und Materialschutz – Schädigungsmechanismen und Schutzmaßnahmen.“, Gustav Fischer Verlag Jena, Stuttgart (1995)
- /31/ LfULG: Daten und Fakten, „Biogas – aktueller Stand“, (2018)
- /32/ STICH, R.: „Beständigkeit von Kunststoffen und Bitumen“, http://www.imn.htwk-leipzig.de/~stich/stoffplan_bu.htm, Kapitel 3.4, (Stand 06/2019)

Anlagen

Die nachfolgend genannten Anlagen sind im separaten Anlagenband zum Heft dieser Schriftenreihe unter <https://publikationen.sachsen.de/bdb/> einzusehen.

Anlage 01 – Analysen Gärsubstrate LKS

Anlage 02 – Untersuchungsbericht 04-10029-19_Edelstahl_MPA Bremen

Anlage 03 – Übersicht aufgenommener Korrosionsschäden

Anlage 04 – Kalibrierzertifikat Gasmessgerät X-am 7000 Dräger

Herausgeber:

Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie (LfULG)
Pillnitzer Platz 3, 01326 Dresden
Telefon: +49 351 2612-0
Telefax: +49 351 2612-1099
E-Mail: lfulg@smul.sachsen.de
www.lfulg.sachsen.de
Das LfULG ist eine nachgeordnete Behörde des
Sächsischen Staatsministeriums für Umwelt und Landwirtschaft.

Autoren:

Mathias Herms, Tom Schäfer
GICON Großmann Ingenieur Consult GmbH
Tiergartenstrasse 48, 01219 Dresden
Telefon: +49 351 47878-81, Telefax: +49 351 47878-78
E-Mail: m.herms@gicon.de

Redaktion:

Torsten Moczigemba
Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie
Referat 52 – Anlagenbezogener Immissionsschutz, Lärm
Söbrigener Str. 3a, 01326 Dresden
Postanschrift: Pillnitzer Platz 3, 01326 Dresden
Telefon: +49 351 2612-5208, Telefax: +49 351 2612-5099
E-Mail: Torsten.Moczigemba@smul.sachsen.de

Fotos:

Herms, Lucksch (Abb. 1), Reihe (Abb. 6, 13, 27), Golibrizuch (Abb. 8), Ludwig (Abb. 14, 29), Busack (Abb. 16, 17), Goldberg (Abb. 24), Mähmann (Abb. 26)

Redaktionsschluss:

04.12.2019

ISSN:

1867-2868

Hinweis:

Die Broschüre steht nicht als Printmedium zur Verfügung, kann aber als PDF-Datei unter <https://publikationen.sachsen.de/bdb/> heruntergeladen werden.

Verteilerhinweis

Diese Informationsschrift wird von der Sächsischen Staatsregierung im Rahmen ihrer verfassungsmäßigen Verpflichtung zur Information der Öffentlichkeit herausgegeben.

Sie darf weder von Parteien noch von deren Kandidaten oder Helfern zum Zwecke der Wahlwerbung verwendet werden. Dies gilt für alle Wahlen. Missbräuchlich ist insbesondere die Verteilung auf Wahlveranstaltungen, an Informationsständen der Parteien sowie das Einlegen, Aufdrucken oder Aufkleben parteipolitischer Informationen oder Werbemittel. Untersagt ist auch die Weitergabe an Dritte zur Verwendung bei der Wahlwerbung.

*Täglich für
ein gutes Leben.*

www.lfulg.sachsen.de