

MITTEILUNGEN DES FACHVERBANDES KATHODISCHER KORROSIONSSCHUTZ E.V.

7300 ESSLINGEN, POSTFACH 6050

APRIL 1993

Nr.10

Sulfatreduzierende Bakterien auf Rohrleitungen: Korrosionsschutz wird nicht beeinträchtigt

Bei Gashochdruckleitungen ist der kathodische Korrosionsschutz seit langem erprobt und vorgeschrieben, um die Korrosion auf ein technisch vernachlässigbares Maß zu reduzieren. Als Kriterium für einen ausreichenden kathodischen Korrosionsschutz wird das Potential der Rohrleitung herangezogen, das ohne verfälschende IR-Anteile gemessen werden soll. DIN 30 676 gibt dafür einen Wert von $U_{Cu/CuSO_4} = -0,85$ V an. Bei Vorliegen anaerober Böden sollte ein Potential von $U_{Cu/CuSO_4} = -0,95$ V nicht überschritten werden.

Im Rahmen von Intensivmessungen fand man Punkte, die sich durch hohe Potentialgradienten, d. h. hohe in die Rohrleitung fließende Ströme und Potentialüberschreitungen ($-0,95$ V $< U_{Cu/CuSO_4} < -0,85$ V) auszeichneten. Die Freilegung der Leitungen an diesen Punkten brachte vielfach ähnliche Ergebnisse (vgl. Bild 1):

- Die Leitungen lagen in anaeroben Böden. Diese sind ein Lebensraum für sulfatreduzierende Bakterien, von denen vermutet wird, daß sie an Umhüllungsfehlstellen korrosiv auf den Stahl wirken können.
- An den Fehlstellen wurde Korrosion festgestellt, deren Tiefe auf Abtragungsraten von bis zu 0,5 mm/a schließen läßt.
- In der Umgebung von Fehlstellen wurden auf der Umhüllung Eisensulfidablagerungen gefunden.

Diese Feststellungen erforderten die Klärung folgender Fragen:

- Entstehen derartig hohe Abtragungsraten durch das Einwirken sulfatreduzierender Bakterien?
- und
- Welches Schutzpotentialkriterium muß bei Anwesenheit sulfatreduzierender Bakterien angewandt werden?

In einem umfangreichen Projekt hat die Ruhrgas AG in Zusammenarbeit mit der Universität des Saarlandes den Einfluß sulfatreduzierender Bakterien auf Korrosion und Korrosionsschutz von Rohrleitungen untersucht. Ein Teil der dabei ermittelten Ergebnisse wird im folgenden dargestellt.

Bakterien an der Metalloberfläche bewirken Sulfatreduktion.

Sulfatreduzierende Bakterien kommen häufig vor. Sie sind nur unter streng anaeroben (d. h. sauerstofffreien) Bedingungen lebensfähig und haben die Fähigkeit, den an organische Bestandteile des Bodens gebundenen Wasserstoff (Substratwasserstoff) mit Hilfe der im Boden vorkommenden mineralischen Sulfate zu oxidieren. Auf diese Weise gewinnen sie die für ihren Stoffwechsel erforderliche Energie. Bei der damit einhergehenden Sulfatreduktion entsteht als Endprodukt Schwefelwasserstoff (H_2S), ein charakteristisch riechendes Gas (vgl. dazu Bild 2[1]).

Untersuchungen zur Ökologie von Mikroorganismen haben ergeben, daß sich auf Metalloberflächen ein Biofilm mit einer Dicke von etwa 50 bis 100 μm ausbildet, in dem mehrere Bakterienarten zusammenwirken. Das Milieu in einem solchen Biofilm ist durch den vom Medium zur Metalloberfläche hin abnehmenden Sauerstoffpartialdruck gekennzeichnet. An der Grenze zum Medium oxidieren aerobe Bakterien organische Bestandteile zu Abbauprodukten, die durch anaerobe Bakterien zu Wasserstoff und organischen Säuren vergärt werden. Erst hier greifen sulfatreduzierende Bakterien in den biologischen Abbau des organischen Materials ein. Sie und damit auch ihr Stoffwechselprodukt Schwefelwasserstoff befinden sich also in unmittelbarer Nähe zur Metalloberfläche.

