

Ceram-Kote Europe GmbH

**" Entwicklung lösemittelfreier chemisch- und bioresistenter
Innenschutzschichten für Biogasanlagen "**

Abschlussbericht

**Über ein Entwicklungsprojekt gefördert unter dem Az: 26136 von
der Deutschen Bundesstiftung Umwelt**

Von

Dr. Torsten Angermann & Dipl.-Ing. (FH) Matthias Roehl

Juli 2010

Projektkennblatt

der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	26136-21/2	Referat	14	Fördersumme	125.000,00 €
Antragstitel		Entwicklung lösemittelfreier chemisch- und bioresistenter Innenschutzschichten für Biogasanlagen			
Stichworte					
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
2 Jahre	01.07.08	30.06.10	Abschluss		
Zwischenberichte					
Bevollziehungsempfänger	CERAM-KOTE Europe GmbH			Tel	05223-9627611
	Daimlerring 9 32289 Rödighausen			Fax	05223-9627617
				Projektleitung	M. Roehl
				Bearbeiter	
Kooperationspartner	Innovent-Technologieentwicklung e.V.				
	Prüssingstraße 27 B 07745 Jena				
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens					
<p>In den Biogasanlagen kann es – oft schon nach kurzer Betriebszeit – zu Schäden am Beton und Stahl aufgrund von starkem chemischen Angriff kommen.</p> <p>Sowohl das gebildete Biogas als auch die (meist bei ca. 37 °C im "mesophilen" Bereich) "gärende" Biomasse sind hochkorrosiv</p> <p>Das Ziel des vorliegenden Vorhabens besteht in der Entwicklung einer neuartigen lösemittelfreien Beschichtung auf Epoxidbasis in Form eines speziell auf die Biogaserzeugung angepassten 2K-Epoxidsystems.</p>					
Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden					
<p>Im Rahmen des Projektes sind drei miteinander verbundene Aufgaben zu lösen (24 Monate):</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Die Entwicklung eines gegenüber den chemischen Inhaltsstoffen einer Biogasanlage resistenten lösemittelfreien 2K-Epoxidsystems vor allem durch eine über den jetzigen Stand hinausgehende Höhervernetzung der Bindemittelmatrix mit hoher Penetration des Reaktionsgemisches in den Beton (Entwicklung einer funktionstüchtigen Polymerstrategie durch Einsatz multifunktionaler Reaktionspartner und Reaktivverdünner mit niedriger Viskosität). Grundsystem: CeramKote / Endformulierung: Innovent (1.- 10. Monat) 2. Der Aufbau und Test eines Labor-Bioreaktors, welcher die zu erwartende biochemische Belastung durch Mikroben simuliert (dabei Nutzung vorhandener Erfahrung aus ProInno(II)-Projekt) Aufbau: Innovent. (10. bis 17. Monat) 3. Die Entwicklung einer funktionierenden Bioschutzstrategie, welche sich unschädlich zu den im Bioreaktor kultivierten Mikroben verhält. Auswahl relevanter Biozide und hydrophobierender Substanzen und deren Ankopplungsmöglichkeit an die Polymermatrix. Sicherstellung der Nichtemittenz der eingesetzten Wirkstoffe. Entwicklung: Innovent / Feldversuche : CeramKote (17. bis 24. Monat) <p>Die ökologische Zielsetzung dieser Entwicklung besteht zum einen in der Lösemittelfreiheit der Produkte. Zum anderen dienen diese Schutzschichten zum Erhalt der Anlagen eines Verfahrens zur Energiegewinnung mit geringer Umweltbelastung.</p>					
Deutsche Bundesstiftung Umwelt € An der Bornau 2 € 49090 Osnabrück € Tel 0541/9633-0 € Fax 0541/9633-190 € http://www.dbu.de					

Ergebnisse und Diskussion

Durch Einsatz geeigneter Bindemittel/Härter – Systeme und deren Optimierung auf die Verhältnisse der Betonbeschichtung (Saugeffekt des porösen Materials) wurde eine Beschichtungsmasse entwickelt, welche einen Langzeitschutz der Stahl- und Betonoberflächen im Bioreaktor-Fermenter gewährleistet.

Insbesondere konnte gemessen an den Erfolgskriterien des Projektes technisch unaufwendig herstellbare Schutzbeschichtung zum Schutz vor korrosiver Wirkung von SRB's (Sulfat-Reduzierende Bakterien) unter anaeroben Bedingungen entwickelt werden und somit das Hauptziel erreicht werden.

Die Biozide 8a und 16 sind als Additiv im optimierten Schichtsystem P43 bei Beschädigungen der Beschichtung gegen SRB-Besiedlung langanhaltend wirksame Biozide im wässrigen Milieu.

Das Biozid 8a wird in der Epoxidmatrix gut eingebettet und ist fast wasserunlöslich. Die im Wasser gelösten Spuren reichen für eine bakteristatische Wirkung in einem Mikroriss aus. Die gelöste Biozidsubstanz stellt für die Umwelt kein Problem dar, da diese einerseits nur in Spuren auftritt. Andererseits besitzt die Biozidsubstanz im gelösten Zustand eine Halbwertszeit von nur wenigen Tagen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Deutsche Patentanmeldung 10 2009 031 724.4-43 Titel: Zusammensetzungen zur Verhinderung / Verringerung der Mikrobeninduzierten Biokorrosion durch Sulfatreduzierende Bakterien (SRB) und andere Mikroorganismen
Anmelder Ceram Kote International GmbH (Erfinder Innovent e.V.)

Fazit

Im Rahmen des durch die DBU geförderten Entwicklungsprojektes konnten Beschichtungsmassen entwickelt werden, welche auf die Erfordernisse einer Biofermenter - Innenbeschichtung für Beton- und Stahlteile neue Maßstäbe setzt.

Für den Schutz der Betonoberflächen wurde mit Rücksicht auf die Penetration des Bindemittels in den Beton ein optimales Bindemittel/Füllstoff – Verhältnis eingestellt. Durch ein neues, lösemittelfreies und für eine Betonbeschichtung speziell ausgerichtetes Epoxidsystem konnten die thermo-mechanischen Eigenschaften gegenüber der bisherigen lösemittelhaltigen CK54-Beschichtung stark verbessert werden.

Zur Lösung des Problems der Biokorrosion an Stahlteilen kann ein biozidhaltiges Beschichtungssystem vorgestellt werden, welches die Korrosionsrate um 40 bis 90% gegenüber der Beschichtung ohne Biozid senkt.

1. Inhaltsverzeichnis

Projektkennblatt	2
1. Inhaltsverzeichnis.....	4
2. Verzeichnis von Bildern und Tabellen.....	5
3. Verzeichnis von Begriffen und Definitionen	6
4. Zusammenfassung.....	7
5. Einleitung	8
6. Hauptteil.....	10
zu Arbeitsetappe 1: Entwicklung lösemittelfreier Epoxidsysteme.....	10
1.1. Entwicklung, Charakterisierung und Test einer geeigneten Polymerstrategie	11
1.2. Charkterisierung und Test der entwickelten Poymerbasis mit geeigneten Füllstoffen	15
Zur Arbeitsetappe 2. Entwicklung eines Biotest-Laborreaktors	18
2.1. Kultivierung geeigneter Bakterienstämme und Untersuchungen zu geeigneten Versuchsbedingungen für die Simulation	18
2.2. Konzipierung und Herstellung der Proben und der Reaktionsgefäße.....	19
2.3. Darstellung der erreichten Ergebnisse.....	20
Zur Arbeitsetappe 3 Entwicklung einer Bioschutzstrategie.....	21
3.1. Vorauswahl der bakteriostatischen bzw. bakteriziden Wirksubstanzen für die Einbettung in die Schicht	21
3.2. Verschärfte Versuchsführung.....	24
3.3. Mikrobiologischer und chemischer Eignungstest der entwickelten Schutzschichten	24
3.4. Ergebnisse	29

2. Verzeichnis von Bildern und Tabellen

Abbildung 1: Herstellung der Betonproben 13

Abbildung 2 und 3 zeigt die für den Salzsprühtest hergestellten Probenarten (li: Betonprobe; re: Stahlprobe) 13

Abbildung 4 und 5: Betonschrägschliffe li:P43 / re: CK54 14

Tabelle 1: Optimierung des CK-54 zum Korrosionsschutz 14

Tabelle 2: Bestandteile der Komponente A der Rezeptur P3 15

Tabelle 3: Werte des Prototyps P3 im Vergleich zum optimierten Typ P43 (Variante „c“) 16

Bild 6: Lichtmikroskopische Aufnahme (Dunkelfeld) der kultivierten Keime (eingefärbt) 18

Bild 7 Bioreaktor zur Untersuchung der Biokorrosion 19

Bild 8 Beschichtete Proben mit Ritz zur Untersuchung der Biokorrosion 20

Abbildung 9: Diagramm zur zeitlichen Darstellung der Keimentwicklung nach Biozidgabe (Wirksamkeitstests der Biozidauswahl 8 bis 16) 22

Bilder 10a/b: Mikroskopische Aufnahmen kurz nach dem Animpfen und nach 3 Tagen Lagerung bei 37°C ohne Biozid (starke Keimvermehrung). 23

Tabelle 5: Wirksamkeitstest der ausgewählten Biozide 23

Bild 11: Foto eines Probestabs nach 1-monatigem Biokorrosionstest 25

Bild 12a/b: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Teilstücks am Ritz nach der Biokorrosion 25

Bild 13a/b: Lichtmikroskopische Aufnahme der Fraßmulden nach der Biokorrosion und Abbeizen der Beschichtung 26

a) Schutzschicht ohne Biozid b) mit wirksamen Biozid 8a 26

Abbildung 14: Profil einer gereinigten Versuchsprobe nach Biokorrosion (Schutzschicht ohne Biozid); Verbreiterung und Vertiefung der Fraßmulde entsprechend Schema 16 (siehe unten) und der mikroskopischen Aufnahme 13a 26

Abbildung 15: Profil einer gereinigten Versuchsprobe nach Biokorrosion (Schutzschicht mit Biozid 8a); Verengung, Verflachung und geringere Tiefe der Fraßmulde entsprechend Schema 18 (siehe unten) und der mikroskopischen Aufnahme 13b (die Mikrospalten werden jedoch bei der Profilmessung nicht mit erfasst, da sie offensichtlich mit festem FeS gefüllt sind) 27

Abbildung 16: Idealisertes Schema zu Verdeutlichung des Lochfraßes nach einem Riss in der Schutzbeschichtung mit den Messgrößen für die Profilmessung (t -Tiefe; b – Fraßbreite; α – Fraßwinkel) 28

Abbildung 17: Idealisertes Schema zu Verdeutlichung eines tiefen Lochfraßes mit deutlicher Verbreiterung der Fraßmulde ausgehend vom Riss in der Schutzschicht. Dieses Schema entspricht der mikroskopischen Aufnahme in Bild 13a und der Profilmessung in Bild 14. 28

Abbildung 18: Idealisertes Schema zu Verdeutlichung eines Lochfraßes mit deutlicher Verengung der Fraßmulde ausgehend vom Riss in der Schutzschicht und den beobachteten Mikrospalten in der Mitte. Dieses Schema entspricht der mikroskopischen Aufnahme in Bild 13b und der Profilmessung in Bild 15. 28

Tabelle 6: Mittelwerte (MW) der Profilmessungen nach dem Biotest. Die Mittelwerte wurden aus mind. 50 Messprofilen ermittelt. 29

„A“ – bedeutet ermittelte Werte nach Auslaugprüfung (24 h Lagerung der geritzten Probe in fließendem Wasser) 29

