

Diplomarbeit

Prüfungsexemplar

Name:	Vorname:
Thömen	Annika
Studiengang:	vorgelegt am:
Maschinenbau	05.01.2012
Entwicklung und Konstruktion	
Erstprüfer:	Zweitprüfer:
Prof. Dr. Bozena Arnold	Dipl.-Ing. Arne Hansen
Thema:	
Einsatz von Schweißverbindungen aus rostfreien Stählen unter korrosiven Bedingungen in einem Biogasfermenter	



Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg
Hamburg University of Applied Sciences

Einsatz von Schweißverbindungen aus rostfreien Stählen unter korrosiven Bedingungen in einem Biogasfermenter

Diplomarbeit

Annika Thömen

Matr.-Nr.: 1821387

Erstprüferin: Prof. Dr. Bozena Arnold

Zweitprüfer: Dipl.-Ing. Arne Hansen

Abgabedatum: 05. Januar 2012

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1	Massebezogener Substrateinsatz in Biogasanlagen 2010	7
Abbildung 3.2	Massebezogener Substrateinsatz nachwachsender Rohstoffe in Biogasanlagen 2010	7
Abbildung 3.3	Anlagenschema einer Biogasanlage	10
Abbildung 3.4:	Paddelrührwerk in einem leeren Biogasfermenter	11
Abbildung 3.5:	Heizrohre aus nichtrostendem Stahl in einem Biogasfermenter	11
Abbildung 3.6:	Biogasfermenter mit Tragluftdach	12
Abbildung 3.7:	Blockheizkraftwerk mit Biogasmotor	13
Abbildung 5.1:	WIG-Schweißnaht auf poliertem Chrom-Nickel-Stahl Blech	18
Abbildung 5.2:	Anlauffarben für einen unlegierten Werkzeugstahl (links) und für einen hochlegierten Stahl (rechts)	19
Abbildung 5.3:	Lochfraßpotential in Abhängigkeit der Oxidschichtdicke	20
Abbildung 7.1:	Schweißverbindungen an Heizungsrohren im Biogasfermenter	23
Abbildung 7.2:	original Probe mit Anlauffarben, Vorder- und Rückseite	23
Abbildung 7.3:	Nachgefertigte Probe mit Anlauffarben, Vorder- und Rückseite	24
Abbildung 7.4:	Stromdichte-Potentialkurve eines nichtrostenden Stahls in Schwefelsäure	25
Abbildung 7.5:	Versuchsordnung Stromdichte-Potential-Kurve- Messung in Biomasse	29
Abbildung 7.6:	Elektroden in der Biomasse	31
Abbildung 7.7:	Versuchsordnung Stromdichte-Potential-Kurve- Messung in Wasser	33
Abbildung 7.8:	Beispiel zur Ermittlung des Durchbruchpotentials	34
Abbildung 8.1:	Halterung für Heizungsrohre an der Fermenter-Innenwand	43
Abbildung 8.2:	Proben vor der Auslagerung in Biomasse	44
Abbildung 8.3:	Versuchsstand des Auslagerungsversuches	45

Abbildung 8.4: Auslagerungsproben im leeren Versuchstand	45
Abbildung 8.5: Füllvorgang des Auslagerungsversuchsstandes	46
Abbildung 8.6: Ausgelagerte Proben nach 6 Monaten	47
Abbildung 8.7: Direkter Vergleich von Proben vor und nach dem Auslagerungsversuch	48
Abbildung 8.8: Vergleich einer in Biomasse ausgelagerten Schweißverbindung (rechts) mit einer unbelasteten Schweißverbindung (links) unter dem Stereomikroskop	49
Abbildung 8.9: Proben für die EDX-Analyse	50
Abbildung 8.10: Ausgelagerte Probe unter dem Rasterelektrodenmikroskop	51
Abbildung 8.11: EDX-Analyse der in Biomasse ausgelagerten Probe	51

Tabellenverzeichnis

Tabelle 7.1:	Korrosionspotential, Durchbruchpotential und passiver Bereich der einzelnen Proben in Biomasse	35
Tabelle 7.2:	Korrosionspotentiale [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in der Biomasse	36
Tabelle 7.3:	Durchbruchpotential [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in der Biomasse	36
Tabelle 7.4:	Korrosionspotential, Durchbruchpotential und passiver Bereich der einzelnen Proben in Wasser bei 20°C	37
Tabelle 7.5:	Korrosionspotential, Durchbruchpotential und passiver Bereich der einzelnen Proben in Wasser bei 40°C	37
Tabelle 7.6:	Korrosionspotentiale [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Wasser bei 20°C	38
Tabelle 7.7:	Durchbruchpotential [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Wasser 20°C	38
Tabelle 7.8:	Korrosionspotentiale [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Wasser bei 40°C	38
Tabelle 7.9:	Durchbruchpotential [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Wasser 40°C	38
Tabelle 7.10:	Korrosionspotential, Durchbruchpotential und passiver Bereich der einzelnen Proben in Natriumsulfatlösung bei 20°C	39
Tabelle 7.11:	Korrosionspotential, Durchbruchpotential und passiver Bereich der einzelnen Proben in Natriumsulfatlösung bei 40°C	39
Tabelle 7.12:	Korrosionspotentiale [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Natriumsulfatlösung bei 20°C	40
Tabelle 7.13:	Durchbruchpotential [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Natriumsulfatlösung 20°C	40
Tabelle 7.14:	Korrosionspotentiale [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Natriumsulfatlösung bei 40°C	40
Tabelle 7.15:	Durchbruchpotential [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Natriumsulfatlösung 40°C	41

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	i
Tabellenverzeichnis.....	iii
1 Einleitung.....	1
2 Aufgabenstellung	3
3 Biogasanlagen	4
3.1 Mikrobielle Prozesse im Biogasfermenter	4
3.2 Anlagenkonzepte.....	6
3.3 Aufbau einer Nassfermentationsanlage	9
4 Anaerobe Biokorrosion	14
5 Einfluss von Anlauffarben auf das korrosive Verhalten von Schweißverbindungen	17
6 Korrosion in der Biomasse	21
7 Elektrochemische Messungen an Schweißverbindungen.....	22
7.1 Beschreibung der Proben.....	22
7.2 Auswahl der Messmethoden	24
7.3 Auswahl der Elektrolyten und Versuchsbedingungen	26
7.4 Versuchsdurchführung.....	27
7.4.1 Elektrolyt Biomasse	28
7.4.2 Elektrolyt Wasser	32
7.4.3 Elektrolyt Natriumsulfatlösung	33
7.5 Messergebnisse.....	34
7.5.1 Elektrolyt Biomasse	35
7.5.2 Elektrolyt Wasser	36
7.5.3 Elektrolyt Natriumsulfatlösung	39
7.6 Auswertung der Messergebnisse	41
8 Auslagerung von Schweißverbindungen in der Biomasse	43
8.1 Beschreibung des Auslagerungsversuches.....	43
8.2 Ergebnisse des Versuches	46
8.2.1 Veränderungen an den Schweißverbindungen.....	47
8.3.2 EDX-Analyse.....	50
8.3 Auswertung	52
9 Zusammenfassung.....	53
Quellen	54

1 Einleitung

Mit Blick auf den Klimawandel und den begrenzten Reserven an fossilen Brennstoffen auf der Erde, wird die Nachfrage nach erneuerbaren Energien immer stärker. Neben Wind- und Solarenergie, spielt hierbei auch Biomasse als Energieträger eine große Rolle. Es gibt unterschiedliche Möglichkeiten Energie in Form von Strom und Wärme aus der Biomasse zu erhalten. Dabei gewinnt die Erzeugung von Biogas aus der Biomasse zunehmend an Bedeutung. In den letzten Jahren hat der Bestand an Biogasanlagen in Deutschland kontinuierlich zugenommen. Dies hängt unter anderem mit dem Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) zusammen. Dieses regelt die Vergütung von Strom aus erneuerbaren Energiequellen und garantiert feste Mindestverkaufspreise¹. Ob sich der Bau einer Biogasanlage rentiert, hängt jedoch von vielen weiteren Faktoren, wie z.B. Planungskosten, Verfügbarkeit und Qualität der organischen Substrate oder der Anlagengröße ab. Wie bei allen technischen Anlagen, stellt ein Faktor auch die Kosten für Reparaturen von ausgefallenen Bauteilen dar. Ein bekanntes Problem bei Biogasanlagen, ist die Korrosion durch den im Biogas enthaltene Schwefelwasserstoff.

Während der Bauphase der Biogasanlage der Firma Bioenergie Hansen GmbH & KG in Winnert/Nordfriesland fiel auf, dass bei der Montage der Heizungsrohre im Fermenter, keine Nachbehandlung der Schweißverbindungen stattgefunden hat. In der Praxis ist es jedoch üblich Anlauffarben, welche durch den Schweißprozess entstehen, zu entfernen, da diese die Korrosion an den Schweißverbindungen begünstigen können.

Die Heizungsrohre bestehen aus einem nichtrostenden Stahl. Ist die Biogasanlage in Betrieb, befinden sich diese in einem flüssigen Substrat der Biomasse. Die Vergärung der Biomasse zu Biogas ist anaerob. Das bedeutet, der Prozess verläuft unter Ausschluss von elementarem Sauerstoff. Daher stellt sich die Frage: Wie ist das korrosive Verhalten von Schweißverbindungen in der anaeroben Umgebung der Biomasse und ist eine Entfernung von Anlauffarben notwendig?

¹ Deutsches Biomassen Forschungszentrum(2011): Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse
Internet:www.dbfz.de/web/fileadmin/user_upload/Userupload_Neu/Stromerzeugung_aus_Biomasse_Zwischenbericht_Maerz_2011.pdf S.7

Um Schäden an Komponenten im Fermenter zu beheben, muss dieser vollständig entleert werden. Dies ist mit erheblichem Aufwand und Kosten verbunden.

Eine Klärung der oben gestellten Frage, könnte daher dazu beitragen, durch die Auswahl der richtigen Werkstoffe, bzw. durch die richtige Verarbeitung dieser, Korrosionsschäden in Biogasfermentern zu vermeiden, und somit Kosten einzusparen.

2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Diplomarbeit ist eine Analyse der Anwendung von Schweißverbindungen aus rostfreien Stählen in Biogasfermentern. Die Aufgabe ist dabei zunächst eine Recherche zu den korrosiven Bedingungen in Biogasfermentern bzw. Biomasse durchzuführen. Zudem soll der Einfluss von Anlauffarben, auf das korrosive Verhalten von Schweißverbindungen, aus rostfreien Stählen, in der Biomasse untersucht werden. Hierzu sind an Originalproben von Schweißverbindungen aus der Biogasanlage, mit und ohne Anlauffarben, elektrochemisch Korrosionsmessungen durchzuführen und auszuwerten. Desweiteren sollen die Ergebnisse eines Auslagerungsversuches von Schweißverbindungen aus rostfreiem Stahl ausgewertet werden.

3 Biogasanlagen

In Biogasanlagen entsteht durch den mikrobiellen Abbau (Fermentation) von Biomasse, Biogas. Dieses wird anschließend genutzt, um elektrische Energie und Wärme zu erzeugen. Der Begriff Biomasse bezeichnet im Allgemeinen sämtliche Stoffe organischer Herkunft, dies beinhaltet sowohl lebende, als auch abgestorbene Pflanzen und Tiere und daraus bestehende Produkte². Der Prozess der Biogaserzeugung verläuft anaerob, das bedeutet, unter Ausschluss von elementarem Sauerstoff.

In den folgenden Kapiteln werden zunächst der mikrobielle Prozess des Biomassenabbaus im Fermenter, sowie unterschiedliche Konzepte für Biogasanlagen beschrieben. Außerdem wird der Weg von der Biomasse bis zum elektrischen Strom anhand eines Beispiels einer Nassfermentationsanlage gezeigt.

3.1 Mikrobielle Prozesse im Biogasfermenter

Die Vergärung im Biogasfermenter ist ein anaerober Prozess. Dies bedeutet, er findet unter Ausschluss von elementarem Sauerstoff aus der Luft statt. Die Vergärung erfolgt daher durch anaerobe Mikroorganismen und ist ein Bestandteil des Stoffwechsels dieser Organismen.

Der gesamte Gärungsprozess lässt sich in vier Phasen einteilen:

- 1. Phase: Hydrolyse
- 2. Phase Acidogenese (Versäuerung),
- 3. Phase Acetogenese (Essigsäurebildung)
- 4. Phase Methanogenese (Methanbildung)

Eine einzelne Gruppe von Mikroorganismen ist nicht in der Lage, die vollständige Vergärung über alle vier Phasen zu bewältigen. Nur durch das Zusammenwirken mehrere, unterschiedlicher Gruppen von Mikroorganismen, ist dies möglich. Als

²Kaltschmitt, M.; Hartmann, H. (Hrsg) (2001): Energie aus Biomasse, Berlin, Springer-Verlag, S. 2

Ausgangsstoff für eine Phase, dient jeweils das Produkt aus der vorangegangenen Phase.

Der Ausgangsstoff bei der Vergärung ist die Biomasse. Diese besteht im Wesentlichen aus Zucker, Fetten und Proteinen. Dabei handelt es sich zum Teil um langkettige Moleküle (Polymere). Diese können von den Mikroorganismen nicht aufgenommen werden. Die Polymere werden daher zunächst durch Enzyme, welche von den Bakterien ausgeschieden werden, in einfachere, kurzkettige organische Verbindungen zerlegt. Es entstehen dabei unter anderem Monosaccharide (Einfachzucker), Fettsäuren, Peptide und Aminosäuren. Dieser Vorgang bildet die erste Phase der Vergärung, die Hydrolyse.

In der zweiten Phase, der Acidogenese, werden diese Produkte durch säurebildende Bakterien weiter abgebaut. Hierbei entstehen organische Säuren (z.B. Buttersäure), Alkohole, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Aber auch Kohlenstoffdioxid, Wasserstoff und Essigsäure entstehen bereits in dieser Phase. Diese drei Produkte dienen als Ausgangstoffe für die vierte Phase, der Methanbildung.

In der dritten Phase, der Acetogenese, werden die organischen Säuren und Alkohole, durch acetogene Bakterien zu Essigsäure, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff, abgebaut.

In der letzten Phase werden Essigsäure, Kohlenstoffdioxid und Wasserstoff durch methanogene Mikroorganismen zu Methan umgewandelt. Dabei entstehen auch wiederum Kohlenstoffdioxid und zudem Wasser.

Das Methan bildet den Hauptbestandteil von Biogas. Der Anteil beträgt etwa zwischen 55 bis 75 Volumenprozent. Danach folgt Kohlenstoffdioxid mit einem Anteil von zwischen 25 und 45 Volumenprozent. Je mehr Methan im Biogas enthalten ist, desto energiereicher ist es³. Die Methanausbeute ist dabei in erster Linie von der Zusammensetzung des Substrates abhängig, aber auch von der Gärtemperatur, dem Druck, und der Aufenthaltszeit im Fermenter⁴. Neben Methan und Kohlenstoffdioxid sind außerdem noch Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Wasserdampf im Biogas enthalten.

