

*Effect of wet carbon dioxide on the corrosion of pipeline steel***Wpływ zawilgoconego ditlenku węgla na korozję stali rurociągowej**

DOI: 10.15199/62.2024.3.10

Six X65C steel pipe samples, with or without weld, were kept in a wet CO₂ environment (500 and 1000 ppmv) under precisely defined conditions of temp. (4 and 30°C) and pressure (12 and 15 MPa) prevailing at the beginning and end of pipeline, for 10 days. The change in mass and surface image of the samples was analyzed to det. the uniform corrosion rate and pit size. The tested X65C steel and weld were resistant to liq. CO₂ contg. 50 ppmv and 1000 ppmv water because the detd. corrosion rate was less than 0.001 mm/year.

Keywords: carbon dioxide, corrosion, pipeline steel, carbon dioxide transport, carbon dioxide capture and storage

Przedstawiono informacje dotyczące procesów korozji stali podczas transportu ditlenku węgla w celu składowania go w formacjach złożowych. Opisano metodykę laboratoryjnego badania korozji stali w środowisku zawilgoconego CO₂, w warunkach temperatury i ciśnienia panujących na początku i na końcu rurociągu. Ocenie odporności na korozję poddano rurę stalową X65C wraz ze spoiną. Badania obejmowały ekspozycję próbek stali w środowisku zawilgoconego CO₂, a następnie analizę zmian masy oraz powierzchni stali w celu wyznaczenia szybkości korozji równomiernej oraz głębokości, szerokości i długości wżerów. Na podstawie wyników badań stwierdzono, że poddana testom stal X65C i spoina były całkowicie odporne na działanie ciekłego CO₂ zawierającego 50 ppmv lub 1000 ppmv wody.

Słowa kluczowe: ditlenek węgla, korozja, stal rurociągową, transport ditlenku węgla, wychwytywanie i składowanie ditlenku węgla

Jednym ze sposobów ograniczenia emisji ditlenku węgla (CO₂) jest jego składowanie w formacjach geologicznych, takich jak szczerpane złoża ropy i gazu, głębokie warstwy wodonośne i pokłady węgla. Proces ten określa się mianem geologicznej sekwestracji CO₂ CCS (*carbon capture and storage*), czyli wychwytywanie i składowanie ditlenku węgla.

Ditlenek węgla w temperaturze pokojowej jest bezbarwnym i niepalnym gazem cięższym od powietrza, dobrze rozpuszczającym się w wodzie. W zależności od warunków występuje on w trzech fazach skupienia: stałej, gazowej lub ciekłej^{1,2}. Temperatura i ciśnienie jego punktu potrójnego wynoszą odpowiednio -56,6°C i 0,518 MPa. Po przekroczeniu warunków punktu krytycznego (31,1°C i 7,38 MPa) zanika różnica między cieczą i gazem, a CO₂ staje się

plynem nadkrytycznym. Gęstość CO₂ w temp. 30°C i pod ciśnieniem 7,38 MPa wynosi ok. 500 kg/m³, a w warunkach 120°C i 70 MPa wzrasta do ok. 900 kg/m³. Wartość jego gęstości w różnych warunkach ciśnienia i temperatury można wyznaczyć na podstawie krzywych zamieszczonych na diagramie zawartym w normie Det Norske Veritas³ lub za pomocą specjalistycznych narzędzi symulacyjnych typu PVT. Rozpuszczalność wody w ditlenku węgla w funkcji ciśnienia i temperatury można określić na podstawie wykresu przedstawionego przez Austegarda i współpr.⁴ oraz Austegarda i Barrio⁵ lub też za pomocą symulatorów PVT.

Jednym z elementów geologicznego składowania ditlenku węgla jest jego transport⁶⁻⁹. Najczęściej transportuje się go z miejsca wychwytywania do składowania drogą lądową lub morską, w fazie ciekłej lub jako płyn nadkrytyczny.



Dr inż. Mateusz MASTOWSKI (ORCID: 0000-0003-1181-8804) w roku 2003 ukończył studia na Wydziale Wiertnictwa Nafty i Gazu AGH w Krakowie. W 2022 r. uzyskał stopień doktora na Wydziale Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest adiunktem w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym w Krakowie. Specjalność – intensyfikacja wydobycia węglowodorów, korozja.



Dr inż. Marek CZUPSKI (ORCID: 0000-0002-6151-8044) w roku 1997 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza. W 2008 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie. Jest kierownikiem Zakładu Stymulacji Wydobycia Węglowodorów w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym w Krakowie. Specjalność – intensyfikacja wydobycia węglowodorów, korozja.