Abbildung 19: Relative Schutzwirkung der Schicht mit Biozid 8a im Vergleich zur Schicht ohne Biozid. (\cong Faktor 0 unverändert / Faktor 1 keine Biokorrosion / Faktor < 1 forcierte Biokorrosion). A – Werte nach Auswaschbelastung 30

Abbildung 20: Relative Schutzwirkung der Schicht mit Biozid 14 im Vergleich zur Schicht ohne Biozid. (\cong Faktor 0). A – Werte nach Auswaschbelastung 30

Abbildung 21: Relative Schutzwirkung der Schicht mit Biozid 15 im Vergleich zur Schicht ohne Biozid.(≅ Faktor 0). A – Werte nach Auswaschbelastung 31

Abbildung 22: Relative Schutzwirkung der Schicht mit Biozid 16 im Vergleich zur Schicht ohne Biozid.(≅ Faktor 0). A – Werte nach Auswaschbelastung 31

Tabelle 7: Ergebnisse des mikrobiologischen Tests bei Einsatz von Kombinationen von 8a und 16 und in reiner Form 32

Abbildung 23: Relative Werte nach den in Tabelle 7 angeführten Versuchen im Vergleich zur Schicht ohne Biozid.(≅ Faktor 0). 33

3. Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

Airlessspritzen 18 ist ein luftlos zerstäubendes Farbspritzverfahren, bei dem das Material im Gegensatz zur Luftzerstäubung (Airmix) allein über den Materialdruck zerstäubt wird.

anaerobe 11Lebewesen, die für ihren Stoffwechsel nicht auf Sauerstoff angewiesen sind oder sogar durch ihn gehemmt oder abgetötet werden

Biofermenter 12. Behälter, in dem bestimmte Mikroorganismen, Zellen oder kleine Pflanzen unter möglichst optimalen Bedingungen kultiviert (auch: fermentiert) werden

Biostatika 12....Substanzen, welche das Wachstum oder die Multiplikation eines Organismus insbesondere eines Mikroorganismus hemmen

Biozide 4, 7, 12, 22, 23, 24, 25, 28, 33, 34 ..Substanzen, welche ein Organismus insbesondere ein Mikroorganismus tötet

FeS 4, 8, 26, 27, 28 bildet sich aus Fe²⁺ Ionen und Sulfid-Ionen in waessriger Lösung als schwerlöslicher schwarzer Niederschlag

Glycocalyx 11 Extrazelluläre polymere Substanz auch Kapsel oder Schleimhülle genannt; sie besteht aus Polysacchariden

IRR 18.....Infrarot-Reflexion

MIC 21Mikroben-Induzierte Korrosion

Novolak 15 sind Phenolharze mit einem Formaldehyd-Phenol-Verhältnis kleiner als 1:1

PVK 17 In der Lackindustrie unterscheidet man zwischen Innenfarben, Außenfarben, Beschichtungen für Holz und Grundierungen. Wichtigstes Unterscheidungsmerkmal untereinander ist die Pigmentvolumenkonzentration (PVK).

$$PVK = (V_p + V_f) \times 100 / (V_p + V_f + V_b)$$

Sie beschreibt das Verhältnis des Volumens der Pigmente (V_p) und Füllstoffen (V_f) zum Gesamtvolumen, bestehend aus den Volumina an Bindemitteln (V_b), Pigmenten und Füllstoffen eines getrockneten Beschichtungsfilms in Prozent.

SRB 7, 8, 12, 18, 22, 34Sulfat-Reduzierende Bakterien sind Bakterien welche eine Desulfurikation ausführen können. Es erfolgt dabei eine Reduktion von Sulfat zu Sulfid bzw. Schwefelwasserstoff. Als Reduktionsmittel werden verschiedene organische Stoffe oder elementarer Wasserstoff (H_2) verwendet.

Waschbetoneffekts 17, 18Alterungseffekt des Betons wenn er ständig feucht gehaltenen wird. Der Beton wird rau und verliert seine Festigkeit.

4. Zusammenfassung

Durch Einsatz geeigneter Bindemittel/Härter – Systeme und deren Optimierung auf die Verhältnisse der Betonbeschichtung (Saugeffekt des porösen Materials) wurde eine Beschichtungsmasse entwickelt, welche einen Langzeitschutz der Stahl und Betonoberflächen im Bioreaktor-Fermenter gewährleistet.

Insbesondere konnte gemessen an den Erfolgskriterien des Projektes technisch unaufwendig herstellbare Schutzbeschichtung zum Schutz vor korrosiver Wirkung von SRB's (Sulfat-Reduzierende Bakterien) unter anaeroben Bedingungen entwickelt werden und somit das Hauptziel erreicht werden.

Die Biozide 8a und 16 sind als Additiv im optimierten Schichtsystem P43 bei Beschädigungen der Beschichtung gegen SRB-Besiedlung langanhaltend wirksame Biozide im wässrigen Milieu.

Das Biozid 8a wird in der Epoxidmatrix gut eingebettet und ist fast wasserunlöslich. Die im Wasser gelösten Spuren reichen für eine bakteristatische Wirkung in einem Mikroriss aus. Die gelöste Biozidsubstanz stellt für die Umwelt kein Problem dar, da diese einerseits nur in Spuren auftritt. Andererseits besitzt die Biozidsubstanz im gelösten Zustand eine Halbwertszeit von nur wenigen Tagen.

5. Einleitung

Gegenstand des Forschungsprojektes war die Entwicklung von neuartigen lösemittelfreien Beschichtungssystemen für die Innenbeschichtung von Bioreaktoren. Diese Beschichtungen und Modifikationen sollen die mikrobielle Besiedlung und Kontamination dieser kritischen Oberflächen drastisch einschränken oder sogar weitgehend verhindern.

Dabei steht vor allem die Entwicklung solcher Schichtoberflächen im Vordergrund, welche die Anlagerung von Mikroorganismen passiv z.B. durch antiadhäsive Eigenschaften minimieren sowie aktiv die sulfatreduzierenden Bakterien (SRB's) abtöten bzw. das Wachstum verhindern können.

Biogas wird durch Verstoffwechslung biologischen Materials (meist Reststoffe oder Produkte der Land und/oder Nahrungsgüterwirtschaft wie Gülle, Mist, Speisereste, Energiepflanzen usw.) gewonnen. Das entstehende energetisch verwertbare Biogas besteht zum größten Teil aus Methan, daneben sind wechselnde Mengen Wasserdampf, Ammoniak, Kohlendioxid Stickstoff und Schwefelwasserstoff enthalten. Der Prozess wird in sogenannten "Biogasanlagen" durchgeführt.

Diese Biogasanlagen haben größtenteils Reaktorvolumina von ca. 150...500 Kubikmeter. Verfahrenstechnisch betrachtet handelt es sich dabei um Anordnungen in Form einer der "Rührkesselkaskade", wobei mehrere "Rührkesselreaktoren" hintereinandergeschaltet werden und einen Kaskadenreaktor bilden.

In den Biogasanlagen kann es – oft schon nach kurzer Betriebszeit – zu Schäden am Beton und Stahl aufgrund von starkem chemischen Angriff kommen.

Sowohl das gebildete Biogas als auch die (meist bei ca. 37 °C im "mesophilen" Bereich) "gärende" Biomasse sind hochkorrosiv. Abgesehen von der Endprodukten (Bestandteile des Biogases) sind folgende Stoffe problematisch:

- Ammoniak gasförmig und als Lösung (Problem: hoher pH-Wert)
- Schwefelsäure im oberen Bereich der Anlage (Problem: niedriger pH-Wert und oxidativ)
- Schwefelwasserstoff im unteren Bereich der Anlage (Problem: reduzierende Wirkung, Fe-Fänger -> FeS)
- organische Säuren (Problem: niedriger pH-Wert, Komplexbildner)

Es werden zwei verschiedene Arten von Angriffen auf die Betonoberfläche diskutiert:

- **treibender chemische Angriff:** durch die schlechte Sulfatbeständigkeit des Betons dringt vor allem im Fermenter Sulfatlösung in den Beton ein und breitet sich aus -> „Treiberscheinung“
- **lösender chemischer Angriff:** durch niedrigen Säurewiderstand werden Ca-Mineralien aus dem Beton herausgelöst -> „Waschbeton-Effekt“.

Eine Beschichtung des Betons mit hochwertigen Epoxidharzsystemen, die einen erhöhtem Sperrkoeffizienten besitzen und in einer Menge von mindestens 200g/m² appliziert werden müssen, ist ohne Alternative.

Die um ein Vielfaches erhöhte Korrosionsrate von Stahl in Biogasanlagen ist hinlänglich bekannt. Als Ursache ist sowohl der an einigen Stellen der Anlage vorhandene niedrige pH-Wert, als auch die Einwirkung oxidativer Stoffe zu nennen. Eine starke Schädigung findet auch durch mikrobebeeinflusste Korrosion statt. Hierzu gibt es seitens des F&E-Partners Innovent e.V. bereits Erfahrungen und Ergebnisse (F&E-Projekt „Entwicklung hochresistenter Innenbeschichtungen für Rohöltanks mit Langzeitschutz gegen Biokorrosion“).

Somit müssen Stahloberflächen mit geeigneten schweren Korrosionsschutzschichten beschichtet werden.

Fehlt an den Beton- oder Stahloberflächen eine Schutzschicht oder versagt diese, werden Zerstörungen ausgelöst und es kommt zu Leckagen. Dies vermindert den Wirkungsgrad der Anlagen, lässt klimaschädigendes Methan und Geruchsstoffe in die Umwelt entweichen und erfordert kostenaufwendige Reparaturarbeiten.

Das Ziel des vorliegenden Vorhabens besteht in der Entwicklung einer neuartigen lösemittelfreien Beschichtung auf Epoxidbasis in Form eines speziell auf die Biogaserzeugung angepassten 2K-Epoxidsystems. Die folgenden Entwicklungszielgrößen stehen bei der Entwicklung dieses Beschichtungssystems im Mittelpunkt:

- erhöhte Schutzwirkung der Innenbeschichtung des Reaktors für die Beton- und /oder Stahluntergründe
- keine Störung des Kulturengleichgewichts im Fermenter
- verbesserte Ökologie (Lösemittelfreiheit)
- unaufwändige Applikationstechnik
- günstiges Preis/Nutzen-Verhältnis

Diese Entwicklungszielgrößen sind untrennbar verbunden mit dem gleichzeitigen Erreichen folgender Eigenschaften der Beschichtung:

- relevante Chemikalienresistenz
- relevante Mikrobenresistenz

- hohe Härte (Shore D ca. 80-90)
- hohe Abriebbeständigkeit
- geringe Biozidlässigkeit (geringe oder keine Migration von biozidisch relevanten Stoffen)
- angepasste Wärmeausdehnung zum Untergrund
- hohes Penetrationsvermögen in den Beton
- hohe Haftfestigkeit zu den genannten Untergründen

Aufgrund der Größe der zu beschichtenden Flächen kann beim Einsatz lösemittelfreier Beschichtungssysteme eine größere Menge an Lösemittel (z.Z. BRD ca. 50 bis 70 t/a) und der damit verbundenen umweltbelastenden Emission verhindert werden.

Zudem wird ein entscheidender Beitrag zur absolut notwendigen Erhöhung der Langzeiterhaltung und der weiteren Verbreitung einer umweltfreundlichen Technik geleistet.

6. Hauptteil

zu Arbeitsetappe 1: Entwicklung lösemittelfreier Epoxidsysteme

Dieses Arbeitspaket wurde entsprechend dem Projektplan von beiden Projektpartnern zu 100 % bearbeitet.

