Hodnotenie rizika vzniku biokorózie na tranzitnom plynovode prechadzajúcom cez Slovensko

Evaluation of the risk of biocorrosion on a transit gas line passing through Slovakia

Kaduková J.¹⁾, Marcinčáková R.¹⁾, Škvareková E.²⁾, Mikloš V.³⁾

¹⁾ Katedra náuky o materiáloch, TU Košice

²⁾ Ústav montánných vied a ochrany životného prostredia, TU Košice

³⁾ Katedra integrovaného manažerstva, TU Košice

E-mail: jana.kadukova@tuke.sk

Mikroorganizmy svojou metabolickou činnosťou produkujú široké spektrum produktov, ktoré môžu prispieť ku korózii rôznych materiálov, vrátane kovov. Cieľom tejto práce bolo monitorovať vybrané faktory najdôležitejšie z pohľadu vzniku korózie a hlavne biokorózie, a to: lokalitu, zeminu a prítomnosť vody na štyroch úsekoch tranzitného plynovodu prechádzajúcim cez Slovensko a následne určiť stupeň rizika biokorózie. Analýzou výsledkov z monitorovaných oblastí bolo zistené, že najrizikovejšie z pohľadu vzniku biokorózie sú výkopy Zemplínske Hradište 1 a Slivník, ktoré sa nachádzajú na východe Slovenska a výkopy Tomášová 1, 2 a 3 nachádzajúce sa v južnej časti Slovenska.

Through their metabolic activities microorganisms produce a large variety of products that may contribute to corrosion of different materials, including metals. The goal of this work was to monitor selected factors important in terms of corrosion or bio-corrosion, namely location, soil and the presence of water in four parts of the transit gas line passing through Slovakia, and subsequently to identify the level of risk of bio-corrosion. The analysis results from monitored locations indicated that in terms of bio-corrosion, the highest risk was in Zemplínske Hradište 1 and Slivník trenches located in Eastern Slovakia and in Tomášová 1, 2 and 3 trenches located in the south of Slovakia.

ÚVOD

Geochemické procesy, ktoré sa odohrávajú v pôde, spolu s klímou, zrážkami a antropogénnou činnosťou sú určujúcimi faktormi miery korózneho napadnutia ocele a rýchlosti korózných procesov úložných zariadení [1]. V dôsledku tohto procesu dochádza k degradácii primárnych užitočných vlastností materiálov, pevnostných a plastických vlastností, lomových charakteristík, zhoršeniu prestupu tepla, zhoršeniu estetických vlastností, ale aj k zhoršeniu kvality materiálu [2]. Jednou z bežných foriem korózie systémov obsahujúcich vodu, alebo vo vode prítomných, je mikrobiálna korózia tiež označovaná aj ako biokorózia [3]. Tento typ korózie sa môže vyskytovať všade tam, kde je prítomná vodná fáza, a zároveň aj zdroj živín pre mikroorganizmy (napríklad dná naftových skladovacích nádrží alebo uzavreté vaky odutých povlakov v zemi uložených potrubí, dutiny vzniknuté na zle aplikovanej páskovej izolácii). Podľa výskumov približne 40 % všetkých prípadov korózie potrubí v plynárenskom priemysle je zapríčinených bio-

koróziou [4]. Mikroorganizmy sa môžu na procese biokorózie podieľať rôznymi spôsobmi, napríklad tvorbou ložiska na povrchu kovu, ovplyvnením katódy článku za prísne anaeróbných podmienok, narušením povrchov minerálnymi kyselinami ako H_2SO_4 , H_2SO_3 či H_2CO_3 , produkovanými organickými kyselinami akými sú kyselina citrónová, šťaveľová alebo glukónová, tiež napomáhaním transformácii organických zlúčenín na iné organické zlúčeniny ako alkohol a kyseliny schopné rozrušovať organické materiály, ale aj produkciou zlúčenín ako sírovodík a oxidy dusíka, z ktorých môžu následne vzniknúť minerálne kyseliny alebo môžu napomáhať vyzrážaniu sulfidov kovov. Kinetika týchto procesov je určená obsahom kyslíka, pH, množstvom solí a oxidačno-redukčným potenciálom [5]. Identifikácia biokorózie môže byť aj nepriama pomocou rozpoznávania produktov mikroorganizmov – napr. prítomnosť slizkého biofilmu, prítomnosť sírovodíka a hydroxidu železitého. Baktérie, ktoré sú najčastejšie spájané s biokoróziou kovov sú najmä baktérie redukujúce sírany, železo a CO_2 a baktérie oxidujúce síru, železo a mangan, baktérie

