

MIKROBIOLOGISCH INDUZIERTE KORROSION (MIC) IN EINER KÜHLWASSER-SPIRALE AUS X2CRNI19-11 IN EINEM NO_x-ABSORBER EINER SALPETERSÄURE-FABRIK

Fall 2, Fortsetzung von TB 2005/11

Einleitung

Nach Übergabe einer neuen Salpetersäure-Fabrik wurde ein Probelauf mit Kühlwasser in den Kühlwasser-Spiralen eines NO_x-Absorbers ausgeführt. Dieses Kühlwasser, das dem Fluss Maas entstammte, enthielt 50 bis 100 ppm Chloride. Wegen einer Rezession verzögerte sich die Inbetriebnahme der Fabrik um ungefähr sechs Monate. Es wurde vergessen, die Kühlwasserspiralen mit entmineralisiertem Wasser zu spülen, um die Chloride zu entfernen.

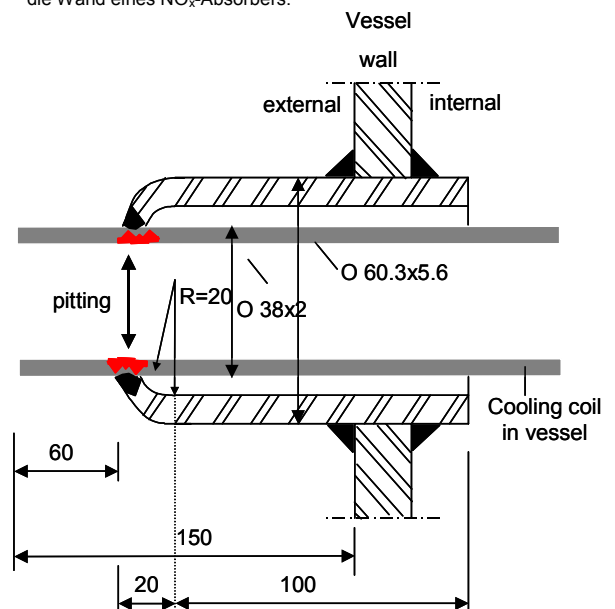
Leckage in Kühlwasser-Spirale durch MIC

Ungefähr ein halbes Jahr nach der Testphase mit Kühlwasser ging die Fabrik in Betrieb. Bei der Inbetriebnahme wurde Salpetersäure im Kühlwasser aufgrund von schwerem Lochfraß in den Kühlwasser-Spiralen (aus X2CrNi19-11) des NO_x-Absorbers festgestellt. Der Lochfraß war an der Innenseite (Kühlwasserseite) der Spirale an einer Stelle aufgetreten, wo infolge der ausgeführten Schweißarbeiten eine starke Schicht aus porösen thermischen Oxiden (Schweißverfärbungen) vorhanden ist, wie Abbildung 1 und Foto 1 zeigen.

Foto 1
Lochfraß durch MIC in Kühlwasser-Spirale eines NO_x-Absorbers.



Abbildung 1
Entwurf einer Kühlwasser-Spirale durch die Wand eines NO_x-Absorbers.



Offenbar wurde die poröse Oxidhaut trotz der Empfehlungen in den Spezifikationen nicht entfernt. Das stillstehende Kühlwasser, das Vorhandensein poröser thermischer Oxide und die Bildung eines Biofilms im stillstehenden Kühlwasser waren die Ursache für die schnelle Perforation der Spirale. Höchstwahrscheinlich ist dieser äußerst schnell verlaufende Lochfraß durch mikrobiologische Prozesse beeinflusst.

Wirkungsweise mikrobiologisch induzierter Korrosion

Der Begriff „mikrobiologisch induzierte Korrosion“ (MIC) bezeichnet den Mechanismus, bei dem Korrosion durch Mikroorganismen wie Bakterien, Algen, Schimmel etc. ausgelöst, verbreitet und/oder beschleunigt wird. Im Allgemeinen manifestiert sich dieser Mechanismus in Form von grubchen- oder kraterförmigen Schäden. MIC ist ein häufig in Wassersystemen auftretender Schadensmechanismus. Dies gilt insbesondere für Kühlwassersysteme, in denen ausreichend Nährstoffe für Mikroorganismen vorhanden sind.