Aufbauend auf bisherige Erfahrungen bei Innovent wurden die Literaturrecherchen während der gesamten Projektlaufzeit ständig aktualisiert. Es ergaben sich eine Vielzahl von relevanten Publikationen, wobei jedoch keine Veröffentlichung bekannt wurde, welche sich speziell mit der Entwicklung und/oder Charakterisierung von biozidisch ausgerüsteten Beschichtungen gegen biokorrosive Bakterien beschäftigte. Folgende Gründe können dafür genannt werden:

- langwieriger Versuchsdurchführung (Kultivierung der Keime)
- aufwendiger Versuchsaufbau (anaerobe Bedingungen)
- ungenaue (subjektive) Charakterisierungsmöglichkeiten
- schlechte Voraussetzungen für eine exakte Reproduktion der Ergebnisse

Zur favorisierten Polymerstrategie (2K-Epoxidsystem) gibt es eine große Menge an Publikationen und etablierte Produkte. Zur Entwicklung von extrem hoch vernetzten Epoxidsystemen, welche im Rahmen dieses Projektes entwickelt wurden, sind die Publikationen [1, 2, 3] grundlegend

Die Recherche zu antiadhäsiven und mikrobiologischen Wirksubstanzen kann man, wie folgt, zusammenfassen. Zu antiadhäsiven Substanzen gibt es eine Vielzahl an publizierten Möglichkeiten, wobei wir uns auf solche konzentrierten, die im Zusammenhang mit antiadhäsiven Wirkungen auf die von den Bakterien ausgeschiedene Glycocalyx

(Extrazelluläre polymere Substanz) stehen. Diese Glycocalyx bildet die schleimige Matrix eines Biofilms und besteht hauptsächlich aus geladenen und neutralen Polymeren mit Polysaccharidgruppen. Diese Gruppen können starke adhäsive Kräfte zu polaren Gruppen ausbilden insbesondere zu stark elektronegativen Molekülen, wie Sauerstoff (Wasserstoffbrückenbildung). Schlussfolgerung aus der Recherche ist, dass die Arbeiten sich in erster Linie auf perfluorierte mikronisierte Pigmentpartikel (z.B. Teflon) konzentrieren werden, welche ggf. in die oberflächennahen Bereiche migrieren können.

Eine Übersicht zu den recherchierten potentiell wirksamen Mikrobiziden ist in Abschnitt 3 dargestellt. Aus Gründen der Effektivität und physiologischer Gesichtspunkte (und auch gesetzlicher Vorgaben) wurde eine entsprechende Auswahl getroffen.

Zu den mikrobiologischen Untersuchungsmöglichkeiten hatten folgende Publikationen großen Einfluss auf die anstehenden Entwicklungsaufgaben, wobei die Hauptthemen waren:

1. Wachstumsbedingungen der relevanten bioaktiven Bakterien (SRB's - Sulfat-Reduzierenden-Bakterien), [4, 5, 6, 7]
2. Möglichkeiten diese zu kontrollieren (Biozide, Biostatika) [8, 9, 10, 11] und
3. Beiträge zur Aufklärung des Mechanismus der Biokorrosion [12, 13, 14, 15, 16]

1.1. Entwicklung, Charakterisierung und Test einer geeigneten Polymerstrategie

Die scheinbar einfachste Möglichkeit zur Entwicklung eines lösemittelfreien Epoxidsystems war zunächst die Modifizierung des bisherigen lösemittelhaltigen Lizenzprodukts „CK 54“, wobei in Kenntnis der Rezepturbestandteile alle Möglichkeiten der Weiterentwicklung durch Zugabe verbessernder Additive ausgelotet werden konnten. Die bisherigen Erfahrungen zeigten jedoch, dass diese Herangehensweise zwar die erstrebte Lösemittelfreiheit brachte, aber das Produkt verteuerte, ohne deutliche Eigenschaftsverbesserungen zu erreichen. Trotzdem sollen an dieser Stelle einige Ergebnisse genannt werden, da sie vor allem als erster Schritt und als Studie zur Additiv-Eigenschaftskorrelation des bestehenden Systems und als Grundlage für die folgende Entwicklungsarbeit dienen. Darüber hinaus konnten durch diesen Schritt Teilprobleme abgedeckt werden.

Für die Beschichtung der Stahluntergründe im Biofermenter wurde zunächst die bestehende Rezeptur hinsichtlich des Korrosionsschutz verbessert. Dazu wurden eine Reihe möglicher Korrosionsinhibitoren recherchiert. In erster Linie handelt es sich dabei meist um Salze organischer Säuren.

Für Optimierungen der jeweils geeigneten Bindemittelsysteme hinsichtlich Haftfestigkeit und Korrosionsschutz wurde folgendermaßen vorgegangen.

Es wurde systematisch nach entsprechend geeigneten Additiven und deren Einsatzmenge gesucht. Eine solche Modifizierung wurde mit ständigem Abgleichen der Verträglichkeit mit den anderen Bestandteilen vorgenommen, vor allem mit Additiven, wie Benetzungsadditive, Entlüfter oder Entschäumer, welche im Verhältnis zur eingesetzten Menge die Schichteigenschaften sehr stark beeinflussen können.

BEISPIEL: Ein Zusatz von 0,5 Ma.% eines Korrosionsschutzinhibitors (meist eine organische Säure) kam es häufig zu Unverträglichkeiten mit anderen Rezepturbestandteilen. Ggf. wurden folgende Störungen beobachtet:

- Kraterbildung,
- Schäumung,
- ungenügende Entlüftung oder Benetzung,
- Viskositätsänderung u.a.

Praktisch wurde das Angleichen an die gewünschten Eigenschaftsverbesserungen empirisch - iterativ vorgenommen. Das heißt, das Additiv wird in vernünftiger Mengendimension in mindestens drei unterschiedlichen Zusatzmengen eingesetzt und dispergiert (im Beispiel: 0.3, 0.5 und 0.8 Ma-%). Die Schicht wurde auf das Substrat aufgebracht und getestet. Bei der Auswertung dieser Tests wird die Tendenz ermittelt (entweder Verbesserung in Richtung $\leq 0.3 \%$ oder $\geq 0.8 \%$) gefolgt vom nächsten verfeinerndem Optimierungsschritt.

Das Hauptkriterium zur Erfolgskontrolle - Korrosionsschutz war hierbei der Salzsprühtest (SST) 240 h nach DIN 53 167 mit Blasengrad (m/g, d.h. Menge/Größe) nach DIN 53 209 und Unterwanderung (W_b) in mm nach DIN 50 014 (Trocknung 1 h in Normalklima) auf Stahl- und Betonsubstraten.

Probenherstellung

Metallproben:

Materialarten: Stahl ST 14

Plattendimension: 150 x 100 x 1 mm

Vorbehandlung: bondern bei 70°C mit Bonder 513 (ChemMetall)

Betonproben (siehe Bild 1):

Probenart: gesiebter Portlandzement und kunststoffvergüteter Reparaturmörtel

Dimension: 100 x 100 x 20



Abbildung 1: Herstellung der Betonproben

Das Hauptkriterium zur Erfolgskontrolle war hierbei der Salzsprühtest (SST) 240 h nach DIN 53 167 mit Blasengrad (m/g, d.h. Menge/Größe) nach DIN 53 209 und Unterwanderung (W_b) in mm nach DIN 50 014 (Trocknung 1 h in Normalklima) auf Stahl- und Betonsubstraten.



Abbildung 2 und 3 zeigt die für den Salzsprühtest hergestellten Probenarten (li: Betonprobe; re: Stahlprobe)

Die Betonproben wurden nach dem Test zur Verbesserung der Auswertbarkeit schräg gesägt (siehe Abbildung 4). Die Stahlproben wurden abgebeizt.

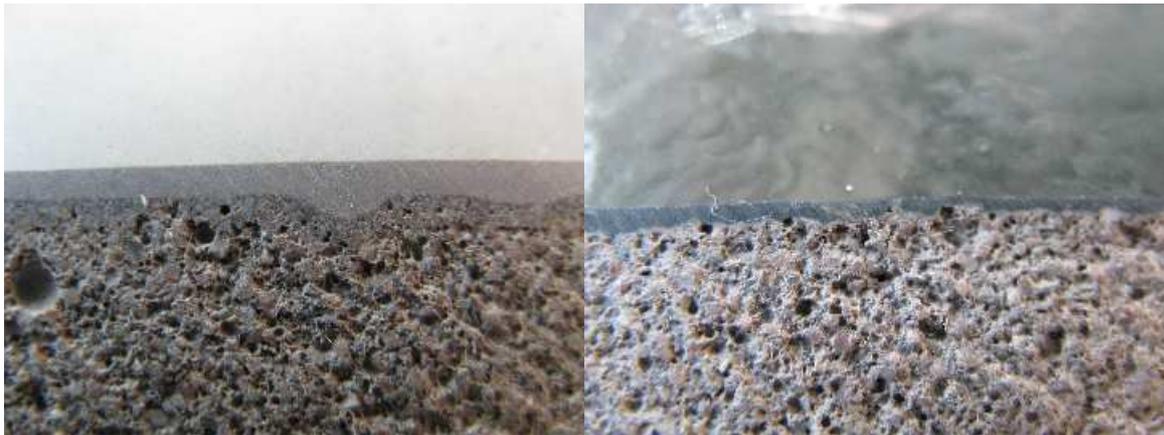


Abbildung 4 und 5: Betonschrägschliffe li:P43 / re: CK54

Durch diese Probenbearbeitung werden die Verhältnisse am Ritz und an der Phasengrenze Schicht/Substrat freigelegt.

Die modifizierte Rezeptur des CK54 durch Einsatz von Korrosionsinhibitoren in Kombination mit Haftadditiven und aktiven Korrosionsschutzpigmenten zeigt Tabelle 1. K1 und K2 stellen dabei bisherige Ergebnisse dar, 3 und 4 die in diesem Projekt durchgeführten Versuche.

Rezeptur CK54	m	g	W _b in mm	d in mm
ohne Additive	0	0	2,0	345
K (1)	0	0	0,8	280
K (2)	0	0	1	310
(3)	0	0	1,2	338
(4)	0	0	1,1	391

Tabelle 1: Optimierung des CK-54 zum Korrosionsschutz

Die optimale Kombination (K1) bestand aus dem Haftadditiv Lubrizol 2063 - 2 % (Phosphorsäureester epoxyfunktionell) dem aktivem Korrosionsschutz-Pigment 3,6 % Shieldex (ionenausgetauschte kondensierte Kieselsäure) in Kombination mit Korrosionsschutzinhibitor „Irgacor 252“ (2-Mercaptobenzo-thiazolylbernsteinsäure).

Erwähnenswert ist weiterhin das Ergebnis der Kombination (K2) eines aktiven Pigments ZCPP (organisch modifiziertes Zn – Ca – Al – Sr – Polyphosphatsilicathydrat) mit dem Korrosionsinhibitor Heucorin RZ (Zn-Salz der Nitroisophtalsäure) und gleiches Haftadditiv wie (1).

Für die zu verbessernden mechanischen Eigenschaften können bisherige Erfahrungen genannt werden. Dabei wurden Modifizierungen durch Zugabe von Flexibilisierern, wodurch in der Regel langkettige Strukturen in das Polymergerüst eingebaut werden, ausgeführt.

Fazit:

Die Zugabe von Additiven zur „CK-54“- Rezeptur brachte nur zum Teil verbesserte Eigenschaften (Korrosionsschutz). Das Verhältnis dieser Verbesserungen zur Verteuerung des Produktes ist klein.