Bild 2 zeigt in schematischer Darstellung, wie sulfatreduzierende Bakterien auf die Korrosion des Eisens Einfluß nehmen. Danach kann einerseits das Stoffwechselprodukt Schwefelwasserstoff (H_2S) zusammen mit dem Eisen (Fe) schwerlösliches Eisensulfid (FeS) bilden, das auf und in der unmittelbaren Umgebung der Rohrleitung gefunden wird.

Andererseits sind sulfatreduzierende Bakterien in der Lage, den Wasserstoff zu verwerten, der durch die Dissoziation von Wasser und die nachfolgende kathodische Reduktion an der Eisenoberfläche entstanden ist. Sie unterstützen damit eine weitergehende Bildung von Wasserstoff. Damit geht aus Gründen der Elektroneutralität ein Fortschreiten der Korrosion des Eisens einher.

Versuchssäulen simulieren Bodenverhältnisse

Ein Teil der experimentellen Untersuchungen betraf die Festlegung des Schutzpotentials, das in der Praxis für den kathodischen Korrosionsschutz anzuwenden ist. Um diese Messungen möglichst praxisnah durchzuführen, mußte eine Bakterienmischkultur (wie zuvor beschrieben) erzeugt und über längere Zeit aktiv gehalten werden. Dazu wurden Plexiglassäulen mit Sand gefüllt und kontinuierlich mit einer Nährlösung beschickt, deren Zusammensetzung dem Grundwasser nachempfunden war.

Als organisches Substrat wurde Glucose eingesetzt, die von sulfatreduzierenden Bakterien nicht unmittelbar, sondern erst nach der Vergärung durch aerobe und/oder anaerobe Bakterien veratmet wird. Die Voraussetzungen für eine praxisnahe Mischkultur waren damit erfüllt. Die Versuchssäulen wurden mit Bodenmaterial beimpft, das aus der unmittelbaren Umgebung einer Korrosionsschadensstelle stammte.

Bild 3 zeigt eine Versuchssäule im Betrieb. Deutlich erkennbar ist die intensive Schwarzfärbung des Sandes. Sie ist auf die Reaktion des im Sand enthaltenen Eisens mit dem Schwefelwasserstoff zurückzuführen, der durch den mikrobiologischen Stoffwechsel frei wird.

Der Korrosionsangriff wurde anhand des Gewichtsverlustes ermittelt, den in die Versuchssäulen eingebaute Stahlproben nach sechs bis sieben Monaten aufwiesen. Die Proben wurden mit unterschiedlichen Prüfpotentialen beaufschlagt. Diese

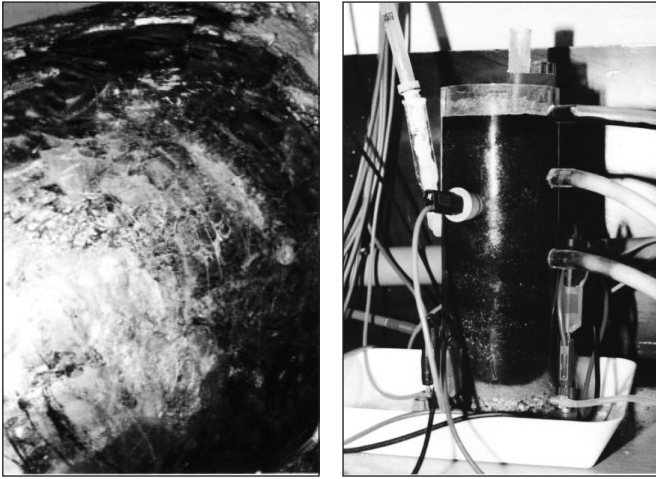


Bild 1 (oben links): Korrosionsschaden an einer Rohrleitung bei Anwesenheit sulfatreduzierender Bakterien.

Bild 3 (oben rechts): Versuchssäule mit Bakterienmischung.

Bild 2 (rechts oben): Schematische Darstellung des Einflusses sulfatreduzierender Bakterien auf die Korrosion des Eisens.

Bild 4 (rechts unten): Abtragungsraten in Böden mit unterschiedlichen Bedingungen.