* Adres do korespondencji:

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Armii Krajowej 3, 38-400 Krosno, tel.: (13) 434-96-39, (13) 436-89-41 wew. 5139, fax: (13) 436-79-71, e-mail: maslowski@inig.pl

Transport dużych ilości CO₂ zaleca się prowadzić w stanie płynu nadkrytycznego, ponieważ ma on wówczas gęstość zbliżoną do cieczy, ale zachowuje się jak gaz. Pozwala to na stosowanie rurociągów o mniejszych średnicach i mniejszej prędkości przepływu. Zmniejszenie prędkości przepływu CO₂ zwiększa ryzyko korozji powierzchni stali związanej z wodą zawartą w strumieniu¹⁰. Ze względu na ewentualne wystąpienie korozji zalecane jest raczej zwiększanie ciśnienia niż prędkości przepływu w celu uzyskania wysokiej wydajności transportu⁷. Dobór materiałów powinien uwzględniać charakterystykę tłoczonego strumienia CO₂ oraz warunki panujące w rurociągu, w tym również potencjalnie niskie temperatury, które mogą wystąpić w sytuacji rozhermetyzowania rurociągu³. Shiladitya i współpr.¹¹) oraz Farelas i współpr.¹²) proponują stosowanie rur wykonanych ze stali X60, X65 lub X70, które charakteryzują się odpornością na korozję w środowisku CO₂. Aby uniknąć problemów podczas transportu CO₂, zaproponowano dopuszczalne poziomy zanieczyszczeń. Najczęściej podaje się 500 ppm jako dopuszczalny poziom zawartości wody w strumieniu. Niektórzy eksperci twierdzą, że należy uzyskać pełne odwodnienie, co zwykle osiąga się przy zawartości wody do 50 ppm. Wydaje się, że w większości przypadków transportu jest to zbyt rygorystyczny wymóg, gdyż rozpuszczalność wody w CO₂ jest zawsze większa niż 500 ppm dla typowych warunków transportu. Należy tutaj zwrócić szczególną uwagę na wpływ zanieczyszczeń obniżających tę granicę rozpuszczalności. Ważne jest, aby podczas transportu zawilgoconego CO₂ woda była całkowicie w nim rozpuszczona, aby nie dochodziło do pojawiania się wody w postaci oddzielnej fazy.

Bardzo ważny jest także właściwy dobór materiałów stosowanych do budowy elementów konstrukcyjnych oraz ich ochrona przed procesem korozji, a zarazem bezpieczeństwo pracy.

Korozja rur

Korozja jest procesem powodującym pogorszenie się właściwości stali w wyniku jej reakcji z otaczającym środowiskiem i przechodzeniem metalu w związki. Korozja żelaza (stali) jest procesem elektrochemicznym, obejmującym reakcje anodowe (rozpuszczanie żelaza) i katodowe (wydzielanie się wodoru). Według wiedzy literaturowej suchy CO₂ nie powoduje korozji stali węglowo-manganowej



Dr inż. Artur WÓJCIKOWSKI (ORCID: 0000-0002-3217-2275) w roku 1999 ukończył studia na Wydziale Wiertnictwa Nafty i Gazu AGH w Krakowie. W 2023 r. w wyniku realizacji doktoratu wdrożeniowego uzyskał stopień doktora nauk technicznych w dziedzinie inżynierii środowiska, górnictwa i energetyki na tym samym wydziale. Od 2007 r. jest pracownikiem LOTOS Petrobaltic SA w Gdańsku. Specjalność – transport płynów złożonych rurociągami podwodnymi węglowodorów oraz w zakresie CCS i produkcji wodoru offshore.

stosowanej do transportu, nawet w obecności różnych zanieczyszczeń¹³). Jego zawilgocenie przyczynia się do powstania wysoce korozyjnego środowiska. W przypadku korozji stali ważne jest rozróżnienie dwóch zasadniczych sytuacji: gdy woda występuje jako osobna faza i gdy jest ona w pełni rozpuszczona w fazie CO₂. Mechanizm korozji jest najprawdopodobniej taki sam, ale jej szybkość może być znacząco różna. Woda w wyniku oddziaływania z ditlenkiem węgla tworzy kwas węglowy, który w kontakcie ze stalą (Fe) tworzy wodorowęglan żelaza, w wyniku czego następuje wytrącanie węglanu żelaza oraz wzrost wartości pH cieczy^{14, 15}). Na rozpuszczalność wody w CO₂ oraz jej wartość pH mogą także wpływać jony zawarte w wodzie (m.in. Na⁺, Cl⁻ i SO₄²⁻)¹⁶). Utworzony na powierzchni stali węglan żelaza (FeCO₃) i węglík żelaza (Fe₃C) mogą tworzyć warstwę ochronną zapobiegającą dalszemu procesowi korozji^{15, 17}). Jej trwałość jest zależna od temperatury, nasycenia jonami Fe²⁺ i CO₃²⁻ oraz warunków przepływu¹⁷). Czynniki korozyjnymi są również inne zanieczyszczenia zawarte w strumieniu CO₂, takie jak tlenki siarki (SO_x), tlenki azotu (NO_x) i tlen (O₂), które w obecności wody mogą tworzyć kwas siarkowy(IV) (H₂SO₃) i kwas siarkowy(VI) (H₂SO₄) oraz kwas azotowy(V) (HNO₃).