Die geplante **Neuentwicklung** einer Rezeptur auf Epoxidbasis führte zu deutlich besseren Eigenschaften im Vergleich zum etablierten Produkt „CK-54“.

Der Beschichtungsprototyp „P“ wurde auf Basis einer hochgefüllten 2-K - Epoxidharzzusammenstellung entwickelt und besitzt folgende Inhaltsstoffe

P	Pigmente	Bindemittel	Additive
1 - 3	TiO ₂ /SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Bisphenol F /Bisphenol A/F /Novolak	Rheologie /Entlüfter /Verlauf/Entlüftung

Tabelle 2: Bestandteile der Komponente A der Rezeptur P3

Als Vernetzer (H-aktive Verbindungen) kam zunächst ein Gemisch verschiedener Polyamidoamine zur Anwendung später aliphatische und/oder aromatische Diamine. Dieses Grundsystem wurde hinsichtlich der mechanischen und der chemischen Eigenschaften weiterentwickelt (siehe Ergebnisse in Abschnitt 2).

1.2. Charakterisierung und Test der entwickelten Polymerbasis mit geeigneten Füllstoffen

Die Entwicklung orientierte sich an folgenden Kriterien:

- gute Verarbeitbarkeit (eingestellte Strukturviskosität),
- geringe Absetzneigung
- einen hohen TG-Wert,
- hohe Härte (ca. 85 Shore D) und Abriebfestigkeit (ca. 85 mg),
- hohe Flexibilität (mittlerer E-Modul ca. 3 bis 4 GPa)
- gute Entlüftung
- Resistenz gegenüber relevanten Chemikalien

Antiadhäsive Komponenten

Für die Weiterentwicklung der Grundsystems P zu einer antiadhäsiven Beschichtung wurden einige Teflon-Füllstoffe getestet. Die Versuche erbrachten eine signifikante Verbesserung der Hydrophobie und gleichzeitig eine Verbesserung anderer Eigenschaften.

Testreihen zur Untersuchung der chemisch-physikalischen Eigenschaften

In diesem Abschnitt erfolgte die Untersuchung der Eigenschaften, welche neben der Eigenschaft als Schutzschicht gegen Biokorrosion relevant sind. Folgende Kennwerte wurden bei allen potentiell geeigneten Schutzschichten aufgenommen und werden in Abschnitt 2 dargestellt:

- Flexibilität
- Biegebruchfestigkeit
- E-Modul
- DSC - bzw. DMS - Messung zur Ermittlung des Glasübergangs des Polymerschicht
- Härte (Shore D)
- Hydrophobie
- Resistenz gegen Salzsprühbelastung
- Abrieb
- Chemikaliertest
- Haftfestigkeit Stahl und Beton

Das bereits vorgestellte Grundsystem P3 zeigt folgende Werte:

<i>Nr</i>	<i>ZSF* in MPa</i>	<i>E-Modul aus ZSF in GPa</i>	<i>E-Modul Biegevs. in GPa</i>	<i>Shore D</i>	<i>TG (DMA) (1. AHK) in °C</i>	<i>TG (DMA) (2. AHK) in °C</i>	<i>Abrieb in mg</i>	<i>Tiefung in mm</i>	<i>Biege- festigkeit in MPa</i>
P3	19	4,9	5,0	79	60	95	67	1,0	45
P43	35	3,9	3,9	81	75	100	35	1,0	88

*ZSF – Zugscherfestigkeit

Tabelle 3: Werte des Prototyps P3 im Vergleich zum optimierten Typ P43 (Variante „c“)

Dieses Grundsystem wurde weiterentwickelt. Optimiert wurden vor allem die Parameter:

- Abrieb
- Hydrophobie
- Penetrationsfähigkeit in Betonoberflächen
- Verarbeitbarkeit

unter Beibehaltung der anderen Eigenschaften. Diese Ziele wurden erreicht durch Einsatz

- Bindemittelkombinationen mit BisA/F
- optimierter Pigmentzusätze (Al₂O₃- Partikel mit geeigneter Partikelgrößenverteilung) → Verbesserung Abrieb, TG und Härte
- Einsatz von Teflonpartikel F5A → Erhöhung der Hydrophobie
- optimierte Additivzusätze zur besseren Dispergierung, Entlüftung und Rheologie
- optimierte Härterkombination (v.a. Einsatz von aromatischen Diaminen)

- Optimierung der Pigment-Volumenkonzentration (PVK)

Im Ergebnis sind die angestrebten Werte erreicht worden (siehe Tabelle 3 – P43 Variante „c“). Die Chemikalienresistenz gegenüber Ammoniak, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff und organische Säuren ist gegeben. Diese Eigenschaften lassen Spielraum für geeignete Maßnahmen zur Bekämpfung der Biokorrosion.

Die **Optimierung der PVK** ist vor allem wegen der wünschenswerten Penetration von Bindemittel in die Betonschicht notwendig geworden. Einerseits führt eine Penetration von Bindemittel in die oberflächennahen Bereiche des Betons zur Maximierung der Haftfestigkeit und zur Verhinderung des Waschbetoneffekts. Andererseits verarmt die Beschichtung über dem Beton an Bindemitteln mit entsprechender Verschiebung des PVK's. Tritt dann eine überkritische PVK ein kann es zur Versprödung mit entsprechenden Spannungsrissen in der Schicht kommen. Die Folge ist auch ungenügende Chemikalienresistenz.

Die Beschichtung „CK 54“ zeigt keine nennenswerte Penetrationsschicht (siehe Abbildung 5). Die Folge ist ein ungenügende Haftfestigkeit. Diesen Nachteil besitzt die auf maximale Penetrationsfähigkeit ausgerichteten Neuentwicklung nicht. Die Abbildung 4 zeigt den Penetrationsbereich von „43c“, welche vertikal eine Tiefe von ca. 2 bis 3 mm aufweist. Sogar kleine Hohlräume in der oberflächennahen Betonschicht zeigen sich mit Bindemittel gefüllt. Dieser Bindemittelanteil musste bei der Rezeptierung für Betonoberflächen berücksichtigt werden, um die thermo-mechanischen Eigenschaften und der Chemikalienresistenz der restlichen Schicht beizubehalten.

Untersuchungen zur Robustheit und Stabilität der Systeme

Die Untersuchungen zur simulieren Langzeitstabilität und zur Robustheit gegenüber Störeinflüssen der ungehärteten Beschichtungsmasse erfolgte vor allen durch langfristig angelegte Lagertests mit Kontrolle der Alterung (IRR-Untersuchung) und der Absetzneigung. Weiterhin wurden nach eingehender Untersuchung zielgerichtet Modifizierungen zur Stabilisierung vorgenommen.

Untersuchungen zur Applikation und Feldversuche

Es wurden eine Reihe unterschiedlich Applikationsverfahren getestet, um im Zuge einer für entsprechende Fachbetriebe effektiven und rationellen Applikationsvereinfachung zu gelangen. Diese umfassen das Airless-spritzen, Rollen, Streichen und Tauchen. Wesentliche

Parameter waren dabei die Viskosität, das Fließverhalten (Additiveinstellung) und die Partikelgrößenverteilung der Füllstoffe.

Zur Arbeitsetappe 2. Entwicklung eines Biotest-Laborreaktors

Dieses Arbeitspaket wurde entsprechend dem Projektplan von beiden Projektpartnern zu 100 % bearbeitet.

2.1. Kultivierung geeigneter Bakterienstämme und Untersuchungen zu geeigneten Versuchsbedingungen für die Simulation

Die Auswahl der Keime orientierte sich an 3 Kriterien

- geeignete Vertreter der SRB's mit aggressiver biokorrosiver Wirkung
- schnelle Verfügbarkeit
- hinreichend praktikable Handhabung entsprechend der technischen Möglichkeiten

Nach einigen Vorversuchen fiel die Auswahl auf die Spezies „desulfovibrio desulficans“, welche in lyophilisierter Form über die DSMZ (Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH) bezogen werden kann. Die Bakterien wurden unter anaeroben Bedingungen aufgetaut und in einem speziell vorbereiteten Nährmedium kultiviert. Während der Inkubationszeit bei 37°C wurde ständig O₂ – freier Stickstoff der Qualität 5.0 eingeblasen. Ein äußerst empfindlicher O₂ Indikator ist ebenfalls Inhaltsstoff des Nährmediums, um etwaige Undichtheiten sofort anzuzeigen. Diese optimalen Vermehrungsbedingungen konnten über Wochen aufrechterhalten werden. Bild 6 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme des angefärbten desulfovibrio desulficans (Unterart vulgaris), welche bei Innovent-Jena kultiviert wurde.

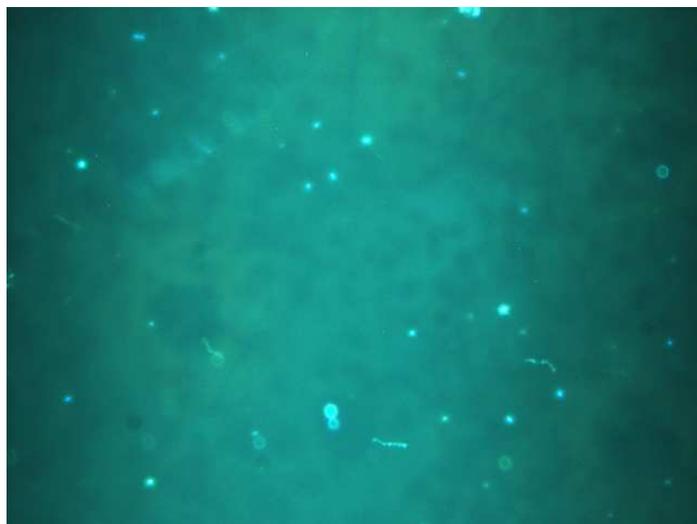


Bild 6: Lichtmikroskopische Aufnahme (Dunkelfeld) der kultivierten Keime (eingefärbt)

Die detaillierte Kultivierungsprozedur und der Aufbau der Simulationstests wird im Ergebnisteil dargestellt.

2.2. Konzipierung und Herstellung der Proben und der Reaktionsgefäße

Das Bild 7 zeigt einen Versuchszplatz zur Untersuchung der Biokorrosion an unlegierten Stahlproben. Diese Stahlproben sind runde Stahlstäbe der Dimension 400 x 10 mm (siehe Bild 8). Bis auf den oberen Teil wurden diese Stäbe mit dem weiter unten beschriebenen Beschichtungsmasse beschichtet. An ihnen wurden im unteren Teil 4 Risse von je 70 mm Länge bis zum Stahl mittels einer feinmechanischen Fräse (0,45 µm Breite) geritzt, wobei darauf geachtet wurde, dass der Substratuntergrund nicht beschädigt wurde.



Bild 7 Bioreaktor zur Untersuchung der Biokorrosion



Bild 8 Beschichtete Proben mit Ritz zur Untersuchung der Biokorrosion

Während der Versuche wird zur Gewährleistung der O_2 – Absenz ständig N_2 in die Lösungen eingeblasen. Der Inhalt der Reaktionsgefäße werden im Thermostat auf $37^\circ C$ gehalten und von Magnetrühren in Bewegung gehalten (ständige Konvektion).

2.3. Darstellung der erreichten Ergebnisse

Für die mikrobiologischen Testreihen wurden nach der Vorauswahl des Bakterienstamms eine Kultivierungsprozedur entwickelt.

