

# Schäden an Edelstahlbehältern durch Korrosion

Tagung: DAS – IB GmbH, Kiel  
„Vermeidungsstrategien gegen Materialversagen auf BGA`s / MBA`s /  
Defizite im Bau & Betrieb“

Weimar, 31.05.2017

Referent: Dipl.-Ing. Jörg Michaels VDI  
Landschaftliche Brandkasse Hannover

- Aufbauschema
- Biogaszusammensetzung
- Behälter in Edelstahlausführung
- Untersuchungsergebnisse
- Vermeidung / Verzögerung der Korrosion
- Reparaturmöglichkeiten
- Versicherungsschutz im Rahmen der Sachversicherung
- Prävention
- Fazit

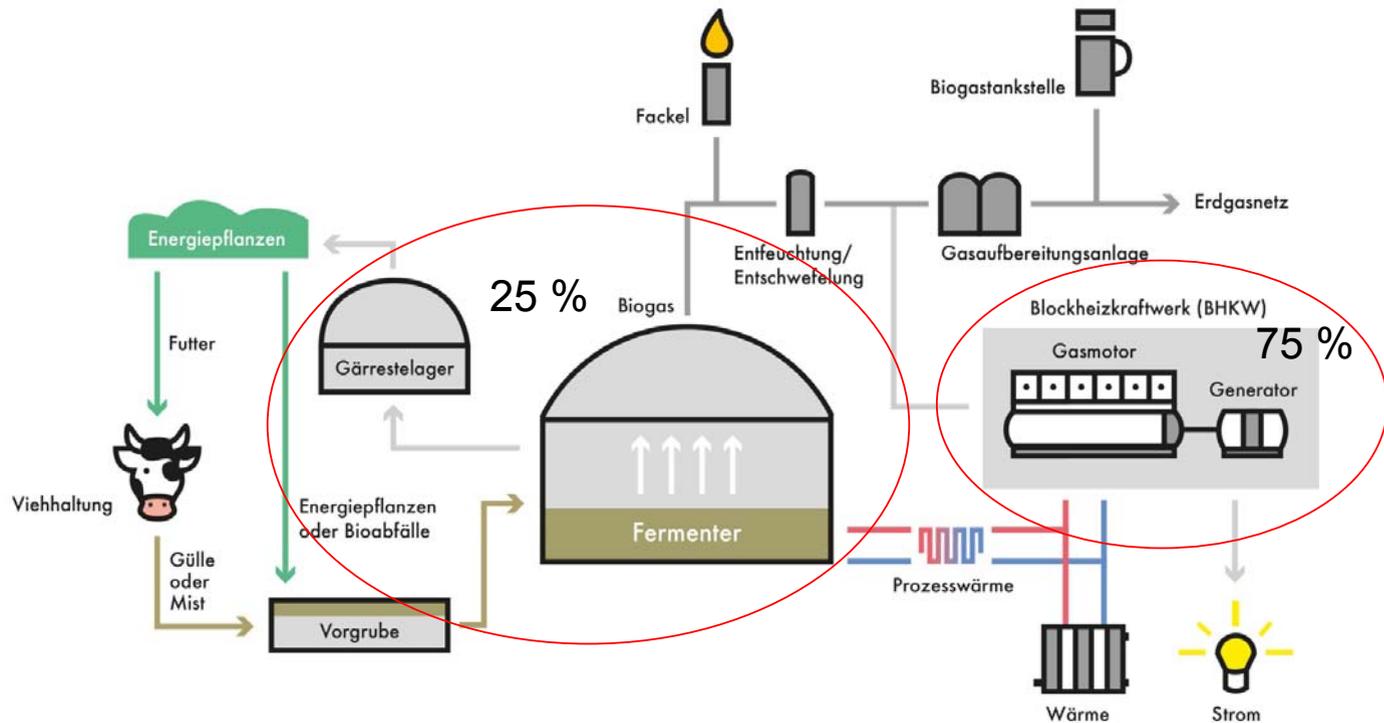
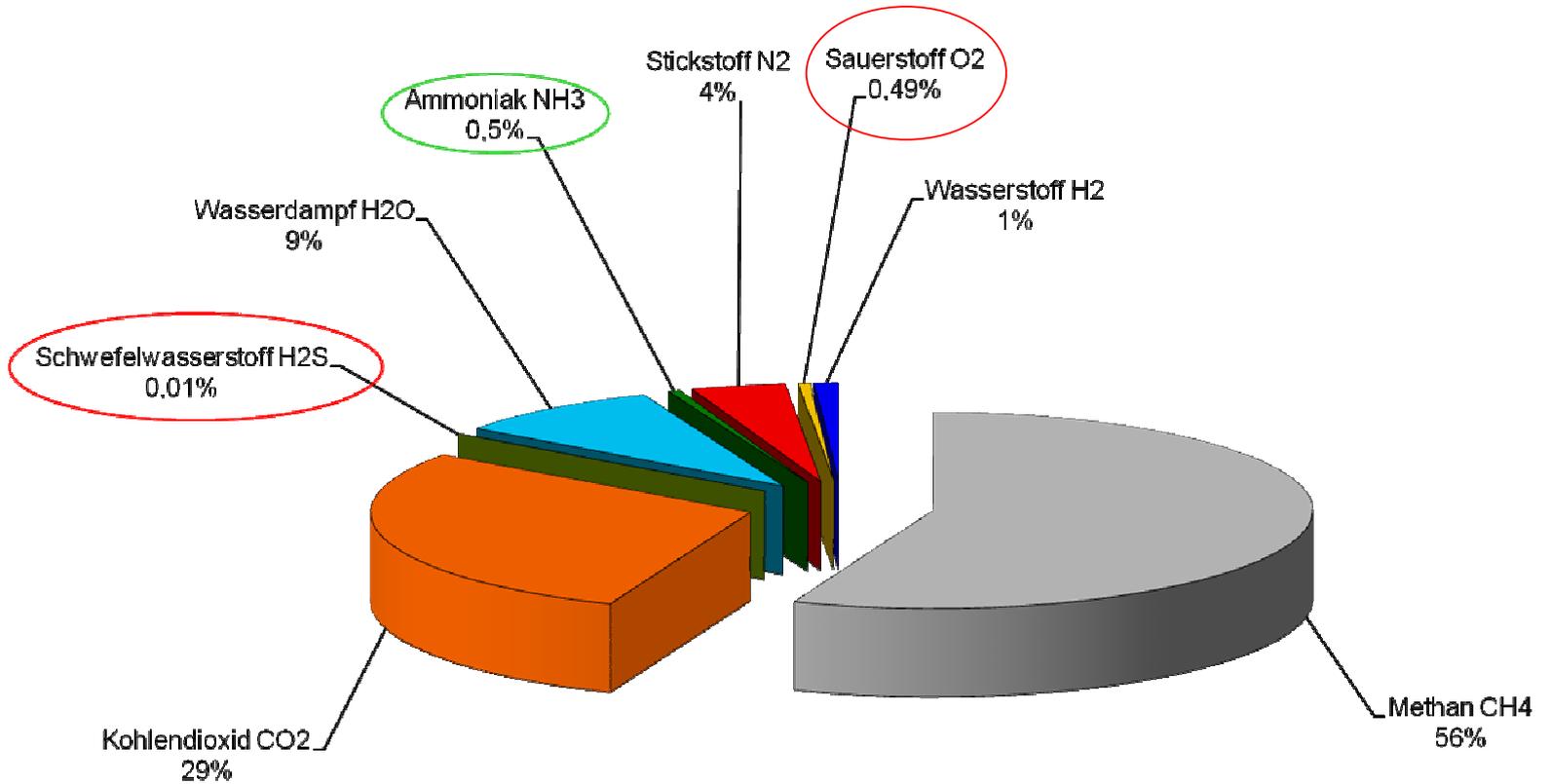


