

IX Krajowa Konferencja
POMIARY KOROZYJNE W OCHRONIE ELEKTROCHEMICZNEJ
9-th National Conference
CORROSION MEASUREMENTS IN ELECTROCHEMICAL PROTECTION
7-9. 06. 2006 Zakopane, Poland



**PRZYPADEK KOROZJI RUROCIĄGÓW POD POWŁOKĄ OCHRONNĄ
WYWOŁANEJ PRZEMIANAMI METABOLICZNYMI MIKROORGANIZMÓW
THE CASE OF THE PIPELINE COROSION UNDER THE PROTECTIVE
COATING, CAUSED BY THE METABOLIC TRANSFORMATION OF MICRO-
ORGANISMS**

Robert Ciupek

PBG S.A.

Słowa kluczowe: korozja, powłoki izolacyjne, ochrona katodowa, MIC
Keywords: corrosion, coatings, cathodic protection, MIC

Streszczenie

W referacie przedstawiono przypadek korozji ścianki gazociągu pod źle przyczepną bitumiczną powłoką izolacyjną. Omówiono problemy z wykrywaniem defektów w powłokach ochronnych i sposoby oceny zagrożenia korozyjnego w miejscach defektów. Omówiono rolę mikroorganizmów oraz wpływ ich metabolizmu na procesy korozyjne stalowych rurociągów podziemnych. Zaprezentowano przypadek rzeczywisty, w którym wystąpiło uszkodzenie stalowej ścianki gazociągu pod powłoką ochronną przy prawidłowo funkcjonującej instalacji ochrony katodowej tego obiektu spowodowane aktywnością biologiczną mikroorganizmów. Omówiono przyczyny zaistniałego zjawiska oraz wskazano w jaki sposób przeciwdziałać tego rodzaju zagrożeniom w przyszłości.

Summary

The case of the the pipeline wall corosion under the maladhesive bituminous insulating coat has been presented in the recent report. The problems concerning defects' detection of the protection coatings as well as the methods of estimation of corosion hazards in the place of defects have also been discussed. The role of micro-organisms and the influence of their metabolism on the corosion processes of the steel underground pipelines has been discussed. The true case has been presented in which the damage of the steel pipeline wall under the protection coating took place and was caused by the biological activity of micro-organisms while correctly functioning installation of cathodic protection of this object . The reasons of the arisen phenomenon have been discussed and the ways of how to resist the hazards of his type have been indicated.

Wprowadzenie

Jednymi z największych obiektów inżynierskich o konstrukcji stalowej są rurociągi dalekosiężne, transportujące gaz ziemny i ropę naftową. Bezpieczeństwo eksploatacji oraz znaczenie gospodarcze przesyłanych rurociągami mediów sprawia, iż są one obecnie najdokładniej zabezpieczonymi przeciwkorozyjnie obiektami stalowymi[1]. Ochrona przeciwkorozyjna rurociągów składa się z ochrony biernej w postaci zewnętrznych powłok izolacyjnych rur oraz aktywnej w postaci ochrony katodowej. Zabezpieczenie powierzchni rur stalowych przed korozją od strony otaczającego środowiska, a w rzeczywistości fizyczne oddzielenie metalu od czynników korozyjnych barierą dielektryka, zapewnia izolacyjną powłoką ochronną, natomiast zabezpieczenie przed korozją rur w miejscach uszkodzeń powłoki - wpływający tą drogą do rurociągu prąd ochrony katodowej. Diagnostyka korozyjna rurociągów zajmuje się lokalizacją defektów w powłokach izolacyjnych, klasyfikacją stwierdzonych defektów pod kątem ich znaczenia dla niezawodności i bezpieczeństwa funkcjonowania rurociągów oraz oceną w tych miejscach skuteczności ochrony katodowej[2]. Metody oceny stanu zabezpieczenia antykorozyjnego rurociągów to:

- IFO (Intensive Fault Location),
- DCVG (Direct Current Voltage Gradient),
- CIPS (Close Interval Potential Survey).