Kultivierungsprozedur:

- 50 ml (fettes Nährmedium) wurden pro Ampulle lyophilisierte Keimprobe angesetzt
- nach ca. einer Woche (anaerob, bei $37^\circ C$) - Beginn der Vermehrung
- Um auf insgesamt 1000 ml Stammlösung zu kommen wurde stufenweise fettes Nährmedium zugegeben und eine Vermehrung kontrolliert. Problematisch war, dass die gelieferten Keime unterschiedliche Aktivitäten zeigten und demzufolge t.w. bei zu großen „Verdünnungsschritten“ die Vermehrung zum Stillstand kam. Ursache ist offenbar eine von der Aktivität der Keime abhängige kritische Konzentrationsschwelle ab welcher die Keime nicht mehr zur Vermehrung angeregt werden. Bei Vermehrungsstillstand wurde eine parallel zu den flüssigen Stammlösungen in Agar kultivierte Keimkolonie zugesetzt. Nach einigen Versuchen konnte die in der nebenstehenden Tabelle 4 angegebenen Vorgehensweise festgeschrieben werden.

Woche	Zugaben
0.	50 ml
1.	100 ml
2.	150 ml
3.	200 ml
4.	250 ml
5.	250 ml
Summe	1000 ml

Tabelle 4:

Kultivierungsschritte

Nach Einsatz der Stammlösung in die Reaktoren (800 ml) stehen restlichen 200 ml für eine neue Anzucht zur Verfügung. Nach 3 maliger Wiederaufzucht derselben Charge musste eine neue Bakterienprobe verwendet werden. Insgesamt wurden im

Laufe der Bearbeitungszeit 7 frische Kultivierungen durchgeführt, also insgesamt ca. 21 Stammlösungen hergestellt.

Zur Arbeitsetappe 3 Entwicklung einer Bioschutzstrategie

3.1. Vorauswahl der bakteriostatischen bzw. bakteriziden Wirksubstanzen für die Einbettung in die Schicht

Die Literaturrecherche zu den entsprechend einsetzbaren mikrobiologischen Wirksubstanzen und Erfahrungen aus vorangegangenen Forschungsprojekten bei Innovent ergab folgende prinzipiell geeigneten Mikrobizide, wobei hier stellvertretend für die MIC an Stahl die Spezies „desulfovibrio desulficans“ maßgebend war:

1. OBPA (10,10'-Oxybisphenoxyarsin; Breitbandbiozid ähnlich den organischen Quecksilberverbindungen
2. DCOIT (4,5-Dichloro-2-(n-oktyl)-4-isothiazolin-3-on; Breitbandbiostatika, sehr unlöslich in Wasser)
3. BHAP (2-Bromo-4-hydroxyacetophenon) Gruppe: organisch gebundenes Brom
4. Bronopol 2-Bromo-2-nitropropan-1,3-diol. Gruppe: organisch gebundenes Brom
5. Carbamates – ein Beispiel ist die Kombination von Na-dimethyldithiocarbamat (DIBAM) und Di-Na – ethylen-bis-dithiocarbamat (NIBAM), oder das Einzelbiozid K - n-hydroxymethyl-n-methyldithiocarbamat. Gruppe: organisch gebundener Schwefel
6. Chlorothioether 2,2 Dihydroxy-5,5-dichlorodiphenylmonosulfid. – ein chlorierter phenolischer Thioether.
7. DBNPA 2-2-Dibromo-3-nitrilopropionamid. Gruppe: organisch gebundenes Brom.
8. DTEA, DTEA II 2-(Decylthio)ethanamin. Alkylthioamin Gruppe.
9. Guanides (einschließlich Guanidine and Biguanides) Beispiele sind Dodecylguanidin-Hydrochlorid und Acetate auch Polyhexamethylene-Biguanide- Hydrochlorid und Tetradecylguanidin.
10. Glutaraldehyde Pentan-1,5-dial. Aldehyd - Gruppe.
11. Isothiazolin Alkylisothiazolin-3-on. z.B. DCOIT (4,5-Dichloro-2-(n-oktyl)-4-isothiazolin-3-on; sehr unlöslich in Wasser, Gruppe: organisch gebundener Schwefel.
12. MBT Methylen-bis-thiocyanat. Gruppe: organisch gebundener Schwefel.
13. Polyquat Es existieren viele Polyquat – Substanzen ein Beispiel ist Poly[oxyethylen (dimethyliminio)ethylen,dichlorid].
14. Quats (ADBACs) Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid (auch bekannt als Alkylbenzyltrimethyl ammonium chlorid or benzalkonium chlorid). Gruppe: Quaternäre Ammonium - Verbindung.
15. Sulfone z.B. Bis(trichloromethyl) sulfon. Gruppe: organisch gebundener Schwefel.
16. TBTO Bis(tributyltin)-oxide. Gruppe: organisch gebundenes Zinn.
17. TBZ (Tertbutylazin)-2-(tert-butylamino)-4-chloro-6-(ethylamino)-s-triazin. Triazin Gruppe.
18. TCCBN Tetrachloro-2,4,6-cyano-3-benzonitril.

19. TCMTB 2(Thiocyanomethylthio)benzothiazol.
20. Thione Tetrahydro-3,5,dimethyl-2H-1,3,5-thiadiazin-2-thion. Gruppe: organisch gebundener Schwefel.
21. THPS (TKHPS) Tetrakis-(hydroxymethyl)-phosphonium-sulfat. Alkylphosphonium Gruppe.
22. TTPC Tributyl-tetradecylphosphonium-chlorid. Alkylphosphonium Gruppe.
23. Metronidazol Gruppe der Nitroimidazole
24. metallorganische Verbindung mit Pyridinderivat - Chelaten
25. immobilisierte schwermetallbasierende Substanzen

Aus Gründen der Effektivität und physiologischer Gesichtspunkte (und auch gesetzlicher Vorgaben) wurden potentiell geeignete Biozide für die Entwicklung ausgewählt. Diese waren Vertreter der Gruppen 1, 5, 11, 13, 20, 23, 24, 25. Aus den jeweils vielfältigen konkreten Verbindungen bzw. Kombinationen verschiedener Verbindungen wurden wiederum 2 bis 3 Vertreter ausgewählt und zunächst einem Wirksamkeitstest gegenüber SRB's (siehe Abschnitt 2.) unterzogen. Dazu wurden kleine mit Nährmedium gefüllte Probengefäße mit der maximal einsetzbaren Biozidmenge versetzt und angeimpft. After 24 h wurden die Keime mikroskopisch in einer Zählkammer gezählt. Die Abbildung 9 zeigt die im Rahmen dieses Projektes erzielten Ergebnisse.

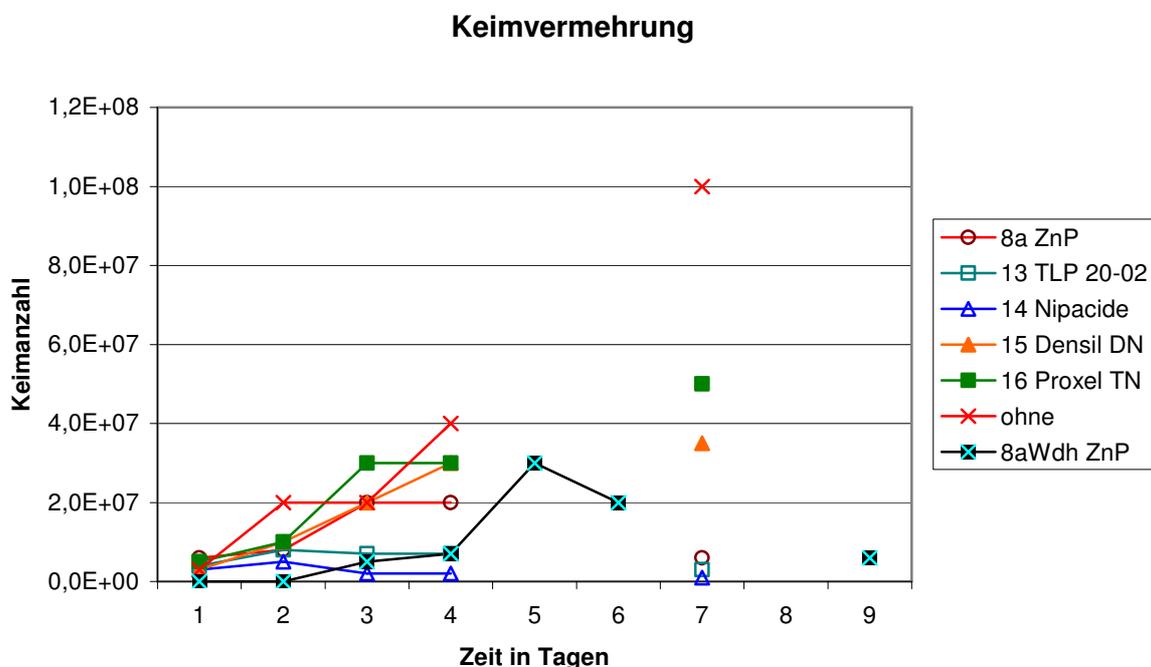
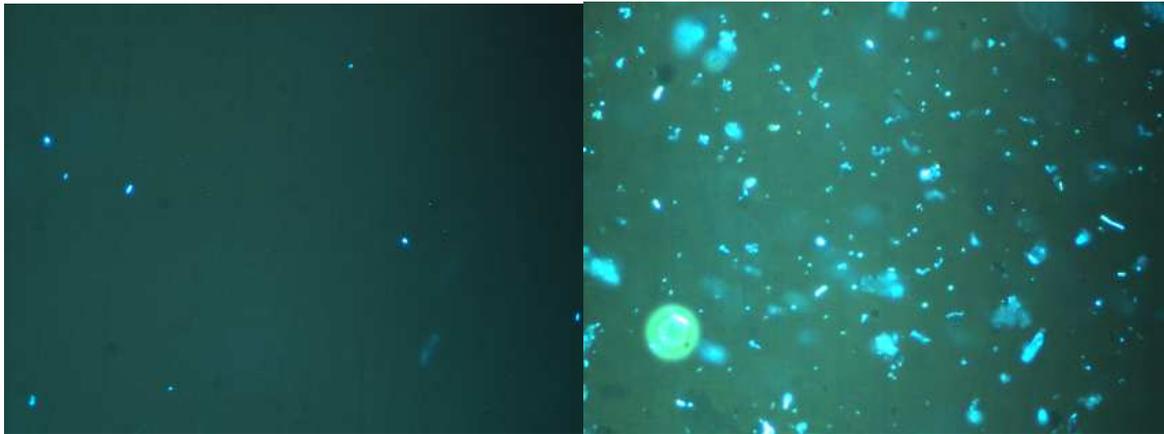


Abbildung 9: Diagramm zur zeitlichen Darstellung der Keimentwicklung nach Biozidgabe (Wirksamkeitstests der Biozidwahl 8 bis 16)

Es wird deutlich, dass alle vorgestellten Biozide mindestens eine wachstumshemmende Wirkung auf *Desulfovibrio desulfuricans* zeigen. Die Frage ob das jeweilige Mittel biozidisch oder biostatistisch wirkt, ist nicht immer einfach zu klären, da die angewandte Einfärbemethode lebende und z.T. auch abgetötete Keime einfärbt. Die Bilder 10a (Nullprobe ohne Biozid) und 10b (Keimentwicklung nach 3 Tagen) zeigen exemplarisch den mikroskopisch sichtbaren Unterschied vor und nach dem Wirksamkeitstest.



Bilder 10a/b: Mikroskopische Aufnahmen kurz nach dem Animpfen und nach 3 Tagen Lagerung bei 37°C ohne Biozid (starke Keimvermehrung).

