

## Identification of the effect of liquid ammonia on pipe corrosion during its storage

# Rozpoznanie wpływu ciekłego amoniaku na korozję rur eksploatacyjnych podczas jego magazynowania



DOI: 10.15199/62.2025.2.12

Two N80 steel pipe samples were exposed to clean and brine-contaminated liq.  $\text{NH}_3$  at temp.  $20^\circ\text{C}$  and pressure 1.1 MPa for 14 days. The changes in mass and surface image of the samples were analyzed to det. the uniform corrosion rate and pit depth. N80 steel was completely resistant to clean and 26% NaCl aq. soln.-contaminated liq.  $\text{NH}_3$ . The corrosion rate  $V_p$  was less than 0.001 mm/year and  $V_c$  was less than 0.0214 kg/(m<sup>2</sup>·day). In all tests, very shallow pits in the range of 2.17–5.44  $\mu\text{m}$  were noted, confirming the low uniform corrosion rate. The deepest pit with a depth of 11.50  $\mu\text{m}$  was obsd. only on the surface of the steel sample in the environment of technically pure  $\text{NH}_3$  (99.85%), i.e.  $\text{H}_2\text{O}$  content below 1500 ppm.

Przedstawiono badania dotyczące oceny możliwości magazynowania amoniaku w strukturach geologicznych oraz korozji rur eksploatacyjnych. Badania prowadzono w środowisku czystego i zanieczyszczonego solanką ciekłego amoniaku, w temp.  $20^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 1,1 MPa przez 14 dni. Ocenie odporności na korozję poddano rurę eksploatacyjną wykonaną ze stali N80. Ocenie poddano zmianę masy próbki oraz jej powierzchnię w celu wyznaczenia szybkości korozji równomiernej oraz głębokości wżerów. Stwierdzono, że stal N80 była całkowicie odporna na działanie amoniaku czystego i zanieczyszczonego wodnym roztworem chlorku sodu o stężeniu 26%. Wyznaczona szybkość korozji  $V_p$  była mniejsza niż 0,001 mm/r, a  $V_c$  mniejsza niż 0,0214 kg/(m<sup>2</sup>·doba). We wszystkich testach odnotowano pojawienie się bardzo płytkich wżerów w przedziale 2,17–5,44  $\mu\text{m}$ . Najgłębszy wżer (11,50  $\mu\text{m}$ ) zaobserwowano jedynie na powierzchni próbki stalowej w środowisku amoniaku technicznego o czystości (99,85%), czyli przy zawartości  $\text{H}_2\text{O}$  poniżej 1500 ppm.

**Keywords:** ammonia, corrosion, tubing, salt cavern, ammonia storage

**Słowa kluczowe:** amoniak, korozja, rury eksploatacyjne, kawerna solna, magazynowanie amoniaku

Od wielu lat obserwowany jest z jednej strony znaczny wzrost zapotrzebowania na energię, a z drugiej nacisk na ograniczenie przyczyn powodujących ocieplenie klimatu. Tym samym coraz bardziej ważnym zagadnieniem staje się właściwe gospodarowanie energią, a w tym szczególnie jej magazynowanie. Wielkie nadzieje wiąże się z zastosowaniem wodoru jako nośnika energii. Opracowanie opłacalnych i efektywnych metod produkcji, transportu i magazynowania wodoru stanowi duże wyzwanie ze względu na jego

małą objętościową gęstość energii w porównaniu z paliwami konwencjonalnymi. Do transportu wodoru stosuje się cysterny i rurociągi, natomiast do magazynowania wykorzystuje się stalowe zbiorniki napowierzchniowe i podziemne. Ze względu jednak na ilościowe ograniczenia tego typu magazynowania podejmowane są prace nad składowaniem wodoru w naturalnych strukturach geologicznych. Podczas tych prac często ujawnia się jego niekorzystny wpływ na stal związany z korozją (tzw. kruchością wodorową), a tym



Dr inż. Mateusz MASŁOWSKI (ORCID: 0000-0003-1181-8804) w roku 2003 ukończył studia na kierunku górnictwo i geologia na Wydziale Wiertnictwa Nafty i Gazu AGH w Krakowie, specjalność gazownictwo ziemne. W 2022 r. uzyskał stopień doktora nauk inżynierjno-technicznych w dyscyplinie inżynieria środowiska, górnictwo i energetyka na Wydziale Górnictwa, Inżynierii Bezpieczeństwa i Automatyki Przemysłowej Politechniki Śląskiej w Gliwicach. Jest adiunktem w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym. Specjalność – intensyfikacja wydobycia węglowodorów oraz korozja.