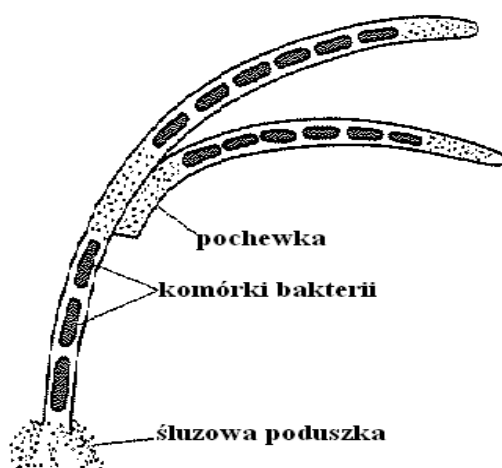
Powyższe metody pozwalają na lokalizację defektów antykorozyjnych powłok izolacyjnych (biernej ochrony antykorozyjnej) oraz na wykrycie braku potencjału ochronnego (czynnej ochrony antykorozyjnej)[3]. Obrazują zjawiska zachodzące bezpośrednio w defekcie powłoki, podobnie jak i sama polaryzacja ochrony katodowej, która następuje na powierzchni metalu jedynie w dniu tego defektu. Ochrona bierna bardzo dobrze zabezpiecza rurociągi przed oddziaływaniem korozyjnym gruntu, ma jednak pewne wady powodujące przyspieszenie niektórych procesów korozyjnych. Ekranujące działanie powłoki izolacyjnej powoduje, że na metalu pod powłoką mogą zachodzić zjawiska, na które prąd elektryczny nie może mieć żadnego wpływu, np. procesy korozyjne w warstwie wilgoci pomiędzy powłoką a metalem. Jedynie ściśle przylegająca powłoka ochronna do powierzchni rurociągu daje w pełni gwarancję nie wystąpienia korozji. Brak wymaganej przyczepności powłoki izolacyjnej i w konsekwencji przenikanie wilgoci pod jej powierzchnię, pomimo ograniczonego dostępu tlenu, może być przyczyną rozwinięcia się na powierzchni rurociągu korozji spowodowanej czynnikami metabolizmu niektórych mikroorganizmów gruntowych. Korozja tego typu - z oczywistych powodów - rozwijać się może na rurociągach skutecznie zabezpieczonych za pomocą ochrony katodowej.

W referacie zwrócono uwagę na przypadek takiej korozji, napotkany podczas wykonywania napraw powłoki izolacyjnej gazociągu wysokiego ciśnienia w kanale melioracyjnym.

Grunt jako środowisko biologiczne

Grunt jest środowiskiem organizmów roślinnych jak i żywych pomiędzy, którymi zachodzą ściśle i wzajemne zależności, a ich działalność życiowa powoduje zmiany w środowisku, przejawiające się pośrednio lub bezpośrednio we wszystkich procesach zachodzących w gruncie. Do najbardziej aktywnych organizmów gruntowych należą bakterie. Mogą one oddziaływać na właściwości fizyczne, chemiczne i fizykochemiczne gruntu[4] oraz na wszystko co w nim jest umieszczone. Bakterie gruntowe energię i węgiel potrzebny do budowy swych komórek czerpią ze związków organicznych, a także dzięki asymilacji węgla z CO₂ przy pomocy energii zdobytej z utleniania związków nieorganicznych. Jedną z licznych grup bakterii gruntowych są bakterie żelaziste (Leptothrix, Crenotrix i Galionella) (rys.1) utleniające związki żelaza dwuwartościowego na trójwartościowe, wykorzystując wytwarzającą się energię do swoich potrzeb życiowych[4]. W wyniku tej reakcji zostaje uwolniony elektron, który wykorzystywany jest przez bakterie do neutralizacji nadtlenu

