

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

- 54. Biogas - Fachtagung Thüringen-



Torsten Moczigemba – Sächsisches Landesamt für Umwelt, Landwirtschaft und Geologie

Gliederung

1. Einleitung
2. Erfassung des Ist-Zustands
3. Auswertung und Analyse
 - 3.1 Biochemische Grundlagen
 - 3.2 Auswertung der Korrosionsschäden
 - 3.3 Auswertung und Ableitung von Reparaturmaßnahmen
4. Schadensvorbeugung
5. Zusammenfassung und Ausblick



1. Einleitung

- Ausschreibung: Zuschlag Firma GICON
- Umfang der Untersuchungen (04/2018 – 04/2019)
 - ca. 300 Biogasanlagen in Sachsen
 - 241 Anlagen / Betreiber wurden angeschrieben
 - davon 86 Rückmeldungen
 - 37 Anlagenbesuche
- Umfang der Korrosionsschäden
 - 66 Schadensfälle
 - 111 Korrosionsschäden
 - Summe Reparaturkosten: 2.200.000,-€
 - Summe Ausfallkosten: 818.000,-€
 - Reparaturkosten Einzelfall bis: 350.000,-€



3 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

2. Erfassung des Ist-Zustands

Schriftliche Datenerfassung – Umfang

- allgemeine Daten: Standort, Alter, Typ, Größe
- Betriebsdaten: Input, Prozessparameter, Biogasqualität, Entschwefelung
- Anlagenkonstruktion / Werkstoffe: Substratdosierung, Prozessbehälter, Verfahren
- Korrosionsschäden: Ursachen, Umfang, Maßnahmen
- Adressen von LfULG, Internetportalen, Branchen-reg.
- Insgesamt 2 Umfragen mittels Online-Portal und Post im Zeitraum 16.05. bis 13.08.2018 mit Rücklauf von ca. 38%
- Übertragung der Datensätze in Datenbank zur Auswertung

5 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

Beispiel Datenerhebung		LANDESAMT FÜR UMWELT, LANDWIRTSCHAFT UND GEOLOGIE	 Freistaat SACHSEN
Anlagenbeschreibung			
Feuerungswärmeleistung / Elektrische Leistung:		1357kW / 549kW + 635kW Flexi	
Substrate Jahresmenge:		Ca. 20.000t R-Gülle + 10.000t NaWaRo	
Verfahren:		Nass / mesophil / Anmischung->Hydrolyse->F->NG(GRL1)->4GRL	
Substratdosierung		Feststoffdosierung+Zerkleinerung->Maischebehälter	
Fermenter (Material; Volumen; RW; Korrosionsschutz-KS)		Stahl/Emaille; 2.000m³; ZRW; Emaille	
Nachgärer (GRL1) (Material; Volumen; RW; KS)		Beton/Holzdecke; 2.800m³; Gaslager; 1SRW+3TMRW; Epoxy	
GRL 2		Beton/Holzdecke; 2.800m³; Gaslager; 3 TMRW; Epoxy	
GRL 3+4		Beton; offen; 13.200m³ kein KS; Schlepper-RW	
Biogas / Entschwefelung			
Biogasqualität: H ₂ S / O ₂		H ₂ S: 100 bis 2.500ppm (selten)/ O ₂ : 0,5 – 0,9%	
Entschwefelung:		Luftdosierung (0,5-0,9); AKF	
Kosten / Jahr:		8000,-€	
Korrosionsschaden 01 - 04		2011	
Ort:	Abgaswärmetauscher BHKW –Anlage (2003)		
Beschreibung:	AWT der 330kW BHKW-Anlage korrodiert nach Nachrüstung des Oxi-Kats. 165°C nach AWT -> Kondensation, nach Reparatur 200°C Biologische Entschwefelung im Endlager → H ₂ S Werte am BHKW von 200 bis 2.500ppm		
Standzeit:	8 Jahre		
Reparatur:	Ersatz durch neuen AWT		
Kosten Ausfall:	Kein.		
Kosten Reparatur:	5.000,-€		
6 12.03.2020 Torsten Moczigemba			

LANDESAMT FÜR UMWELT, LANDWIRTSCHAFT UND GEOLOGIE		 Freistaat SACHSEN	LANDESAMT FÜR UMWELT, LANDWIRTSCHAFT UND GEOLOGIE		 Freistaat SACHSEN
2. Erfassung des Ist-Zustands					
Vorort-Termine					
Auswahl anhand gemeldeter Schäden oder aufgrund auffälliger Prozessdaten, Konstruktionsmerkmale, Betriebsdaten					
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Verifizierung der schriftlichen Daten ➤ Detaillierte Aufnahme der Korrosionsschäden ➤ Probenahme, Gasmessung ➤ Anlagenbegehung 					
					