Podstawowymi rodzajami korozji mogącymi pojawić się podczas transportu zanieczyszczonego ditlenku węgla są: korozja ogólna (równomierna) i wżerowa (lokalna). Najmniej niebezpieczna jest korozja ogólna, charakteryzująca się równomiernym ubytkiem wierzchniej warstwy materiału wskutek jego reakcji z agresywnymi składnikami środowiska¹⁸⁻²¹). Korozja tego typu jest mniej szkodliwa, ponieważ wytrzymałość metalu zmniejszana jest tylko w małym stopniu. Najczęściej ulegają jej materiały o małej odporności na korozję. Znacznie bardziej szkodliwa jest korozja wżerowa będąca rodzajem korozji lokalnej. Dotyczy głównie metali w stanie pasywnym w środowisku zawierającym jony halogenkowe. Wżery korozyjne są efektem korozji elektrochemicznej^{19, 20}), a ubytek masy w porównaniu z korozją ogólną jest niewielki. Zarówno kształt, jak i wielkość wżerów zmienia się w zależności od warunków, w których zachodzi korozja. Wżery mogą powodować powstawanie otworów na powierzchni metalu i w konsekwencji doprowadzić do zniszczenia danego elementu. Ich źródłami mogą być wszystkie skazy, np. zadrapania i obicia powierzchni, oraz defekty w strukturze metalu.

Badania wykonane przez Thodla i współpr.²²) pokazały, że czysty CO₂ w fazie ciekłej, zawierający 244 ppmv i 2400 ppmv wody (31°C i 7,9 MPa), powoduje zwiększenie szybkości korozji stali węglowej do wartości odpowiednio 1,1 i 2,5 mm/r. Z kolei obecność wody w ilości rzędu 488, 650, 1220, 1222 ppmv nie powoduje korozji stali X65 w środowisku CO₂^{12, 23-25}), a wzrost jej zawartości do 50% obj. generuje korozję tej stali do szybkości ok. 0,5 mm/r²⁴). Pojawienie się dodatkowego zanieczyszczenia typu O₂ i SO₂ sprzyja procesowi korozji stali X65 w środowisku CO₂. Przykładowo przy nasyceniu CO₂ wodą

i O_2 (100 ppmv) szybkość korozji tej stali może dochodzić nawet do 1,3 mm/r w warunkach 20°C i 10 MPa²⁴. Farelas i współpr.²⁶) wykazali, że stal X-65 w środowisku ciekłego CO_2 , zawierającego 650 ppmv wody i 0,1% SO_2 (25°C i 8 MPa), charakteryzuje się szybkością korozji równą 0,1 mm/r. Przy zawartości 0,05% SO_2 korozja tej stali nie występuje¹²). Z kolei badania wykonane przez Dugstada i współpr.²⁵) pokazały, że szybkość korozji stali X65 znacznie wzrasta do wartości 1,6 mm/r w przypadku obecności NO_2 (478 ppmv) w ciekłym CO_2 , zawierającym 1220 ppmv wody w warunkach 25°C i 10 MPa. Przy zawilgoceniu równym 488 ppmv i w obecności NO_2 (96 ppmv) szybkość korozji stali zmniejsza się do wartości 0,17 mm/r²⁵).

Zarówno doświadczenia terenowe, jak i prace laboratoryjne pokazują, że czyste CO_2 w fazie gazowej, ciekłej i nadkrytycznej, zawierający wodę poniżej granicy rozpuszczalności, nie powoduje korozji stali węglowej^{8, 24}). Badania rurociągów wykonanych ze stali niskostopowej i stosowanych do transportu osuszonego czystego CO_2 (o zawartości wody < 100 ppm) wykazały, że przy wyższych ciśnieniach nie występują poważne problemy z korozją²⁷). W przypadku przekroczenia tej granicznej zawartości wody zaczyna pojawiać się znacząca korozja stali³), związana z tworzeniem się kwasu węglowego. Znaczny wzrost szybkości korozji stali obserwuje się w środowisku CO_2 o małej zawartości wody podczas obecności zanieczyszczeń, takich jak siarkowodor (H_2S), tlenki siarki (SO_x), tlenki azotu (NO_x) oraz tlen (O_2)^{3, 24}). Bezpośredni wpływ na szybkość korozji CO_2 ma także wartość pH środowiska korozyjnego²⁸). Wpływa ona zarówno na reakcje elektrochemiczne, które prowadzą do roztwarzania żelaza, jak i na wytrącanie się ochronnych, hamujących korozję warstw węglanowych^{11, 28}).

Podsumowując, na spadek odporności korozyjnej materiału wpływają takie parametry, jak stężenie jonów chlorkowych, stężenie jonów wodorowych (pH), obecność zanieczyszczeń (H_2O , SO_x , NO_x , H_2S , O_2 , glikol, aminy), temperatura, ciśnienie, czas, prędkość przepływu, stosunek objętości cieczy i gazu do powierzchni materiału.

Celem pracy była ocena korozji stali rurociągowej podczas transportu CO_2 do miejsca jego składowania w formacjach złożowych.