Die folgende Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse dieses Wirkstofftests zusammen mit der Wasserlöslichkeit.:

Bezeichnung	Gruppe	Wirksamkeitstest		Wasser- löslichkeit	Bemerkung/ Ausschlußkriterium
		bak.statisch	bak.zidisch		
8a	24	ja	ja	8 ppm	
13	halogenated phenoxy derivative and a halogenated carbamide compound	(ja)	nein	Schwerlöslich	Wenig wirksam -> verworfen
14	p-chloro-3, 5-m-xylenol	ja	nein	Schwerlöslich	Auslaugung in wässrigem Milieu (siehe Abschnitt 3)
15	N-butyl-1,2-benzisothiazolin-3-one	ja	nein	keine	kaum wirksam (siehe Abschnitt ?)
16	1,2-Benzisothiazolin-3-one (BIT) + Hexahydro-1,3,5-tris(2-hydroxyethyl)-S-triazine (HHT)	ja	nein	gut	Weniger wirksam als 8a (siehe Abschnitt 3)

Tabelle 5: Wirksamkeitstest der ausgewählten Biozide

3.2. Verschärfte Versuchsführung

Da die hochempfindliche Detektierung von Korrosionskeimen über eine Spannungs- und Stromrauschmessung nicht gelang, erfolgten Versuche zur Versuchsverkürzung auf mikrobiologischen Weg. Es wurden die Versuchs- und Untersuchungsbedingungen für den Simulationstest extrem verschärft. Die Dauer des Simulationstests konnte nach einer Versuchsreihe durch folgende Änderungen in der Versuchsführung von 3 Monaten auf 1 Monat verkürzt werden:

- Änderung der Zusammensetzung des Nährmediums bei der Anzucht („fettes Nährmedium“)
- Änderung des anzuimpfenden Reaktormediums („mageres Nährmedium“) für die Dauer des Versuches
- maximale Impfmenge (200 ml in 800 ml Reaktorvolumen)
- Verkleinerung des Angriffsfläche der Proben (Rissbreite von 500 µm auf 200 µm verkleinert)

Erste Voraussetzung für diese Versuchsführung war die Herstellung von 1000 ml Stammlösung. Die Kultivierung dieser größeren Menge an hochkonzentrierter Keimlösung wurde bereits im Abschnitt 2. beschrieben.

Prinzipiell wurde somit der Simulationstest im Rahmen seiner Möglichkeiten (lebende Materie) verschärft.

3.3. Mikrobiologischer und chemischer Eignungstest der entwickelten Schutzschichten

Der Einsatz der in den oben beschriebenen Versuchsreihen ermittelten potentiell geeigneten Biozide in die optimierte Polymermatrix P43C - namentlich 8a, 14, 15, und 16 erfolgte als Additiv bzw. als Füllstoff ohne nennenswerte Komplikationen. Üblicherweise wurden 0,5 bis 5,0 % eingesetzt.

Die Einstellung immer gleicher Bedingungen beim mikrobiologischen Test ließ sich mit den vorhandenen Mitteln und technischer Möglichkeiten nicht immer gewährleisten. Daher wurde pro Stammansatz und Versuchsreihe jedes Mal eine Nullprobe (ohne Biozid) als jeweilige Referenz zum Versuch angesetzt. Zusätzlich wurden parallel dazu blanke Metallstreifen in die Reaktoren gelagert. Deren Massedifferenz nach dem Versuch wurde als Maßstab für die Berechnung des Aktivitätskoeffizienten benutzt. Dabei wurde die Massedifferenz im Reaktor mit der Nullprobe als Bezugswert festgelegt (1,0). Es stellte sich heraus, dass die Aktivitätsunterschiede vernachlässigt werden konnten.

Nach einem Monat Biokorrosionstest ergab sich stets folgendes Bild:

- die Ritzlinien am Stab zeigen starke Ablagerungsspuren der Korrosionsprodukte – siehe Bild 11 z.B. FeS – (schwarz) und andere Schwefelverbindungen (grünlich) und elementarer Schwefel (gelb - glänzend)
- die übrige Schicht zeigt unterschiedlich starken Biofilmbewuchs bis gar keinen - siehe Bild 11.
- bereits nach leichtem Ankratzen der Ablagerungen im Ritz zeigen sich tiefe Mulden bzw. Risse im Metall (siehe Bilder 12a/b)
- nach Abbeizen der Lackschicht und Entfernung des Biofilms zeigt sich in den erwähnten Mulden im Metall eine fest sitzende FeS- Schicht - siehe Bild 12a
- bereits nach einigen Stunden beginnt die Sauerstoffkorrosion und zerstört das typische Bild der Biokorrosion



Bild 11: Foto eines Probestabs nach 1-monatigem Biokorrosionstest



Bild 12a/b: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Teilstücks am Ritz nach der Biokorrosion

a) ungereinigt b) mit Nadel freigekratzt

Die Bilder 13a und b zeigen die mikroskopischen Aufnahmen der gereinigten Fraßmulden nach dem Test ohne Biozid (Bild 13a) und mit hoch wirksamen Biozid (Bild 13b).

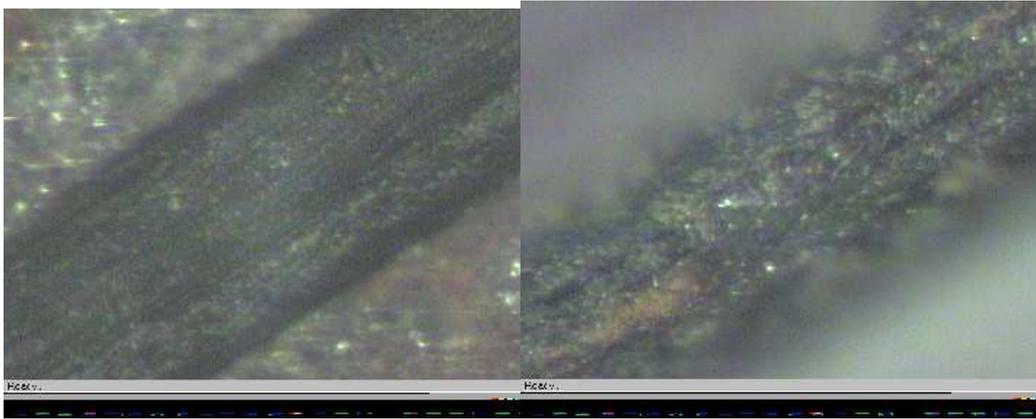
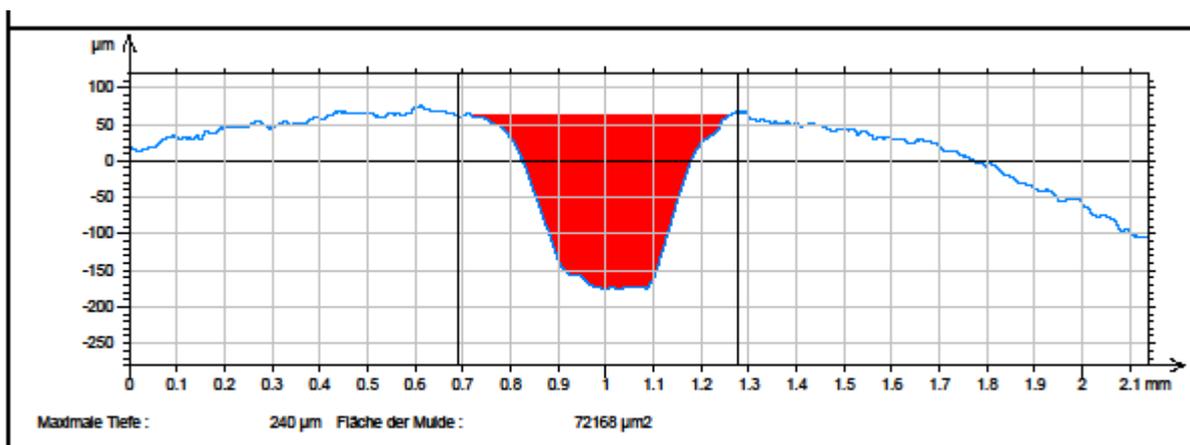


Bild 13a/b: Lichtmikroskopische Aufnahme der Fraßmulden nach der Biokorrosion und Abbeizen der Beschichtung

a) Schutzschicht ohne Biozid b) mit wirksamen Biozid 8a

Während im ersteren Fall sich ein muldenförmiges Fraßprofil zeigt, ist im zweiten Fall eine mikrometergroße Risspalte in der Mitte sichtbar, welcher offensichtlich mit nicht herauslösbaren Korrosionsprodukten (z.B. FeS) gefüllt ist. Zu den Rändern hin ist weniger abgetragen (siehe entsprechende Profilmessungen – Bilder 14 und 15).



TalyMap Gold

Abbildung 14: Profil einer gereinigten Versuchsprobe nach Biokorrosion (Schutzschicht ohne Biozid); Verbreiterung und Vertiefung der Fraßmulde entsprechend Schema 16(siehe unten) und der mikroskopischen Aufnahme 13a

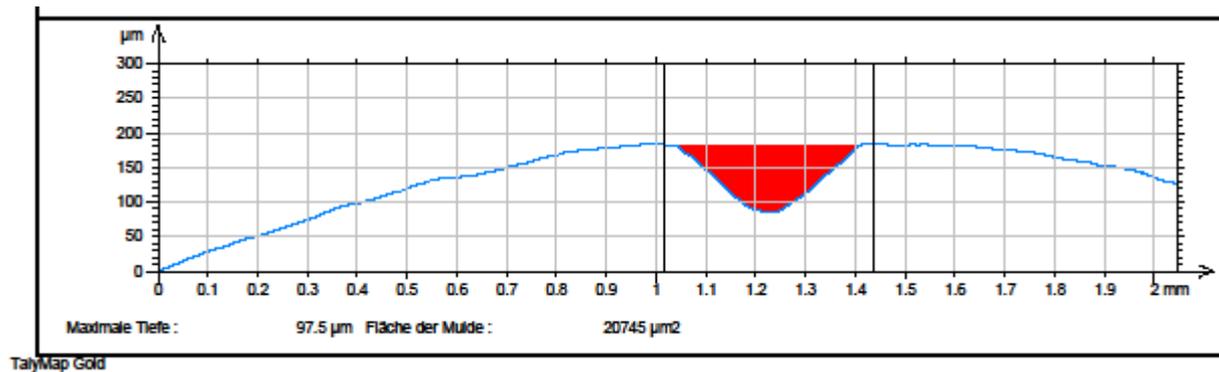


Abbildung 15: Profil einer gereinigten Versuchsprobe nach Biokorrosion (Schutzschicht mit Biozid Sa); Verengung, Verflachung und geringere Tiefe der Fraßmulde entsprechend Schema 18 (siehe unten) und der mikroskopischen Aufnahme 13b (die Mikrospalten werden jedoch bei der Profilmessung nicht mit erfasst, da sie offensichtlich mit festem FeS gefüllt sind)

Diese mikroskopischen Ergebnisse lassen folgende Arbeitshypothese zu:

- Zunächst muss festgestellt werden, dass ein Ritz in der Beschichtung von 200 µm Breite viel Platz für eine mikrobielle Ansiedelung mit oder ohne Biozid in der angrenzenden Schicht zulässt (siehe Bild 16 - idealisiertes Lochfraßschema). Demzufolge werden beim Einsatz von hochwirksamen Bioziden ebenso Abprodukte der Biokorrosion gefunden wie bei den Versuchen ohne Biozid. Es sind folgende Werte durch Profilmessung¹ messbar
 - Loch- bzw. Fraßmuldenbreite (b),
 - Fraßwinkel (α) und
 - Tiefe (t)
- Besitzt die Schicht kein oder ein nicht wirksames Biozid und wird die Biokorrosion entsprechend lange fortgeführt, erfolgt neben einer Vertiefung der Fraßmulde auch eine Verbreiterung über den Schichtritt hinaus (siehe Schema in Bild 17).
- Bei einer Biokorrosion mit wirksamer biozidhaltiger Schicht erfolgt jedoch der Lochfraß fast ausschließlich in der Mitte unter offensichtlicher Meidung der biozidnäheren Randregionen (Verengung). Dort erfolgt dafür eine zu Risspalten führende Biokorrosion ähnlich einer H-Versprödung (Schema in Bild 18 entsprechend der mikroskopischen Aufnahme 13b).
- Die Besiedelung der Schutzschicht selbst (ohne Ritz) steht in keiner Korrelation zu den eingesetzten Bioziden. Das lässt den Schluss zu, dass eine unbeschädigte Schicht die Biozide verkapselt, so dass in Oberflächennähe der unbeschädigten Oberfläche wenig oder kein Biozid vorhanden ist.