Bild: Philipp Michaels



- Behälter in Edelstahlausführung
- Seit 2016 sind Versicherungsfälle an Edelstahlbehältern angemeldet worden.



- Behälteransicht mit Korrosion am 4. Ring (oberer Ring)



## ■ Detailaufnahmen nach Öffnung



- Angegriffene Beschläge für die Spanngurte



## ■ Flächige Korrosion und „Lochfraß“



- Es wurde massive Korrosion am oberen Edelstahlring festgestellt. An einigen Stellen war das Material bereits löchrig.
- Durchgeführte Untersuchungen am verwendeten Material, sowie der Betriebsweise der Biogasanlage (Substrat, Gasqualität und Fahrweise der Anlage) führten zu Anpassungen an der Anlagentechnik. Inwieweit die getroffenen Maßnahmen nachhaltig wirken, kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht genau gesagt werden.
- Bei den bisherigen vier bei uns untersuchten Schadensfällen waren die Edelstahlbehälter zwischen 4-5 Jahre alt.
- Die Korrosionsschadenbilder waren nahezu identisch jeweils im Gasraum vorhanden. Wo die Rührwerke Substrat an die Behälterwand spritzen konnten, war die Intensität der Korrosion noch ausgeprägter.

## ■ **Untersuchungsergebnisse**

- Nach den Untersuchungen von Dr. Redeker und Dr. Kuever aus 2016 werden Schäden an nichtrostenden Stählen im Bereich der Gasphase von Fermentern, insbesondere durch mikrobiell induzierte Korrosion, verursacht.
- Der Korrosionsmechanismus ist durch den chemischen Angriff im Bereich von Schwefelablagerungen durch mikrobielle Prozesse gebildeten Schwefelsäure auf den nichtrostenden Stahl gekennzeichnet.
- Voraussetzungen für das Stattfinden dieses Prozesses sind Gehalte von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff (ca. 0,4 bis 3 Vol.-%) im Gasraum des Fermenters.
- Dabei wird mikrobiell zunächst Schwefelwasserstoff zu Schwefel und in einem zweiten Schritt Schwefel zu Sulfationen und Schwefelsäure oxidiert. Die Schwefelsäurebildung findet dabei auch an der Behälterwandung statt und führt zur Auflösung des Stahls.

- Äußerlich kennzeichnend für diesen Prozess sind die gelben Ablagerungen von elementarem Schwefel im Gasraum und die Entstehung von schwarzen bis schwarzbraunen Eisensulfiden als Korrosionsprodukte an der Stahloberfläche.



- **Vermeidung / Verzögerung der Korrosion**
- Als Ursache wird die überwiegend angewendete Luftdosierung („biologische Entschwefelung“) angesehen, die nach vereinfachter Formel so abläuft:
- $S + O_2$  (Luftdosierung) +  $H_2O$  (100 % rel. feuchtes Biogas) - >  $H_2S$  (als Gas) - >  $H_2SO_4$
- Die Korrosion durch die gebildete Schwefelsäure kann durch die Einstellung der Luftdosierung vermieden werden. (Das muss man erst einmal bemerken!!)
- Wenn die Bildung von Schwefelsäure auf Dauer nicht unterbunden werden kann, ist der Einsatz eines höherwertigeren Werkstoffes mit gegebenenfalls zusätzlicher Beschichtung vermutlich die einzige Lösung den Korrosionsprozess zu verlangsamen. Mit Hilfe von Zusatzstoffen kann die  $H_2S$ -Konzentration ebenfalls reduziert werden.
- Bewährt haben sich als Zusatzstoff Eisensalze. Eisenchloride können bei falscher Dosierung ebenfalls eine Korrosion bei Edelstählen begünstigen. Hier sind die Behälterherstellerangaben zu beachten. Zusatzstoffe, die im gelösten Zustand Sauerstoff im Fermenter freisetzen und dadurch eine schädigende Schwefelsäureproduktion anregen, sind zu vermeiden.

## ■ Reparaturmöglichkeiten

- Wenn die Korrosion bereits großflächig vorhanden ist, muss in der Regel der obere Ring teilweise oder komplett erneuert werden. Aufgrund der geringen Wandstärken kann der Behälter aufgrund vorhandener Abzehrungen in seiner Standfestigkeit bereits gefährdet sein. Das gilt besonders bei Sturmteinwirkung oder bei einer Wassersackbildung auf dem Dach bei Starkregenereignissen. Die Kosten einer Reparatur bewegen sich mit Ausfallkosten meist im 6-stelligen Bereich. Vereinzelt ist auch von Reparaturbeschichtungen zu hören.



- In der Regel wird jedoch eine Komplettsanierung durchgeführt



- **Versicherungsschutz im Rahmen der Sachversicherung**
- Korrosionsvorgänge sind im Rahmen der Allgemeinen Maschinenversicherungsbedingungen (AMB) bis auf drei Ausnahmen vom Versicherungsschutz ausgeschlossen. Für Folgeschäden aufgrund von Korrosion an benachbarten Maschinenteilen, wie z.B. an der Rührwerkstechnik, wird jedoch Ersatz geleistet.
- Wenn es im Versicherungsvertrag nicht anders geregelt wurde, beziehen sich die drei Ausnahmen auf
- Durch Bedienungsfehler des Personals, z.B. bei Verstoß gegen die Bedienungsanleitung, wenn die Sauerstoffdosierung durch einen Mitarbeiter falsch eingestellt wurde.
- Durch Material-/Konstruktions- und Ausführungsfehler. Es wurde ein von der Konstruktion abweichender Werkstoff verbaut, z.B. anstelle von VA4, wurde VA2 verbaut.
- Durch ein Versagen von Mess-, Regel- und Steuerungstechnik. Das vorhandene Gasanalysegerät zeigt trotz regelmäßiger Kalibration falsche Werte für O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S an.

- Wenn kein Versicherungsschutz für Betriebsschäden an Baulichkeiten vereinbart wurde, stellt sich die Frage nach einer Ersatzpflicht nicht, da die Behälter dann nicht mitversichert sind.
- Versicherungsschutz für Betriebsschäden besteht allerdings für die Substratzuführ- und Rührwerkstechnik je nach Deklaration an und in den Behältern.
- Wenn es im Kaufvertrag nicht anders geregelt wurde, besteht für Bauwerke eine Gewährleistungszeit von fünf Jahren. Für den Fall, dass die Korrosion innerhalb dieser Zeit bemerkt wurde und kein Betreiberverschulden vorliegt, ist möglicherweise der Hersteller zuständig.