³ Watter, H. (2009): Nachhaltige Energiesysteme, 1. Auflage, Wiesbaden, Vieweg+Teubner, S.187

⁴ Kaltschmitt, M.; Hartmann, H. (Hrsg) (2001): Energie aus Biomasse, Berlin, Springer-Verlag, S.651

3.2 Anlagenkonzepte

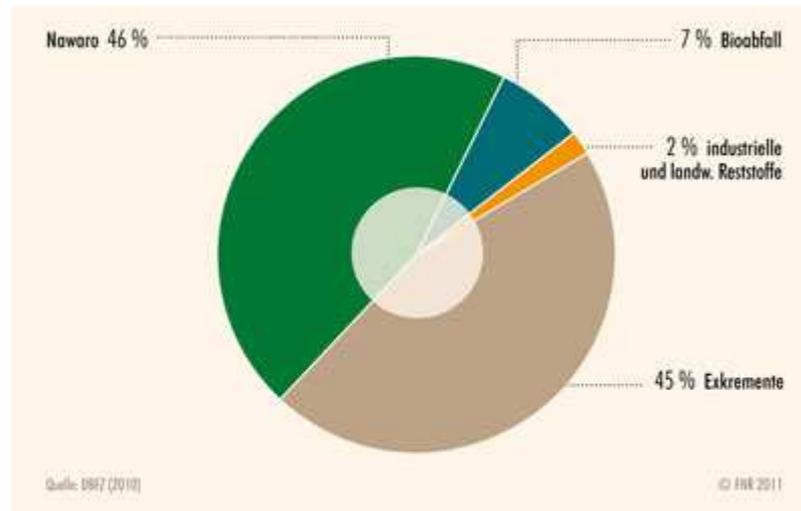
Es gibt unterschiedliche Konzepte für Biogasanlagen. Diese unterscheiden sich im Wesentlichen in der Art der Fermentation, der Temperatur, bei der der Prozess abläuft und der Beschickung des Fermenters.

Die Art der Fermentation ist wiederum Abhängig von den verwendeten Substraten. Bei der sogenannten Trockenvergärung, oder auch Trockenfermentation, wird eher trockene und faserige Biomasse, wie z.B. Gras und Mist, als Substrat eingesetzt. Dieses muss jedoch befeuchtet werden, um ein Nährmedium für die am Gärungsprozess beteiligten Bakterien, zu bilden. Der Anteil von Biogasanlagen, die dieses Verfahren nutzen, ist vergleichsweise gering. In Deutschland werden ca. 9% der Biogasanlagen als Trockenfermentationsanlagen betrieben⁵. Im Gegensatz dazu stehen Anlagen, in denen durch die sog. Nassfermentation Biogas erzeugt wird. Bei dieser Art der Fermentation, hat das Substrat einen hohen Wasseranteil und ist somit fließfähig. In Nassfermentationsanlagen wird als Substrat häufig eine Kombination aus Gülle und nachwachsenden Rohstoffen verwendet. Dies ist vor allem bei landwirtschaftlichen Anlagen der Fall, da dort Gülle meist kostengünstig verfügbar ist. Es gibt jedoch auch Biogasanlagen, in denen organische Abfälle aus der Industrie, wie z.B. Klärschlamm oder Schlachthofabfälle, als Substrat eingesetzt werden. Die folgenden Abbildungen zeigen, welche Substrate an häufigsten in Biogasanlagen genutzt werden. Dabei machen die nachwachsenden Rohstoffe (Nawaro) mit 46% und Exkremete mit 45% den Großteil der eingesetzten Substrate aus (Abb. 3.1).

⁵Deutsches Biomassen Forschungszentrum(2011): Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse S. 66

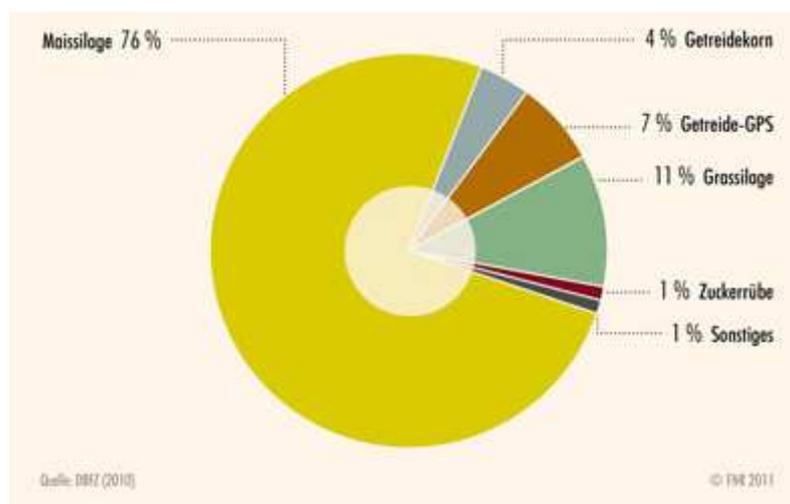
Internet:www.dbfz.de/web/fileadmin/user_upload/Userupload_Neu/Stromerzeugung_aus_Biomasse_Zwischenbericht_Maerz_2011.pdf

Abbildung 3.1 Massebezogener Substrateinsatz in Biogasanlagen 2010⁶



In Biogasanlagen, die mit nachwachsenden Rohstoffen betrieben werden, wird am häufigsten Maissilage als Substrat verwendet (Abb. 3.2).

Abbildung 3.2 Massebezogener Substrateinsatz nachwachsender Rohstoffe in Biogasanlagen 2010⁷



⁶ Internet:www.biogasportal.info/biogas-gewinnung/gaersubstrate/

⁷ Internet:www.biogasportal.info/biogas-gewinnung/gaersubstrate/

Ein weiteres Unterscheidungskriterium bei Biogasanlagen, ist die Arbeitstemperatur, bei der die Fermentation abläuft. Diese ist Abhängig von dem jeweiligen Bakterienstamm, der die Biomasse abbaut. Dabei werden drei Stämme unterschieden: psychrophile, mesophile und thermophile Bakterien. Allgemein bewirken höhere Temperaturen auch kürzere Abbauzeiten⁸, jedoch sind die Temperaturbereiche begrenzt. Psychrophile Bakterien erreichen ein Wachstumsoptimum bei ca. 25°C. Mesophile Bakterien wiederum sind im Bereich von 37 bis 42°C am produktivsten und die thermophile Vergärung erreicht ein Optimum zwischen 50 und 57°C. In der Praxis sind die mesophile und die thermophile Vergärung am weitesten verbreitet.

Desweiteren unterscheiden sich Biogasanlagen in der Beschickung der Fermenter. Im Fermenter findet der Abbau der Biomasse zum Biogas statt. Das jeweilige verwendete Substrat muss dem Fermenter daher zugeführt werden. Dies erfolgt entweder kontinuierlich, bzw. semikontinuierlich oder im sogenannten Batch-Verfahren. Bei der kontinuierlichen Beschickung, wird dem Fermenter ständig frische Biomasse zugeführt und gleichzeitig auch vergorenes Material abgeführt. Häufig findet dieser Vorgang auch semikontinuierlich statt, d.h. das Substrat wird meist in bestimmten Abständen dem Fermenter zugeführt. Beim Batch-Verfahren oder auch diskontinuierlichen Verfahren, wird der Fermenter einmal mit Biomasse gefüllt. Ist die Fermentation vollständig abgeschlossen, wird der Fermenter komplett entleert und anschließend wieder mit frischer Biomasse beschickt. Das Batch-Verfahren wird vor allem bei Trockenfermentationsanlagen eingesetzt.

Neben diesen Unterscheidungsmerkmalen, werden Biogasanlagen noch in einphasige und mehrphasige Anlagen unterteilt. Der Vergärungsprozess lässt sich in vier Phasen einteilen (s. Kapitel 3.1). Verläuft dieser Prozess in einem einzigen Behälter, spricht man von einem einphasigen Betrieb. Die einzelnen Phasen der Fermentation erreichen bei jeweils unterschiedlichen Temperaturen, optimale Wirkungsgrade. So liegt der optimale Temperaturbereich für die Hydrolyse und der Versäuerung zwischen 25 und 35°C, während die Methangärung bei Temperaturen zwischen 32 und 42°C (mesophil) oder zwischen 50 und 58°C

⁸ Kaltschmitt, M.; Hartmann, H. (Hrsg) (2001): Energie aus Biomasse, Berlin, Springer-Verlag, S.647

(thermophil) am besten verläuft⁹. Ebenso verhält es sich mit dem pH-Wert. Dieser ist für die Methanbildung bei einem Wert zwischen 6,8 und 8,0 optimal. Für die Hydrolyse liegt der Wert niedriger, bei ca. 4,5 bis 6,3¹⁰. Daher macht es teilweise Sinn, den Prozess auf zwei Behälter zu verteilen (zweiphasiger Betrieb). Dadurch verbessert sich die Abbauleistung. Gleichzeitig wird dadurch jedoch auch der maschinelle Aufwand erhöht. Welches Anlagenkonzept bei der Planung einer Biogasanlage umgesetzt wird, hängt im wesentlichen davon ab, welche Art von Biomasse eingesetzt werden soll, bzw. zur Verfügung steht. Es spielen aber noch andere Aspekte eine Rolle, wie z.B. die Investitionskosten oder das Erneuerbare-Energien-Gesetz, welches die Vergütung für Strom aus erneuerbaren Energien regelt.

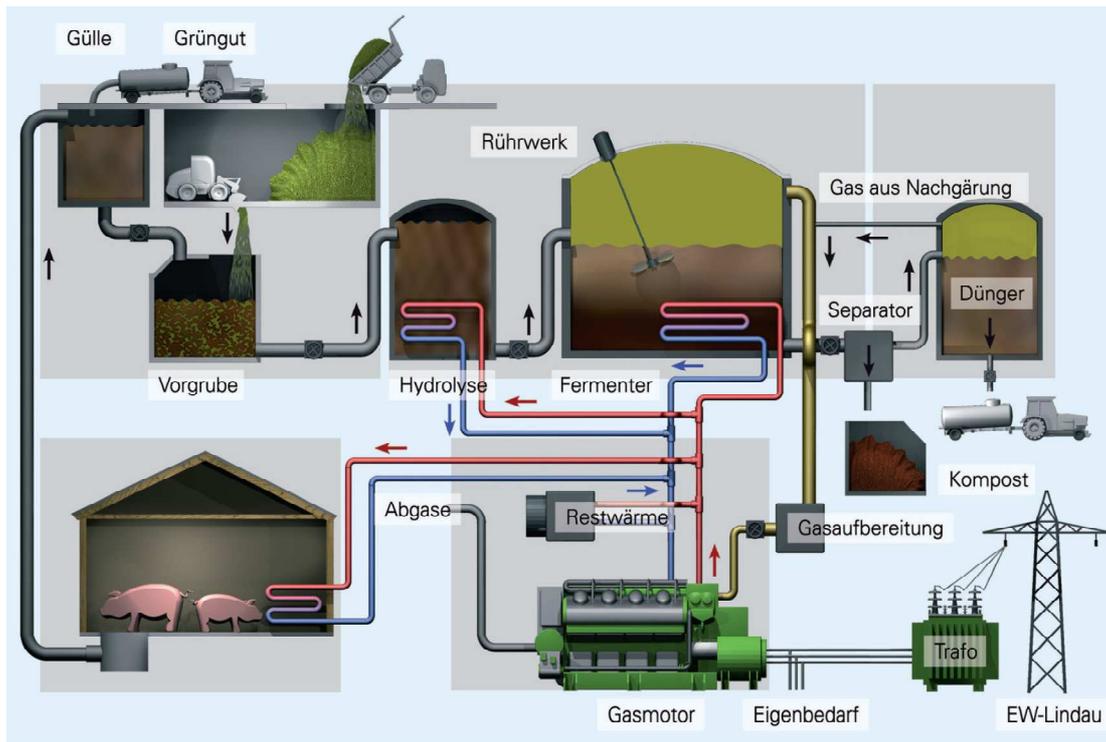
3.3 Aufbau einer Nassfermentationsanlage

In Kapitel 3.2 wurden die unterschiedlichen Anlagenkonzepte beschrieben. Im Rahmen dieser Arbeit wird das korrosive Verhalten von Schweißverbindungen nichtrostender Stähle in einem Biogasfermenter untersucht. Dies bezieht sich auf den Fermenter einer Nassfermentationsanlage. Im Folgenden werden daher der Aufbau und die Bestandteile einer solchen Anlage anhand eines Beispiels kurz dargestellt.

Die folgende Abbildung zeigt das Schema einer Nassfermentationsanlage:

⁹ Watter, H. (2009): Nachhaltige Energiesysteme, 1. Auflage, Wiesbaden, Vieweg+Teubner, S.197

¹⁰ Watter, H. (2009): Nachhaltige Energiesysteme, 1. Auflage, Wiesbaden, Vieweg+Teubner, S.198

Abbildung 3.3 Anlagenschema einer Biogasanlage¹¹

In diesem Beispiel wird als Substrat eine Mischung aus Gülle und einem nachwachsendem Rohstoff verwendet. Diese beiden Bestandteile werden zunächst separat gelagert. In einer Vorgrube werden beide Komponenten anschließend miteinander vermischt. Dabei ist wichtig, dass der nachwachsende Rohstoff ausreichend zerkleinert wurde, um die Fließfähigkeit des Gemisches nicht zu beeinträchtigen. Es handelt sich bei diesem Beispiel um eine zweiphasige Anlage. Wie auf dem Schema zu erkennen ist, wird das Substrat zunächst in einen Hydrolysebehälter gepumpt. Dort findet die erste Phase des Gärungsprozesses statt, die Hydrolyse. Das Substrat verbleibt für die Dauer des Hydrolyseprozesses in diesem Behälter. Danach wird es in den Fermenter weitergeleitet. Dieser ist luftdicht verschlossen. Im Fermenter läuft der weitere Vergärungsprozess ab. Die einzelnen Abbauphasen des Prozesses erfolgen dabei gleichzeitig. Eine ständige Durchmischung des Gärgutes ist hierbei notwendig, um den Kontakt zwischen den Bakterien und dem Substrat zu verbessern¹² und für eine gleichmäßige Nährstoffverteilung zu sorgen. Auch wird so die Wärme besser verteilt und das entstehende Gas kann leichter aufsteigen. Die Durchmischung

¹¹[Internet:www.ekz.ch/internet/ekz/de/geschaeftskunden/energiecontracting/biomasse/lindau/funktion.html](http://internet.ekz.ch/internet/ekz/de/geschaeftskunden/energiecontracting/biomasse/lindau/funktion.html)

¹² Kaltschmitt, M.; Hartmann, H. (Hrsg.) (2001): Energie aus Biomasse S.663

wird im Fermenter durch Rührwerke realisiert. Dabei gibt es unterschiedliche Ausführungen, wie z.B. Propellerrührwerke oder Paddelrührwerke (Abb. 3.4).

Abbildung 3.4: Paddelrührwerk in einem leeren Biogasfermenter¹³



Der Fermenter muss beheizt werden, da die Vergärung nur bei einem bestimmten Temperaturniveau optimal verläuft. Es gibt sowohl innenliegende, als auch externe Heizungssysteme. Häufig werden an der Innenseite des Fermenters Heizrohre aus Kunststoff oder nichtrostendem Stahl angebracht, durch die heißes Wasser gepumpt wird. (Abb. 3.5).

Abbildung 3.5: Heizrohre aus nichtrostendem Stahl in einem Biogasfermenter¹⁴



¹³ Internet: www.energytech.at/%28de%29/biogas/results/id4430.html

¹⁴ Internet: www.weltec-biopower.de/Fermenter.290.0.html

Zusätzlich wird die Außenwand des Fermenters isoliert, um die Wärme zu halten. Das entstehende Biogas sammelt sich im oberen Bereich des Fermenters, über dem flüssigen Gärgut. Das Dach eines Fermenters dient als Gasspeicher. Oftmals wird dieses daher als Tragluftdach ausgeführt (Abb. 3.6).