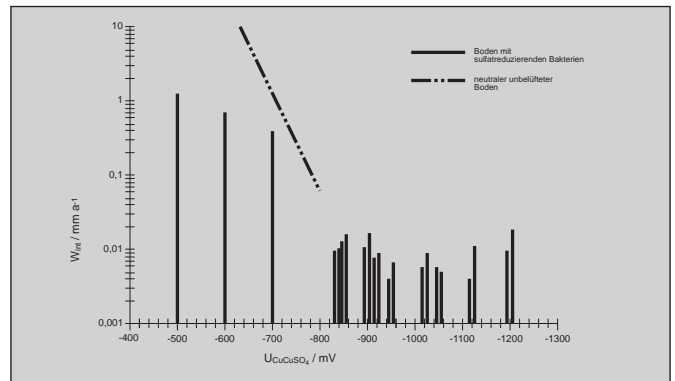
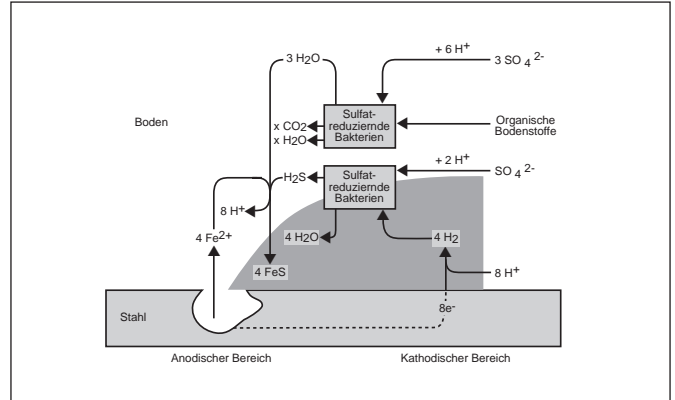
lagen überwiegend im Schutzpotentialbereich $-1,2 \text{ V} < U_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4} < -0,85 \text{ V}$, der für den kathodischen Korrosionsschutz von erdverlegten Stahlrohrleitungen angegeben wird.

Bild 4 zeigt die Zusammenstellung aller Abtragungsraten in mm/a , die bei verschiedenen Prüfpotentialen ermittelt wurden. Folgendes kann festgehalten werden:

- Auch unter stark sulfatreduzierenden Bedingungen wird im kathodischen Schutzbereich bei Potentialen $U_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4} < -920 \text{ mV}$ kein technisch bedenklicher Korrosionsangriff gefunden. Die Abtragungsraten liegen durchweg in der Größenordnung von $10 \mu\text{m/a}$.
- Der Korrosionsangriff erfolgte im wesentlichen gleichmäßig, d. h., der Anteil der Mulden- oder Lochkorrosion war vernachlässigbar gering. Erst bei positiveren Potentialen ($U_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4} > -700 \text{ mV}$) wird ein deutlicher Korrosionsangriff festgestellt, der technisch nicht mehr zu vernachlässigen ist. Dieser Befund deckt sich qualitativ mit Ergebnissen, die für die Korrosion von Stahl in Bodenwässern (ohne bakteriellen Einfluß) ermittelt wurden [2]. Die unter derartigen Bedingungen gefundenen Abtragungsraten sind in Bild 4 mit einer gestrichelten Linie dargestellt. Bei Anwesenheit sulfatreduzierender Bakterien ist der Korrosionsangriff - vermutlich aufgrund der Ausbildung sulfidischer Deckschichten - deutlich geringer.

Genauigkeit der Potentialmessungen ist entscheidend

Nach den Ergebnissen der dargestellten Untersuchungen haben sulfatreduzierende Bakterien, die bei der Freilegung von Rohrleitungen an Korrosionsschadensstellen gefunden wurden, keinen korrosionsfördernden Einfluß. Sie sind eine Begleiterscheinung der anaeroben Bodenverhältnisse im Korrosionsbereich. Ursache für die vorgefundenen Korrosionsschäden ist vielmehr die ungenügende Wirksamkeit des kathodischen Korrosionsschutzes. Das nach DIN 30 676 gültige Schutzpotential von $U_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4} = -0,95 \text{ V}$ wurde in diesen Fällen nicht erreicht.