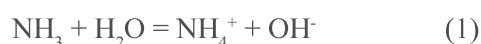
Dr inż. Marek CZUPSKI (ORCID: 0000-0002-6151-8044) w roku 1997 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Rzeszowskiej im. Ignacego Łukasiewicza. W 2008 r. uzyskał stopień doktora nauk technicznych na Wydziale Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie. Jest kierownikiem Zakładu Stymulacji Wydobycia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

**\* Adres do korespondencji:**

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

samym z obniżeniem wytrzymałości sprzętu<sup>1, 2)</sup>. Jedną z metod magazynowania wodoru jest konwersja wodoru do amoniaku w postaci ciekłej jako jego nośnika o wysokiej gęstości energetycznej. Ciekły amoniak zawiera ponad 50% więcej energii objętościowej niż ciekły wodór. Tym samym wydaje się być bardziej korzystny ekonomicznie<sup>3)</sup>. Należy tutaj zwrócić uwagę na koszty krakingu i oczyszczania amoniaku, które muszą zostać zrekompensovane niższymi kosztami przechowywania, transportu i innymi kosztami logistyki w porównaniu z wodorem<sup>4)</sup>. W przemyśle istnieje duże zapotrzebowanie na ciepło o wysokiej temperaturze, które wymaga paliw, takich jak amoniak. Ślad węglowy, który w znacznych ilościach pozostaje po produkcji amoniaku, naukowcy chcą zmniejszyć poprzez łatwiejszy sposób jego magazynowania i proces przekształcania w paliwo w postaci wodoru.

Amoniak ( $\text{NH}_3$ ) jest silnie zasadowym bezbarwnym gazem, łatwo rozpuszczalnym w wodzie. W postaci ciekłej wykazuje wiele podobieństw do wody, w tym analogicznie do niej autodysocjuje. Amoniak, w odróżnieniu od wodoru i metanu, w stosunkowo niskich ciśnieniach przechodzi w stan ciekły. Zachodzi to pod ciśnieniem atmosferycznym w  $-33^\circ\text{C}$  lub przy ok. 900 kPa w  $20^\circ\text{C}$ <sup>4, 5)</sup>. Z kolei przy wzroście temperatury do  $25^\circ\text{C}$  wymagane jest ciśnienie powyżej 1000 kPa. Gaz ten jest w stanie ciekłym także w temp.  $0^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem ok. 400 kPa. Powyżej ciśnienia 11330 kPa i w temperaturze poniżej  $132,2^\circ\text{C}$  amoniak znajduje się w stanie płynu ściśliwego<sup>6)</sup>. Tym samym amoniak można przechowywać już w temperaturze otoczenia pod umiarkowanym ciśnieniem. Charakteryzuje się on także wyższą temperaturą samozapłonu w porównaniu z wodorem, metanem i propanem. Sprawia to, że transport i magazynowanie amoniaku są znacznie łatwiejsze i prostsze niż w przypadku wodoru lub metanu. Wadą amoniaku jest jego toksyczność, wybuchowość oraz duże powinowactwo do wody. Stwarza to zagrożenie środowiskowe i zdrowotne podczas pracy z nim. Dlatego też należy izolować go od wody, ale nie zawsze można tego uniknąć z powodu niekontrolowanego dopływu wody. Tym samym podziemne magazynowanie amoniaku nie jest proste. Jego rozpuszczanie w wodzie jest silnie egzotermiczne ( $2000 \text{ kJ/kg NH}_3$ )<sup>3, 7)</sup>. Podczas kontaktu z wodą powstaje woda amoniakalna, tzw. wodny roztwór amoniaku<sup>8)</sup>. W warunkach normalnych 1 obj. wody może rozpuścić 1176 obj. amoniaku. Jednak w temp.  $20^\circ\text{C}$  będą to już 702 obj. W roztworach wodnych amoniak hydrolizuje wg równania (1). Stała  $K_b$  tej reakcji wynosi  $1,81 \cdot 10^{-5}$ <sup>9)</sup>. Dzięki temu jego roztwory wodne mają odczyn zasadowy i reagują z kwasami, tworząc sole.