Część doświadczalna

Materiały

Badaniom poddano odcinek rury rurociągowej ze stali X65C. Próbkę stalową zostały wycięte równoległe do głównej osi odcinka rury z części obejmującej spoinę oraz z części znajdującej się poza obszarem spoiny. Następnie wyrównano je do rozmiarów 5,0×2,0×0,4 cm, wyszlifowano i wypolerowano ich powierzchnie papierami ściernymi do końcowej gradacji równej 600 (rys. 1). Objętość jednej próbki stalowej była rzędu 4 cm³, a całkowita powierzchnia A_k rzędu 25,6 cm².



Fig. 1. Original appearance of the ground and polished sample taken from the X65C pipe: 1 (without weld) and 7 (with weld)

Rys. 1. Pierwotny wygląd wyszlifowanej i wypolerowanej próbki pobranej z rury X65C: 1 (bez spoiny) i 7 (ze spoiną)

Stosowano techniczny ciekły ditlenek węgla, który charakteryzował się czystością 99,5% i zawierał zanieczyszczenia: H_2O (< 60 ppmv), O_2 (< 5 ppmv) i CO (< 5 ppmv).

Metodyka badań

Procedurę wykonania testów korozyjnych przeprowadzono zgodnie z normami²⁹⁻³³).

Testy korozyjności stali w środowisku ditlenku węgla przeprowadzono, wykorzystując specjalnie przygotowane stanowisko badawcze, którego schemat przedstawiono na rys. 2. Zapewniło ono utrzymanie środowiska korozyjnego, w tym temperatury (4 i 30°C) i ciśnienia (12 i 15 MPa), przez cały okres trwania testu, czyli 10 dni. Badania korozji

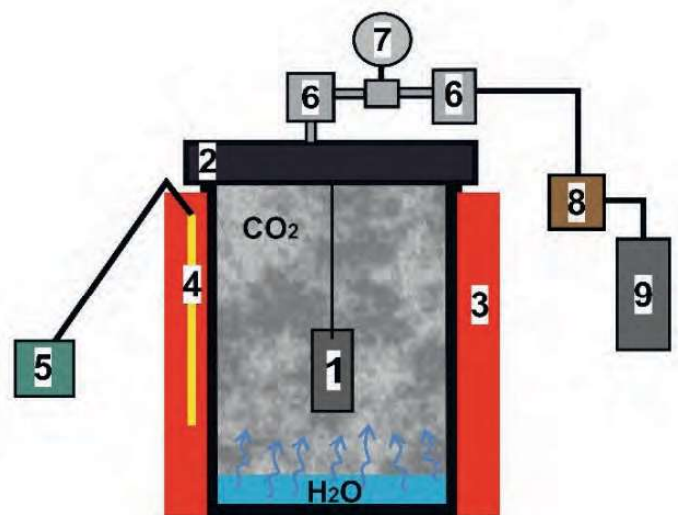


Fig. 2. Scheme of the steel corrosion test stand; 1 – steel sample, 2 – chamber for exposing steel to a corrosive environment, 3 – heating jacket, 4 – thermocouple, 5 – temperature controller, 6 – valve, 7 – pressure gauge, 8 – CO_2 injection pump, 9 – cylinder with CO_2

Rys. 2. Schemat stanowiska do badań korozji stali; 1 – próbka stalowa, 2 – komora do ekspozycji stali w środowisku korozyjnym, 3 – płaszcz grzewczy, 4 – termopara, 5 – sterownik do kontroli temperatury, 6 – zawór, 7 – ciśnieniomierz, 8 – pompa do zatłaczania CO_2 , 9 – butla z CO_2

Przed testem (wymiary pierwotnego ubytku: długość 70,46 μm , szerokość 32,95 μm , głębokość 6,01 μm ; kształt przekroju ubytku: szeroki, płytki)

Po teście (po przemyciu) (wymiary pierwotnego ubytku: długość 78,27 μm , szerokość 33,00 μm , głębokość 6,90 μm ; kształt przekroju ubytku: szeroki, płytki)

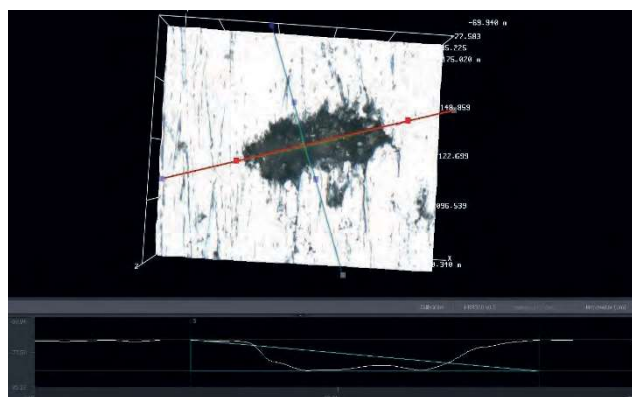
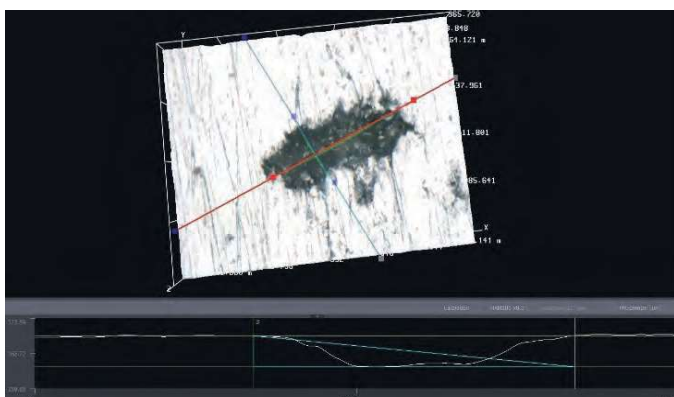