Abbildung 3.6: Biogasfermenter mit Tragluftdach¹⁵



Es ist somit flexibel und passt sich der Menge des Biogases im Fermenter an. Damit die Plane des Daches bei einer niedrigen Biogasproduktion nicht in sich zusammenfällt, wird es durch ein Gebläse ständig in Form gehalten. Dies ist auch notwendig, um es weniger anfällig gegenüber Wind zu machen. Als Baumaterial für den Fermenter wird häufig Beton eingesetzt. Die Innenseite wird dabei im oberen Bereich mit einem Epoxidharz beschichtet, um den Beton vor Korrosionsschäden zu schützen, welche vor allem an der Phasengrenze zwischen dem flüssigen Gärgut und dem Gas zu beobachten sind. Heutzutage werden aber auch Fermenter gebaut, welche vollständig aus nichtrostendem Stahl bestehen.

Das vergorene Substrat wird aus dem Fermenter in einen Nachgärbehälter gepumpt. Dort gärt es noch weiter aus. Das flüssige vergorene Substrat, welches im Nachgärbehälter übrigbleibt, kann z.B. als Dünger eingesetzt werden.

Das während des Prozesses entstandene Biogas besteht zu ca. 50 bis 70% aus Methan und außerdem aus Kohlenstoffdioxid, Wasserdampf, Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff und der Wasserdampf sind für die weitere Nutzung des Gases problematisch. Das Biogas muss daher aufbereitet

¹⁵ Internet: www.weltec-biopower.de/Fermenter.290.0.html

werden. Der Wasserdampf wird dabei durch Kondensation abgeschieden. Um den Schwefelwasserstoff aus dem Gas zu entfernen, werden hauptsächlich zwei Methoden angewandt. Eine Möglichkeit besteht darin, in den Fermenter Luft einzublasen. Der darin enthaltene Sauerstoff reagiert mit dem Schwefelwasserstoff zu elementarem Schwefel und Wasser. Eine andere Methode ist eine externe Entschwefelungsanlage. In dieser wird der Schwefelwasserstoff mittels einer Lauge ausgewaschen.

Am weitesten verbreitet ist in Deutschland, die Nutzung des Biogases direkt an der Biogasanlage in einem Blockheizkraftwerk (Abb.3.7).

Abbildung 3.7: Blockheizkraftwerk mit Biogasmotor¹⁶



Dieses verbindet die Gewinnung von Strom und Wärme durch das Prinzip der Kraft-Wärme-Kopplung. Das Biogas wird dabei in einem Gasmotor verbrannt, welcher wiederum einen Generator antreibt. Der dadurch erzeugte Strom kann in das öffentliche Stromnetz eingespeist werden. Die durch die Verbrennung entstandene Abwärme wird ebenfalls genutzt. Mittels eines Wärmeübertragers wird Wasser aufgeheizt, welches anschließend zur Beheizung des Fermenters, aber auch anderen Gebäuden in der Umgebung, verwendet werden kann. Statt der Verbrennung in einem Blockheizkraftwerk, kann das Biogas auch noch weiter aufbereitet werden und in das Erdgasnetz eingespeist werden. Dazu wird aus dem Biogas auch noch das Kohlendioxid entfernt.

¹⁶ Internet: www.tognum.com/presse/pressemitteilungen/presse-detail/news/mtu_onsite_energy_showcases_biogas_cogeneration_modules_at_agritechnica/news_smode/images/cHash/5c511f8dc948ec43eea00a8a53a0ad02/index.de.html

4 Anaerobe Biokorrosion

Als Korrosion wird allgemein eine Beschädigung von metallischen Werkstoffen, in Folge von chemischen Reaktionen des Werkstoffes mit der Umgebung, verstanden. Die Beschädigung geht dabei von der Oberfläche aus.¹⁷

Häufig wird mit dem Begriff Korrosion die elektrochemische Korrosion beschrieben.

Voraussetzung für diese Art der Korrosion von Metallen, ist die Ausbildung eines Systems aus zwei leitend verbundenen Elektroden (Anode und Kathode) und einem Elektrolyt. Dieses System wird als Korrosionselement bezeichnet.¹⁸ Anode und Kathode werden jeweils durch zwei unterschiedliche Metalle oder durch verschiedene Gefügebestandteile eines Metalls gebildet. Die Anode ist dabei das Metall, bzw. der Gefügebestandteil mit dem geringeren elektrochemischen Potential gegenüber dem Elektrolyt¹⁹. Das Metall der Anode wird oxidiert, das bedeutet, es gibt Elektronen ab und die dabei entstehenden Metall-Ionen gehen in Lösung. Das Metall korrodiert. Die Reaktionsgleichung der Anodenreaktion für Eisen lautet:



Bei der Gegenreaktion an der Kathode, werden zwei Fälle unterschieden, die Sauerstoffkorrosion und die Wasserstoffkorrosion. Ist im Elektrolyt elementarer Sauerstoff aus der Luft gelöst, nimmt dieser die freien Elektronen auf (Reduktion), und reagiert mit Wasser zu Hydroxid-Ionen (OH^-):



Handelt es sich bei dem Elektrolyt um eine saure Lösung und herrscht zudem ein Sauerstoffmangel, werden die Protonen (H^+) der Oxoniumionen (H_3O^+) aus der Lösung zu Wasserstoff reduziert:

¹⁷ Kaesche, H.(1990): Korrosion der Metalle, 3. Auflage, Berlin, Springer-Verlag, S. 1

¹⁸ Arnold, B.: Grundlagen der Korrosion von Metallen, S.1

Internet: www.materialmagazin.com/main/download/182?partType=PDF_LINK

¹⁹ Arnold, B.: Grundlagen der Korrosion von Metallen, S.3

Internet: www.materialmagazin.com/main/download/182?partType=PDF_LINK



Die Korrosion von Eisen ist jedoch auch in anaeroben Bereichen, wie z.B. in Abwasserreinigungsanlagen oder am Boden von Öltanks zu beobachten. Dabei wird Eisen durch anaerobe Bakterien bzw. deren Stoffwechselprodukte oxidiert. Diese Form der Korrosion wird als anaerobe Biokorrosion bezeichnet.

Mikroorganismen bilden an Grenzflächen von festen zu flüssigen Phasen oder auch von flüssigen zu gasförmigen Phasen sogenannte Biofilme. Dabei handelt es sich um komplexe Ökosysteme, bestehend aus einer Vielzahl von Bakterienarten mit unterschiedlichen Stoffwechselabläufen. Der Biofilm ist eine schleimige Schicht, die aus einer Verbindung von Wasser und extrazellulären polymeren Stoffen besteht. Diese Stoffe werden von den Mikroorganismen ausgeschieden. Die Schicht ist stabil und schützt die Organismen vor äußeren Einflüssen.²¹

Die Zelldichte im Biofilm ist hoch und ein gesteigerter Stoffumsatz der Organismen ist gegeben²². Ist Eisen mit einem Biofilm bedeckt, kann dies zur Biokorrosion führen.

Die anaerobe Biokorrosion wird durch sulfatreduzierende Bakterien verursacht. Dabei gibt es zwei Korrosionsmechanismen. Zum einen benutzen die Bakterien Stoffe aus natürlichen Verwesungsprozessen, zum Beispiel aus Abwasser, für die Reduktion von Sulfaten (SO_4^-) zu Schwefelwasserstoff (H_2S). Sulfate sind in natürlichen Gewässern zu finden. Der dadurch entstandene Schwefelwasserstoff greift Eisen an. Beim zweiten Mechanismus dient den Bakterien Wasserstoff als Reduktionsmittel. Dieser bildet sich in Folge von Wasserstoffkorrosion (siehe oben), auf der Oberfläche des Eisens.²³

²⁰ Bargel, H.-J., Schulze, G. (2008): Werkstoffkunde, 10. Bearbeitete Auflage, Berlin, Springer-Verlag Berlin, S. 58f

²¹ Internet: www.cil-online.de/biofouling.

²² Messal, C.: Biofilme-Biofouling-Biokorrosion, MICOR Groß Lüsewitz, 2008, S.3

Internet: www.haw-hamburg.de/fileadmin/user_upload/Gleichstellung/downloads/haw-scherer_vorlesung_biotech_messal_web.pdf

²³ Max-Planck-Institut für Marine Mikrobiologie, Bakterien Korrodieren Eisen, Pressemitteilung 2004

Internet: www.mpi-bremen.de/Bakterien_korrodieren_Eisen.html

Dabei finden folgende Reaktionen statt²⁴:



Durch die Reaktion des Eisens mit dem Schwefelwasserstoff, entsteht Eisensulfid (FeS). Dieses weist eine auffällige schwarze Farbe auf²⁵.

Forscher des Max-Planck-Instituts für Marine Mikrobiologie, haben noch einen weiteren Korrosionsmechanismus entdeckt. Es wurden neue Bakterien entdeckt, die im engen Kontakt mit Eisen, diesem anscheinend direkt Elektronen entziehen. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist dabei deutlich schneller, als bei der Reduktion durch Wasserstoff. Wie dieser Übergang der Elektronen vom Eisen zu den Bakterien funktioniert, ist noch nicht erforscht.²⁶

²⁴ Messal, C.: **Biofilme-Biofouling-Biokorrosion, MICOR Groß Lüsewitz, 2008, S.28**

Internet: www.haw-hamburg.de/fileadmin/user_upload/Gleichstellung/downloads/haw-scherer_vorlesung_biotech_messal_web.pdf

²⁵ **Max-Planck-Institut für Marine Mikrobiologie, Bakterien Korrodieren Eisen, Pressemitteilung 2004**

Internet: www.mpi-bremen.de/Bakterien_korrodieren_Eisen.html

²⁶ **Max-Planck-Institut für Marine Mikrobiologie, Bakterien Korrodieren Eisen, Pressemitteilung 2004**

Internet: www.mpi-bremen.de/Bakterien_korrodieren_Eisen.html

5 Einfluss von Anlauffarben auf das korrosive Verhalten von Schweißverbindungen

Bei dem in dieser Arbeit untersuchten Stahl handelt es sich um einen hochlegierten Chrom-Nickel-Stahl. Diese Stähle gehören zu den korrosionsbeständigen Stählen. Die Korrosionsbeständigkeit dieser Stähle, ist auf den hohen Chromanteil zurückzuführen.

Chrom hat die Eigenschaft, eine Passivschicht zu bilden. Ab einer Chromkonzentration von 12%²⁷ im Stahl, ist eine Passivierung des Stahls zu beobachten. Ist genügend Sauerstoff in der Umgebung vorhanden, bildet sich an der Oberfläche eine dünne (ca. 10nm), festhaftende, porenfreie Chromoxidschicht, die sog. Passivschicht. Diese Schicht schützt den Stahl vor der Atmosphäre und verhindert eine weitere Oxidation des Materials und somit die Korrosion. Wird die Schicht zerstört, z.B. durch Kratzer in der Oberfläche, repariert sich diese von selbst, wenn genügend Sauerstoff vorhanden ist. In reduzierenden Medien, wie z.B. Schwefelsäure, wird die Bildung einer Oxidschicht jedoch erschwert, bzw. sogar unmöglich²⁸. Dieser natürliche Korrosionsschutz der hochlegierten Chrom-Nickel-Stähle kann aber auch durch thermische Einwirkung, wie z.B. beim Schweißen, beeinträchtigt werden. Durch die Einbringung von Wärme in das Material in Folge des Schweißvorgangs, kommt es zu einer Veränderung der Oberfläche. Diese wird anhand von sog. Anlauffarben sichtbar. Die Anlauffarben verlaufen als mehrere, farbige Streifen parallel zur Schweißverbindung (Abb. 5.1). Das Farbspektrum reicht dabei von weißgelb, über dunkelblau, bis grau.

²⁷ Bargel, H.-J., Schulze, G. (2005): *Werkstoffkunde*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 9. Bearbeitete Auflage, S. 237f

²⁸ Dilthey, U. (2005): *Schweißtechnische Fertigungsverfahren 2*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 3., bearbeitete Auflage, S154

Abbildung 5.1: WIG-Schweißnaht auf poliertem Chrom-Nickel-Stahl Blech²⁹

Dieser Vorgang ist allgemein bei metallischen Werkstoffen zu beobachten. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Wärme und Sauerstoff kommt es zur Oxidation der Oberfläche des Metalls. Die Dicke der entstehenden Oxidschicht, ist dabei abhängig von der Größe der Wärmeeinwirkung, dem Sauerstoffangebot und dem Werkstoff. Da die Wärmeeinwirkung direkt an der Schweißverbindung am größten ist, entsteht dort auch eine dickere Oxidschicht. Die Stärke der Schicht nimmt mit größer werdendem Abstand zur Schweißverbindung ab. Das Licht wird in Abhängigkeit von der Stärke der Oxidschicht, unterschiedlich Reflektiert. Durch diese Lichtinterferenzen entstehen die unterschiedlichen Farben. Anhand der Farben können also Rückschlüsse auf die Dicke der Oxidschicht, und damit auf die Temperatur, der das Material ausgesetzt war, getroffen werden. Allerdings muss hierbei, wie oben erwähnt, auch der Werkstoff berücksichtigt werden. Die folgenden Abbildungen zeigen Anlauffarben in Abhängigkeit von der Temperatur für einen hochlegierten Stahl und einem unlegierten Werkzeugstahl (Abb. 5.2).

²⁹ Internet: www.isoarc.ch/navigation.html?http://www.isoarc.ch/isojet/mct201/mct201.html

Abbildung 5.2: Anlauffarben für einen unlegierten Werkzeugstahl (links) und für einen hochlegierten Stahl (rechts)^{30,31}

Farbe	Anlass- temperatur
	200 °C
	220 °C
	230 °C
	240 °C
	250 °C
	260 °C
	270 °C
	280 °C
	290 °C
	300 °C
	320 °C
	340 °C
	360 °C



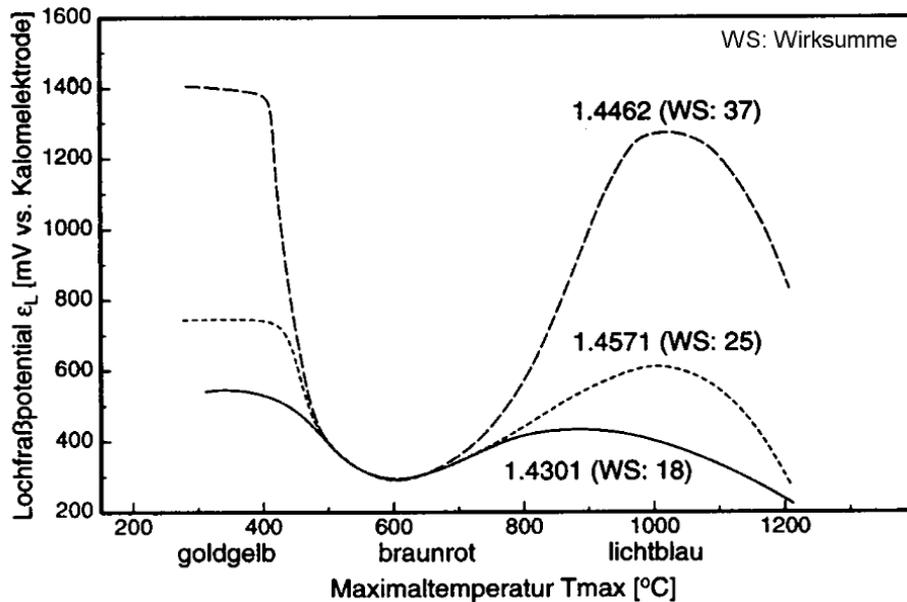
Durch die Wärmeeinwirkung wird auch die korrosionsbeständige Eigenschaft der Chrom-Nickel-Stähle beeinflusst. Die Passivschicht wird in Folge der Wärmeeinwirkung in ihrem Aufbau und in der Stärke verändert. Die ursprünglich dünne Schicht von etwa 10 nm, kann bis auf 300 nm anwachsen. Dies hat eine Beeinträchtigung der Korrosionsbeständigkeit zur Folge. Chrom-Nickel-Stähle sind, vor allem in Chlorid haltigen Medien, anfällig für Lochkorrosion³². Diese entsteht durch eine Wechselwirkung der Passivschicht mit Chlorid-Ionen. Dabei wird zunächst die Oxidschicht lokal durchbrochen. Dadurch entsteht ein anodischer Bereich, in dem sich der Stahl auflöst, die Passivschicht wirkt dabei als Kathode³³. Welchen Einfluss die Anlauffarben auf das Lochfraßpotential haben, zeigt die Abbildung 5.3.