¹ TalyMap - Gold von Fm. Taylor Hobson

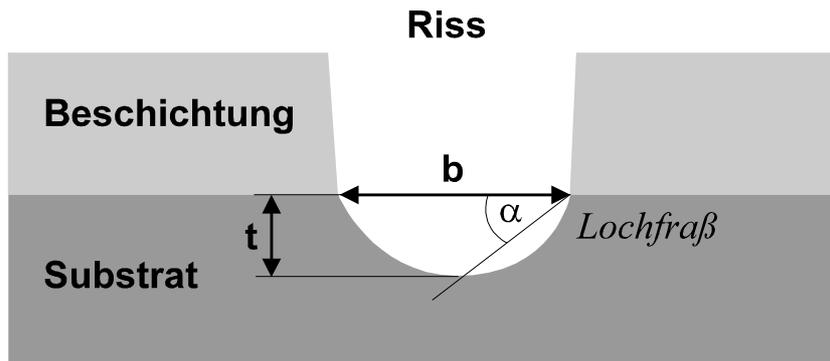


Abbildung 16: Idealisiertes Schema zu Verdeutlichung des Lochfraßes nach einem Riss in der Schutzbeschichtung mit den Messgrößen für die Profilmessung (t -Tiefe; b –Fraßbreite; α – Fraßwinkel)

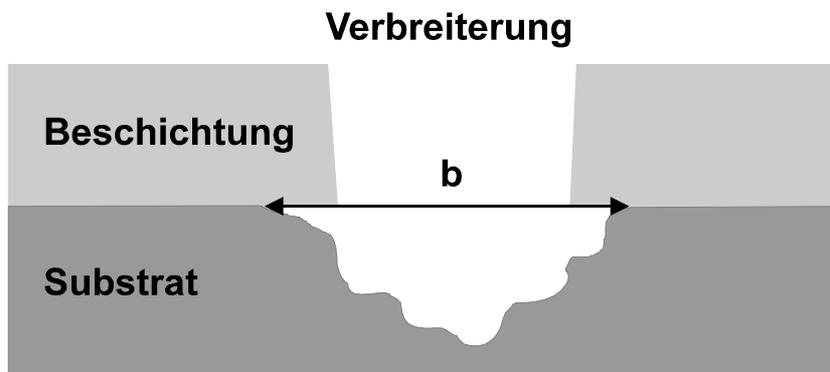


Abbildung 17: Idealisiertes Schema zu Verdeutlichung eines tiefen Lochfraßes mit deutlicher Verbreiterung der Fraßmulde ausgehend vom Riss in der Schutzschicht. Dieses Schema entspricht der mikroskopischen Aufnahme in Bild 13a und der Profilmessung in Bild 14.

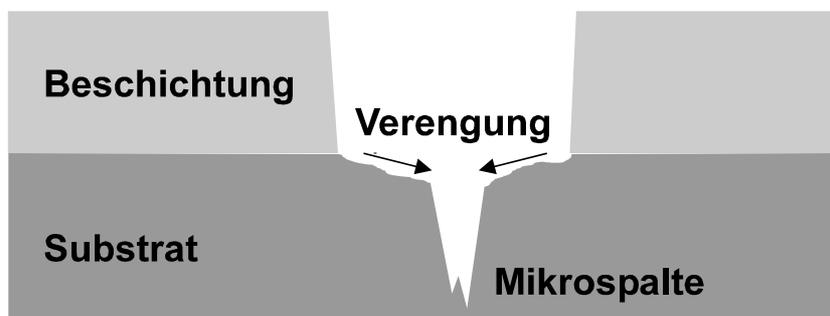


Abbildung 18: Idealisiertes Schema zu Verdeutlichung eines Lochfraßes mit deutlicher Verengung der Fraßmulde ausgehend vom Riss in der Schutzschicht und den beobachteten Mikrospalten in der Mitte. Dieses Schema entspricht der mikroskopischen Aufnahme in Bild 13b und der Profilmessung in Bild 15.

In der Tabelle 6 sind die Ergebnisse der wirksamsten Schutzschichten zusammengefasst. Die Ergebnisdarstellung bezieht sich auf die Profilwerte nach der Biokorrosion: Tiefe, Breite, Winkel und integrale Fläche.

3.4. Ergebnisse

In den Diagrammen 19 bis 22 werden die Profilwerte nach den Versuchen der jeweilig angegebenen Biozidstrategien grafisch ausgewertet. Die Abszisse in den Diagrammen stellt den jeweiligen Faktor (f) im Vergleich mit der Nullprobe (ohne Biozid) dar ($f = [1 - (\text{Wert mit Biozid} / \text{Wert ohne Biozid})]$). Ein Faktor 1 würde 100% Schutz bedeuten, während der Wert 0 keine Verbesserung zur Schicht ohne Biozid bedeutet. Werte unter Null zeigen schlechteren Schutz an (forcierte Biokorrosion).

Strategie	Versuchs Nr	Tiefe	Breite	Winkel/°		Fläche
		in μm	in μm	links	rechts	in μm^2
8a	37	72	350	30	28	15953
8a-A	37-A	70	400	30	30	15768
ohne	37-0	141	420	44	47	40118
14	38	71	390	32	30	14654
14-A	38-A	265	450	62	60	69812
Ohne	38-0	201	500	61	62	65590
15	39	169	450	56	55	42928
15-A	39-A	178	440	61	49	41983
Ohne	39-0	165	450	51	44	42939
16	40	97	350	32	32	20745
16-A	40-A	86	380	30	45	38265
ohne	40-0	240	500	61	64	72178

Tabelle 6: Mittelwerte (MW) der Profilmessungen nach dem Biotest. Die Mittelwerte wurden aus mind. 50 Messprofilen ermittelt.

„A“ – bedeutet ermittelte Werte nach Auslaugprüfung (24 h Lagerung der geritzten Probe in fließendem Wasser)

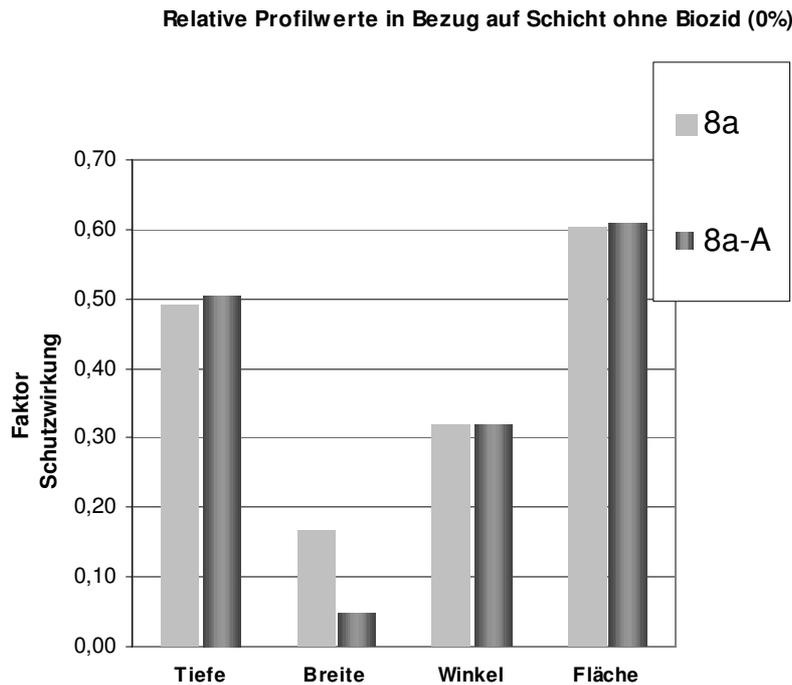


Abbildung 19: Relative Schutzwirkung der Schicht mit Biozid 8a im Vergleich zur Schicht ohne Biozid. (\cong Faktor 0 unverändert / Faktor 1 keine Biokorrosion / Faktor < 1 forcierte Biokorrosion). A – Werte nach Auswaschbelastung

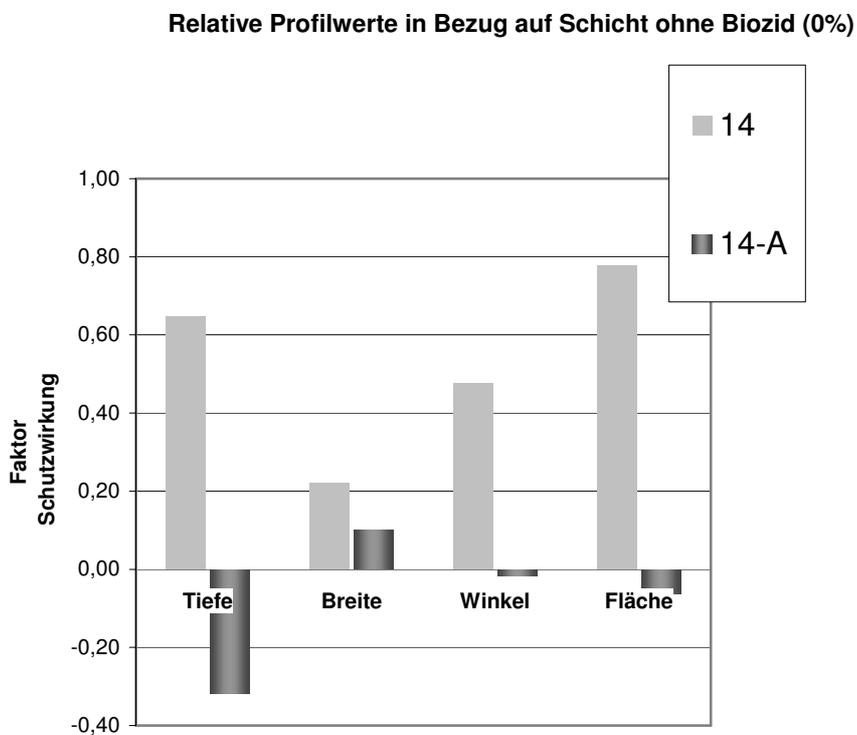


Abbildung 20: Relative Schutzwirkung der Schicht mit Biozid 14 im Vergleich zur Schicht ohne Biozid. (\cong Faktor 0). A – Werte nach Auswaschbelastung