7 12.03.2020 Torsten Moczigemba					
© GICON					

2. Erfassung des Ist-Zustands

Probenahme und Analytik

- Substrat- und Gärflüssigkeit
 - LKS: Umfang Düngewerte + Ca, P, Mg, K, S
- Biogasqualität
 - erst Analysenservice GmbH U+Öllabor Leipzig
 - dann z.T. Vorortmessung mit mobilem Gasmessgerät
- Edelstahlproben geschädigter Anlagenteile
 - Proben von Behältern und Einbauten
 - MPA Bremen: -Makroskopische Untersuchung
 - REM
 - Metallurgr. Untersuchungen
 - Chem. Analyse



8 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

3. Auswertung und Ergebnisse

- Übersicht Schäden -

Kategorie	Anzahl Anlagen	Anzahl Schäden
Feststoffdosierung	62	3
Substratlagerung	k.A.	1
Substrataufbereitung	k.A.	2
Betonbehälter Vorgrube	47	0
Betonbehälter Hydrolyse	7	2
Betonbehälter GWZ Biogas (GRL gasdicht)	126	23
Holzbalken / Holzdecke GWZ Biogas	73	24
Behälterwand V4A GWZ Biogas	11	8
Korrosion Einbauten V4A GWZ Biogas, ohne Rührwerkseile	53	22
Korrosion Behälterwand und Einbauten aus C-Stahl (in GWZ)	19	6 (2)
Korrosion Abgaswärmetauscher BHKW	k.A.	5
Korrosion Gasspeicher Rot	9	9
Korrosion Heizungsanlage	k.A.	2
Korrosion Schaltschränke	86	1
Korrosion Gebäudehülle	k.A.	3
SUMME Korrosionsschäden		111

9 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

LANDESAMT FÜR UMWELT,
LANDWIRTSCHAFT
UND GEOLOGIE

 Freistaat
SACHSEN

3. Auswertung und Ergebnisse

- Biochemische Grundlagen -

Umsetzung der Organik im Gärsubstrat (TU DD, 2006)
 KH, Eiweiße, Fette \rightarrow $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$
 Korrosion nahezu ausgeschlossen

Schwefelwasserstoffentfernung durch Luftentschwefelung (TU DD, 2006)
 $2\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$
 $2\text{H}_2\text{S} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_3$
 geringe Korrosion

Bildung biogener Schwefelsäure (MPA, 2017)
 $\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$
 Massive Korrosion

10 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

LANDESAMT FÜR UMWELT,
LANDWIRTSCHAFT
UND GEOLOGIE

 Freistaat
SACHSEN

3. Auswertung und Ergebnisse

- Biochemische Grundlagen -

H_2SO_4  Korrosion von V4A, Beton, Holz

- Das Korrosionspotential ist abhängig von:
 - Konzentration H_2S
 - Konzentration O_2
 - Reaktionsdauer
- keine Abhängigkeit vom Substrat bei Einstellung der H_2S -Konzentration im Biogas durch Fe-haltige Fällmittel
- Die Luftdosierung verändert die schwach korrosive Biogasatmosphäre in eine stark korrosive!

11 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

3. Auswertung und Ergebnisse

- Auswertung der Korrosionsschäden Edelstahl -

- Edelstahlbehälter (8 Schäden)
- Einbauten (22 Schäden)
 - Befestigungen Tauchmotorrührwerke
 - Masten Tauchmotorrührwerke
 - Seile TMRW (nicht gezählt)
 - Wartungsschächte
- Korrosionsbedingungen (Behälter)
 - ausschließlich in der GWZ (außer Seile)
 - H₂S: 300 bis 1250ppm / O₂: 0,3 bis 0,8%
- Standzeit (Behälter): 3,5 – 11 Jahre
- Kosten (RK + AK) für Behälter: 15.000,- bis 85.000,-€
- Kosten (RK + AK) für Einbauten: bis 20.000,-€

12 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

3. Auswertung und Ergebnisse

- Auswertung Korrosionsschäden Edelstahl (V4A) -

- Edelstahlproben zur weiterführenden Untersuchung ->MPA
- Probe 1+2: Behälterwand 2 x
- Probe 3+4: Rührwerksaufhängung 2 x
- Probe 5: Befestigungselement Spanngurte
- Probe 6: Seil Rührwerksaufhängung
- Ergebnisse Analytik MPA:
- 1 x Materialeinsatz inkorrekt (Probe 5 / V2A)
- 5 x Bestätigung des Materials (1.4571 / V4A)
- bei allen Bauteilen Korrosion durch Schwefelsäure