³⁰Internet: www.mss-schweisstechnik.de/media/hpa/fach/Schutzgasschweiss_und_Formieren_Linde.pdf

³¹ Ulrich Fischer: *Tabellenbuch Metall*. 41. Auflage. Verlag Europa-Lehrmittel Nourney, Vollmer, 2001, ISBN 3-8085-1721-2, S. 128B.

³² Bargel, H.-J., Schulze, G.: *Werkstoffkunde*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 9. Bearbeitete Auflage (2005), S. 232

³³ Edelstahl-Vereinigung e.V. mit Verein Deutscher Eisenhütter (1989): *Nichtrostende Stähle*, 2. Neubearbeitete Auflage, Düsseldorf, Verlag Stahleisen, S.62

Abbildung 5.3: Lochfraßpotential in Abhängigkeit der Oxidschichtdicke³⁴

Bezieht man diese Abbildung auf eine Schweißverbindung, ist zu erkennen, dass in unmittelbarer Nähe zur Schweißverbindung (lichtblauer Bereich), und in dem goldgelben Bereich, das Lochfraßpotential am höchsten ist. Im rotbraunen Bereich dazwischen, ist das Lochfraßpotential am niedrigsten. In diesem Bereich ist daher das Auftreten von Lochkorrosion am wahrscheinlichsten. In der Praxis sollten Anlauffarben daher immer entfernen werden, um Korrosion zu vermeiden.

³⁴ Internet: www.mss-schweisstechnik.de/media/hpa/fach/Schutzgasschweiss_und_Formieren_Linde.pdf

6 Korrosion in der Biomasse

In Kapitel 4 wird der Vorgang der anaeroben Biokorrosion beschrieben. Voraussetzung für diese Form der Korrosion ist, die Reduktion von Sulfat zu Schwefelwasserstoff durch anaerobe Bakterien. Durch den Schwefelwasserstoff wird das Eisen angegriffen und korrodiert.

Auch bei anaeroben Vergärungsprozessen entsteht Schwefelwasserstoff³⁵. Also auch bei der Fermentation von Biomasse zu Biogas. Der Schwefelwasserstoff ist ein Bestandteil des Biogases, er kommt darin in geringen Mengen vor (0...1 Vol.-%³⁶).

Sulfat reduzierende Bakterien nutzen Produkte aus der Acidogenese, wie zum Beispiel organische Säuren, Alkohol oder Wasserstoff, als Reduktionsmittel. Die zu reduzierenden Sulfate, sind in der Biomasse in Form von Proteinen enthalten.

Die Voraussetzung für die anaerobe Biokorrosion ist somit gegeben.

Es muss aber auch die Möglichkeit zur Bildung von Biofilmen gegeben sein. Diese werden von Bakterien an Grenzflächen zwischen einer gasförmigen und flüssigen Phase, oder an der Grenze zwischen flüssig und fest gebildet. Die Grenze flüssig /gasförmig, bedeutet im Fermenter die Grenze zwischen der Biomasse und dem Biogas. Bei Anlagen, die eine Entschwefelung des Gases über das einblasen von Luft in den Fermenter realisieren, kommt es an dieser Grenze häufig zu Korrosion. Denn dort leben Bakterien, die zwar zunächst den giftigen Schwefelwasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser und Schwefel abbauen, die aber auch Schwefelsäure aus Wasser, Sauerstoff und Schwefel bilden³⁷. Aber auch für die Bildung eines Biofilms zwischen einer flüssigen Phase und einem festen Stoff, gibt es theoretisch genügend Möglichkeiten. An allen Geräten, die sich in der Biomasse befinden, wie Rührwerke, Pumpen, oder auch die Fermenterheizung, sollte die Bildung eines Biofilms möglich sein, und somit auch die Korrosion.

³⁵ Bayer. Landesamt für Umwelt (Hrsg.):

Biogashandbuch Bayern – Materialienband, Kapitel 1.1 bis 1.5, S. 65, Stand Juli 2007, Augsburg

Internet: www.lfu.bayern.de/abfall/biogashandbuch/doc/kap1bis15.pdf

³⁶ Watter, H. (2009): **Nachhaltige Energiesysteme**, 1. Auflage, Wiesbaden, Vieweg+Teubner, S.187

³⁷ Internet: www.schwefelwasserstoff.de/page12.php

7 Elektrochemische Messungen an Schweißverbindungen

In den folgenden Kapiteln wird die Durchführung eines Versuchs zur Messung von Korrosionspotentialen und Stromdichte-Potential -Kurven an sowohl gebeizten, als auch unbehandelten Schweißverbindungen behandelt. Die Messungen erfolgen in Biomasse und weiteren Elektrolyten.

7.1 Beschreibung der Proben

Die Heizungsrohre im Fermenter, der in der Einleitung genannten Biogasanlage, sind aus dem Stahl mit der Werkstoffnummer 1.4571. Dabei handelt es sich um einen nichtrostenden, austenitischen Chrom-Nickel-Stahl mit dem Kurzzeichen X6CrNiMoTi17-12-2. Der Stahl enthält <0,08 % Kohlenstoff, 16,5-18,5 % Chrom, 10,5-13,5 % Nickel und 2,0-2,5 % Molybdän und außerdem 0,4-0,7% Titan³⁸. Aufgrund des Chromanteils von >12%, hat dieser Werkstoff die Eigenschaft, eine Passivschicht zu bilden (s. Kapitel 5). Die Legierungselemente Molybdän und Titan verbessern die Beständigkeit des Stahls gegen Lochkorrosion, bzw. interkristalliner Korrosion³⁹.

Als Proben stehen vier original Schweißverbindungen von Heizungsrohren aus dem Biogasfermenter zur Verfügung. Die Schweißarbeiten wurden beim Bau der Biogasanlage vor Ort, im WIG-Schweißverfahren, ausgeführt. Diese Proben stellen also die Praxis dar, wie sie beim Bau von Bioanlagen vorzufinden ist. Die folgende Abbildung zeigt die Schweißverbindungen an den Heizungsrohren im Fermenter:

³⁸ THYSSENKRUPP MATERIALS INTERNATIONAL GMBH, Technischer Verkauf / Qualitätsmanagement, Mühlheim a. d. Ruhr

Internet: http://www.edelstahl-service-center.de/tl_files/ThyssenKrupp/PDF/Datenblaetter/1.4571.pdf

³⁹ Edelstahl-Vereinigung e.V. mit Verein Deutscher Eisenhütter (1989): Nichtrostende Stähle, 2. Neubearbeitete Auflage, Düsseldorf, Verlag Stahleisen, S.16f

Abbildung 7.1: Schweißverbindungen an Heizungsrohren im Biogasfermenter



Aus nicht verbauten Rohrteilen, wurden vier Proben herausgetrennt. An zwei Proben wurden die Schweißverbindungen nachbehandelt, und die Anlauffarben durch Beizen entfernt. Die restlichen Proben wurden unbehandelt gelassen. In der folgenden Abbildung ist eine unbehandelte Probe von beiden Seiten zu sehen:

Abbildung 7.2: original Probe mit Anlauffarben, Vorder- und Rückseite



Zum Vergleich sind im Institut für Werkstoffkunde und Schweißtechnik an der HAW Hamburg, Proben aus dem gleichen Stahl angefertigt worden (Abbildung 7.3).

Abbildung 7.3: Nachgefertigte Probe mit Anlauffarben, Vorder- und Rückseite

Auch von diesen Proben sind jeweils zwei unbehandelte Proben und zwei gebeizte Proben vorhanden.

Auf allen Proben wurden mit Beschriftet. Dabei sind die original Rohrproben mit R1 bis R4 gekennzeichnet, und die nachgefertigten Proben mit P1 bis P4. Zudem haben alle Proben eine Markierung erhalten, bis zu dieser sie später bei den Messungen, in den jeweiligen Elektrolyten eingetaucht werden.

7.2 Auswahl der Messmethoden

Ziel dieses Versuches ist es zu ermitteln, welchen Einfluss die Anlauffarben, auf das korrosive Verhalten der Schweißverbindungen, in der Biomasse haben.

Dazu sollten die Messungen möglichst nah an die Bedingungen im Fermenter herankommen. Dies gelingt am ehesten, wenn die Messungen vor Ort an der Biogasanlage durchgeführt werden. Im Fermenter direkt, sind Messungen nicht möglich, da dieser aufgrund der notwendigen anaeroben Atmosphäre im Inneren, nicht geöffnet bzw. betreten werden kann. Es besteht jedoch die Möglichkeit, Biomasse über einen Hahn aus dem Fermenter zu entnehmen. Die Biomasse wird im Fermenter beheizt. Das bedeutet, sobald die Biomasse abgefüllt wird, kühlt diese ab, und die Umgebungsbedingungen entsprechen nicht mehr denen im Fermenter. Um diese Abkühlung möglichst gering zu halten, sollten die Messungen daher nicht viel Zeit in Anspruch nehmen.

Charakteristisch für passivierbare Stähle sind Stromdichte-Potential-Kurven

(Abb. 7.4)

Diese lassen sich für passivierbare Stähle in vier Bereiche einteilen:

- aktiver Zustand
- Übergangsbereich
- passiver Zustand
- transpassiver Zustand

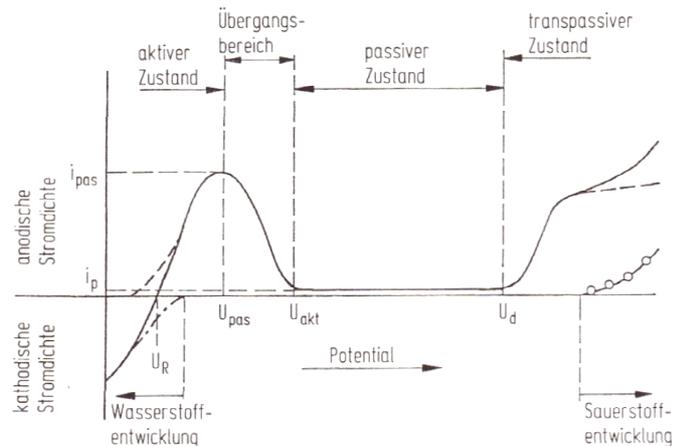
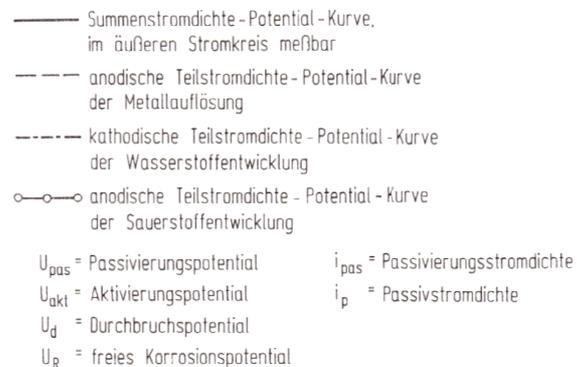


Abbildung 7.4: Stromdichte-Potentialkurve eines nichtrostenden Stahls in Schwefelsäure⁴⁰



Vom Korrosionspotential U_R bis zum Passivierungspotential U_{pas} , findet eine aktive Metallauflösung statt. Ist die maximale Stromdichte erreicht, beginnt die Passivschichtbildung, und die Stromdichte fällt ab. Sobald die Passivschicht vollständig ausgebildet ist, bleibt die Stromdichte auf konstant niedrigem Niveau, bis zum Erreichen des Durchbruchpotentials. Ab dort wird die Passivschicht instabil und beginnt sich aufzulösen.⁴¹

In Kapitel 5 wird beschrieben, wie Anlauffarben die Passivschicht verändern. Wenn dies auch Auswirkungen auf das korrosive Verhalten der Schweißverbindungen in der Biomasse hat, wäre dies anhand einer Stromdichte-Potential-Kurve-Messung zu erkennen. Verschlechtert sich die Korrosionsbeständigkeit durch die Anlauffarben, hätte dies eine Verschiebung des Durchbruchpotentials zur Folge. Das heißt, der Übergang vom passiven Zustand

⁴⁰ Edlstahl-Vereinigung e.V. mit Verein Deutscher Eisenhütter (1989):Nichtrostende Stähle,2. Neubearbeitete Auflage,Düsseldorf, Verlag Stahleisen, S.44

⁴¹ Edlstahl-Vereinigung e.V. mit Verein Deutscher Eisenhütter (1989):Nichtrostende Stähle,2. Neubearbeitete Auflage,Düsseldorf, Verlag Stahleisen, S.43f

zum transpassiven Zustand, würde bei einem geringeren Potential stattfinden, als bei einer Probe ohne Anlauffarben.

Die Messung von Stromdichte-Potential-Kurven ist zudem ohne größeren Aufwand auch außerhalb eines Labors durchzuführen, da alle benötigten Gerätschaften leicht zu transportieren sind. Dies wäre daher eine geeignete Methode, für die Untersuchung der Proben.

7.3 Auswahl der Elektrolyten und Versuchsbedingungen

Das Hauptaugenmerk der Untersuchung, liegt auf dem korrosiven Verhalten von Schweißverbindungen in der Biomasse. Um Schlüsse über das Verhalten in der Biomasse ziehen zu können, sollten Vergleichsmessungen in einem anderen Elektrolyten durchgeführt werden. Im Idealfall handelt es sich dabei um einen Musterelektrolyten, der ähnliche Eigenschaften, wie die Biomasse hat und leicht im Labor herzustellen ist.

Die Biomasse ist anaerob, das heißt, Sauerstoff liegt nur in gebundener Form vor. Die Herstellung einer anaeroben Flüssigkeit im Labor wäre mit hohem Aufwand verbunden, da in Wasser immer aus der Luft gelöster Sauerstoff vorliegt. Dieser müsste erst entfernt werden.

Aus Kapitel 6 geht hervor, dass Schwefelwasserstoff die Korrosion in Biogasanlagen verursacht. Dieses ist jedoch ein hochgiftiges Gas⁴². Ein Umgang damit erfordert daher erhöhte Vorsicht und somit einen erhöhten Aufwand. Der Einsatz von Schwefelwasserstoff, zur Herstellung eines Elektrolyten kommt somit auch nicht Frage.

Daher wird der die Suche nach einem geeigneten Elektrolyten auf Eigenschaften beschränkt, die relativ einfach nachzustellen sind. Dabei handelt es sich in erster Linie um den pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit der Biomasse. Beide Werte beeinflussen allgemein die Korrosion. Der pH-Wert ist ein Maß für die Konzentration von Oxonium-Ionen (H_3O^+) in einer Lösung. Je höher die

⁴² Air Liquide: SICHERHEITSDATENBLATT Rev. - Ausgabe-Nr. : 2 - 01
gemäß RL 1907/2006/EG
http://www.airliquide.de/gasekatalog/sdb/073__schwefelwasserstoff.pdf

Konzentration ist, desto saurer ist die Lösung. Dies beeinflusst die Kathodenreaktion bei der Korrosion. Je nach Konzentration findet entweder Sauerstoffkorrosion oder Wasserstoffkorrosion statt (vgl. Kapitel 4).