Amoniak najczęściej magazynowany jest w metalowych zbiornikach napowierzchniowych<sup>10, 11)</sup>, sferycznych, półkriogenicznych lub kriogenicznych<sup>3)</sup>. Dobór rodzaju zbiorników zależy od ilości amoniaku oraz od zakresu ciśnień i temperatur jego przechowywania<sup>7)</sup>. Podobnie jak w przy-

padku paliw kopalnych, ropy naftowej i gazu ziemnego, magazynowanie amoniaku będzie również wymagane na szeroką skalę. Dlatego warto zwrócić uwagę na możliwość wykorzystania do tego celu struktur geologicznych. Istotnym i nierozpoznanym dokładnie w chwili obecnej problemem jest określenie reaktywności magazynowanego amoniaku z uzbrojeniem odwiertów, w tym z rurami okładzinowymi. Proces korozji stali może prowadzić do awarii i wycieków wysokotoksycznego amoniaku. Dlatego wymaga to dużego wysiłku w zakresie doboru odpowiednich materiałów, planowania, instalacji i konserwacji, aby zapobiec wyciekom.

## Magazynowanie amoniaku w strukturach geologicznych

W przypadku typowania formacji złożowych do składowania amoniaku należy uwzględniać takie, w których nie następuje dopływ wód okalających lub są one zlokalizowane daleko od otworu wiertniczego. W niektórych sytuacjach należy uwzględnić bufor gazowy ograniczający kontakt amoniaku z wodą. Warto zwrócić uwagę na możliwości wykorzystania do tego celu struktur geologicznych, stosowanych do magazynowania wodoru. Należą do nich naturalne struktury geologiczne, takie jak: kawerny skalne i solne oraz niespękane formacje granitów, piaskowców lub wapieni<sup>5, 7, 12-14)</sup>.

Do formowania kawern solnych wykorzystuje się metodę otworową z zastosowaniem ługowania soli (wypłukiwanie) ze złóż pokładowych lub w wysadach solnych. Polega ona na zatłaczaniu ciepłej wody, która wypłukuje sól, tworząc przestrzeń kawerny, a następnie w postaci solanki wydobywa się ją na powierzchnię. Końcowe wypełnienie przestrzeni kawerny przez gaz ziemny, wodór lub amoniak odbywa się po wydobyciu z kawerny solanki pochodzącej z ługowania. Jednakże na jej dnie znajduje się pewna ilość solanki pozostałej z ługowania, tzw. solanka rezydualna. Dotychczas nie próbowano zatłaczać amoniaku do kawern solnych na skalę przemysłową. Dlatego też brak jest dostępnych informacji o technicznym magazynowaniu amoniaku w kawernach solnych oraz związanych z tym zagrożeniami.

## Korozja rur

Istotnym i nierozpoznanym elementem jest określenie reaktywności składowanego amoniaku z osprzętem napowierzchniowym i wgłębny, który może ulegać procesom korozyjnym. Dlatego tak ważne jest zrozumienie procesu korozji przyczyniającego się do niszczenia materiału w wyniku reakcji z otaczającym środowiskiem<sup>10)</sup>. Korozja metali jest stopniowym niszczeniem metalu pod wpływem chemicznego lub elektrochemicznego oddziaływania czynników środowiskowych<sup>15, 16)</sup>. W wyniku tego metal przechodzi ze stanu wolnego w stan chemicznie związany<sup>16)</sup>. Reakcja anodowa rozpuszczania żelaza przebiega według równania (2):