produkuje organické kyseliny a extracelulárne polyméry alebo sliz [5, 6, 7]. Spomedzi nich najmä síran redukujúce baktérie (SRB) sú považované za hlavné mikroorganizmy zodpovedné za koróziu v anaeróbných podmienkach. Vedľajším produktom je voda a sulfán, tiež známy svojím charakteristickým zápachom po skazených vajciach [8]. Predpokladá sa, že až 75 % korózie vnútorných povrchov v ropných vrtoch a viac ako 50 % zlyhaní potrubí a káblov uložených v zemi je spôsobených práve činnosťou SRB [5]. USA vynaloží cca 4-6 miliárd dolárov ročne na odstránenie korózneho poškodenia potrubí síran redukujúcimi baktériami [9]. Podobne Francúzsko vynaloží približne 5 miliárd eur ročne na opravu potrubia poškodeného biokoróziou [10].

Cieľom tejto práce bolo vyhodnotiť jednotlivé faktory (lokalitu, zeminu a prítomnosť vody), ktoré prispievajú k vzniku biokorózie a následne určiť riziko biokorózie v jednotlivých častiach tranzitného plynovodu, ktorý prechádza Slovenskom.

MATERIÁLY A METODIKA

Slovenský plynárenský priemysel (SPP) vykonal dvadsaťšesť výkopov v štyroch úsekoch (Obr. 1) zameraných na zistenie stavu izolácie potrubia, rozsahu poškodenia protikorózneho ochrany ocelového potrubia a stupňa vzniku biokorózie.

Obr. 1. Prevádzková sieť plynovodu na Slovensku (<http://www.pramen.info/pics/plynsk.jpg>)

Fig. 1. Slovakian gas line net

Vo všetkých výkopoch boli odobraté vzorky, v ktorých bol analyzovaný typ pôdy, charakteristika zeminy, v ktorej sa dané potrubie nachádza, chemický rozbor vody, ak bola vo výkope prítomná. Údaje získané zberom dát a následnými analýzami, ktoré boli vykonané SPP boli spracované pre všetky štyri úseky vyznačené na Obr. 1. Jednotlivé výkopy a ich označenia sú uvedené v Tab. 1.

Na charakteristiku lokality bola použitá mapa doteraz najviac rizikových území z pohľadu zosuvov pôdy získaná zo Štátneho geologického ústavu a mapa naj-

viac rizikových tokov z pohľadu záplav získaná zo Slovenského vodohospodárskeho podniku. Podľa oblasti, kde sa jednotlivé výkopy nachádzajú a podľa mapy zosuvov pôdy a povodní bol určený stupeň rizika, a to: veľmi nízke - 1, nízke - 2, zvýšené - 3, veľmi vysoké - 4.

Tab. 1. Výkopy prevedené na jednotlivých úsekoch a ich označenie / Excavations carried out in each section of gas line and their indication