wodoru (wody utlenionej) pojawiającej się w procesach życiowych tych bakterii. Jon trójwartościowego żelaza, w wyniku wtórnych reakcji przechodzi w wodorotlenek żelazowy tworząc osady rdzy[5]. W miejscach występowania tych bakterii wraz z uwodnionymi nierozpuszczalnymi tlenkami żelaza powstaje galaretowata, śluzowa narośl. Warstwy bakterii i uwodnionych tlenków żelaza tworzą barierę dla dostępu tlenu tworząc obszary o zróżnicowanym natlenieniu. Pod rosnącą warstwą narośli bakterii żelazowych tworzą się miejsca o dużym niedoborze tlenu stanowiące sprzyjające środowisko dla rozwoju bakterii beztlenowych np. bakterie redukujące siarczany[5]. W procesach tych dużą rolę odgrywają związki organiczne rozkładane w warunkach beztlenowych przez mikroorganizmy, przy czym redukcję powodują wodór i metan, powstające przy beztlenowym rozkładzie.



Rys. 1. Bakterie żelaziste (wg Dudy i Zodrowa) [4]

Korozja mikrobiologiczna

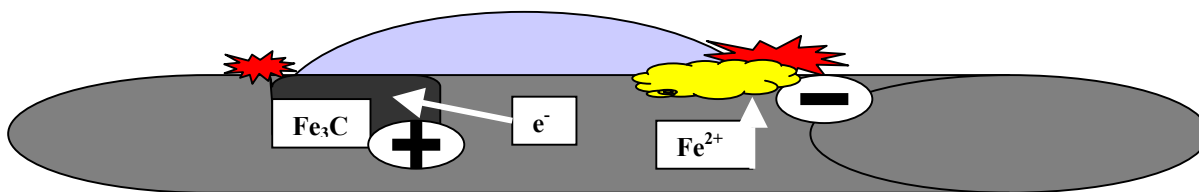
Bakterie redukujące siarczany w trakcie swoich procesów życiowych wytwarzają bakteryjne enzymy w rejonach katodowych, które usuwają atomowy lub cząsteczkowy wodór wykorzystywany w redukcji siarczanów. W trakcie redukcji siarczanów powstaje H_2S , który w kwaśnym gruncie w rejonach dobrze natlenionych powoduje silną korozję stali. Następstwem utleniania biogenego H_2S zostaje wytrącona siarka atomowa[6], która praktycznie w każdych warunkach może wywołać powstanie ogniska korozyjnego. Korozja ta inicjowana jest obecnością na powierzchni mikroorganizmów, przede wszystkim zachodzącymi w nich procesami metabolicznymi. W trakcie przemian metabolicznych bakterie wytwarzają kwasy siarkowy, azotowy i węglowy. Kwasy powstające w drodze biogennej charakteryzują się bardzo wysokim stopniem agresywności korozyjnej[6]. Korozja tego typu nie różni się zasadniczo od zwykłej korozji fizykochemicznej, przebiega natomiast w korzystnych warunkach znacznie intensywniej. Czynności życiowe drobnoustrojów powodują na powierzchni metalu powstawanie ogniw zróżnicowanego natlenienia. W miejscach liczego występowania bakterii, w wyniku ich intensywnego oddychania powstają obszary anodowe[6]. Mechanizm korozji polega na katodowej depolaryzacji. Metal staje się spolaryzowany w wodzie przez uwolnienie jonów metali (reakcja anodowa). Uwolnione elektrony redukują protony pochodzące z wody do atomów wodoru (reakcje katodowe). Atomy lub cząsteczkowy wodór zatrzymuje się na powierzchni metali. Cząsteczki wodoru stale są usuwane z powierzchni metalu w wyniku redukcji siarczanów, metal natomiast ulega utlenieniu.