Fig. 3. Analysis of the steel surface defect for which the greatest increase in depth was observed (0,89 μm) for sample 3 after test 5, (defect no. 20); magnification 100 \times

Rys. 3. Analiza defektu powierzchni stali, dla którego zaobserwowano największy wzrost głębokości (0,89 μm) dla próbki 3 po teście 5 (defekt nr 20); powiększenie 100 \times

stali w środowisku zawilgoconego ditlenku węgla przeprowadzono dla dwóch stężeń wody destylowanej wynoszących 50 ppmv lub 1000 ppmv. Podczas testów element służący do mocowania próbki nie powodował żadnych efektów galwanicznych (nie tworzył mikroogniwa) oraz nie zanieczyszczał środowiska korozyjnego. Próbka była całkowicie zanurzona w płynie i nie dotykała powierzchni komory. Po wykonanych testach wizualnie określano zmiany na powierzchniach próbek, zmianę masy próbek, wyznaczano zmiany głębokości pierwotnych defektów powierzchni stali oraz głębokości, szerokości i długości wżerów. Obrazowanie i analizę powierzchni stali wykonano pod mikroskopem optycznym wyposażonym w cyfrowe oprogramowanie 2D i 3D.

Szybkość korozji stali V_p wyznaczono na podstawie ubytku masy próbki stalowej wg wzoru (1)^{29, 31)}:

$$V = \frac{(K \cdot \Delta m)}{(A \cdot t \cdot \rho_m)} \quad (1)$$

w którym K oznacza wartość stałą (dobiera się ją wg norm ASTM i NACE), gdzie dla szybkości korozji V_c wyrażonej w jednostkach ubytku masy $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ stosuje się $K = 1 \cdot 10^4 \cdot \rho_m$, natomiast dla V_p wyrażonej w jednostkach szybkości przeciętnego ubytku przekroju, mm/r , stosuje się $K = 8,76 \cdot 10^4$; Δm ubytek masy, g (różnica masy próbek materiału przed m_p i po teście korozji m_k); A pole powierzchni próbek materiału, cm^2 ; t czas trwania testu korozji, h; a ρ_m gęstość materiału próbki, g/cm^3 (zgodnie z normą²⁹⁾).

Ocenę postępu korozji równomiernej przeprowadzono metodą wagową, która polega na określeniu ubytku lub przyrostu masy próbki. Pozwala to na wyrażenie szybkości zmian przekroju konstrukcji metalowej na skutek postępu korozji oraz na ocenę odporności korozyjnej na podstawie skali odporności materiału. Dodatkowo określono procentowy ubytek masy PUM, %.

Ocena zmian, które zaszły na powierzchni metalu służy do określenia rodzaju korozji. Stosuje się ją przy ocenie

Table 1. Steel corrosion rate ranges⁹⁾

Tabela 1. Przedziały szybkości korozji stali⁹⁾

Szybkość korozji	Średnia wartość szybkości korozji V_p , mm/rok
Mała	< 0,025
Umiarkowana	0,025–0,15
Duża	0,16–0,25

Table 2. Scale of resistance of metals to uniform corrosion based on the V_p parameter³⁴⁾

Tabela 2. Skala odporności metali na korozję równomierną na podstawie parametru V_p ³⁴⁾

Grupa	Średnia wartość V_p , mm/r	Odporność materiału
I	< 0,001	całkowicie odporny
II	0,001–0,01	bardzo odporny
III	0,01–0,1	odporny
IV	0,1–1	umiarkowana odporność
V	1–10	mało odporny
VI	> 10	nieodporny

Wymiary wżeru po przemyciu próbki (po teście): długość 69,93 μm , szerokość 60,53 μm , głębokość 9,82 μm ; kształt przekroju wżeru: szeroki, płytki

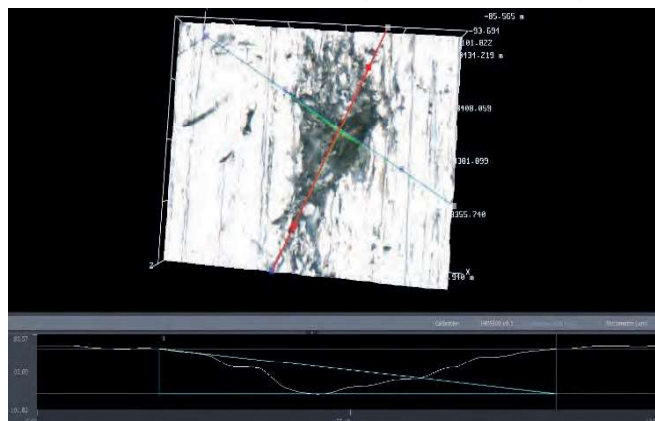


Fig. 4. Analysis of the deepest pit formed on the side surface of sample 3 after test 5, (pit no. 1); magnification 100 \times