Ogólną reakcję korozji opisuje się równaniem (3):



Najbardziej groźnym typem jest korozja miejscowa (wżerowa) oraz międzykrystaliczna<sup>15, 17</sup>. Źródłami wżerów mogą być wszystkie skazy, jak np. zadrapania i obicia powierzchni metalu, defekty w strukturze atomowej metalu, wtrącenia niemetaliczne. Może prowadzić to do powstawania otworów w powierzchni metalu. Ubytek masy w porównaniu z korozją powierzchniową (równomierną) jest niewielki. Wżery mogą tworzyć się także pod produktami korozji przylegającymi do powierzchni stali. Należą do nich: wodorotlenek żelaza(II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , uwodniony tlenek żelaza(II) i diżelaza(III)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  oraz wodorotlenek żelaza(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Wżery różnią się rozmiarem i kształtem. W przypadku małych wżerów wymagane jest mikroskopowe badanie odsłoniętej powierzchni metalu. Może ono dać istotne informacje o nich, takie jak liczba, kształt i głębokość. Korozja wżerowa w znacznym stopniu może spowodować awarię rur wydobywczych oraz okładzinowych, co wiąże się z dużymi kosztami ich wymiany. Obecnie brak jest znaczących informacji w publikacjach naukowych na temat korozji rur w środowisku ciepłego amoniaku podczas jego magazynowania w strukturach geologicznych. Dostępne są jedynie informacje pochodzące ze strategii i kryteriów przeznaczonych do magazynowania amoniaku w zbiornikach powierzchniowych i podziemnych oraz transportu drogą morską lub lądową<sup>18</sup>.

Podsumowując, podczas magazynowania amoniaku bardzo ważną rolę odgrywa właściwy dobór materiałów używanych do wykonania elementów konstrukcyjnych oraz ich ochrona przed procesem korozji, a zarazem bezpieczeństwo ich pracy.

Celem badań była ocena korozji stali, z której wykonano rury okładzinowe podczas ewentualnego magazynowania ciepłego amoniaku w kawernie solnej.

## Część doświadczalna

### Materiały

Do badań korozji stosowano rury eksploatacyjne ze stali N80, w które są często wyposażane odwierty magazynujące. Próbkę stalowe były wycięte równolegle do głównej osi odcinka rury. Miały rozmiar  $50 \times 20 \times 3,42$  mm, a ich powierzchnia była wyszlifowana i wypolerowana papierami ściernymi do granulacji 600. Objętość jednej próbki stalowej wynosiła  $3,43 \text{ cm}^3$ , a całkowita powierzchnia wynosiła  $24,85 \text{ cm}^2$ . Do badań stosowano amoniak techniczny (99,85%) charakteryzujący się zawartością  $\text{H}_2\text{O}$  poniżej 1500 ppm. Z kolei solankę syntetyczną stanowił wodny roztwór chlorku sodu o stężeniu 26%. Charakteryzował się on pH o wartości ok. 7,80 (21°C) oraz gęstością  $1,198 \text{ g/cm}^3$  (21°C). Odwzorowywał on ciecz, która pozostaje na dnie

kawerny solnej po jej wylugowaniu i wypełnieniu medium eksploatowanym (amoniakiem).

### Metodyka badań

Procedurę wykonania testów korozyjnych oraz ich oceny dobrano na podstawie norm i standardów: ASTM, NACE i PN-EN ISO<sup>19-23</sup>. Ekspozycję stali w środowisku amoniaku w fazie ciekłej przeprowadzono w komorze, której schemat przedstawiono na rys. 1. Do oceny korozji stali w środowisku amoniaku zaproponowano zastosowanie szybkości korozji  $V_c$  i  $V_p$  wyliczonych wg wzoru (4)<sup>20, 22</sup> oraz zmianę masy, procentowy ubytek masy PUM i określenie rodzaju korozji<sup>17, 24, 25</sup>.

$$V = \frac{(K \cdot \Delta m)}{(A \cdot t \cdot \rho_m)} \quad (4)$$

We wzorze (4)  $K$  oznacza wartość stałą, którą dobiera się wg norm ASTM i NACE; 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  $K = 8,76 \cdot 10^4$ ;  $\Delta m$  oznacza ubytek masy, g (różnica masy próbek materiału przed  $m_p$  i po teście korozji  $m_k$ );  $A$  pole powierzchni próbek materiału,  $\text{cm}^2$ ;  $t$  czas trwania testu korozji, h, a  $\rho_m$  gęstość materiału próbki,  $\text{g/cm}^3$ <sup>22</sup>.

