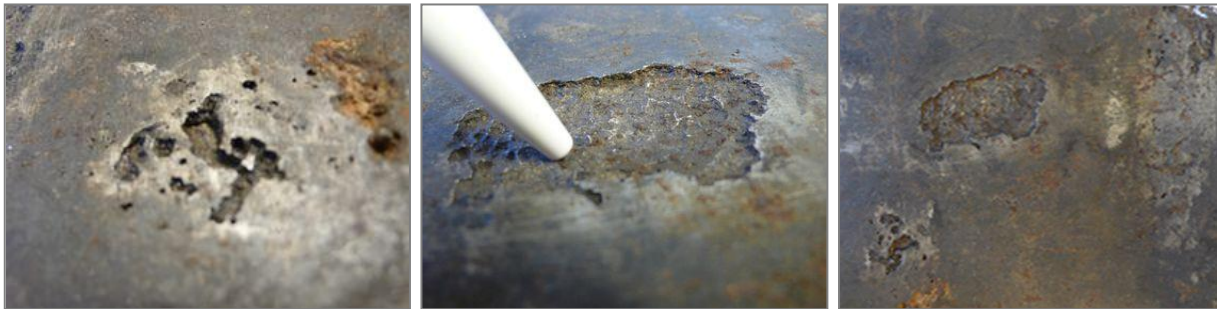


## Mechanismus anaerober Biokorrosion durch SRB-Bakterien

Bei dem Begriff „Korrosion“ denkt man zunächst an aerobe Korrosion, bei der Metall unter dem Einfluss von Sauerstoff und Wasser zerstört wird. Ein bedeutender Anteil der Korrosionsschäden findet allerdings unter vollständigem Ausschluss von Sauerstoff statt, im unteren Bereich des gefüllten Lagertanks oder in Rohrleitungssystemen.

Hauptverantwortlich für diese anaerobe Korrosion sind Sulfat-reduzierende Bakterien (SRB). Diese Mikroorganismen beschleunigen die Korrosion von Stahl in Erdöltanks und anderen technischen Anlagen, die sowohl mit Wasser als auch mit organischen Materialien in Kontakt kommen. Werden solche Bereiche nicht kontinuierlich gereinigt, entstehen durch die starke und rasch vermehrende Besiedelung der SRB gelartige Biofilme. Daraus resultierendes Biofouling mit starker Schleim- und Geruchsbildung kann die Vorstufe zur Biokorrosion darstellen.

Eisenhaltige Metalle, die auf diese Weise korrodiert sind, haben auf der Oberfläche schwarze Flecken aus Eisen(II)sulfid. Werden diese Flecken entfernt, kommen anodische Vertiefungen mit blankem Eisen zum Vorschein, die durch rasantes Fortschreiten zu Lochfraß führen und extreme Schäden verursachen.



**Bildreihe:** Zerstörung der Eisenfläche eines Tanks durch SRB Bakterien, gereinigte Flächen

### Wie gelangen die SRB in Rohöl-Tanks?

Rohöl enthält neben Kohlenstoffverbindungen auf Grund der Fördermaßnahmen größere Mengen Oberflächenwasser, das seinerseits mikrobiell kontaminiert ist und eine Reihe von Schwefelverbindungen enthält. Naturgemäß handelt es sich dabei in erster Linie um Sulfate, welche von den SRB für Ihre Stoffwechselprozesse genutzt werden können.

### Was bewirken „Sulfat-reduzierende“ Bakterien?

Im wasserhaltigen Rohöl führen die SRB eine dissimilatorische (energiefreisetzende) Reduktion<sup>1</sup> von entsprechenden Schwefelverbindungen durch (z. B. Sulfat zu Sulfid). Diese stellen für die ablaufende RedOx-Reaktion<sup>1</sup> die Elektronenakzeptoren (-empfänger) dar. Die adäquaten Elektronenspendere (Elektronendonoren) sind normalerweise Wasserstoff und/oder Kohlenstoffquellen, wie Lactate, Pyruvate, Malate, hochmolekulare Fettsäuren, einfache Aromaten und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, welche vorrangig zu Acetaten oxidiert werden. Bei Besiedelung von eisenhaltigen Oberflächen kann eine Oxidation des metallischen Eisens zu Eisen-2<sup>+</sup>-Ionen erfolgen. Eine detaillierte Beschreibung der Vorgänge bei einer Biokorrosion wird im Folgenden aufgezeigt.