Die elektrische Leitfähigkeit ist ein Maß für die in einer Flüssigkeit gelösten Ionen. Je mehr Ionen vorliegen, desto höher ist die elektrische Leitfähigkeit und damit auch die Korrosionsgeschwindigkeit.

In der Biomasse wurden eine elektrische Leitfähigkeit von etwa von 17 mS/cm, sowie ein durchschnittlicher pH-Wert von 7,4 gemessen.

Daraus folgt die Überlegung, eine Lösung mit ähnlichen Werten herzustellen. Wasser hat im Vergleich eine geringe elektrische Leitfähigkeit von ca. 500µS/cm. Die Leitfähigkeit lässt sich einfach erhöhen, indem ein Salz im Wasser gelöst wird. Salze liegen in Wasser als Ionen gelöst vor und erhöhen somit die elektrische Leitfähigkeit. Da der pH-Wert von Wasser in etwa dem der Biomasse entspricht, sollte ein neutrales Salz gewählt werden, um den pH-Wert nicht weiter zu verändern.

Aus Kapitel 6 geht hervor, dass in der Biomasse Sulfate vorhanden sind, die wiederum von Bakterien zu Schwefelwasserstoff abgebaut werden. Daher wird als Elektrolyt für Vergleichsmessungen eine Lösung von dem Salz Natriumsulfat (Na_2SO_4) in Wasser gewählt. Das Natriumsulfat liegt in Wasser als Na^+ und SO_4^- gelöst vor.

Zusätzlich werden noch Messungen in einfachem Leitungswasser durchgeführt.

Die Biomasse wird im Fermenter auf ca. 40°C geheizt. Daher werden für die Messungen mit Wasser und der Natriumsulfatlösung, der jeweilige Elektrolyt auch auf 40°C erwärmt. Ergänzend werden Messungen bei 20 °C durchgeführt.

7.4 Versuchsdurchführung

Im Folgenden wird der Verlauf der Versuchsdurchführung für die Stromdichte-Potential-Kurve Messung in der Biomasse, im Wasser und in der Natriumsulfatlösung, beschrieben. Die Durchführung der Messungen in der Biomasse wird ausführlich beschrieben. Da die Durchführung für die Messungen

in den anderen Elektrolyten vom Prinzip identisch ist, wird in den betreffenden Kapiteln nur auf die Unterschiede zur Messung in der Biomasse eingegangen.

7.4.1 Elektrolyt Biomasse

Die Aufnahme von Stromdichte-Potential-Kurven erfolgt mit einem Potentiostaten. Dies ist ein Gerät, in dem Strommessung, Potentialmessung und Polarisationsmessung vereint sind⁴³. Es wird mit einer elektrochemischen Zelle verbunden. Dabei handelt es sich um eine Zusammenschaltung des zu untersuchenden Materials als Arbeitselektrode mit einer Gegenelektrode und einer Bezugselektrode in einem Elektrolyten⁴⁴. Zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode wird der Strom gemessen, zwischen der Arbeitselektrode und Bezugselektrode wird die Spannung bestimmt.

Potentiale werden allgemein im Bezug zur Standardwasserstoffelektrode bestimmt. Diese wird jedoch in der Praxis kaum angewandt, da sie sehr empfindlich ist. Stattdessen werden häufig sogenannte Elektroden zweiter Art verwendet. Dies sind Metall/Metallionen-Elektroden.⁴⁵

Für diesen Versuch wurde eine Silber/Silberchlorid-Elektrode verwendet. Als Gegenelektrode wird Platin verwendet. Der Elektrolyt ist die Biomasse.

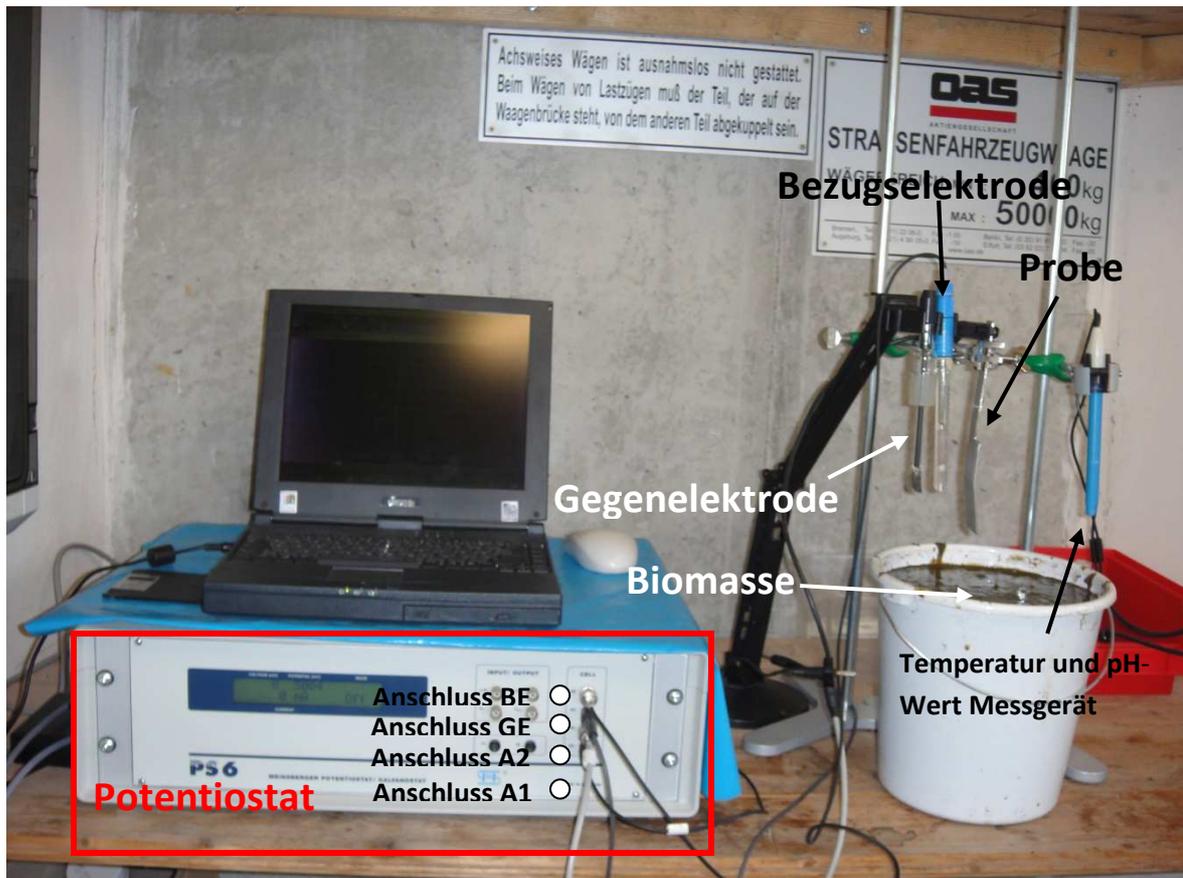
Die folgende Abbildung zeigt die Versuchsanordnung in der Biogasanlage:

⁴³ Heitz, E., Henkhaus, R., Rahmel, A.: Korrosionskunde im Experiment, 2. überarbeitete Auflage, VCH Weinheim 1990, S.26

⁴⁴ Heitz, E., Henkhaus, R., Rahmel, A.: Korrosionskunde im Experiment, 2. überarbeitete Auflage, VCH Weinheim 1990, S.25

⁴⁵ Heitz, E., Henkhaus, R., Rahmel, A.: Korrosionskunde im Experiment, 2. überarbeitete Auflage, VCH Weinheim 1990, S.19f

Abbildung 7.5: Versuchsanordnung Stromdichte-Potential-Kurve- Messung in Biomasse



Zunächst wird die Versuchsanordnung gemäß Abbildung aufgebaut.

Dazu werden die einzelnen Elektroden an den Potentiostat angeschlossen. Die zu untersuchende Probe ist die Arbeitselektrode und verfügt über zwei Anschlüsse, A1 und A2. Die Gegenelektrode wird an den Anschluss GE und die Bezugselektrode an den Anschluss BE angeschlossen. Die Probe wird über eine Krokodilklemme angeschlossen. Es ist darauf zu achten, dass ein ausreichender Kontakt zwischen der Klemme und der Probe besteht. Außerdem darf die Probe nicht anderweitig elektrisch leitenden Kontakt haben.

Der Potentiostat wird über eine Software von einem Notebook aus bedient. Bevor die Stromdichte-Potential-Kurven aufgenommen werden, wird zunächst das Korrosionspotential gemessen. Dies bezeichnet, das sich bei einer Elektrode, ohne den Einfluss einer äußeren Stromquelle, einstellende Potential⁴⁶. Dazu wird über einen Zeitraum, das Potential zwischen der Probe und der Bezugselektrode bestimmt. Zunächst wird aber über die Software eingegeben aus welchem Metall

⁴⁶ Heitz, E., Henkhaus, R., Rahmel, A.: Korrosionskunde im Experiment, 2. überarbeitete Auflage, VCH Weinheim 1990, S.22

die Probe besteht und wie groß die Oberfläche dieser ist. Die Größe der Oberfläche wird später für die Berechnung der Stromdichte benötigt. Anschließend wird ein Messprotokoll geöffnet, und die Art der Messung und die Dauer der Messung eingegeben. Außerdem wird festgelegt, in welchen Zeitabständen die Werte ermittelt werden sollen. Die gemessenen Werte können als Kurve in einem Diagramm dargestellt werden. Wenn sich das gemessene Potential nicht mehr verändert, ist dieser Wert das Korrosionspotential. Es kann jedoch einige Zeit dauern, bis sich ein konstanter Wert einstellt. Da die Biomasse während der Messung nicht zu stark auskühlen soll, wird die Korrosionspotential-Messung auf fünf Minuten beschränkt.

Nachdem alle Eingaben gemacht worden sind, wird die Biomasse aus dem Fermenter in einen fünf Liter Eimer abgefüllt. Dabei ist darauf zu achten, dass keine unnötige Durchmischung mit der Umgebungsluft stattfindet, um den anaeroben Zustand innerhalb der Masse möglichst aufrecht zu erhalten.

Die Elektroden werden in die Biomasse eingetaucht. Dabei ist darauf zu achten, dass die Probe bis zur Markierung eingetaucht wird. Die Gegen- und Bezugselektrode sind soweit einzutauchen, dass sie sich in etwa auf der Höhe der Schweißnaht befinden. Der Abstand zwischen den Elektroden sollte möglichst gering sein (Abbildung 7.6). Zusätzlich werden die Elektroden eines Leitfähigkeitsmessgeräts und eines pH-Wert Messgeräts, sowie ein Temperaturfühler in die Biomasse getaucht.

Abbildung 7.6: Elektroden in der Biomasse

Ist alles eingerichtet, kann die Messung gestartet werden. Die Spannung wird vom Potentiostat aufgezeichnet und über die Software als Kurve auf dem Bildschirm ausgegeben. Zu Beginn der Messung werden die Leitfähigkeit, der pH-Wert und die Temperatur der Biomasse notiert.

Sind die fünf Minuten beendet, werden das letzte gemessene Korrosionspotential, sowie erneut die Temperatur und der pH-Wert notiert.

Im nächsten Schritt wird die Stromdichte-Potential-Kurve bestimmt. Dazu wird das Probenpotential, mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit, kontinuierlich erhöht. Die sich dabei einstellenden Ströme werden gemessen. Um die Stromdichte zu erhalten, müssen diese Werte durch die Fläche der Probe geteilt werden. Trägt man die Stromdichte über das jeweils zugehörige Potential auf, erhält man die Stromdichte-Potential-Kurve.

Für diese Messung wird ein neues Messprotokoll angelegt. Darin wird wieder die Art der Messung festgelegt. Zusätzlich wird der Start- und Endwert des Potentialbereichs angegeben, mit dem die Probe belastet werden soll. Das Startpotential sollte etwa 100 bis 150 mV unter dem vorher gemessenen Korrosionspotential liegen. Der Endwert wird so gewählt, dass er kurz hinter dem Durchbruchpotential liegt. Da man diesen Wert zunächst nicht genau kennt, ist er für die erste Messung abzuschätzen. Es sollte jedoch darauf geachtet werden,

dass die Probe nicht weit über das Durchbruchpotential hinaus belastet wird, um diese nicht zu beschädigen. Desweiteren wird die Änderungsgeschwindigkeit für das Potential gewählt. In diesem Fall 5 mV/s.

Sind alle eingaben beendet, wird die Messung gestartet. Es werden erneut die Temperatur, der pH-Wert und die Leitfähigkeit abgelesen und notiert. Die Stromdichte-Potential-Kurve wird auf dem Notebook angezeigt. Da mit dem Potentiostat nur Ströme gemessen werden können, wird die Stromdichte automatisch von der Software, aus den Strömen und der am Anfang eingegebene Oberfläche, berechnet. Am Ende der Messung werden wieder Temperatur und pH-Wert aufgenommen.

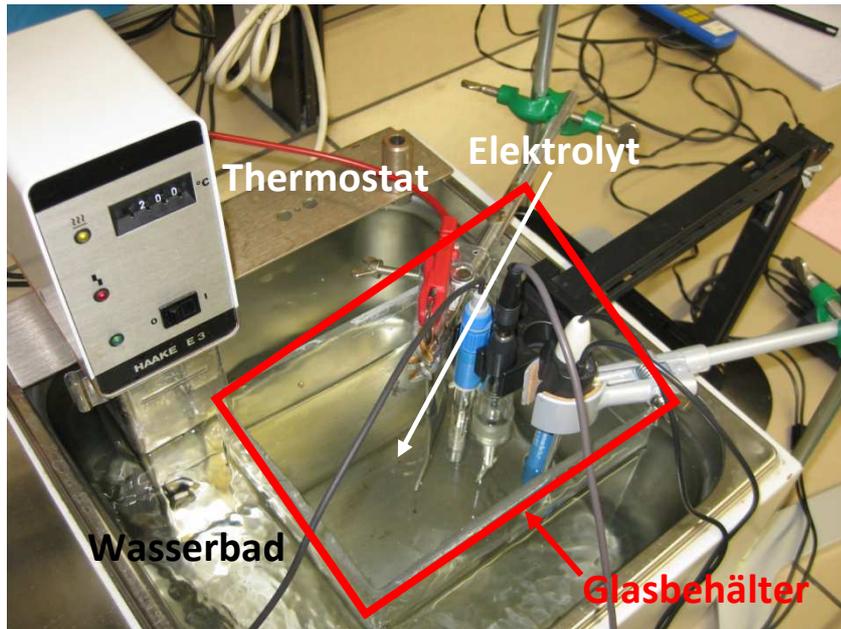
Nach der Messung des Korrosionspotentials und der Stromdichte-Potential-Kurve einer Probe, werden die Elektroden unter Wasser gereinigt. Ebenso wird frische Biomasse abgefüllt. Die restlichen Proben werden nach der gleichen Vorgehensweise vermessen.

7.4.2 Elektrolyt Wasser

Da die Messungen bei einer Temperatur des Wassers von 20°C und 40°C durchgeführt werden, muss die Möglichkeit bestehen, das Wasser erwärmen zu können und die Temperatur zu halten. Die Versuchsanordnung aus dem vorherigen Kapitel wird daher um ein Thermostat ergänzt. Der Elektrolyt, in diesem Fall Wasser, befindet sich in einem Glasgefäß, das wiederum im Wasserbad des Thermostaten steht.

Die Folgende Abbildung zeigt die Versuchsanordnung mit Wasser als Elektrolyt (Potentiostat nicht im Bild):

Abbildung 7.7: Versuchsanordnung Stromdichte-Potential-Kurve- Messung in Wasser



Die Versuchsdurchführung der Messungen im Wasser ist identisch zu der in Biomasse. Die Dauer der Korrosionspotentialmessung wird jedoch auf 30 Minuten erhöht. So wird sichergestellt, dass der gemessene Wert möglichst nah am wahren Korrosionspotential liegt, da das System länger Zeit hat, ein Gleichgewicht einzustellen.