Dieses Ergebnis macht deutlich, daß der Meßgenauigkeit bei der Ermittlung des Potentials einer Umhüllungsverletzung, das durch Anwendung des kathodischen Schutzes erreicht wird, eine überragende Bedeutung zukommt. Bei dem in Bild 1 dargestellten Beispiel war das nach DIN 50 925 ermittelte IR-freie Potential positiver als $U_{\text{Cu}/\text{CuSO}_4} = -950 \text{ mV}$. Vordringliche Aufgabe für den Nachweis der Wirksamkeit des kathodischen Korrosionsschutzes ist daher die korrekte Bestimmung des IR-freien Potentials an allen Umhüllungsverletzungen mit Intensivmessungen.

Literatur

- [1] R. Cord-Ruwisch, F. Widdel: Sulfate-reducing bacteria and their economic activities, Int. Sympos. on Oilfield and Geothermal Chemistry Phoenix, pp. 53-58 (1985)
 [2] W. v. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz: Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes, 1989

Wirtschaftliche Hilfen für die bisherige DDR

In der Reihe der vom Referat Öffentlichkeitsarbeit des Bundeswirtschaftsministeriums (BMWi) herausgegebenen Schriften ist eine aktualisierte Fassung der Broschüre „Wirtschaftliche Hilfen für die bisherige DDR“ erschienen. Interessenten können die Schrift beim Referat Öffentlichkeitsarbeit des Bundeswirtschaftsministeriums, Postfach, 5300 Bonn 1, anfordern. Die Broschüre selbst wird kostenlos abgegeben.

Neues Rohrleitungssystem

Ein neues Rohrleitungssystem soll, so die Hersteller, die Risiken bei der Lagerung und Zuleitung gefährlicher Flüssigkeiten künftig verringern helfen. Das ConseC Kompaktsystem zeichnet sich durch drei modulare Funktionsgruppen aus: eine

energiesparende Isolierung, ein Leck-Erkennungssystem (zugelassen nach § 19h WHG) und eine intelligente MSR-Einheit, die über Multiplexer sämtliche Sensoren überwacht und über Meldeeinrichtungen alarmiert. Die Hersteller, eine Arbeitsgemeinschaft der Firmen Gore, Alkenbrecher und Wrede & Niedecken, Wesseling, berichten, mit dem neuen System ließen sich selbst schwer zugängliche Rohrleitungen und Behälter zuverlässig überwachen und sofort auch kleinste Leckagen aufspüren. Im Schadensfall kann durch die MSR-Einheit die Prozeßsteuerung beeinflusst werden, z. B. durch automatische Ventilöffnung oder Schaltung von Bypass-Leitungen. Auch der nachträgliche Einbau des Systems sei möglich.
aus VDI-N vom 20.3.1992

Preispoker um russisches Erdgas gehört der Vergangenheit an

Als weiterer Schritt der Wiedervereinigung sind nun auch das westdeutsche und das ostdeutsche Erdgasnetz zusammengeschlossen. Mit der Inbetriebnahme eines 70 km langen Verbindungsstückes zwischen dem hessischen Lauterbach und dem thüringischen Vitzeroda wurde ein wichtiger Meilenstein zur Verwirklichung der Energiepolitik der Bundesregierung für das vereinte Deutschland gesetzt.

Mit der neuen Anbindung dürfte die bisherige Abhängigkeit der ostdeutschen Gaswirtschaft vom russischen Erdgas nun der Vergangenheit angehören. Die Leipziger Verbundnetzgas AG (VNG), hervorgegangen aus dem ehemaligen DDR-Energiekombinat Schwarze Pumpe, kann nun ihr Erdgas nicht nur aus Rußland, sondern auch aus der Nordsee und anderen westlichen Förderquellen beziehen. Ein für die ostdeutsche Energieversorgung bedeutsamer Schritt.

Das 70 km lange Teilstück von Lauterbach zum ehemaligen DDR-Grenzdorf Vitzeroda hat einen Leitungsdurchmesser von einem Meter und kostete den Bauherrn, die Ruhrgas AG in Essen, rund 180 Mio. DM. Von Vitzeroda läuft eine 330 km lange Hochdruckversorgungsleitung quer durch Thüringen und Sachsen bis nach Zwickau; Kosten für diese erst im vergangenen Jahr von der Erdgasversorgungsgesellschaft Leipzig (EVG) in Betrieb genommene und in der Rekordzeit von wenigen Monaten gebaute Leitung: über 600 Mio. DM. Um den Gasverbund zwischen Ost- und Westdeutschland zu vervollständigen, baut die Ruhrgas derzeit eine weitere Leitung vom westfälischen Werne nach Schlüchtern (Hessen) für mehr als eine Mrd. DM. Die Inbetriebnahme wird Ende 1993 erfolgen. Die Relationen dieser rein privatwirtschaftlich finanzierten Unternehmungen werden deutlich, stellt man den hessischen Landeshaushaltsetat für 1992 dagegen: 28 Mrd. DM.