13 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

3. Auswertung und Ergebnisse

- Auswertung Korrosionsschäden Edelstahl (V4A) -

- keine Abhängigkeit zu Input
- keine Abhängigkeit zu Entschwefelungsmitteln
- keine Abhängigkeit von Konstruktion (Größe, ...)
- eindeutige Abhängigkeit Behälter-Schäden von der Entschwefelung:
 - 8 Schadensfälle mit Luftdosierung ($O_2 > 0,3\%$)
 - 2 x keine Schäden ohne Luftdosierung
 - 1 x kein Schaden durch Emaille-Beschichtung
- **100%** Schäden bei Behältern V4A + O_2 ohne Korrosionsschutz
- **38% + X** Schäden an Befestigung TMRW

14 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

3. Auswertung und Ergebnisse

- Auswertung Korrosionsschäden Betonbehälter -

- Betonbehälter (23 Korrosionsfälle), davon 6 verschiedene Beschichtungssysteme (8 k.A.)
- kein Behälter betroffen mit Lining(Folien)-System (PE, PVC, PP)
- Korrosionsbedingungen
 - ausschließlich in der Gaszone
 - H_2S : 40 bis 1250ppm / O_2 : 0,2 bis 1,0%
- Standzeit (Behälter): 4 – 11 Jahre
- Kosten (RK + AK) für Behälter: 20.000,- bis 170.000,-€
- Ursache: Versagen des Beschichtungssystems
- Chemischer Angriff des Betons durch Schwefelsäure

$$H_2SO_4 + CaCO_3 \rightarrow CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$



15 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

3. Auswertung und

Ergebnisse– Auswertung Korrosionsschäden Betonbehälter

Versagen des Beschichtungssystems

- Verarbeitungsmängel (EEG)(Feuchtigkeits-sensibel, Blasen)
- Alterung -> Versprödung / Rissbildung
- Spannungsrissbildung (Spannbeton)

Abhängigkeit Schäden zu Betriebsparametern / Konstruktion:

- keine Abhängigkeit vom Input
- keine Abhängigkeit zu Entschwefelungsmitteln
- keine Abhängigkeit von Konstruktion (Größe, RW)
- eindeutige Abhängigkeit Behälter-Schäden von der

Entschwefelung:

- 23 Schadensfälle mit Luftdosierung ($O_2 > 0,3\%$)
- keine Schäden ohne Luftdosierung (z.B. Pfefferkorn)

3. Auswertung und

Ergebnisse– Auswertung Korrosionsschäden Holzbalken/-decken

- betroffene Behälter (24 Fälle) - es werden viele Fälle wegen geringem Schaden nicht gemeldet!
- Korrosionsbedingungen: Balken und Decken in der Gaszone
- H_2S : 40 bis 1250ppm / O_2 : 0,2 bis 1,0%
- Standzeit (Behälter): 2 – 10 Jahre
- Kosten (RK + AK) für Behälter: 3.000,- bis 65.000,-€
- keine Abhängigkeit vom Input
- keine Abhängigkeit zu Entschwefelungsmitteln
- Abhängigkeit von Konstruktion
 - Statik / Sicherheitszuschläge
 - Materialauswahl
 - Abhängigkeit vom Alter (durchschnittlich 5-7 Jahre)
- Abhängigkeit Behälter-Schäden von der Entschwefelung?
Holzdecken werden zur biolog. Entschwefelung eingesetzt

3. Auswertung und Ergebnisse

- Auswertung Korrosionsschäden Holzbalken/-decken -



18 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

3. Auswertung und Ergebnisse

- Reparaturmaßnahmen -

V4A Behälter

Reparaturmaßnahmen:

- Auswechseln Behälterring Gaszone
- Beschichtung mit Epoxy oder PSC001-H3



Bewertung:

- alle Reparaturmaßnahmen waren erfolgreich, bisher keine weiteren Schadensmeldungen
- PSC: geringe Ausfall- und Reparaturkosten (10.000 + 4.000,-€). Auftrag ohne Restentleerung, Sandstrahlen/ Trocknen der Oberflächen möglich.