Für die Messungen bei 40°C, wird am Thermostat dieser Wert eingestellt. Es wird gewartet, bis sich das Wasser auf die entsprechende erwärmt, und erst dann mit den Messungen begonnen. Die Temperatur sollte zwischendurch kontrolliert, und die Einstellung am Thermostat gegebenenfalls angepasst werden. Auch hier wird für jede Probe wieder frisches Wasser verwendet.

7.4.3 Elektrolyt Natriumsulfatlösung

Die Versuchsdurchführung dieser Messungen, ist identisch zu der für Wasser. Anstelle mit Wasser, wird das Glasgefäß mit einer Natriumsulfatlösung gefüllt.

Diese muss zunächst angesetzt werden. Die Lösung soll wie die Biomasse, einen pH-Wert von etwa 7,4 und eine elektrische Leitfähigkeit von 17mS/cm aufweisen.

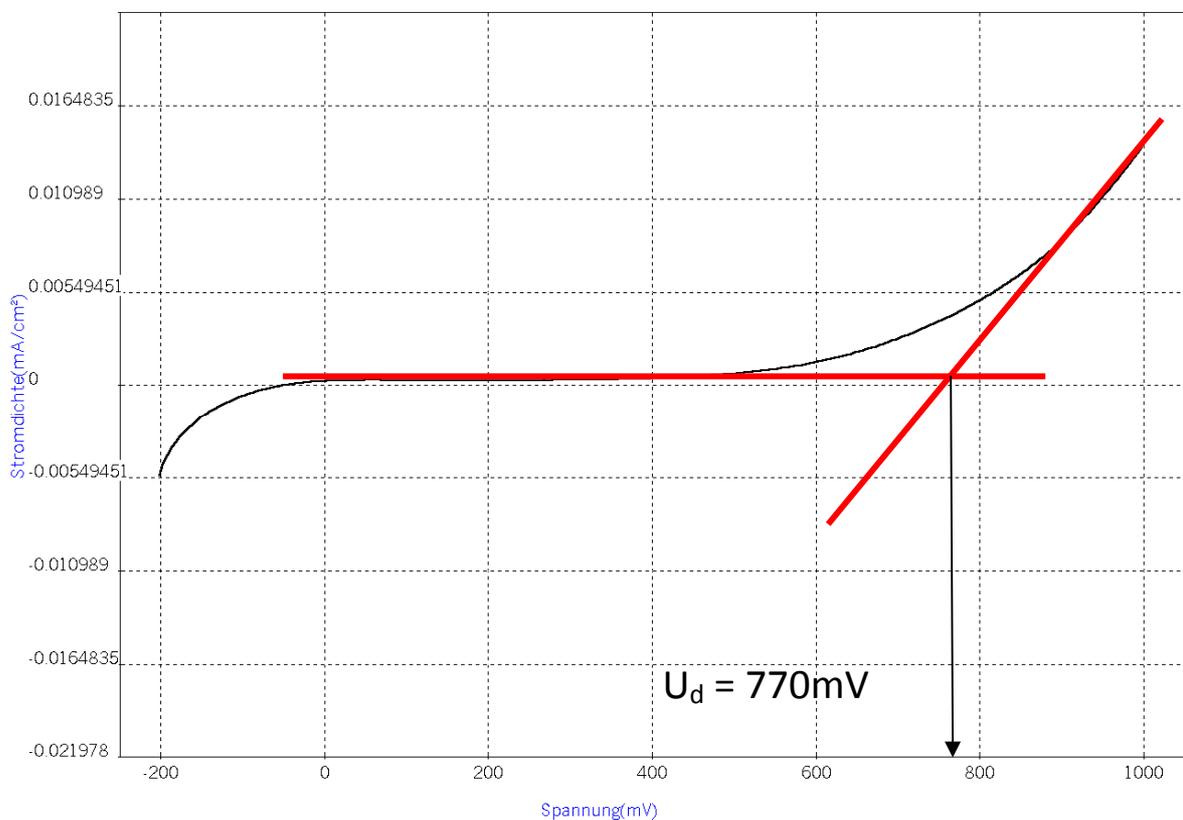
Mehrere Versuche mit unterschiedlichen Lösungen ergaben, dass eine 1,5%-haltige Natriumsulfatlösung diese Anforderungen erfüllt.

Das Glasgefäß fasst etwa 4,5 Liter Flüssigkeit. Das ergibt eine Menge von 67,5g Natriumsulfat. Diese Menge wird abgewogen und in 4,5 Liter Wasser gelöst. Zur Kontrolle werden die Leitfähigkeit und der pH-Wert gemessen. Bei zu starken Abweichungen wird Natriumsulfat bzw. Wasser hinzugefügt.

7.5 Messergebnisse

Aus den Stromdichte-Potential-Kurven wird das Durchbruchpotential ermittelt. Dazu werden zwei Tangenten an die Kurve angelegt. Eine Tangente verläuft entlang des passiven Bereichs, die andere entlang dem Anstieg im transpassiven Bereich. Am Schnittpunkt beider Tangenten wird das Durchbruchpotential U_d abgelesen (Abb. 7.8).

Abbildung 7.8: Beispiel zur Ermittlung des Durchbruchpotentials



Zusätzlich zum Korrosionspotential und dem Durchbruchpotential, wird noch der passive Bereich mit angegeben. Dies ist Differenz aus dem Durchbruchpotential und dem Korrosionspotential.

7.5.1 Elektrolyt Biomasse

In der Biomasse wurden die Proben mehrmals vermessen. Aus den Ergebnissen wurden Mittelwerte berechnet.

Die folgende Tabelle zeigt die Messergebnisse aus der Korrosionspotentialmessung, das aus der Stromdichte-Potential-Kurve ermittelte Durchbruchpotential und für die einzelnen Proben.

Tabelle 7.1: Korrosionspotential, Durchbruchpotential und passiver Bereich der einzelnen Proben in Biomasse

Probe	Anlauffarben	Korrosionspotential [mV]	Durchbruchpotential [mV]	Passiver Bereich [mV]
P1	Mit Anlauffarben	-240	95	335
P2	Ohne Anlauffarben	-231	110	341
P3	Mit Anlauffarben	-262	98	360
P4	Ohne Anlauffarben	-197	127	324
R1	Mit Anlauffarben	-212	90	302
R2	Ohne Anlauffarben	-211	95	306
R3	Mit Anlauffarben	-198	100	298
R4	Ohne Anlauffarben	-198	95	293

Die mit P bezeichneten Proben sind nachträglich angefertigte Proben
Die mit R bezeichneten Proben sind original Proben aus der Biogasanlage

Auffallend sind hier die deutlich negativen Korrosionspotentiale.

In den folgenden Tabellen werden die Korrosionspotentiale der Proben mit Anlauffarben, mit den Korrosionspotentialen der Proben ohne Anlauffarben verglichen. Gleichzeitig werden die Korrosionspotentiale der nachgefertigten

Proben, den Korrosionspotentialen der originalen Proben aus der Biogasanlage, gegenübergestellt. Dazu werden jeweils die Mittelwerte gebildet, und diese auf ganze Zahlen gerundet.

Die Durchbruchspotentiale werden auf die gleiche Weise gegenüber gestellt.

Tabelle 7.2: Korrosionspotentiale [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in der Biomasse

	Original Probe (Mittelwerte)	Nachgefertigte Probe (Mittelwerte)
Mit Anlauffarben (Mittelwerte)	-205	-251
Ohne Anlauffarben (Mittelwerte)	-205	-214

Tabelle 7.3: Durchbruchpotential [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in der Biomasse

	Original Probe (Mittelwerte)	Nachgefertigte Probe (Mittelwerte)
Mit Anlauffarben (Mittelwerte)	95	97
Ohne Anlauffarben (Mittelwerte)	95	119

Ein Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Anlauffarben ist kaum vorhanden. Bei den originalen Proben ist kein Unterschied festzustellen.

7.5.2 Elektrolyt Wasser

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse für die Messungen in ca. 20°C und ca.40°C warmen Wasser aufgeführt:

Tabelle 7.4: Korrosionspotential, Durchbruchpotential und passiver Bereich der einzelnen Proben in Wasser bei 20°C

Probe	Anlauffarben	Korrosionspotential [mV]	Durchbruchpotential [mV]	Passiver Bereich [mV]
P1	Mit Anlauffarben	43	805	762
P2	Ohne Anlauffarben	60	785	725
P3	Mit Anlauffarben	13	765	752
P4	Ohne Anlauffarben	80	730	650
R1	Mit Anlauffarben	-97	670	767
R2	Ohne Anlauffarben	3	720	717
R3	Mit Anlauffarben	-22	625	647
R4	Ohne Anlauffarben	69	720	651

Die mit P bezeichneten Proben sind nachträglich angefertigte Proben
Die mit R bezeichneten Proben sind original Proben aus der Biogasanlage

Tabelle 7.5: Korrosionspotential, Durchbruchpotential und passiver Bereich der einzelnen Proben in Wasser bei 40°C

Probe	Anlauffarben	Korrosionspotential [mV]	Durchbruchpotential [mV]	Passiver Bereich [mV]
P1	Mit Anlauffarben	21	630	609
P2	Ohne Anlauffarben	81	725	644
P3	Mit Anlauffarben	-16	435	451
P4	Ohne Anlauffarben	72	790	718
R1	Mit Anlauffarben	-60	420	480
R2	Ohne Anlauffarben	35	585	550
R3	Mit Anlauffarben	-72	445	517
R4	Ohne Anlauffarben	28	625	597

Die mit P bezeichneten Proben sind nachträglich angefertigte Proben
Die mit R bezeichneten Proben sind original Proben aus der Biogasanlage

Die Durchbruchpotentiale bei 40°C sind niedriger als bei 20°C. Dies ist vor allem bei den Proben mit Anlauffarben zu beobachten.

In den weiteren Tabellen werden wieder die Korrosions- und Durchbruchpotentiale bezogen auf Anlauffarben und Probenart gegenübergestellt, sowohl für 20°C und 40°C.

Tabelle 7.6: Korrosionspotentiale [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Wasser bei 20°C

	Original Probe (Mittelwerte)	Nachgefertigte Probe (Mittelwerte)
Mit Anlauffarben (Mittelwerte)	-60	28
Ohne Anlauffarben (Mittelwerte)	36	70

Tabelle 7.7: Durchbruchpotential [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Wasser 20°C

	Original Probe (Mittelwerte)	Nachgefertigte Probe (Mittelwerte)
Mit Anlauffarben (Mittelwerte)	648	785
Ohne Anlauffarben (Mittelwerte)	720	758

Tabelle 7.8: Korrosionspotentiale [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Wasser bei 40°C

	Original Probe (Mittelwerte)	Nachgefertigte Probe (Mittelwerte)
Mit Anlauffarben (Mittelwerte)	-66	3
Ohne Anlauffarben (Mittelwerte)	32	77

Tabelle 7.9: Durchbruchpotential [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Wasser 40°C

	Original Probe (Mittelwerte)	Nachgefertigte Probe (Mittelwerte)
Mit Anlauffarben (Mittelwerte)	433	533
Ohne Anlauffarben (Mittelwerte)	605	758

Die Proben ohne Anlauffarben, zeigen etwas bessere Werte gegenüber den Proben mit Anlauffarben. Dies wird bei der höheren Temperatur noch deutlicher. Eine Ausnahme bildet das Durchbruchpotential der nachgefertigten Proben bei 20 °C.

7.5.3 Elektrolyt Natriumsulfatlösung

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse für die Messungen in einer ca. 20°C und ca.40°C Natriumsulfatlösung aufgeführt:

Tabelle 7.10: Korrosionspotential, Durchbruchpotential und passiver Bereich der einzelnen Proben in Natriumsulfatlösung bei 20°C

Probe	Anlauffarben	Korrosionspotential [mV]	Durchbruchpotential [mV]	Passiver Bereich [mV]
P1	Mit Anlauffarben	32	980	948
P2	Ohne Anlauffarben	48	995	947
P3	Mit Anlauffarben	12	880	868
P4	Ohne Anlauffarben	69	835	766
R1	Mit Anlauffarben	29	860	831
R2	Ohne Anlauffarben	50	710	660
R3	Mit Anlauffarben	-50	860	910
R4	Ohne Anlauffarben	119	710	591

Die mit P bezeichneten Proben sind nachträglich angefertigte Proben
Die mit R bezeichneten Proben sind original Proben aus der Biogasanlage

Tabelle 7.11: Korrosionspotential, Durchbruchpotential und passiver Bereich der einzelnen Proben in Natriumsulfatlösung bei 40°C

Probe	Anlauffarben	Korrosionspotential [mV]	Durchbruchpotential [mV]	Passiver Bereich [mV]
P1	Mit Anlauffarben	7	860	853
P2	Ohne Anlauffarben	114	840	726
P3	Mit Anlauffarben	-33	830	866
P4	Ohne Anlauffarben	62	785	723
R1	Mit Anlauffarben	-48	775	823
R2	Ohne Anlauffarben	65	690	625
R3	Mit Anlauffarben	-156	845	1001
R4	Ohne Anlauffarben	73	690	617

Die mit P bezeichneten Proben sind nachträglich angefertigte Proben Die mit R bezeichneten Proben sind original Proben aus der Biogasanlage

Die Korrosionspotentiale für die Messungen bei 40°C , sind sowohl positiv, als auch negativ. Wobei die negativen Werte ausschließlich bei den Proben mit Anlauffarben vorkommen.

Die weiteren Tabellen vergleichen die jeweiligen Potentiale in Hinsicht auf die Art der Probe und der Anlauffarben.

Tabelle 7.12: Korrosionspotentiale [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Natriumsulfatlösung bei 20°C

	Original Probe (Mittelwerte)	Nachgefertigte Probe (Mittelwerte)
Mit Anlauffarben (Mittelwerte)	-11	22
Ohne Anlauffarben (Mittelwerte)	85	59

Tabelle 7.13: Durchbruchpotential [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Natriumsulfatlösung 20°C

	Original Probe (Mittelwerte)	Nachgefertigte Probe (Mittelwerte)
Mit Anlauffarben (Mittelwerte)	860	930
Ohne Anlauffarben (Mittelwerte)	710	915

Tabelle 7.14: Korrosionspotentiale [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Natriumsulfatlösung bei 40°C

	Original Probe (Mittelwerte)	Nachgefertigte Probe (Mittelwerte)
Mit Anlauffarben (Mittelwerte)	-102	-13
Ohne Anlauffarben (Mittelwerte)	69	88

Tabelle 7.15: Durchbruchpotential [mV] im Vergleich bezüglich Anlauffarbe und Art der Probe, in Natriumsulfatlösung 40°C

	Original Probe (Mittelwerte)	Nachgefertigte Probe (Mittelwerte)
Mit Anlauffarben (Mittelwerte)	810	845
Ohne Anlauffarben (Mittelwerte)	690	813

7.6 Auswertung der Messergebnisse

Vergleicht man die Ergebnisse der drei Elektrolyten miteinander, fallen zunächst die niedrigen Werte für das Korrosionspotential in der Biomasse auf. Diese Werte liegen alle im negativen Bereich. Aber auch bei Wasser und der Natriumsulfatlösung sind vereinzelt, die Korrosionspotentiale negativ.