Erdgas, das in den alten Bundesländern auf einen Anteil von 18 % beim Primärenergieverbrauch kommt, soll auch in den neuen Bundesländern zu einem der wichtigsten Energieträger werden (derzeitiger Anteil: rund 10 %). Bis 1996 soll der noch bestehende Anteil der Braunkohle an der Energieversorgung Ostdeutschlands (62 %) drastisch verringert werden. Angepeilt wird für das Jahr 2000 ein Anteil von 20 bis 30 % (2010: rund 26 %) bei der Primärenergieversorgung gegenüber einem Rückgang der Versorgung mit Braunkohle auf ca. 35 % (2010: unter 30 %).

Voraussetzung für eine flächendeckende Versorgung mit hochkalorigem Erdgas - als Ersatz für Braunkohle und Stadtgas - ist jedoch die Versorgungssicherheit der Verbraucher.

Die Anbindung des ostdeutschen Erdgasnetzes an das westdeutsche Versorgungssystem in Vitzeroda (und damit an das europäische Verbundsystem, das von Norwegen bis nach Nordafrika reicht) ist der erste entscheidende Schritt in diese Richtung. Die Exporteure russischen Erdgases dürften sich in der Zukunft wohl überlegen, ob sie sich auf weitere Preispekereispiele der geschilderten Art einlassen und Preise - fern jeder Marktrealität - von 25 % und mehr über dem Weltmarktniveau fordern werden.

Die VNG ist, wie Klaus-Ewald Holst in Vitzeroda betonte, froh über den Anschluß an die Erdgasquellen des Westens, „das heißt aber nicht, daß wir nicht nach wie vor die russischen Gaslieferungen als unser wichtigstes Potential ansehen.“ Die VNG sei am Abschluß von Verträgen über langfristige Erdgaslieferungen aus dem Bereich der GUS „brennend“ interessiert, gehe dabei aber - wie bisher - im Interesse ihrer Kunden und Gesellschafter davon aus, daß die Lieferbedingungen denen denen anderer Importeure russischen Erdgases entspreche.

Den Sinn des Zusammenschlusses der beiden Erdgasnetze in Ost und West sieht Friedrich Späth, Vorstandsmitglied bei der Ruhrgas AG, die mit 35 % der größte Anteilseigner bei der VNG ist und selbst knapp 30 % ihres Erdgases aus Rußland bezieht, darin, „daß eine intensive Erdgasversorgung auf mehreren Beinen steht, in Ost- wie in Westdeutschland.“ Auf den Punkt gebracht: Die Ruhrgas kann durchaus russisches Erdgas - das sie über Waidhaus an der bayerisch-tschechischen Grenze zum üblichen Weltmarktpreis aus der GUS bezieht - über das neue Leitungsnetz nach Ostdeutschland liefern, sollte es noch einmal zum Preispoker zwischen dem russischen Exporteur und der VNG kommen und mit dem Zudrehen des Gashahnes gedroht werden.

*Von Jörg Lefèvre
gekürzt VDI-N Nr. 41 vom 9. Oktober 1992*

Verschiedenes

Elf Petroleum plant neues Forschungszentrum: Die Erdölgesellschaft Elf Petroleum errichtet im norwegischen Stavanger ein auf Erdöl und Erdgas ausgerichtetes Forschungszentrum für die Meeresumwelt, meldet „Aftenposten“. In den kommenden zehn Jahren werde Elf 230 Mio. norwegische Kronen aufwenden, u. a. für ein auf drei Jahre angesetztes Projekt zur Entwicklung neuer Technologien zum Niederbringen von Hochdruckbohrungen im Schelfgebiet. Das Zentrum werde in Zusammenarbeit mit der Forschungsanstalt Rogalandforskning betrieben.
WID/pit