Do oceny szybkości korozji stali zastosowano przedziały zaproponowane przez Moreno<sup>26</sup> i zestawione w tabeli 1. Z kolei do oceny odporności metali na korozję powierzchniową (równomierną) na podstawie wyznaczonych wartości  $V_c$  i  $V_p$  zastosowano skalę zaproponowaną przez Zielińskiego i Antoniuka<sup>27</sup> oraz firmę Total<sup>6</sup> (tabela 2).

Table 1. Steel corrosion rate ranges<sup>26</sup>

Tabela 1. Przedziały szybkości korozji stali<sup>26</sup>

Szybkość korozji	Średnia wartość szybkości korozji $V_p$ , mm/r
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 corrosion rates  $V_c$  and  $V_p$ <sup>16, 27</sup>

Tabela 2. Skala odporności metali na korozję równomierną na podstawie szybkości korozji  $V_c$  i  $V_p$ <sup>16, 27</sup>

Grupa odporności korozyjnej	Średnia szybkość korozji		Odporność materiału
	$V_c$ , $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{doba})$ ; $\rho$ – gęstość metalu, $\text{g/cm}^3$	$V_p$ , mm/r	
I	< $0,00274 \rho$	0,001	całkowicie odporny
II	$0,00274 \rho$ – $0,0274 \rho$	0,001–0,01	bardzo odporny
III	$0,0274 \rho$ – $0,274 \rho$	0,01–0,1	odporny
IV	$0,274 \rho$ – $2,74 \rho$	0,1–1	umiarkowana odporność
V	$2,74 \rho$ – $27,4 \rho$	1–10	mało odporny
VI	> $27,4 \rho$	> 10	nieodporny

Pozwala ona na wyrażenie szybkości zmian przekroju konstrukcji metalowej na skutek postępu korozji oraz na ocenę odporności korozyjnej metalu.

W celu oceny korozji miejscowej (wżerowej) wykonano najpierw wizualną ocenę zmian wyglądu powierzchni metalu, aby określić rodzaj korozji. Stosuje się ją przy ocenie postępu korozji nierównomiernej, czyli wżerowej (lokalnej) i pozwala ona określić częstotliwość występowania zmian korozyjnych oraz głębokość zmian korozyjnych (ilość i wielkość wżerów, szczelin, pęknięć). Następnie wykonano dokładną analizę zmian powierzchni próbki stalowej pod mikroskopem optycznym wyposażonym w specjalistyczne oprogramowanie 2D i 3D. Podstawowe wielkości charakteryzujące powstałe wżery obejmowały wartości ich głębokości oraz dodatkowe informacje o ich szerokości i długości lub średnicy. W przypadku analizy zmiany głębokości pierwotnego defektu (ubytku) na powierzchni próbki wartość tego zwiększenia głębokości traktowano jako wżer powstały w wyniku oddziaływania środowiska korozyjnego.

### Wykonanie badań laboratoryjnych

Badanie korozji stali N80 polegało na ekspozycji dwóch próbek stalowych (7 i 8) w środowisku korozyjnym w komorze ciśnieniowej (rys. 1), w zadanych warunkach ( $P=1,1$  MPa