Rys. 4. Analiza najgłębszego wżeru powstałego na bocznej powierzchni próbki 3 po teście 5 (wżer nr 1); powiększenie 100 \times

Table 3. Conditions during corrosion tests

Tabela 3. Warunki podczas prowadzonych testów korozji

Numer testu	1	2	3	4	5	6
Parametr						
Faza skupienia ditlenku węgla	ciekła	ciekła	ciekła	ciekła	ciekła	ciekła
Zawartość wody destylowanej, ppmv	50	50	50	50	1000	1000
Temperatura, °C	30	4	30	4	4	4
Ciśnienie, MPa	15	12	15	12	12	12
Nr próbki	1	2	7	10	3	11
Miejsce pobrania próbki stali	rura bez spoiny	rura bez spoiny	rura ze spoiną (spawem)	rura ze spoiną (spawem)	rura bez spoiny	rura ze spoiną (spawem)

Table 4. Assessment of X65C steel resistance to corrosion in a wet CO₂ environment (in the liquid phase) under various pressure and temperature conditionsTabela 4. Ocena odporności stali X65C na korozję w środowisku zawilgoconego CO₂ (w fazie ciekłej) w różnych warunkach ciśnienia i temperatury

Numer testu	Δm , g	PUM, %	Szybkość korozji			Rodzaj korozji	Szybkość korozji stali	Grupa/odporność stali
			V_c , g/(m ² ·h)	V_c , g/(m ² ·r)	V_p , mm/r			
1	0,00007	0,0002	0,000114	1,00	0,00013	brak korozji	mała (poniżej 0,025 mm/r)	I/całkowicie odporna (poniżej 0,001 mm/r)
2	0,00023	0,0007	0,000379	3,32	0,00042	-/-	-/-	-/-
3	0,00006	0,0002	0,000098	0,86	0,00011	-/-	-/-	-/-
4	0,00012	0,0004	0,000196	1,71	0,00022	-/-	-/-	-/-
5	0,00030	0,0010	0,000488	4,27	0,00054	-/-	-/-	-/-
6	0,00017	0,0006	0,000277	2,42	0,00031	-/-	-/-	-/-

postępu korozji wżerowej (lokalnej). Do podstawowych wielkości charakteryzujących powstałe wżery należą maksymalne i średnie wartości głębokości oraz dodatkowe informacje o ich szerokości i długości lub średnicy. Szybkość korozji stali oceniono wg jej wartości podanych w tabeli 1⁸⁾, a odporność stali wg klasyfikacji przedstawionej w tabeli 2³⁴⁾.

Stosunek objętości środowiska korozyjnego do całkowitej powierzchni próbki stalowej A_{pr} był rzędu 30 cm³/cm².

Warunki wykonania testów korozji stali X65C przedstawiono w tabeli 3.

Wyniki badań i ich omówienie

Powierzchnia próbek stali po wszystkich testach była metaliczna i błyszcząca, ocena wizualna wskazywała również na brak obecności wżerów. Obserwacja powierzchni próbek pod mikroskopem optycznym po testach 1–4 nie wykazała powstania wżerów, natomiast po testach 5 i 6 na powierzchni stali pojawiły się przebarwienia. Parametry opisujące szybkość korozji stali wraz z oceną jej odporności na korozję zestawiono w tabeli 4. Określono także szerokość i długość ubytków korozyjnych i wżerów. Zanalizowano po 10 punktów pomiarowych zmiany głębokości pierwotnych ubytków stali dla przedniej i tylnej powierzchni badanych próbek stalowych. Numery punktów 1–10 przedstawiały przednią powierzchnię próbki stalowej (powierzchnia z nabitym numerem), a 11–20 tylną jej część. Na bocznych częściach próbek stalowych nie zanotowano pierwotnych ubytków stali. Zwiększenie głębokości pierwotnego ubytku powierzchniowego stali traktowano jako ubytek korozyjny (wżer). Przykładową analizę największego wzrostu głębokości ubytku uzyskanego spośród wszystkich testów przedstawiono na rys. 3. Wykonane analizy powierzchni próbek pod