O_2

H_2O

O_2

$Fe_2O_3 + H_2O$



Rys. 2. Reakcje anodowe i katodowe w procesie korozyjnym metalu

Charakterystyka zabezpieczenia przeciwkorozyjnego gazociągu

Obiekt na, którym wykonywano naprawy to gazociąg w/c DN 400 długości ponad 17 km, wybudowany w 1967 roku zabezpieczony bitumiczną powłoką izolacyjną. W celu uzyskania ochrony katodowej zainstalowano dwie stacje ochrony katodowej o prądzie wyjściowym 25 A, które w pełni zabezpieczają gazociąg przed skutkami korozji elektrochemicznej. Wzdłuż trasy przebiegu gazociągu zainstalowano 35 punktów pomiarowych, w których zmierzono parametry elektryczne systemu ochrony katodowej gazociągu. We wszystkich punktach pomiarowych stwierdzono zachowaną w pełni skuteczność ochrony przed korozją zastosowanego systemu ochrony katodowej. W 2004 roku przeprowadzono badania stanu powłoki izolacyjnej metodą DCVG lokalizując defekty powłoki izolacyjnej, określono wagę tych defektów oraz ich charakter i zachowanie korozyjne. Nie stwierdzono żadnego defektu o ewidentnym anodowym charakterze. Ponadto określono agresywność przyległego gruntu w miejscach występowania defektów powłoki izolacyjnej poprzez pomiary pH gruntu oraz pomiar jego rezystywności na głębokości posadowienia gazociągu. W ok. 0,6% całości długości gazociągu stwierdzono występowanie silnie agresywnych gruntów, natomiast w ok. 14% występowały grunty agresywne – co stanowi odcinek gazociągu o łącznej długości ok. 2,5 km.

Uszkodzenia powłoki izolacyjnej w rowie melioracyjnym

W dnie kanału, dokładnie w miejscu wyznaczonego defektu wykrytego podczas badań DCVG, stwierdzono mechaniczne uszkodzenie powłoki izolacyjnej (rys. 3). Uszkodzenie nastąpiło podczas pogłębiania cieku wodnego w czasie prac melioracyjnych. Odległość pomiędzy dnem kanału, a gazociągiem wynosiła 0,6 m. W trakcie wykonywania robót naprawczych powłoki izolacyjnej kanał był suchy. Jednakże po usunięciu 30 cm warstwy gruntu w dnie rowu napływała woda gruntowa. Przyległe grunty stanowią nieużytki porośnięte samosiejkami, wysokimi trawami oraz krzewami. Rezystywność gruntu mierzona w osi gazociągu przed przystąpieniem do robót wynosiła 35 Ω m. W trakcie wykonywania odkrywki począwszy od górnej powierzchni skarpy kanału, zidentyfikowano następujące rodzaje gruntu: piasek średnioziarnisty, żółto-brązowy wilgotny, łą, glina szaro-brązowa ze smugami rdzawymi wilgotna. W osi gazociągu na głębokości jego posadowienia występowały: glina szaro brązowa mokra, łą pylaste, muł czarny o zapachu gnilnym mokry, woda gruntowa zamulona o kolorze grafitu. Po usunięciu powłoki izolacyjnej (rys. 4) gazociągu w miejscu defektu zlokalizowano jeden wżer o charakterze korozyjnym (rys. 5). Powłoka izolacyjna charakteryzowała się całkowitym brakiem przyczepności do ścianki gazociągu i po wyschnięciu odpadała dużymi fragmentami.