Fig. 2. Front and back surface of specimen 7 of N80 steel, before test 1

Rys. 2. Przednia i tylna powierzchnia próbki 7 ze stali N80, przed testem 1



Fig. 3. Front and back surface of specimen 8 of N80 steel, before test 2

Rys. 3. Przednia i tylna powierzchnia próbki 8 ze stali N80, przed testem 2

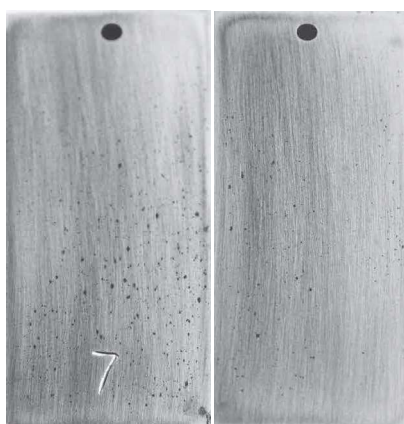


Fig. 4. Front and back surface of specimen 7 of N80 steel, after test 1

Rys. 4. Przednia i tylna powierzchnia próbki 7 ze stali N80, po teście 1

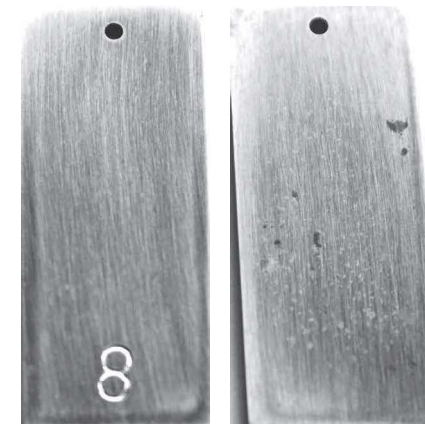


Fig. 5. Front and back surface of specimen 8 of N80 steel after test 2

Rys. 5. Przednia i tylna powierzchnia próbki 8 ze stali N80 po teście 2

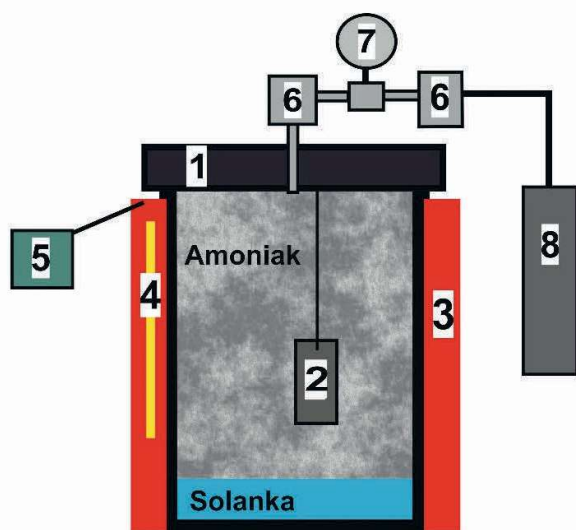


Fig. 1. Scheme of the steel corrosion test stand; 1 – chamber for exposing steel to a corrosive environment, 2 – steel sample, 3 – heating jacket, 4 – thermocouple, 5 – temperature controller, 6 – valve, 7 – pressure gauge, 8 – bottle of liquid ammonia

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

i  $T=20^{\circ}\text{C}$ ) przez okres 14 dni. Pierwszy test wykonano w środowisku suchego ciekłego amoniaku dla próbki stalowej nr 7, której pierwotny wygląd pokazano na rys. 2. Drugi test wykonano w zawilgoconym ciekłym amoniaku dla próbki stalowej nr 8, której pierwotny wygląd pokazano na rys. 3. Postanowiono, aby do komory wypełnionej amoniakiem dodać 5% obj. wodnego roztworu chlorku sodu o stężeniu 26%. Stosunek objętości środowiska korozyjnego do całkowitej powierzchni próbki stalowej był równy  $20,31\text{ cm}^3/\text{cm}^2$ .