Am deutlichsten ausgeprägt ist der Unterschied zwischen der Biomasse und Wasser, bzw. der Natriumsulfatlösung, im passiven Bereich. Dieser ist in der Biomasse deutlich geringer ausgeprägt. Der Durchschnittswert für die Biomasse liegt bei 324 mV im Vergleich zu 779 mV bei der Natriumsulfatlösung (40°C) und 571mV im Wasser bei 40°C. Der passive Bereich in der Natriumsulfatlösung ist also sogar mehr als doppelt so groß. Die Anpassung der Stoffeigenschaften (elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert) des Elektrolyten an die der Biomasse, hat nicht zu einem ähnlich korrosiven Verhalten geführt. Auch die Annahme, dass die erhöhte elektrische Leitfähigkeit die Korrosion verstärkt, kann anhand der Ergebnisse nicht bestätigt werden. Die elektrische Leitfähigkeit der Natriumsulfatlösung ist mit 17mS/cm, deutlich höher, als die des Wassers mit 500µS/cm. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Durchbruchpotentiale, gemessen in der Natriumsulfatlösung, auch zum Teil deutlich höher liegen als die des Wassers. Im Vergleich von den drei Elektrolyten, waren die Proben in der Natriumsulfatlösung am beständigsten.

Vergleicht man die Messergebnisse hinsichtlich der Auswirkung der Anlauffarben, ist ein geringer Unterschied zwischen den Proben mit und ohne Anlauffarben zu erkennen. Wie stark dieser ausgeprägt ist, hängt vom Elektrolyten ab. In der Biomasse ist praktisch kein Unterschied festzustellen. Die Mittelwerte für die originalen Proben sind sogar identisch. Im Wasser sind die Werte für das

Korrosionspotential und das Durchbruchpotential bei den Proben mit Anlauffarben, allgemein etwas niedriger. In der Natriumsulfatlösung verhält es sich anders. Betrachtet man die Mittelwerte des Korrosionspotentials, so weisen die Proben ohne Anlauffarben, sowohl für 20°C, als auch 40°C, ein höheres Potential auf. Bei den Durchbruchpotentialen verhält es sich andersherum. Dort haben die Proben mit Anlauffarben ein höheres Potential. Die Differenz ist jedoch nicht so groß. Der passive Bereich ist wiederum bei den Proben mit Anlauffarben stärker ausgeprägt.

Außerdem ist noch zu beobachten, dass die Temperaturerhöhung beim Wasser und der Natriumsulfatlösung, eine Verringerung der Potentiale zur Folge hat.

Ebenso sind die gemessenen Potentiale der originalen Proben, insgesamt betrachtet etwas geringer gegenüber den Potentialen der anderen Proben.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Biomasse ein korrosives Medium ist, wobei dies nicht allein auf die elektrische Leitfähigkeit zurückzuführen ist. Anlauffarben zeigen bei diesem Versuchsaufbau keinen Einfluss auf das korrosive Verhalten der Schweißverbindungen in der Biomasse. In den anderen Elektrolyten sind geringfügige Unterschiede zu messen, jedoch mit unterschiedlicher Aussage.

8 Auslagerung von Schweißverbindungen in der Biomasse

8.1 Beschreibung des Auslagerungsversuches

Vom Februar 2010 bis Mai 2011 wurden Proben von Schweißverbindungen vor Ort der Biogasanlage in Biomasse ausgelagert. Bei den Proben handelt es sich um Teile von Halterungen, für die Heizungsrohre an der Fermenter-Innenwand (Abb. 8.1). Diese sind, wie auch die Proben aus Kapitel 7, während der Bauphase der Biogasanlage entstanden.

Abbildung 8.1: Halterung für Heizungsrohre an der Fermenter-Innenwand



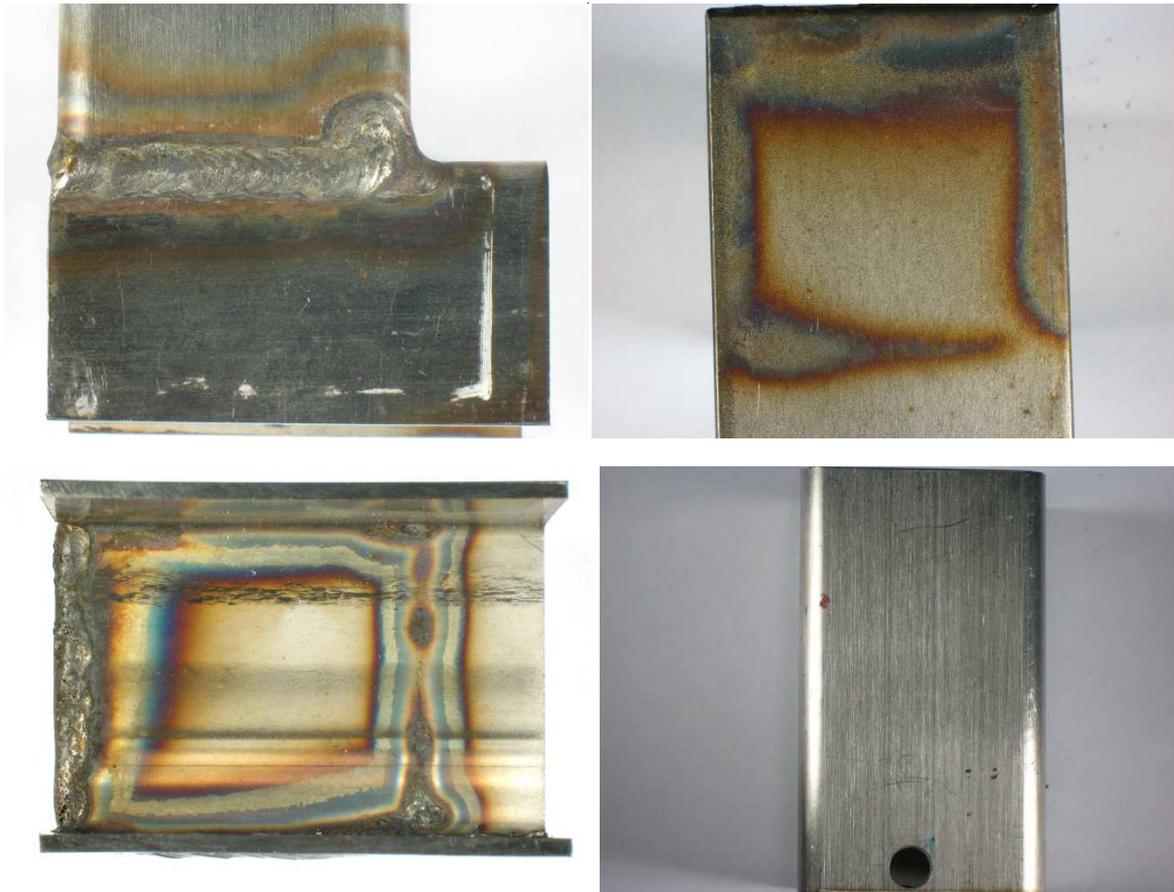
Das Material der Proben ist der austenitische Chrom-Nickel-Stahl 1.4571 (Kurzzeichen X6CrNiMoTi17-12-2)⁴⁷. Die Schweißverbindungen wurden im WIG-Schweißverfahren erstellt. Aus den Halterungen wurden viermal zwei geometrisch identische Proben herausgetrennt. Sechs der Proben, sind mit Schweißverbindungen versehen. Zwei der Proben bestehen aus einem Stück Vierkantprofil, ohne eine Schweißverbindung. Die Anlauffarben vom

⁴⁷ THYSSENKRUPP MATERIALS INTERNATIONAL GMBH, Technischer Verkauf / Qualitätsmanagement, Mühlheim a. d. Ruhr

Internet: www.edelstahl-service-center.de/tl_files/ThyssenKrupp/PDF/Datenblaetter/1.4571.pdf

Schweißvorgang, wurden auf allen Proben belassen. Von den Schweißverbindungen wurden vor der Auslagerung Makroaufnahmen gemacht. Die folgenden Bilder zeigen eine Auswahl der Proben.

Abbildung 8.2: Proben vor der Auslagerung in Biomasse



Auf den Bildern sind sehr gut die Anlauffarben von gelb, bis hellblau zu erkennen. Die Probe unten rechts im Bild, ist das Vierkantprofil ohne Schweißverbindung. Diese Probe wird zum Vergleich mit ausgelagert. Insgesamt werden vier Proben ausgelagert.

Die Proben können nicht direkt im Biogasfermenter gelagert werden, da dieser nicht betreten, oder einfach geöffnet werden kann. Daher wird eine Kunststofftonne, welche Luftdicht verschlossen werden kann, als eine Art Fermenter umfunktioniert (Abb. 8.3).

Abbildung 8.3: Versuchsstand des Auslagerungsversuches



In der der Tonne befindet sich eine weitere Tonne, die über einen Einfüllstutzen mit Biomasse gefüllt werden kann. Unterhalb der Tonne befindet sich ebenfalls eine Öffnung, über die die Tonne wieder entleert werden kann. Das System ist luftdicht verschließbar. Die Proben werden in die Tonne gehängt (Abb. 8.4). So bleiben die Proben in der Mitte der Tonne.

Abbildung 8.4: Auslagerungsproben im leeren Versuchstand



In der Mitte der Tonne bleiben die Umgebungsbedingungen, wie sie in der Biomasse im Fermenter vorzufinden sind, am längsten erhalten. Dort können sich

keine Schichten absetzen. Zudem bleibt die, für die Mikroorganismen notwendige Wärme, in der Mitte der Tonne am längsten gespeichert.

Sind die Proben in Position, wird die Tonne mit Biomasse befüllt (Abb. 8.5) und anschließend verschlossen.

Abbildung 8.5: Füllvorgang des Auslagerungsversuchsstandes



Die Tonne wird alle paar Tage entleert und mit frischer Biomasse aus dem Fermenter befüllt.

8.2 Ergebnisse des Versuches

Die Proben wurden nach sechs Monaten aus der Tonne genommen und fotografiert, um festzustellen, ob bereits erste Veränderungen der Oberflächen mit dem bloßen Auge erkennbar sind. Der Auslagerungsversuch wurde anschließend fortgeführt. Nach insgesamt 15 Monaten ist der Versuch beendet worden. Es wurden erneut Makroaufnahmen, so wie Aufnahmen unter dem Stereomikroskop gemacht. Desweiteren wurde eine EDX-Analyse der Anlauffarben durchgeführt.

Die Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln dargestellt.

8.2.1 Veränderungen an den Schweißverbindungen

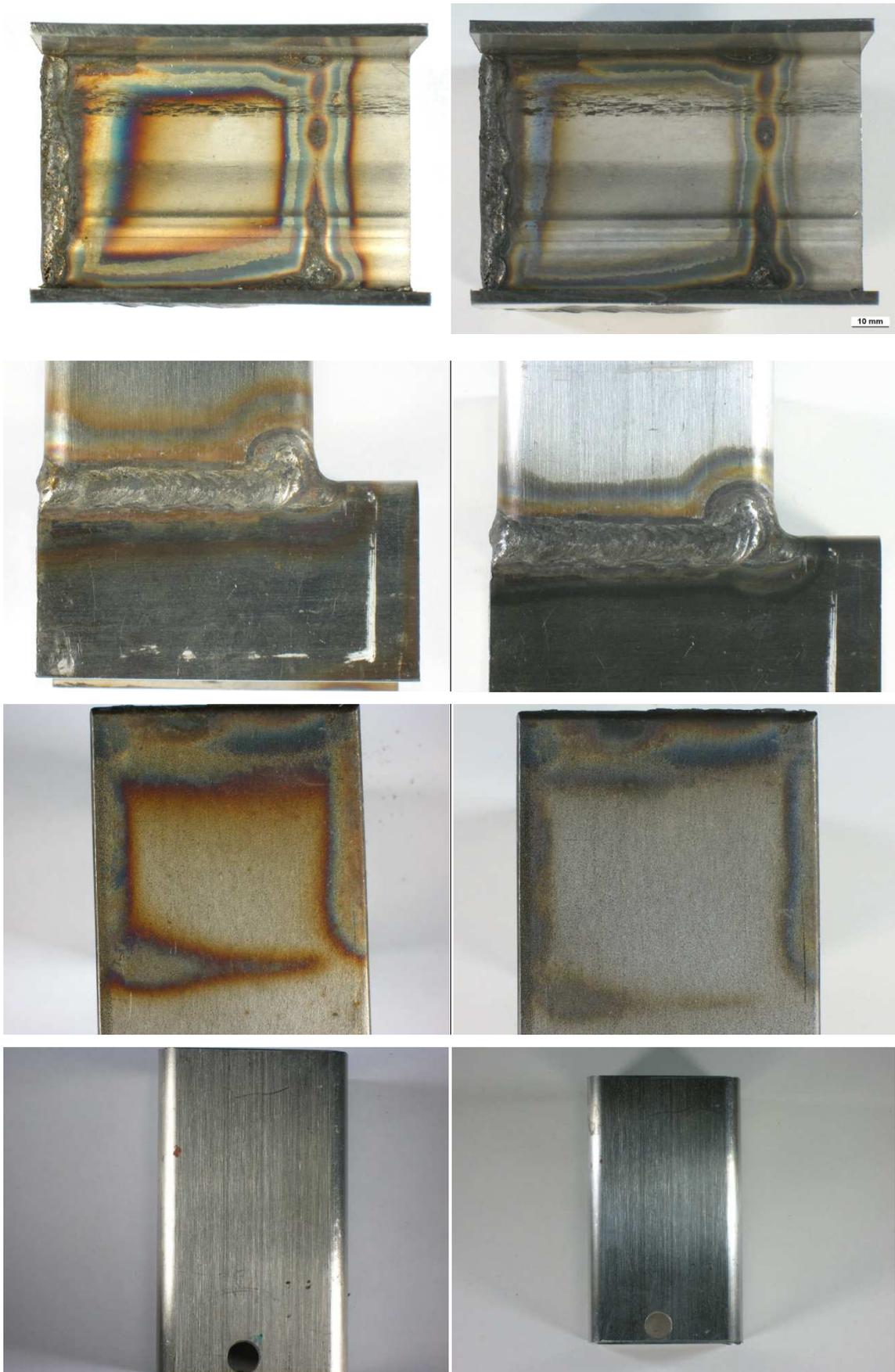
Die Proben sind nach sechs Monaten, das erste Mal untersucht worden. Die folgenden Fotos zeigen den Zustand der Schweißverbindungen nach dieser Zeit.

Abbildung 8.6: Ausgelagerte Proben nach 6 Monaten



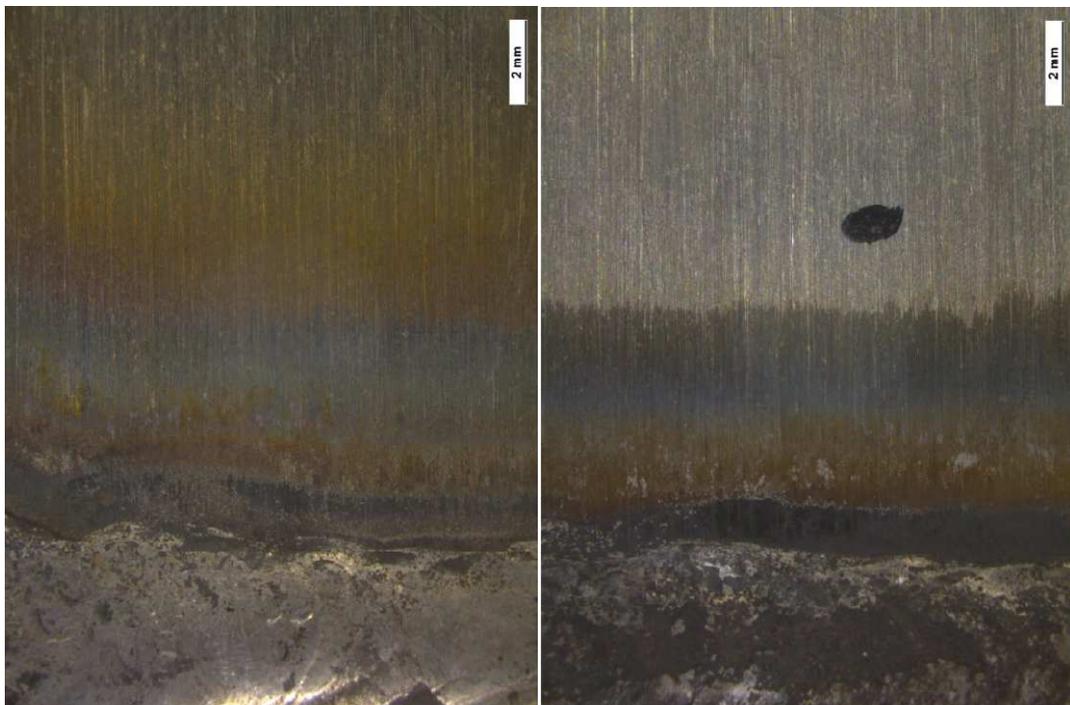
Es ist bereits eine deutliche Verfärbung rund um die Schweißverbindungen festzustellen. Die weiteren Fotos zeigen den direkten Vergleich der Proben aus der Abbildung 8.2, vor und nach dem Auslagerungsversuch.