## ■ Prävention

- Nach den bisherigen Erfahrungen hat die biologische Entschwefelung einen signifikanten Einfluss auf die Schwefelsäureentstehung in den Behältern.
- Die Sauerstoffzugabe sollte deutlich unterhalb 0,5 vol. % liegen. Aufgrund der schwankenden Biogaszusammensetzung ist die biologische Grobentschwefelung häufig allein nicht ausreichend, die Anlagentechnik vor Korrosion zu schützen. Für die Einhaltung der O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>S- Werte muss das Gasanalysegerät sehr genau arbeiten und regelmäßig gewartet werden. Meist liegen die Herstellervorgaben bei 1/2jährlichen Kalibrationsintervallen.
- Die Messpunkte liegen oft zu weit vom Fermenter entfernt an der A-Kohle als Motorschutz. Probemessungen für H<sub>2</sub>S am Behälter haben Abweichungen von ca. +40 % ergeben. Es wird daher empfohlen direkt am Fermenter zu messen.

- Ein weiterer Schwachpunkt bei der Schwefelwasserstoffmessung ist eine Übersättigungsmöglichkeit bei zu viel Schwefelwasserstoff. Bleibt der Sachverhalt unbemerkt, misst das Gerät danach falsch und gibt zu niedrige Werte aus. Zu hohe Schwefelwasserstoffkonzentrationen können bei Störungen der Biologie auftreten, z.B. beim Aufrühren von Schwimmschichten.
- Bei empfindlichen Biogasanlagen kann es bauartbedingt besser sein, eine externe Entschwefelung mit nachgeschalteter Aktivkohle zu installieren. Wahrscheinlich lässt sich die Effizienz der Anlage dadurch auch noch steigern, da bei weniger O<sub>2</sub>-Zugabe die CH<sub>4</sub>-Bildung ansteigen müsste.
- In Einzelfällen wurde beim Austausch der defekten Edelstahlbleche ein Duplex-Edelstahl eingesetzt. Von diesen Stähle wird eine höhere Säurebeständigkeit erwartet.
- Gegebenenfalls können geeignete Beschichtungen die Lebensdauer der Materialien ebenfalls verlängern. Es wird empfohlen nur erprobte und für den Einsatzzweck freigegebene Produkte zu verwenden. Das Aufbringen der Beschichtung sollte Spezialisten vorbehalten sein.

## ■ Fazit

- Die Lebensdauer einzelner Bestandteile der Biogasanlage wird durch aggressive Säuren zum Teil erheblich herabgesetzt. Das trifft auf alle Materialien zu, die mit dem Substrat in allen seinen Zustandsformen in Berührung kommen.
- Es wird empfohlen das Gasanalysegerät entsprechend den Herstellerangaben regelmäßig zu warten. („**A-Probe**“) Entsprechend den Vorschriften der Motorhersteller ist eine Ölanalytik durchzuführen. („**B-Probe**“) Durch einen Abgleich beider Werte können Rückschlüsse auf die Biologie gezogen werden. So können die „Säure getakteten“ Schäden (Verschleiß) an der Biogasanlage verringert werden.
- Edelstähle reagieren je nach Güte empfindlich auf Chloride und Schwefelsäure. Es ist daher davon auszugehen, dass Behälterrevisionen mindestens in Abständen von 5 Jahren vorzunehmen sind.

- Dabei wird es auch den einen oder anderen Sanierungsfall geben. Wurden Schädigungen festgestellt, sind umgehend die erforderlichen Sanierungen durchzuführen, um die Standsicherheit der Behälter nicht zu gefährden.
- Im Bereich der BHKW-Technik wurden ähnlich (teure) Erfahrungen einer Lebensdauerverkürzung aufgrund der unterschätzten Säureeinwirkung im Schmieröl gemacht. Nicht zu vergessen sind die Auswirkungen zu hoher H<sub>2</sub>S-/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Werte auch auf weitere Edelstahlkomponenten der Biogasanlage, wie z.B. den Abgaswärmetauscher (AWT), wenn Taupunkte unterschritten werden.

# Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit

Publikation der deutschen Versicherer  
(GDV e. V.) zur Schadenverhütung



## Biogasanlagen



Bildernachweis:  
DAS-IB GmbH, Kiel

VdS 3470 : 2016-03 [01]

[http://www.gdv.de/wp-content/uploads/2016/04/VdS\\_Schadenverhuetungskonzept\\_Biogasanlagen\\_2016.pdf](http://www.gdv.de/wp-content/uploads/2016/04/VdS_Schadenverhuetungskonzept_Biogasanlagen_2016.pdf)