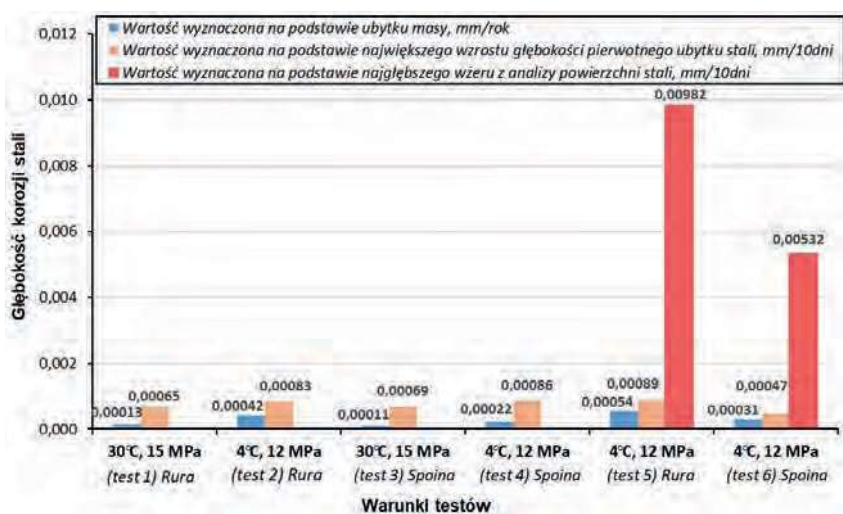


Fig. 5. Analysis of the corrosion rate of X65C pipeline steel and weld in a wet CO₂ environment in the liquid phase, based on data from tests 1–4 (50 ppmv H₂O) and tests 5 and 6 (1000 ppmv H₂O), after exposure of steel to CO₂ for 10 days

Rys. 5. Analiza szybkości korozji stali rurociągowej X65C i spawu w środowisku zawilgoconego CO₂ w fazie ciekłej, na podstawie danych z testów 1–4 (50 ppmv H₂O) oraz testów 5 i 6 (1000 ppmv H₂O), po ekspozycji stali na CO₂ przez 10 dni

mikroskopem wykazały początek tworzenia się wżerów na bocznej powierzchni próbki w teście 5 (najgłębszy wżer o głębokości 9,82 μm , pokazany na rys. 4) oraz w teście 6 (wżer o głębokości 5,32 μm). Wartości uzyskanych maksymalnych wzrostów głębokości ubytków powierzchni stali oraz maksymalnych głębokości wżerów w poszczególnych testach zestawiono na rys. 5. Wykres ten jest podstawą do analizy wpływu środowiska ciekłego, zawilgoconego CO_2 na szybkość korozji stali X65C na odcinku rurociągu w zadanych skrajnych warunkach ciśnienia i temperatury (na wlocie i wylocie z rurociągu).

Podsumowanie

Wykonano łącznie 6 laboratoryjnych testów korozji w warunkach statycznych dla dwóch warunków ciśnienia i temperatury, panujących na początku (30°C, 15 MPa) i końcu (4°C, 12 MPa) rurociągu. PUM stali w testach był bardzo mały i zawierał się w granicach 0,001–0,0002%. Po wszystkich 6 testach nie stwierdzono niebezpiecznych, z punktu widzenia integralności rurociągu, wartości szybkości korozji równomiernej wyznaczonej na podstawie zmiany masy próbek. Były one w zakresie 0,00011–0,00054 mm/r. Tym samym próbki rury stalowej X65C, bez oraz ze spoiną, charakteryzowały się małą szybkością korozji równomiernej (czyli poniżej wartości 0,025 mm/r) w CO_2 w badanych warunkach ciśnienia i temperatury i dla zawartości wody 50 ppmv i 1000 ppmv. Według przyjętej klasyfikacji odporności stali na środowisko korozyjne badaną stal X65C zaliczono do I grupy odporności (czyli całkowitej odporności materiału, V_p poniżej 0,001 mm/r). Nie odnotowano również znaczącego wpływu temperatury i ciśnienia na szybkość korozji badanej stali.

Analiza powierzchni stali pod mikroskopem optycznym w wymiarze 2D i 3D nie wykazała znaczących zmian pierwotnej głębokości ubytków powierzchniowych. Dla wszystkich testów wzrost ich głębokości nie przekraczał 1 μm (0,001 mm). Tym samym obserwowany efekt to rozwój korozji ogólnej i ewentualnie szczelinowej. Po testach wykonanych w środowisku CO_2 zawierającym 1000 ppmv wody, na powierzchni stali stwierdzono obecność drobnych wżerów o maksymalnej głębokości rzędu 0,00982 mm w teście 5 oraz 0,00532 mm w teście 6. Mogło to być spowodowane pojawieniem się wolnej wody na powierzchni próbek, w wyniku czego powstały ogniska korozyjne.

Należy zwrócić uwagę, że laboratoryjne badania korozji trwały 10 dni. Na ich podstawie wyznaczono szybkość korozji równomiernej oraz dokonano oceny powierzchni próbek. W przypadku planowania długiego okresu eksploatacji rurociągu zaleca się wykonanie dłuższych testów, mających na celu sprawdzenie wpływu czasu ekspozycji stali w środowisku CO_2 na szybkość korozji.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: „Analiza wpływu CO_2 na korozję stali rurociągowej przy

geologicznej sekwestracji dwutlenku węgla na przykładzie złoże.” - praca INiG-PIB na zlecenie (MNiSW); nr archiwalny: DK-4100-30/23; nr zlecenia: 47/KS/23.