Rys. 3. Widok defektu

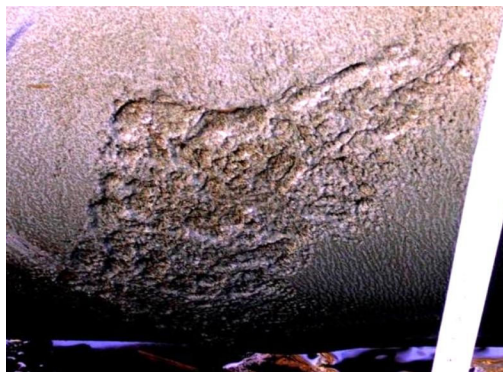


Rys. 4. Widok powłoki izolacyjnej

Pod powłoką izolacyjną występował elektrolit gruntowy, który po wypłynięciu pozostawił puste przestrzenie pod powłoką izolacyjną w miejscach oddalonych od zasadniczego defektu. Podczas usuwania powłoki zauważono skupiska drobniejszych wżerów ścianki gazociągu w odległości ok. 1 m od zasadniczego defektu (rys. 6). Powłoka izolacyjna w tym miejscu nie miała oznak uszkodzeń mechanicznych, nie została więc zlokalizowana podczas badań DCVG. Pod powłoką izolacyjną występowała wodnista galaretowato-śluzowa substancja w kolorze żółtawo-zielonym. Towarzyszyły jej naloty koloru rdzawo-sinego oraz zielono-żółtego. Obszar ten charakteryzował się zapachem siarkowodoru. Miejsce, w którym zlokalizowano korozję obejmował obszar ok. 300 cm². Średnia wartość pH przyległego gruntu bezpośrednio do gazociągu wynosiła 5,3.



Rys. 5. Wżer w ścianie gazociągu



Rys. 6. Korozja pod izolacją

Analiza przyczyny powstania defektu

Wszystkie zaobserwowane czynniki wskazują na korozję stymulowaną metabolizmem organizmów żywych – bakterii. Uszkodzenie powłoki izolacyjnej nastąpiło podczas pogłębiania dna cieku wodnego, gdyż widoczne było wyraźne naruszenie powłoki izolacyjnej zębem koparki. Ognisko korozyjne korozji mikrobiologicznej mogło się rozwinąć dzięki korzystnym warunkom środowiskowym przede wszystkim otaczającego gruntu o kwaśnym odczynie oraz w wyniku migracji elektrolitu gruntowego pod żle przylegającą do ścianki rurociągu powłoką izolacyjną. Całość powłoki izolacyjnej świadczy o jej znacznym stopniu degradacji w czasie prawie 40-letniej eksploatacji. Należy jednak koniecznie dodać, iż na omawianym gazociągu nie występowały duże ogniska korozyjne ani wżery ścianki rurociągu. Świadczy to o skuteczności systemu ochrony katodowej i dobrych nastawach parametrów ochrony katodowej zastosowanej na tym obiekcie. Niestety przestrzeń pod żle przylegającą powłoką izolacyjną nie może być objęta oddziaływaniem ochrony katodowej, także wymyka się ona spod kontroli aparatury przeznaczonej do wykrywania defektów w powłokach na rurociągach. Jedynie inspekcje od wewnątrz za pomocą inteligentnych tłoków umożliwiają diagnozowanie opisanego przypadku korozji pod powłoką ochronną, co jednak jest możliwe wyłącznie na przystosowanych do tego rodzaju badań odcinkach gazociągów. Z powyższych powodów opisany przypadek korozji ścianki gazociągu jest szczególnie trudny w diagnozowaniu i konieczne są szczególne środki zaradcze w przypadku możliwości wystąpienia tego rodzaju uszkodzeń korozyjnych.

Podsumowanie i wnioski praktyczne

Na podstawie wyżej przedstawionej analizy oraz zebranych doświadczeń podczas naprawy powłoki izolacyjnej na gazociągu w rejonie rowu melioracyjnego można sformułować następujące wnioski i zalecenia:

1. Prace spółek melioracyjnych podczas pogłębiania cieków wodnych w rejonie przebiegających pod ich dnem gazociągów powinny być prowadzone pod nadzorem operatora gazociągu. Stan powłoki izolacyjnej po takiej naprawie powinien zostać skontrolowany, a w przypadku uszkodzenia powłoki, powinna być ona od razu naprawiona. Cieki wodne powinny być prawidłowo oznakowane słupkami oznacznikowymi, natomiast dno i skarpy zabezpieczone płytami betonowymi.
2. Ze względu na przeważnie kwaśny odczyn przyległych bezpośrednio do rurociągów gruntów w sąsiedztwie rowów melioracyjnych uszkodzenie powłoki izolacyjnej szczególnie jest narażone na korozję. Odspojenie powłoki izolacyjnej w miejscu jej uszkodzenia może umożliwić wnikanie wraz z agresywnym elektrolitem glebowym wszelkich mikroorganizmów na powierzchnię stali pod powłokę izolacyjną, gdzie z wielkim nasileniem może rozwinąć się korozja stymulowana przez mikroorganizmy.

3. Duży defekt powłoki izolacyjnej, podczas badań oceny stanu zabezpieczenia antykorozyjnego rurociągów, wytwarza efekt „maskowania” mniejszych defektów powłoki izolacyjnej. Podczas naprawy takiego defektu konieczne jest odkopanie większej powierzchni gazociągu i wykonanie oceny jakości izolacji, a także skontrolowanie czy pod nieuszkodzoną mechanicznie powłoką izolacyjną nie zachodzi proces korozyjny. Po naprawie dużego defektu konieczne jest ponowne wykonanie w tym miejscu badań celem upewnienia się, że w pobliżu nie pozostawiony został defekt „maskowany” wcześniej przez defekt większy.
4. Podczas wykonywania wszelkich napraw rurociągów w sąsiedztwie rowów melioracyjnych należy skorzystać z okazji i starą zdegradowaną powłokę izolacyjną rurociągów zastąpić nową wraz z odcinkami bezpośrednio przyległymi do skarp ciekłu wodnego, łukami i odcinkami rurociągów nie zagłębionych.
5. Zgodnie z normami, w tym PN-EN 12954, w warunkach występowania bakterii redukujących siarczany, potencjał ochronny powinien wynosić min. $-0,95\text{ V}$ względem nasyconej elektrody Cu/CuSO_4 .

Podziękowanie: Panu dr inż. Wojciechowi Sokólskiemu z SPZP CORRPOL w Gdańsku składam podziękowanie za konsultacje oraz pomoc w zredagowaniu tekstu referatu.

Literatura

- [1] J. Rządkowski – „*Uszkodzenia korozyjne rurociągów*”, Rurociągi nr 1/34/2004.
- [2] W. Sokólski – „*Ochrona katodowa rurociągów dalekosiężnych. Projektowanie i wykonawstwo*”. IV Krajowa konferencja Techniczna, Płock 2001.
- [3] M. Witek – „*Eksploracja profilaktyczna rurociągów przesyłowych*”. V Krajowa konferencja Techniczna, Płock 2001.
- [4] H. Uggla – „*Gleboznawstwo rolnicze*”. PWN Warszawa 1976 r.
- [5] G. Wiczorek – „*Czynniki biologiczne jako stymulatory chemicznych reakcji korozyjnych*”. Ochrona przed korozją 6/2004.
- [6] D. Kwiatkowska, H. Wichary – „*Korozja mikrobiologiczna w systemach technicznych*”. Ochrona przed korozją 6/2001.
- [7] Praca zbiorowa – „*Ochrona elektrochemiczna przed korozją. Teoria i praktyka*”. WNT Warszawa 1991 r.
- [8] Praca zbiorowa – „*Technika przeciwkorozyjna*”. PWSZ Warszawa 1973 r.
- [9] W.v. Baeckmann, W. Schwenk – „*Katodowa ochrona metali*”. WNT 1974 r.
- [10] H. H. Uhlig – „*Korozja i jej zapobieganie*”. WNT Warszawa 1976 r.
- [11] G. Wranglen – „*Podstawy korozji o ochrony metali*”. WNT Warszawa 1985 r.