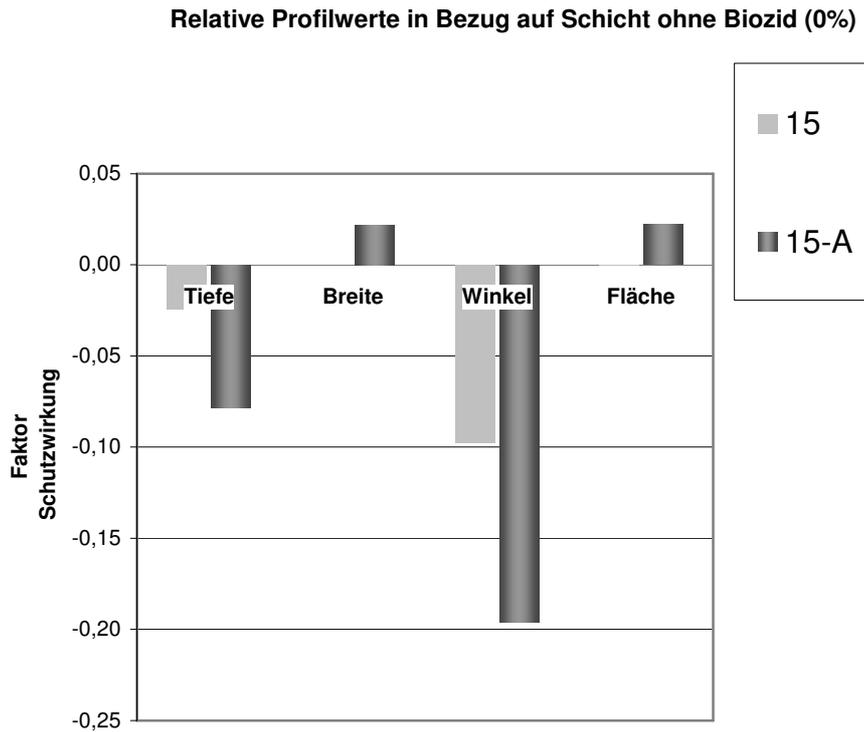


Abbildung 21: Relative Schutzwirkung der Schicht mit Biozid 15 im Vergleich zur Schicht ohne Biozid.(\cong Faktor 0). A – Werte nach Auswaschbelastung

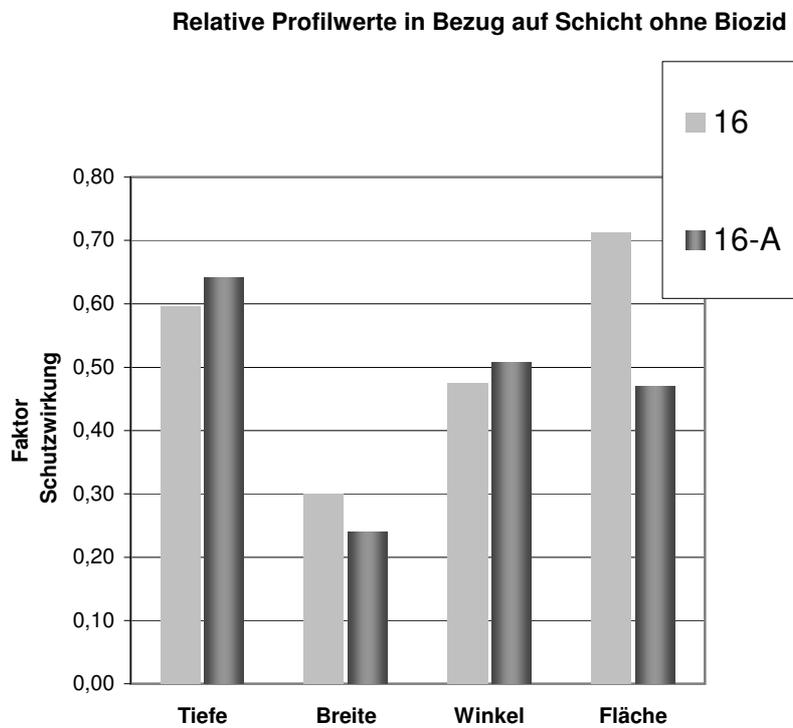


Abbildung 22: Relative Schutzwirkung der Schicht mit Biozid 16 im Vergleich zur Schicht ohne Biozid.(\cong Faktor 0). A – Werte nach Auswaschbelastung

Die Biozidstrategie 16 und mehr noch die Strategie 8a bewirken eine Verbesserung der Schutzwirkung um 40 bis 90 %. Dieser Schutz bleibt auch nach dem Auswaschtest bestehen. Der Versuch mit Biozid 15 brachte keine erkennbare Schutzwirkung. Offenbar bleibt das Biozid in der Epoxidmatrix verkapselt und ist somit unwirksam. Bessere Werte liegen zunächst beim Versuch mit Biozid 14 vor. Die Versuche zeigen für alle Profilwerte positive Faktoren im Gegensatz zu den Werten des Versuchs 14-A (24 h Wasserlagerung). Dieses Ergebnis legt nahe, dass die frisch aufgebrochenen Oberflächen an den Ritz-Seitenflächen der Schutzschicht für eine gewisse Zeit eine biokorrosionsschützende Wirkung aufweisen. Nach einer Auslaugung unter fließendem Wasser wird diese Wirkung nicht nur geringer, sondern kehrt sich sogar in das Gegenteil um, so dass eine beschleunigte Biokorrosion resultiert (Faktorwerte < 0). Die Gründe für diese Forcierung sind ungeklärt. Nach der Auswaschbelastung erwies sich somit auch diese Strategie als Fehlschlag, da das Biozid offensichtlich ausgelaugt wird.

In einem nächsten Schritt wurden Kombinationen der wirksamsten Biozide (8a und 16) und beide Biozide wiederholt in reiner Form im Bioreaktor getestet. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse.

Versuchs Nr	Biozid	Konz	Tiefe	Breite	Winkel/°		Fläche in μm^2
			in μm	in μm	links	rechts	
41	8a	5,0%	43	258	31	28	7601
41-0	Null		235	473	51	59	68234
42	8a/16	2,5% /2,5%	92	320	47	51	20479
42-0	Null		179	402	49	57	49403
43	8a/16	1% /1%	84	360	40	38	19629
43-0	Null		107	368	40	50	27534
44	16	5,0%	118	350	46	45	29314
44-0	Null		216	423	61	64	63198

Tabelle 7: Ergebnisse des mikrobiologischen Tests bei Einsatz von Kombinationen von 8a und 16 und in reiner Form

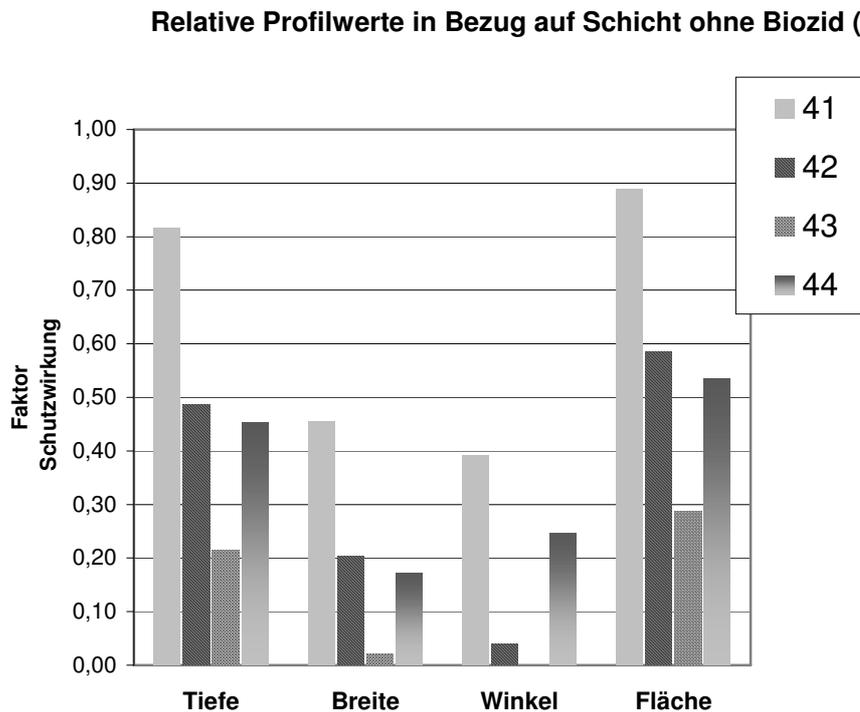


Abbildung 23: Relative Werte nach den in Tabelle 7 angeführten Versuchen im Vergleich zur Schicht ohne Biozid.(\cong Faktor 0).

Die grafische Auswertung der Ergebnisse in Abbildung 23 zeigen in jedem Fall positive Werte, wobei Synergieeffekte jedoch ausblieben. Die besten Werte liefern überraschend die Biozide in reiner Form. Gleichzeitig wurden die Ergebnisse in Tabelle 6 für den Ansatz 8a und 16 reproduziert.

1 Lee, H., Neville, K.: Handbook of Epoxy Resins, Mc Graw Hill, New York 1988

2 May, C.A., Epoxy Resins, Chemistry and Technology, Dekker, New York 1988

3 Lohse, F., Seiz, Hoyben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie Bd E 20, Makromolekulare Stoffe, Thieme, Stuttgart 1987, S. 1891 ff.

4 Tsukasa, Ito et al. Successional Development of SRB-Populations and Their Activities in a Wastewater Biofilm Growing under Microaerophilic Conditions, Appl. Environ. Microbiol 3 (2002) 1392-1402

-
- 5 Weimer, P, et al. Effect of Phosphate on the Corrosion of Carbon Steel and on the Composition of Corrosions Products in Two-Stage Continuous Cultures of *Desulfovibrio desulfuricans* 2 (1988) 386-396
 - 6 Galvan-Matinez, R. et. al. Comparisation of electrochemical techniques during the corrosion of X52 pipeline steel in the presence of SRB, *Materials and Corrosion* 56 (2005) 678-684
 - 7 Lopez-Jimenez, G. et al Biofilms and adhesion protein in anaerobe bacteria isolated from mexican gas pipelines, *Biodegradation*, 9 (1998) 201-212
 - 8 Vigdorovich, V.T. et al. The Effect of SRB on the Hydrogen Diffusion through a Steel Membrane, and the Bactericide Action of Dihydroxyazo Compounds, *Protection of Metals* 39 (2003) 93-97
 - 9 Pogrebova, I.S. et al, Mechanism of inhibition of corrosion of steel in the presence of SRB's, *Material Science* 37 (2002) 754-761
 - 10 Jayaraman, A. et al, Inhibiting sulfat-reducing bacteria in biofilms on steel with antimicrbial peptides generated in situ *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 52 (1999) 267-275
 - 11 Hongfang, L., et al, New Bactericide for biocide-resistant SRB', *Materials Performance* 4 (2000) 52
 - 12 Videla, L.K., Microbiologically influenced corrosion: looking to the future, *Intern. Microbiol.* 8 (2005) 169-180
 - 13 Beech, I.B., Sulphate-reducing bacteria in biofilms on metallic materials and corrosion, *Micobiol.Today* 30 (2003) 115-118
 - 14 Iverson, W.P., Research on the mechanism of anaerobic corrosion, *Int. Biodeteterioration Biodegradation* 47 (2001) 63-70
 - 15 Feio, M, J, Beech I.B., Isolation and Characterization of Novel SRB of *Desulfovibrio* Genus, *Anaerobe* 4 (1998) 117-130
 - 16 Hang T. D. et al, Iron corrosion by novel anaerobic microorganismus, *Nature*, 427 (2004)