Investitionsschwerpunkt Gas-Speicheranlagen: In den alten Ländern wurden 1991 von den Gasversorgungsunternehmen (GVU) die Investitionen für Gasspeicher um nahezu 60 Mio. DM beziehungsweise 16% auf fast 360 Mio. DM erhöht. Der Zuwachs kommt vollständig von den Ferngasgesellschaften, die die Speicheretats mit der Rekordrate von 42% um 70 Mio. auf 236 Mio. DM aufgestockt haben, so das Münchener Ifo-Institut für Wirtschaftsforschung. Auf Basis der für 1992 von den GVU gemachten Planangaben ist zu erwarten, daß die Speicherinvestitionen um rund die Hälfte auf gut 600 Mio. DM zunehmen. Dabei sind wiederum in der Ferngaswirtschaft mit einem Ausgabenwachstum um rund drei Viertel wesentlich aufwendigere Projekte zu finanzieren als bei den Ortsgaswerken, die ihre Budgets im Durchschnitt nur um ein Viertel erhöht haben. Während für 1993 ein leichter Rückgang der Speicherinvestitionen wahrscheinlich ist, sollen sie in den fol-

genden beiden Jahren deutlich gesteigert werden. *WID/pit*
 Klimakonvention: Spätestens Ende 1994 soll die „Klimakonvention“ in Kraft treten können. Bisher wurde sie von zehn Staaten ratifiziert, mindestens fünfzig Ratifizierungen sind für das Inkrafttreten erforderlich. *WID/pit*

Umfangreiche Erdölvorkommen: Vor der Küste der baltischen Länder Lettland, Estland und Litauen werden umfangreiche Erdölvorkommen vermutet. Nach Angaben litauischer Behörden könnten es mehr als 300 Mio. t sein, meldete das Wall Street Journal. Allein vor der Küste Litauens können sich Ölvorkommen von 120 bis 170 Mio. t befinden. *WID/pit*

Naturgas aus dem Ruhrgebiet für die deutsche Gasversorgung

Naturgas aus der Kohlelagerstätte im Ruhrgebiet soll künftig für die deutsche Gasversorgung nutzbar gemacht werden. Dies sieht ein Projekt vor, das die Conoco Mineraloel GmbH, Hamburg, die Ruhrkohle AG, Essen, und die Ruhrgas AG, Essen, gemeinsam in Angriff nehmen wollen. Sollte sich dieses Projekt als wirtschaftlich durchführbar erweisen, wird Ruhrgas das gewinnbare Naturgas ab Ende der 90er Jahre vermarkten. Nach einer Anlaufphase von einigen Jahren könnten jährlich beträchtliche Gasmengen verfügbar gemacht werden. Das Projekt wird möglicherweise eine neue wegweisende Nutzung von Gas aus dem Ruhrgebiet einleiten.

Geplant ist, im Bereich der rheinischwestfälischen Steinkohlenlagerstätten Bohrungen zur Gewinnung des Naturgases durchzuführen. Das aus den Bohrungen kommende Gas wird gesammelt und aufbereitet sowie in das vorhandene Leitungssystem der Gasversorgung eingespeist.

Strom im Beton verrät rostendes Stahlgerippe

Wissenschaftler der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH) haben mit Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) ein Verfahren zur fortlaufenden Messung der Korrosionsgeschwindigkeit des Stahls entwickelt. Das Meßprinzip nutzt die Tatsache, daß an den Roststellen auf der Stahloberfläche Eisenionen in Lösung gehen. Dabei werden Elektronen frei. Diese überschüssigen Elektronen reagieren an der umliegenden Stahloberfläche mit Sauerstoff und Wasser. Die Korrosionsgeschwindigkeit kann dann als elektrischer Strom gemessen werden.

Normalerweise ist ein Stahlgerippe zum Schutz vor Korrosion in ein Zement-Sand-Gemisch eingebettet. Der Zement hält die Feuchtigkeit im Porenraum im alkalischen Bereich.

Kann sich aber durch eindringende Luft aus Kohlendioxid eine Säure bilden, dann reagiert der Stahl mit der Feuchtigkeit und dem Luftsauerstoff: Er beginnt zu rosten. Aber auch Streusalze oder Meerwasser können den Beton angreifen.