Abbildung 8.7: Direkter Vergleich von Proben vor und nach dem Auslagerungsversuch



Bei dem einfachen Vierkantprofil ohne Schweißnaht, ist mit bloßem Auge keine Veränderung der Oberfläche zu erkennen. Bei allen geschweißten Proben, ist eine deutliche Verfärbung, um die Schweißnähte herum zu erkennen. Bei dem zweiten und dritten Bilderpaar aus Abbildung 8.7, wird besonders deutlich, dass nicht nur die Anlauffarben dunkler geworden sind, sondern dass auch der gelb rote Bereich verschwunden ist. An der Stelle ist wieder die Farbe des blanken Stahls zu sehen. Das wird unter dem Stereomikroskop noch deutlicher (Abb. 8.8).

Abbildung 8.8: Vergleich einer in Biomasse ausgelagerten Schweißverbindung (rechts) mit einer unbelasteten Schweißverbindung (links) unter dem Stereomikroskop



Bei den Aufnahmen handelt es sich zwar nicht um dieselbe Probe, aber um zwei geometrisch identische Proben. Es sind Aufnahmen des in etwa gleichen Abschnitts. Die linke Probe wurde, im Gegensatz zur rechten, nicht ausgelagert. In dieser Ansicht sieht man sehr gut, dass in etwa bis zum Übergang von rot auf blau, die vorherigen Anlauffarben, nicht mehr vorhanden sind. Dort hat sich ein schwarzer Streifen gebildet, der mit der blauen Schicht verläuft.

8.3.2 EDX-Analyse

Um zu untersuchen, worum es sich bei der schwarzen Schicht handelt, welche nach dem Auslagerungsversuch an den Proben aufgetreten ist, wird eine EDX-Analyse durchgeführt. Dazu wurden aus den Proben aus der Abbildung 8.8, zwei kleinere Stücke aus der Schweißverbindung gesägt (Abb.8.9). Die linke Probe war Teil des Auslagerungsversuches, die rechte Probe wurde nicht ausgelagert. Auf beiden Proben werden die einzelnen Anlauffarben markiert, damit diese später analysiert werden können.

Abbildung 8.9: Proben für die EDX-Analyse

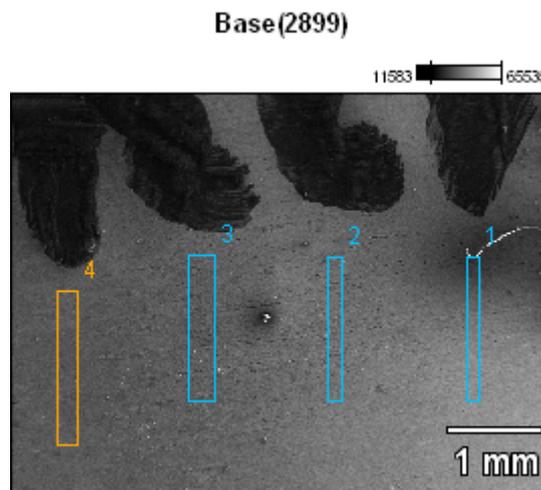


Die EDX-Analyse wird mittels Rasterelektrodenmikroskop durchgeführt. Zunächst wird der zu untersuchende Abschnitt auf der Probe gesucht. Ist der Punkt auf der Probe gefunden, werden mittels eines Elektronenstrahls, die Atome an dieser Stelle angeregt. Durch den Elektronenstrahl werden aus den inneren Schalen des Atoms, Elektronen herausgeschlagen. Diese freien Plätze werden durch Elektronen höherer Energieniveaus, besetzt. Dadurch wird eine Energie in Form

von Röntgenstrahlung frei, die charakteristisch für das jeweilige Atom ist. Anhand dieser kann die Zusammensetzung des Materials analysiert werden.

Es wurde zunächst die ausgelagerte Probe untersucht. Die vier, in Abbildung 8.10, gekennzeichneten Bereiche wurden dazu analysiert.

Abbildung 8.10: Ausgelagerte Probe unter dem Rasterelektrodenmikroskop

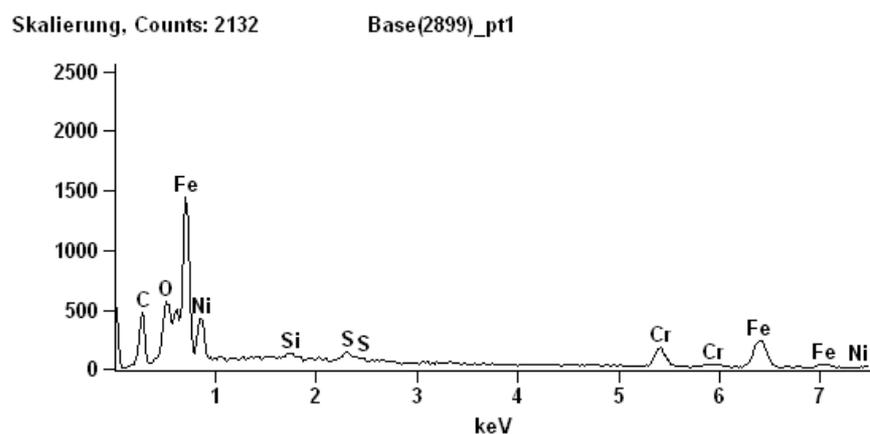


Dabei entsprechen die einzelnen Bereiche folgenden Anlauffarben:

- Bereich 1: Stahl ohne Anlauffarbe
- Bereich 2: schwarz
- Bereich 3 dunkelblau
- Bereich 4 hellblau

Die Analyse der einzelnen Bereiche hat keine Unterschiede in der Zusammensetzung gezeigt. Es ergaben sich keine für den Stahl ungewöhnlichen Werte. Als Beispiel sei hier daher nur eine Analyse dargestellt (Abb. 8.11)

Abbildung 8.11: EDX-Analyse der in Biomasse ausgelagerten Probe



Die Analyse der weiteren Probe, ergab auch keine Unterschiede für die einzelnen Anlauffarben.

8.3 Auswertung

Die optische Betrachtung der Proben nach dem Auslagerungsversuch, zeigt eine sichtbare schwarze Verfärbung an der Schweißverbindung. Zudem ist festzustellen, dass die gelben und roten Anlauffarben nach dem Auslagerungsversuch nicht mehr sichtbar sind. Die blaue Farbe liegt weiterhin vor. Desweiteren ist optisch keine Korrosion zu erkennen.

Die EDX-Analyse ergibt keine Unterschiede für die Zusammensetzungen, der einzelnen Anlauffarben. Weder bei der ausgelagerten Probe, noch bei der unveränderten Probe, unterschied sich die Zusammensetzung der Anlauffarben, von der des Stahls.

9 Zusammenfassung

Die Recherche zum Thema Korrosion in der Biomasse hat ergeben, dass diese, in Form von anaerober Biokorrosion stattfinden muss.

Die Versuche bezüglich des Einflusses von Anlauffarben bei Schweißverbindungen, haben unterschiedliche Ergebnisse gebracht. Die Aufzeichnung der Stromdichte-Potential-Kurve hat keinen Unterschied zwischen Schweißverbindungen mit und ohne Anlauffarben gezeigt. Der Auslagerungsversuch, hat jedoch eine sichtbare Veränderung gezeigt. Dabei deutet vor allem die Bildung einer schwarzen Schicht darauf hin, dass anaerobe Biokorrosion vorliegt. Ein Produkt der anaeroben Biokorrosion ist das Eisensulfid. Dies hat eine Pechschwarze Farbe. Bei der schwarzen Schicht auf den Auslagerungsproben, könnte es sich daher also um Eisensulfid handeln. Eine Analyse dieser Schicht ist im Versuch mit einer EDX-Analyse nicht möglich gewesen. Hierfür wäre vermutlich eine andere Methode besser geeignet. Um den Einfluss der Anlauffarben weiter zu untersuchen, wären noch weitere Versuche denkbar. Als Vergleichsmöglichkeit zum Auslagerungsversuch, wäre es denkbar, gebeizte Schweißverbindungen ebenfalls in Biomasse auszulagern. Bei den elektrochemischen Messungen wäre eine Messung von Weg-Potential-Kurven denkbar. Somit könnte man die Korrosionspotentiale, für die einzelnen Anlauffarben bestimmen, und nicht nur den Wert für die gesamte Schweißverbindung.

Ob die Anwendung von Schweißverbindungen aus rostfreien Stählen in Biogasfermentern ratsam ist, lässt sich am Ende dieser Arbeit nicht eindeutig sagen. So deutet aber die Veränderung in der Farbe der Anlauffarben beim Auslagerungsversuch darauf hin, dass bei diesen Schweißverbindungen, ein Korrosionsprozess bereits begonnen hat.

Quellen

- Air Liquide: SICHERHEITSDATENBLATT Rev. - Ausgabe-Nr. : 2 – 01 gemäß RL 1907/2006/EG
Internet:www.airliquide.de/gasekatalog/sdb/073__schwefelwasserstoff.pdf
- Arnold, B.: Grundlagen der Korrosion von Metallen,
Internet: www.materialmagazin.com/main/download/182?partType=PDF_LINK
- Bargel, H.-J., Schulze, G.: Werkstoffkunde, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 9. Bearbeitete Auflage (2005)
- Bayer. Landesamt für Umwelt (Hrsg.):
Biogashandbuch Bayern – Materialienband, Kapitel 1.1 bis 1.5, S. 65, Stand Juli 2007, Augsburg
Internet: www.lfu.bayern.de/abfall/biogashandbuch/doc/kap1bis15.pdf
- Deutsches Biomassen Forschungszentrum(2011): Monitoring zur Wirkung des Erneuerbare-Energie-Gesetz (EEG) auf die Entwicklung der Stromerzeugung aus Biomasse
Internet:www.dbfz.de/web/fileadmin/user_upload/Userupload_Neu/Stromerzeugung_aus_Biomasse_Zwischenbericht_Maerz_2011.pdf
- Edelstahl-Vereinigung e.V. mit Verein Deutscher Eisenhütter (1989):Nichtrostende Stähle, 2. Neubearbeitete Auflage, Düsseldorf, Verlag Stahleisen
- Fischer, U.: Tabellenbuch Metall. 41. Auflage. Verlag Europa-Lehrmittel Nourney, Vollmer, 2001, ISBN 3-8085-1721-2, S. 128B.
- Heitz, E., Henkhaus, R., Rahmel, A.: Korrosionskunde im Experiment, 2. überarbeitete Auflage, VCH Weinheim 1990
- Kaesche, H.(1990): Korrosion der Metalle, 3. Auflage, Berlin, Springer-Verlag
- Kaltschmitt,M.; Hartmann, H.(Hrsg)(2001): Energie aus Biomasse
- Messal, C.:Biofilme-Biofouling-Biokorrosion, MICOR Groß Lüsewitz, 2008,
Internet: www.haw-hamburg.de/fileadmin/user_upload/Gleichstellung/downloads/haw-scherer_vorlesung_biotech_messal_web.pdf
- Max-Planck-Institut für Marine Mikrobiologie, Bakterien Korrodieren Eisen, Pressemitteilung 2004
Internet: www.mpi-bremen.de/Bakterien_korrodieren_Eisen.html
- THYSSENKRUPP MATERIALS INTERNATIONAL GMBH, Technischer Verkauf / Qualitätsmanagement, Mühlheim a. d. Ruhr
Internet: http://www.edelstahl-service-center.de/tl_files/ThyssenKrupp/PDF/Datenblaetter/1.4571.pdf
- Watter, H. (2009):Nachhaltige Energiesysteme,1. Auflage,Wiesbaden, Vieweg+Teubner

- Internet: www.biogasportal.info/biogas-gewinnung/gaerssubstrate/
- Internet: www.cil-online.de/biofauling
- Internet: www.energytech.at/%28de%29/biogas/results/id4430.html
- Internet: www.isoarc.ch/navigation.html?http://www.isoarc.ch/isojet/mct201/mct201.html
- Internet: www.mss-schweisstechnik.de/media/hpa/fach/Schutzgasschweiss_und_Formieren_Linde.pdf
- Internet: www.isoarc.ch/navigation.html?http://www.isoarc.ch/isojet/mct201/mct201.html
- Internet: www.schwefelwasserstoff.de/page12.php
- Internet: www.tognum.com/presse/pressemitteilungen/presse-detail/news/mtu_onsite_energy_showcases_biogas_cogeneration_modules_at_agritec_hnica/news_smode/images/cHash/5c511f8dc948ec43eea00a8a53a0ad02/index.de.html
- Internet: www.weltec-biopower.de/Fermenter.290.0.html



Formblatt **Erklärung zur selbständigen Bearbeitung einer ausgeführten Diplomarbeit**

Zur Erläuterung des Zwecks dieses Blattes:

§ 27 Abs. 5 der Prüfungs- und Studienordnung M/P vom 13. November 2001 lautet:

„Zusammen mit der Diplomarbeit ist eine schriftliche Erklärung abzugeben, dass die Arbeit - bei einer Gruppenarbeit die entsprechend gekennzeichneten Teile der Arbeit - ohne fremde Hilfe selbständig verfaßt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt wurden. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich zu machen.“

Dieses Blatt mit der folgenden Erklärung ist nach Fertigstellung der Arbeit durch jede/n Kandidat/en/in auszufüllen und jeweils mit **Originalunterschrift** (keine Ablichtungen !) **als letztes Blatt des als Prüfungsexemplar der Diplomarbeit gekennzeichneten Exemplars einzubinden.**

Eine unrichtig abgegebene Erklärung kann - auch nachträglich - zur Ungültigkeit der Diplomprüfung führen.

Erklärung

Hiermit versichere ich,

Name: Thömen

Vorname: Annika

daß ich die vorliegende Diplomarbeit – bzw. bei einer Gruppenarbeit die entsprechend gekennzeichneten Teile der Arbeit – mit dem Thema

Einsatz von Schweißverbindungen aus rostfreien Stählen in einem
Biogasfermenter

ohne fremde Hilfe selbständig verfaßt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Wörtlich oder dem Sinn nach aus anderen Werken entnommene Stellen sind unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht.

- die folgende Aussage ist bei Gruppenarbeiten auszufüllen und entfällt bei Einzelarbeiten -

Die Kennzeichnung der von mir erstellten und verantworteten Teile der Diplomarbeit ist erfolgt durch

_____ Ort

_____ Datum

_____ Unterschrift im Original