19 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

LANDESAMT FÜR UMWELT,
LANDWIRTSCHAFT
UND GEOLOGIE

Freistaat
SACHSEN

3. Auswertung und Ergebnisse

- Reparaturmaßnahmen -

V4A Einbauten

Reparaturmaßnahmen:

Befestigung TMRW:

- Austausch der korrodierten Bestandteile
- Beschichtung nicht möglich (Mechanik)
- Tausch der V4A-Seile durch Kernfasermantelseile



Bewertung:

- Tausch der Seile durch KS-Seile führt zu deutlichen Erhöhung der Standzeit
- Kosten Austausch Befestigung TMRW ca. 5000,-€
- Kosten Austausch Befestigung RW-Seil ca. 500,-€

20 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

LANDESAMT FÜR UMWELT,
LANDWIRTSCHAFT
UND GEOLOGIE

Freistaat
SACHSEN

3. Auswertung und Ergebnisse

- Reparaturmaßnahmen -

Holz

Reparaturmaßnahmen:

- Vorwiegend Austausch der Holzbalken / Holzdecken
- Austausch der Holzdecken durch Gurtsystem



Bewertung:

- kein Schadensfall von Gurtsystemen bekannt!
Schwachpunkt: Gurtbefestigungselement V4A
- Reparaturkosten ca. 10.000,-€
- Nachteil: geringere Besiedlungsfläche Entschwefelung(ev. Netze)

21 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

3. Auswertung und Ergebnisse - Reparaturmaßnahmen -

Jährlich müssen Siloanlagen und Güllebehälter einen neuen Anstrich erhalten. Mit diesem Aufwand macht eine Neuheit aus Dippoldiswalde jetzt Schluss.



Beton/Beschichtung

Reparaturmaßnahmen:

- Strahlen der beschädigten Betonoberfläche
- Aufspachteln / Ausgleich des Betonabtrags
- Auftrag neue Beschichtung (zur Zeit neue Entwicklungen)

Bewertung:

- Mehrere wiederholte Schadensfälle nach Reparatur dokumentiert!
- Sehr hohe Reparatur- und Ausfallkosten (Σ bis 170.000,-€)

22 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

3. Auswertung und Ergebnisse - Reparaturmaßnahmen -



Beton/Beschichtung

Reparaturmaßnahmen Alternative:

- Strahlen der beschädigten Betonoberfläche
- Aufspachteln / Ausgleich des Betonabtrags
- Installation Foliensystem (PE, PP, PVC)

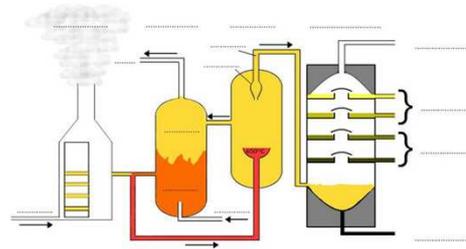
Bewertung:

- Kein Schadensfall eines Foliensystems bekannt!
- Reparaturkosten ca. 10.000,-€ (nur Foliensystem)

23 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

4. Schadensvorbeugung

- Reduzierung O_2 / Kompensation durch Fe-Fällung
- Vermeidung O_2 -Überdosierung / Kalibrierung Messgerät
- Regelmäßige Tankinspektionen (5 Jahres Rhythmus bew.)
- Austausch anfälliger Systeme
- Luftdosierung vs. externe Entschwefelung



24 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

4. Schadensvorbeugung - externe Entschwefelung -

Bsp. Anlagengröße FW: 1250 kW

- Investitionskosten: Anlagentechnik ca. 120.000,-€
- Betriebskosten/a
 - Düngerverbrauch: 500,-€
 - Heizwasser: 40kW
 - Elektr. Anschluss 4kW
 - Wasserverbrauch 500m³
 - Sulfatanfall (keine Entsorgung erf.) 500m³

- Wegfall Kosten Fe-Einsatz, reduzierte Kosten AKF!
- Interessant vor allem für Neuanlagen / Anlagen < 10Jahre

25 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba

5. Zusammenfassung und Ausblick

- Luftdosierung zur Entschwefelung → Bildung von Schwefelsäure → bildet somit extrem aggressive Atmosphäre in der Gaszone der Prozessbehälter; alle aufgenommenen Schadensfälle in der Gaszone für Metall, Beton und Holz lassen sich darauf zurückführen!
- Effiziente und nachhaltige Reparaturmaßnahmen konnten für jeden Schadensfall aufgezeigt werden
- Maßnahmen zur Schadensvorbeugung wurden benannt
- Weitere Untersuchung empfohlen:
u.a. Einfluss / Überlagerung elektrochemischer Korrosion
- Erarbeitung eines standardisierten Prüfbogens für Behörden

26 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba



Abschlussbericht:

<https://www.luft.sachsen.de/untersuchung-von-korrosionsschaden-an-metall-holz-und-beton-an-sachsischen-biogasanlagen-bga-22644.html>

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit
Gibt es noch Fragen?

27 | 12.03.2020 | Torsten Moczigemba