Prvý úsek – od štátnej hranice Ukrajina/SR po TU 11 Belža			
Zemplínske Hradište 1	ZH1	Rákoš 1	R1
Zemplínske Hradište 2	ZH2	Rákoš 2	R2
Zemplínske Hradište 3	ZH3	Rákoš 3	R3
Slivník	SL	Rákoš 4	R4
Druhý úsek – od TU 11 Belža až po TU 20 Rimavská Sobota			
Silická Jablonica 1	SJ1	Ardovo 2	A2
Silická Jablonica 2	SJ2	Bohúňovo	BO
Ardovo 1	A1	Behynce	BE
Tretí úsek – od TU 20 Rimavská Sobota po štátnu cestu Semerovce			
Tomášová 1	T1	Holiša 1	H1
Tomášová 2	T2	Holiša 2	H2
Tomášová 3	T3	KS Veľké Zlievce	VZ
Štvrtý úsek – od štátnej cesty Trstín až po štátnu hranicu SR/ČR, SR/Rakúsko			
Plavecký Peter PP 01	PP	Láb	L
Plavecký Mikuláš 1	PM1	Vysoká pri Morave	VM
Plavecký Mikuláš 2	PM2	Šaštín – Stráže	ŠS

Agresivita zeminy sa vyhodnocovala podľa normy STN 03 83 72 na základe pH, celkového množstva síry a chlóru. Z hľadiska chemického zloženia vody prítomnej vo výkopoch boli analyzované nasledujúce faktory: pH, obsah agresívneho CO_2 , chemická spotreba kyslíka, Langelierov saturačný index, vodivosť a obsah SO_4^{2-} .

Na posúdenie konečného rizika bola použitá bodová metóda [11], ktorá je všeobecne akceptovaná na identifikáciu nebezpečenstiev a hodnotenie rizika vzniku udalostí. Riziko predstavuje vzájomný vzťah medzi pravdepodobnosťou vzniku negatívneho javu a jeho dôsledkom:

$$R = P \times D \quad (1)$$

kde R je riziko, P je pravdepodobnosť vzniku negatívneho javu a D je dôsledkom negatívneho javu. Pravdepodobnosť stanovuje odhad vzniku udalosti. Pridelením čísla od 1 do 4 vyjadríme hodnotu pravdepodobnosti (Tab. 2).

Dôsledok stanovuje vážnosť dôsledku vzniku udalosti. Hodnotu dôsledku vyjadrujú štyri stupne (Tab. 3).

Tab. 2. Pravdepodobnosť vzniku udalosti / *Event probability*

Hodnota P	Charakteristika
1	Veľmi nízka – vznik biokorózie je takmer vylúčený – takmer nemožné ohrozenie
2	Nízka – vznik biokorózie je málo pravdepodobný alebo možný – veľmi zriedkavé ohrozenie
3	Zvýšená – vznik biokorózie je pravdepodobný, možný – zvýšené ohrozenie
4	Veľmi vysoká – vznik biokorózie je veľmi častý – nepretržité ohrozenie

Matica číselného posúdenia rizika je súčinom pravdepodobnosti a dôsledku vzniku udalosti. Najnižšia hodnota je 1 a najvyššia hodnota je 16 (Tab. 4). Podľa bodového rozpätia je výsledná miera rizika zaradená do štyroch kategórií. Podrobnejší postup výpočtu rizika takisto ako aj všetky údaje z chemických a iných analýz sú uvedené v práci [12].

Tab. 4. Dôsledok vzniku udalosti / *Event impact*

P \ D	1	2	3	4
1	1	2	3	4
2	2	4	6	8
3	3	6	9	12
4	4	8	12	16

Celkový stupeň rizika biokorózie je znázornený v Tab. 5:

Tab. 5. Výsledná miera rizika / *Risk level*

Hodnota	Stupeň rizika biokorózie
1-2	nízky
3-6	stredný
8-9	zvýšený
12-16	vysoký

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Na základe máp rizikových území z pohľadu zosuvov pôdy ako najrizikovejší bol vyhodnotený prvý úsek, od štátnej hranice Ukrajina/SR po TU 11 Belža. Druhý úsek, od TU 11 Belža až po TU 20 Rimavská Sobota, sa nachádza v mieste so zvýšeným stupňom rizika a tretí a štvrtý úsek sa nachádzajú v oblasti, kde je riziko biokorózie z hľadiska zosuvov pôdy veľmi nízke.