MIC kann in verschiedenen Formen auftreten. Eine Form ist MIC durch Zunahme des Elektrodenpotenzials unter dem entstandenen Biofilm.

Für diese Form von MIC gibt es folgende Erklärung: Unter aeroben Bedingungen hat sich ein Biofilm gebildet. Diese Schicht beeinflusst die kathodische Reduktion des gelösten Sauerstoffs katalytisch durch Bildung von Wasserstoffperoxid nach den folgenden Reaktionsgleichungen:



Infolge der Bildung von Peroxiden wird das Elektrodenpotenzial erhöht. Anzunehmen ist, dass dieses Potenzial das kritische Potenzial für Lochfraß in Edelstahl überschreitet, falls Chloride vorhanden sind.

Experimente in den Laboratorien von DSM TechnoPartners zeigten, dass das Potenzial einer Edelstahlelektrode (304L, X2CrNi19-11), die Kühlwasser (aus dem Fluss Maas) ausgesetzt war, innerhalb einiger Tage beträchtlich zunahm.

Die Anfälligkeit von Edelstahl für (mikrobiologisch induzierten) Lochfraß lässt sich mit einem zyklischen Voltamogramm (wie in Abbildung 2 dargestellt) erklären.

Dieses Experiment beruht auf zyklischer Voltammetrie. Dabei wird das Potenzial der Testelektrode ausgehend von einem niedrigen kathodischen Wert (z. B. 100 mV unter dem freien Korrosionspotenzial) mit einem Potentiostaten allmählich erhöht (z. B. um 1 mV/s). Die Stromdichte nimmt stark zu, sobald das so genannte Pitting-Potenzial (E_{pit}) überschritten wird. Dies ist stark vom Materialtyp, pH-Wert, Chloridgehalt und von der Temperatur abhängig. Überschreitet die Stromdichte einen bestimmten eingestellten Wert (z. B. 1 mA/cm²), kehrt sich die Scan-Richtung in kathodische Richtung um, bis das Ausgangspotenzial wieder erreicht ist.

Selbst wenn das Potenzial abnimmt, dauert der Korrosionsprozess wegen der erhöhten Korrosivität des Mediums im entstandenen Grübchen an (oft nimmt der Strom sogar leicht zu).

Letzten Endes sinkt das Potenzial zu weit ab, um Korrosion zu bewirken, und der Prozess hält an. Das Potenzial, bei dem die Stromdichte die passive Stromdichte erreicht, wird als Schutzpotenzial (E_{prot}) bezeichnet.

Ein grubchenförmiger Schaden beginnt sich erst dann zu bilden, wenn das Pitting-Potenzial überschritten wird. Nachdem das Pitting einmal begonnen hat, endet der Prozess erst wieder, wenn das Schutzpotenzial unterschritten wird. Die Größe der Hysterese (wie in Abbildung 2 dargestellt) ist deshalb ein wichtiges Kriterium für die Anfälligkeit für Pitting: Je größer die Hysterese ist, umso mehr nimmt die Gefahr von schwerem Pitting zu.

Je höher der Chloridgehalt und je niedriger der pH-Wert ist, umso mehr nehmen die Werte E_{pit} und E_{prot} ab und damit die Neigung zu Lochfraß zu. Selbstverständlich sind auch die Temperatur und die chemische Zusammensetzung des Konstruktionsmaterials mitbestimmend für diese kritischen Größen.

Die porösen thermischen Oxide können Chloride selektiv adsorbieren, was wiederum ein Sinken des pH-Werts zur Folge hat. Die Biofilmbildung führt dazu, dass das Potenzial des Edelstahlrohrs bis über das kritische Potenzial für Lochfraß steigt.

Schlussfolgerungen und Empfehlungen

- Die schnelle Perforation durch Lochfraß in der Edelstahl-Kühlwasserspirale wird durch stillstehendes, chloridhaltiges Kühlwasser verursacht, sowie durch das Vorhandensein von Schweißverfärbungen und die Bildung eines Biofilms im stillstehenden Kühlwasser.
- Um mikrobiologisch induziertem Lochfraß vorzubeugen oder das Risiko seines Auftretens zu minimieren, müssen Schweißverfärbungen entfernt werden.

Literatur

Susan Watkins Borenstein
Microbiologically Induced Corrosion Handbook