Otrzymano: 22-01-2024

LITERATURA

- [1] W. Cieżkowski, *Poradnik metodyczny*, WTN, Wrocław 2002.
- [2] A. Wójcicki, S. Nagy, J. Lubaś, J. Chećko, R. Tarkowski, Opracowanie techniczne na zwołanie Ministerstwa Środowiska, Państwowy Instytut Geologiczny Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa, 2013.
- [3] DNV-RP-J202, *Design and operation of CO_2 pipelines*, Det Norske Veritas, 2010.
- [4] A. Austegard, E. Solbraa, G. de Koeijer, M.J. Mølnevik, *Chem. Eng. Res. Des. Part A* 2006, **84**, nr 9, 781.
- [5] A. Austegard, M. Barrio, Inert components, solubility of water in CO_2 and mixtures of CO_2 and CO_2 hydrates, Project Internal Memo DYNAMIS, 2006.
- [6] B. Uliasz-Misiak, R. Tarkowski, *Zesz. Nauk. Inst. Gosp. Sur. Miner. Energ. PAN* 2009, nr 75.
- [7] Z.M. Wang, G.-L. Song, J. Zhang, *Front. Mater.* 2019, **6**, 1.
- [8] W.E.G. Moreno, G.G. Dias Ponzi, A.A. Machado Pereira Henrique, J.J. de Oliveira Andrade, *RMZ-Mater. Geoenviron.* 2019, **66**, nr 3, 149.
- [9] F. Ropital, J. Kittel, *Mat. Międzynarodowej Konf. "Proceedings World Geothermal Congress 2020+1"*, Reykjavik, Iceland, April–October 2021.
- [10] C. Bian, Z.M. Wang, X. Han, C.F. Chen, J. Zhang, *Corrosion Sci.* 2015, **96**, 42.
- [11] P. Shiladitya, R. Shepherd, A. Bahrami, P. Woollin, *Mat. Konf. "The First International Forum on the transportation of CO_2 by Pipeline"*, Gateshead, UK, 1–2 lipca 2010, <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/published-papers/material-selection-for-supercritical-co2-transport>.
- [12] F. Farel, Y.S. Choi, S. Nešić, *Corrosion* 2013, **69**, nr 3, 243, <https://doi.org/10.5006/0739>.
- [13] B. Metz, O. Davidson, H. Coninck, M. Loos, Carbon Dioxide Capture and Storage, Raport IPCC, Cambridge University Press, 2005, https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf.
- [14] M. Nordsveen, S. Nešić, R. Nyborg, A. Stangeland, *Corrosion* 2003, **59**, nr 5, 443.
- [15] T. Li, Y. Yang, K. Gao, M. Lu, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing Miner. Metall. Mater.* 2008, **15**, nr 6, 702.
- [16] A. Kahyarian, M. Achour, S. Nešić, [w:] *Trends in oil and gas corrosion research and technologies* (red. A.M. El-Sherik), Woodhead Publishing, 2017, 149.
- [17] A. Dugstad, *Mat. Międzynarodowej Konf. "Corrosion 2006"*, San Diego, California, March 2006, Paper Number: NACE-06111.
- [18] B. Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Politechnika Lubelska, Lublin 2002.
- [19] B. Gaździk, *Nafta-Gaz* 2016, **72**, nr 3, 198.
- [20] B. Gaździk, R. Kempniński, A. Gaździk, K. Pomykała, *Nafta-Gaz* 2019, **75**, nr 6, 356.
- [21] M. Masłowski, *Nafta-Gaz* 2023, nr 5, 326.
- [22] R. Thodla, A. Francois, N. Sridhar, *Mat. Międzynarodowej Konf. "Corrosion 2009"*, Atlanta, Georgia, March 2009, Paper Number: NACE-09255.
- [23] A. Dugstad, S. Clausen, B. Morland, *Mat. Międzynarodowej Konf. "Corrosion 2011"*, Houston, USA, March 2011, Paper No NACE-11070.
- [24] A. Dugstad, B. Morland, S. Clausen, *Energy Procedia* 2011, **4**, 3063.
- [25] A. Dugstad, M. Halseid, B. Morland, *Energy Procedia* 2013, **37**, 2877.
- [26] F. Farel, Y.S. Choi, S. Nestic, *Mat. Międzynarodowej Konf. "Corrosion 2012"*, Houston, USA, NACE International, 2012, Paper No. 0001322.
- [27] M. Seiersten, K.O. Kongshuag, *Carbon dioxide capture for storage in deep geologic formations – results from the CO_2 capture project* (red. S.M. Bensonand), Elsevier, 2015, t. 2, 937, DOI:10.1016/B978-0-08044570-0/50143-4.
- [28] S. Nestic, J. Postlethwaite, S. Olsen, *Corrosion* 1996, **52**, 280.
- [29] ASTM G1-03e1, 2017, *Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*.
- [30] ASTM G111-21a, 2021, *Standard guide for corrosion tests in high temperature or high pressure environment, or both*.
- [31] NACE TM0169-2021/ASTM G31-21(2021), *Standard guide for laboratory immersion corrosion testing of metals*.
- [32] PN-EN ISO 11463:2021-02, *Korozja metali i stopów. Wytyczne oceny korozji wżerowej*.
- [33] PN-EN ISO 7384:2001, *Badania korozyjne w sztucznej atmosferze*.
- [34] A. Zieliński, P. Antoniuk, *Mechanizm i sposoby oceny korozji*, Prezentacja, Politechnika Gdańska, Gdańsk 2012.