Tab. 3. Dôsledok vzniku udalosti / *Event impact*

Hodnota D	Charakteristika
1	Zanedbateľný – zanedbateľná porucha potrubia
2	Málo významný – menšie poškodenie potrubia, finančné straty
3	Kritický – poškodenie potrubia, strata zemného plynu, veľké finančné straty
4	Katastrofický – úplné zničenie potrubia, nenahraditeľné straty

Podľa mapy vzniku záplav (Obr. 3) za najrizikovejší úsek bol tiež vyhodnotený prvý úsek. Druhý úsek sa nachádza v miestach s nízkym rizikom záplav a tretí a štvrtý úsek sú nachádzajú v oblastiach s veľmi nízkym rizikom záplav.

Lokalita teda predstavuje zvýšené riziko pre všetky výkopy prvého úseku. Výkopy ďalších úsekov sa nachádzajú v lokalitách so stredným až nízkym rizikom. Z hľadiska prítomnosti vody boli rizikové takmer všetky výkopy s výnimkou výkopu Veľké Zlievce a výkopov druhého úseku.

Obr. 2. Mapa doteraz najviac rizikových území z hľadiska zosuvov pôdy (Štátny geologický ústav, 2010)
Fig. 2. Map of the most hazardous landslide areas

Obr. 3. Mapa najviac rizikových tokov z hľadiska záplav (Slovenský vodohospodársky podnik, 2010)
Fig. 3. Map of the most risky streams from the flooding point of view

Prítomnosť vody v prvom úseku bola zistená v štyroch výkopoch, a to vo výkopoch Zemplínske Hradište 1, 2, 3 and Slivník. Na základe chemickej analýzy vody, podľa nameraného pH bol určený nízky stupeň biokorózie a podľa množstva SO_4^{2-} stredný stupeň biokorózie. Langelierov saturačný index (LSI) a celkové množstvo agresívneho CO_2 indikovali veľmi vysoký stupeň biokorózie vo výkopoch Zemplínske Hradište 1 a Slivník. Podľa konečného posúdenia rizika biokorózie v danom úseku (Tab. 6) je možné zhodnotiť, že z hľadiska lokality sú všetky výkopy prvého úseku označené za najohrozenejšie. Z hľadiska prítomnosti a chemického zloženia vody sú za ohrozené vyhodnotené výkopy Zemplínske Hradište 1, 2, 3 a Slivník.

V druhom úseku bolo monitorovaných šesť výkopov. Chemická analýza vody bola vykonaná len pre výkop Behynce, pretože v ostatných výkopoch nebola prítomnosť vody potvrdená. Namerané pH a množstvo SO_4^{2-} indikovali stredný a nízky stupeň rizika vzniku

biokorózie. Podľa konečného posúdenia rizika biokorózie v danom úseku (Tab. 7) je možné zhodnotiť, že najväčšie riziko predstavuje zosuv pôdy.

V treťom úseku bolo vyhodnocovaných šesť výkopov. Voda bola prítomná v každom z nich okrem výkopu Veľké Zlievce. Namerané hodnoty pH a LSI indikovali vysoký stupeň rizika biokorózie, avšak množstvo SO_4^{2-} and CHSK poukázali na nízky a stredný stupeň rizika biokorózie. Najrizikovejším faktorom je množstvo agresívneho CO_2 . Podľa odhadu konečného posúdenia rizika biokorózie (Tab. 8) sú výkopy Tomášová 1, 2 a 3 a Holiša ohrozené pre prítomnosť vody, a tým sa zvyšuje riziko, ktoré predstavuje typ zeminy. Najväčšie celkové riziko v treťom úseku bolo vyhodnotené pre výkopy Tomášová 1, 2 a 3.

Na štvrtom úseku bolo monitorovaných šesť výkopov. Nachádzajú sa v oblasti, kde je riziko vzniku povodní a zosuvu pôdy veľmi nízke. Zemina charakterizovaná v blízkosti potrubí pozostávala prevažne z piesku a štrku.