Um Bauwerke vor Rissen oder gar dem Abplatzen von Betonstücken schützen zu können, muß die Betonüberdeckung möglichst groß sein. Außerdem, so empfehlen die Aachener Wissenschaftler, sollte der Beton eine geringe Durchlässigkeit und ein hohes Bindevermögen für Chlorsalze aufweisen.

Dafür aber muß auch das Verhältnis von Wasser zu Zement

recht niedrig sein. Nach Abschluß umfangreicher Laboruntersuchungen wurden inzwischen Sensoren entwickelt, die in Neubauten direkt einbetoniert, die Korrosionsgefahr kontinuierlich anzeigen können. *Die WELT vom 11.2.1993*

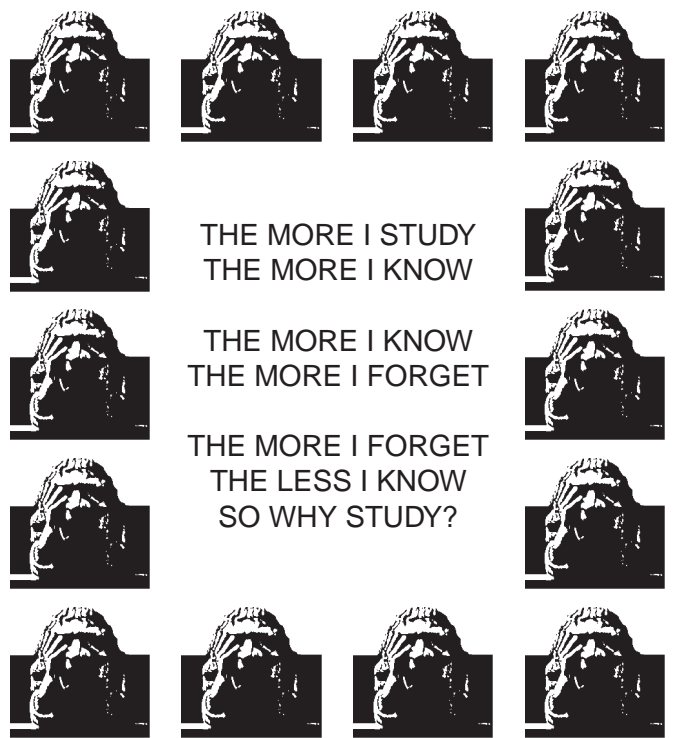
Neue Erdgasleitung im britisch-niederländischen Offshore-Feld

Eine 86 km lange 24"-Erdgasleitung wurde 1992 von dem Verlegeschiff „Lorelay“ im britisch-niederländischen Offshore-Gebiet verlegt.

Ob der berühmte Felsen am Rhein Pate bei der Namensgebung des Rohrverlegeschiffes „Lorelay“ gestanden hat oder ob das „... lay“ auf den Einsatzbereich des Schiffes hinweist - wir wissen es nicht. Tatsache ist, daß dieser moderne Rohrverleger im Sommer 1992 eine 86 km lange 24"-Erdgasleitung von der Produktionsplattform J6-A im britisch-niederländischen Offshore-Feld Markham zur Wintershall-Plattform K13-A verlegt hat. Das Markham-Gas wird später zusammen mit anderen Erdgasfördermengen im niederländischen Nordseebereich durch eine 36"-Sammelleitung nach Den Helder gepumpt.

Deutsch-russische Strombrücke

Der deutsche Stromversorger PreussenElektra will mit Rußland auf dem Gebiet der Stromwirtschaft verstärkt zusammenarbeiten. Neben der Sanierung und dem Bau von Kraftwerken gehört dazu u.a. auch der Plan einer Gleichstromleitung für eine Leistung von mehreren tausend Megawatt, die vom russischen Smolensk aus über Weißrußland und Polen nach Deutschland führen soll. An dem Projekt sollen Energieversorger der genannten Länder und Frankreichs beteiligt werden. *leu*



Herausgeber: Fachverband Kathodischer Korrosionsschutz e.V.
 Redaktion: Dipl. Phys. v. Baeckmann, Essen, Vorsitzender
 Dipl. Ing. Prinz, Essen, Stellvertreter, Ing. H. J. Spieth, Esslingen