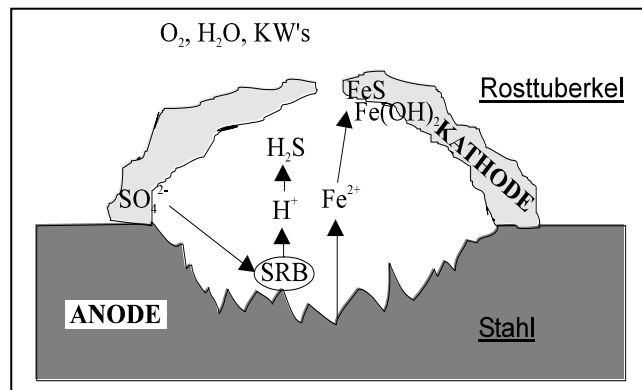
<sup>1</sup> Die Oxidation ist eine chemische Reaktion, bei der ein oxidierender Stoff (Reduktionsmittel) Elektronen abgibt, und so einen Elektronendonator (-spender) darstellt. (Die formale Oxidationszahl des Atoms im Molekül wird erhöht). Ein anderer Stoff (Oxidationsmittel) nimmt die Elektronen auf (Elektronenakzeptor, -empfänger) und wird dadurch reduziert, d.h. die Oxidationszahl des Atoms im Molekül wird kleiner. Diesen Vorgang nennt man Reduktion. Mit der Oxidation ist also auch immer eine Reduktion verbunden. Beide Reaktionen zusammen werden als Teilreaktion einer RedOx-Reaktion betrachtet.

### Erster Schritt der Biokorrosion: Erstbesiedelung durch Sauerstoff-tolerierende SRB

An der Erstbesiedelung sind zunächst Sauerstoff-tolerierende SRB beteiligt. Die Vorgänge finden auch in sauerstoffhaltigen Bereichen statt, jedoch mit mäßiger Geschwindigkeit ("Winterschlaf"). Diese Sauerstoff-tolerierenden SRB vermehren sich an Orten ohne Konvektion am besten. Diese zirkulationsarmen Nischen finden sie in unteren Bereichen von Öltanks und in Rissen, Spalten und Poren der Beschichtung. Somit kann jeder Bereich von Lagertanks und sogar Rohrleitungen "erstbesiedelt" werden. Diese Sauerstoff-tolerierenden SRB produzieren Enzyme (Catalase und Superoxid-Dismutase), welche einen verschärften Sauerstoffmangel aufbauen.

### Zweiter Schritt der Biokorrosion: Tuberkelbildung und daraus resultierende Zerstörung des Eisens

In diesen verschärft anaeroben Bereichen wachsen vor allem Sulfat-reduzierende Anaerobier (SRB) besonders schnell und produzieren zur Aufrechterhaltung ihres  $O_2$ -unabhängigen Stoffwechsels Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ). Die SRB siedeln sich vorrangig als tuberkelförmige Kolonien an. In der Nähe der eisenhaltigen Oberfläche der Tanks kommt es nun zu einer Änderung der physikalisch-chemischen Verhältnisse. Dabei sind das von den SRB produzierte Enzym Hydrogenase, das entstehende Eisen(II)sulfid ( $FeS$ ) und der aufgrund der Autoprotolyse<sup>2</sup> des Wassers vorhandene Wasserstofffilm auf der Eisenoberfläche entscheidend.



**Bild:** Vereinfachte Darstellung der Vorgänge an einem Rosttuberkel. Die Tuberkulation ist ein mikrobiell bedingter komplexer Prozess, wobei lokal eine nierenförmige Tuberkelform entsteht.

Das Enzym Hydrogenase baut den schützenden Wasserstoff-Film ab und macht den Wasserstoff als Energielieferant und Elektronenspender verfügbar. Infolgedessen beginnt der oben beschriebene RedOx-Vorgang, wobei hauptsächlich Eisen zu Eisen- $2^+$  oxidiert und Sulfat zu Sulfid reduziert wird. Die Eisen- $2^+$ -Ionen werden durch die Sulfid-Ionen zu Eisen(II)sulfid abgefangen und bilden eine schwarze Kruste um die Rosttuberkel.