Tab. 6. Konečné posúdenie rizika biokorózie pre jednotlivé výkopy 1. úseku / *Final evaluation of biocorrosion risk for the excavations in the first section*

Výkop		ZH1	ZH2	ZH3	SL	R1	R2	R3	R4
Voda	Prítomnosť	9	9	9	9	1	1	1	1
	Chemické zloženie	6	4	4	6	1	1	1	1
Pôda		6	6	6	6	1	1	1	1
Lokalita	Zosuv pôdy	9	9	9	9	9	9	9	9
	Povodne	9	9	9	9	9	9	9	9

Tab. 7. Konečné posúdenie rizika biokorózie pre jednotlivé výkopy 2. úseku / *Final evaluation of biocorrosion risk for the excavations in the second section*

Výkop		SJ1	SJ2	A1	A2	BO	BE
Voda	Prítomnosť	1	1	1	1	1	1
	Chemické zloženie	1	1	1	1	1	1
Pôda		1	1	1	1	1	1
Lokalita	Zosuv pôdy	9	9	9	9	9	9
	Povodne	4	4	4	4	4	4

Tab. 8. Konečné posúdenie rizika biokorózie pre jednotlivé výkopy 3. úseku / *Final evaluation of biocorrosion risk for the excavations in the third section*

Výkop		T1	T2	T3	H1	H2	VZ
Voda	Prítomnosť	9	9	9	9	9	1
	Chemické zloženie	9	9	9	6	6	1
Pôda		9	9	9	9	9	1
Lokalita	Zosuv pôdy	2	2	2	2	2	2
	Povodne	1	1	1	1	1	1

Tab. 9. Konečné posúdenie rizika biokorózie pre jednotlivé výkopy 4. úseku / *Final evaluation of biocorrosion risk for the excavations in the fourth section*

Výkop		PP	PM1	PM2	L	VM	ŠS
Voda	Prítomnosť	9	9	9	9	9	9
	Chemické zloženie	6	6	6	6	6	6
Pôda		4	4	4	4	4	4
Lokalita	Zosuv pôdy	1	1	1	1	1	1
	Povodne	1	1	1	1	1	1

Tab. 10. Celkové riziko vzniku biokorózie pre jednotlivé výkopy / *Biocorrosion risk summary for each excavation*

Výkop	Celkové riziko vzniku biokorózie	Výkop	Celkové riziko vzniku biokorózie
Prvý úsek			
Zemplínske Hradište 1	zvýšené	Rákoš 1	stredné
Zemplínske Hradište 2	stredné	Rákoš 2	stredné
Zemplínske Hradište 3	stredné	Rákoš 3	stredné
Druhý úsek			
Slivník	zvýšené	Rákoš 4	stredné
Silická Jablonica 1	stredné	Ardo 2	stredné
Silická Jablonica 2	stredné	Bohúňovo	stredné
Ardo 1	stredné	Behynce	stredné
Tretí úsek			
Tomášová 1	zvýšené	Holiša 1	stredné
Tomášová 2	zvýšené	Holiša 2	stredné
Tomášová 3	zvýšené	KS Veľké Zlievce	nízke
Štvrtý úsek			
Plavecký Peter PP 01	stredné	Láb	stredné
Plavecký Mikuláš 1	stredné	Vysoká pri Morave	stredné
Plavecký Mikuláš 2	stredné	Šaštín – Stráže	stredné

Namerané hodnoty pH a CHSK indikovali nízky stupeň rizika biokorózie. Na základe výsledkov chemickej analýzy vody, kedy bol zaznamenaný vyšší obsah SO_4^{2-} v oblastiach Plavecký Mikuláš 1 a 2 a agresívneho CO_2 v oblasti Šaštín – Stráže, je možné tieto oblasti považovať za oblasti s vysokým rizikom vzniku biokorózie, kým u ostatných v danom úseku je riziko vzniku biokorózie len stredné (Tab. 9).

Celkové riziko vzniku biokorózie pre jednotlivé výkopy je zosumarizované v Tab. 10.

ZÁVER

Na základe zberu údajov a analýz vykonaných SPP je možné konštatovať, že z pohľadu vzniku biokorózie najvyššie riziko hrozí potrubiu, ktoré je uložené v oblasti

východného Slovenska, konkrétne Zemplínske Hradište 1 a Slivník a v oblasti južného Slovenska, konkrétne v Tomášovej.

Faktory, ktoré boli vyhodnocované v práci, hovoria o možnom riziku vzniku korózie a nepriamo aj o riziku vzniku biokorózie, pre presnejšie stanovenie stupňa rizika biokorózie je potrebné sledovať aj iné faktory. Hlavné prítomnosť mikroorganizmov, ale aj obsah celkovej S, obsah Cl, merný odpor, vodivosť a prítomnosť kyslíka.

PodĎakovanie

Táto práca bola finančne podporená Slovenskou grantovou agentúrou, konkrétne z projektov VEGA 1/0235/12, 1/11/1206/12 a 1/0590/11.

LITERATÚRA

1. Beavers, J. A., Thompson, N. G. 2006. *External Corrosion of Oil and Natural Gas Pipelines*, ASM Handbook, Vol. 13C, Corrosion: Environments and Industries.
2. Luptáková, A. Biokorózia stavebných materiálov, *Acta Montanistica Slovaca* **2006**, 11 (Special Issue 2), 339-344.
3. Luptáková A., Kušnierová, M., Fečko P. *Minerálne biotechnológie II. - Sulfuretum v prírode a v priemysle*, VŠB – Technická Univerzita Ostrava, 2002.
4. Beech, I., Sunner, J. Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals, *Current Opinion in Biotechnology* **2004**, 15 (3), 181-186.
5. Miranda, E., Bethencourt, M., Botana, F. J., Cano, M. J., Sánchez-Amaya, J. M., Corzo, A., García de Lomas, J., Fardeau, M. L., Ollivier, B. Biocorrosion of carbon steel alloys by an hydrogenotrophic sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio capillatus* isolated from a Mexican oil field separator, *Corrosion Science* **2006**, 48 (9), 2417-2431.
6. Hajj, H. E., Abdelouas, A., Grambow, B., Martin, C., Dion, M. Microbial corrosion of P235GH steel under geological conditions, *Physics and Chemistry of the Earth* **2010**, 35 (6-8), 248-253.
7. Harbuláková, V. Biokorózia betónových kanalizačných potrubí, 2008. http://www.fce.vutbr.cz/veda/juniorstav2008_sekce/pdf/4_1/Harbulakova_Vlasta_CL.pdf (accessed July 23, 2013).
8. Eštoková A., Ondrejka-Harbuláková V., Luptáková A., Praščáková M., Števuľová N. *Sulphur oxidizing bacteria as the causative factor of biocorrosion of concrete*, Chemical Engineering Transactions: Selected Papers of ICheaP-10, Vol. 24, p. 1-6.
9. Zuo, R., Örnek, D., Syrett, B.C., Green, R.M., Hsu, C-H., Mansfeld, F.B., Wood, T.K. Inhibiting mild steel corrosion from sulfate-reducing bacteria using antimicrobial-producing biofilms in Three-Mile-Island process water, *Applied Microbiology and Biotechnology* **2004**, 64, 275-283.
10. Rubio, C, Ott, C., Amiel, C., Dupont-Moral, I., Travert, J., Mariey, L. Sulfato/thiosulfato reducing bacteria characterization by FT-IR spectroscopy: A new approach to biocorrosion control, *Journal of Microbiological Methods* **2006**, 64 (3), 287-296.
11. Pačaiová, H., Sinay, J. 2009. *Bezpečnosť a riziká technických systémov*, Strojnícka fakulta v Košiciach, ISBN 978-80-553-0180-8.
12. Hrušková, L.: Biokorózia potrubí, Diplomová práca, HF TUKE, Košice, 2011.