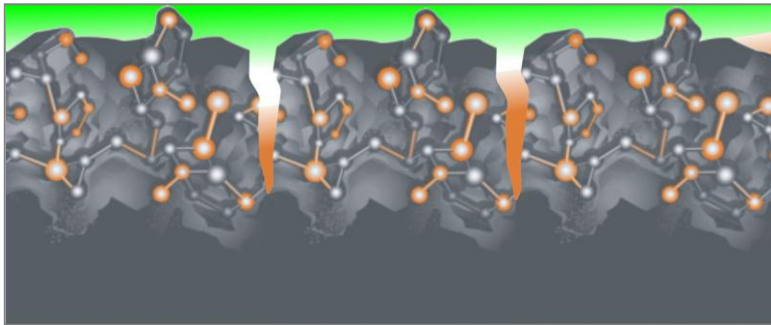
Das entstandene Eisen(II)sulfid ( $FeS$ ) wird zur Kathode und es kommt zum Aufbau der galvanischen Zelle; Eisen / Eisensulfid (Umwandlung von chemische in elektrische Energie). Hier könnte der Wasserstoff die Spannung dieser Zelle reduzieren. Das Enzym Hydrogenase verhindert jedoch auch diesen Schutzmechanismus und regeneriert die Eisen(II)sulfid-Schicht ständig.

Erwiesenermaßen bewirkt anaerobe Biokorrosion im Vergleich zur atmosphärischen Korrosion eine 10-fach höhere Oxidationsrate.

<sup>2</sup> Autoprotolyse des Wassers und dessen Folgeerscheinung: Allgemein (also auch bei Abwesenheit von SRB) kann ein Wasser-Molekül ein Proton an ein anderes Wassermolekül abgeben. Durch diese Protonenübertragung entstehen zwei Ionen: Ein Oxonium-Ion ( $H_3O^+$ ) und ein Hydroxid-Ion ( $OH^-$ ), wobei nur extrem wenige Wasser-Moleküle diese Reaktion eingehen (anders ausgedrückt: Das chemische Gleichgewicht der Autoprotolyse liegt weit auf Seite des Wassers). Die  $H_3O^+$ -Ionen oxidieren das Eisen zu Eisen- $2^+$ -Ionen, welche sich mit den  $OH^-$ -Ionen verbinden können. Bei dem Oxidationsprozess entsteht u.a. Wasserstoff, welcher als Wasserstofffilm eine weitere Auflösung des Eisens verhindert (depolarisierende Wirkung).

## Warum bieten die neuartigen Ceramic Polymer Beschichtungssysteme einen Langzeitschutz gegen SRB-induzierte Biokorrosion?

Die Beschreibung der Vorgänge zur Biokorrosion zeigen, dass es vor allem darauf ankommt, eine Erstbesiedelung durch Sauerstoff-tolerierende SRB zu vermeiden, um eine Tuberkelbildung und daraus resultierende Biokorrosion zu verhindern. Das besondere Verfahren zur Einbindung der Spezial-Biozidkristalle in die Keramik-Polymermatrix ermöglicht ein Abtöten der SRB-Bakterien, bevor diese sich in entstandenen Mikrorissen ansiedeln können. In aufwändigen Testreihen durch ein unabhängiges Forschungsinstitut konnte bei Verwendung unserer patentierten Produkte die weitestgehende Verhinderung von SRB-induzierter Biokorrosion festgestellt werden.



**Bild:** Wirkungsweise der neuen Tankinnenbeschichtung. Sobald Mikrorisse in der Beschichtung entstehen, werden die Biozid-Kristalle gesprengt und entfalten ihre Wirkung im gesamten Riss. Die SRB werden vor der Ansiedelung abgetötet. Der Depot-Effekt der speziellen Biozid-Kristalle gewährt lang anhaltenden bioziden Schutz ohne merkliche Auswaschungen.

Ref:

[Beech, I.B., Microbiology Today, 30, (2003)],

[Bryant, R., et al, Applied and Environmental Microbiology, 57/10, (1991), 2804-2809].

Autor: Torsten Angermann, INNOVENT e.V., Jena