### Wyniki badań

Powierzchnia próbki stalowej nr 7 w środowisku suchego amoniaku po teście nr 1 była nadal metaliczna i błyszcząca (rys. 4). Wizualna i mikroskopowa obserwacja powierzchni stali wykazała miejscowe pojawienie się przebarwień, osadów oraz delikatnego jej zmatowienia. Podobnie było w przypadku testu nr 2, w którym próbka stalowa nr 8 była ekspozowana w środowisku zawilgoconego amoniaku. Wygląd jej po teście przedstawiono na rys. 5. Wizualna i mikroskopowa obserwacja powierzchni stali wykazała w obu testach miejscowe pojawienie się przebarwień, osa-

Table 3. Evaluation of corrosion resistance of N80 steel in a liquid ammonia environment at a pressure of 1,1 MPa and a temperature of 20°C

Tabela 3. Ocena odporności stali N80 na korozję w środowisku ciekłego amoniaku pod ciśnieniem 1,1 MPa i w temp. 20°C

Nr testu/ nr próbki	$\Delta m$ , g	PUM, %	Szybkość korozji			Rodzaj korozji	Szybkość korozji stali	Grupa/ odporność stali
			$V_c$ , g/(m <sup>2</sup> ·h)	$V_p$ , kg/(m <sup>2</sup> ·doła)	$V_p$ , mm/rok			
1/7	0,00006	0,00023	0,000072	0,00000173	0,00008	brak korozji powierzchniowej	mała (< 0,025 mm/r)	I/całkowicie odporna (< 0,001 mm/r) (< 0,0214 kg/(m <sup>2</sup> ·doła))
2/8	0,00026	0,00098	0,000311	0,00000747	0,00035	-//-	-//-	-//-

**Przed testem 1** (wymiary pierwotnego defektu: głębokość 1,46 μm, szerokość 15,16 μm, długość 36,74 μm, kształt przekroju wąski, płytki)

**Po teście 1 (po przemyciu)** (wymiary pierwotnego defektu: głębokość 1,87 μm, szerokość 14,84 μm, długość 35,74 μm, kształt przekroju wąski, płytki)

dów oraz delikatnego jej zmatowienia. Obliczone szybkości korozji  $V_c$  i  $V_p$  stali w poszczególnych testach wraz z oceną jej odporności na korozję zestawiono w tabeli 3.

Określono także rozmiary osadów, defektów i wżerów. Dla każdej próbki stalowej zanalizowano po 20 punktów pomiarowych obejmujących zmiany głębokości pierwotnych defektów, po 10 dla każdej ze stron. Przykładową analizę największego wzrostu głębokości pierwotnego defektu (0,41 μm) uzyskanego w teście 1 dla próbki stalowej 7 eksponowanej w środowisku suchego amoniaku przedstawiono na rys. 6. Z kolei w teście 2 dla próbki stalowej 8 eksponowanej w zawilgoconym amoniaku wzrost ten wynosił 0,36 μm. Na powierzchni stali po teście 1 widoczne było tworzenie się małych osadów o ciemnoszarym (czarnym) zabarwieniu (rys. 7) oraz brązowobrunatnym. Powstały tutaj mały czarny osad charakteryzował się średnicą ok. 58,32 μm, a jego wysokość była rzędu 7,19 μm (rys. 7). Z kolei pod tym osadem zaobserwowano pojawienie się bardzo płytkiego wżeru o głębokości 2,17 μm (rys. 7) oraz przebarwienia. Może to świadczyć o rozwoju korozji równomiernej. Znotowano także przebarwienie stali o średnicy 800 μm (rys. 8), na którym widoczny był najgłębszy wżer o głębokości 11,50 μm (rys. 8), który może stanowić zarodek korozji wżerowej (lokalnej).

Po ekspozycji stali w środowisku zawilgoconego solanką amoniaku w teście 2 zaobserwowano pojawienie się większego, niż miało to miejsce w teście 1, czarnego osadu (rys. 9) o wysokości 29,24 μm. Po jego rozpuszczeniu odsłonięto najgłębszy wżer o głębokości 5,44 μm (rys. 9). Środowisko ciekłego amoniaku było wysoko zasadowe,

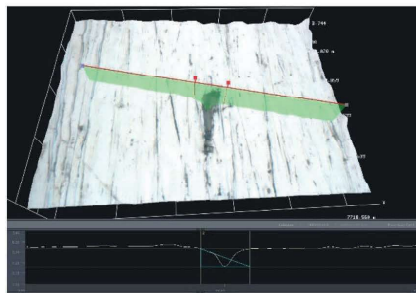
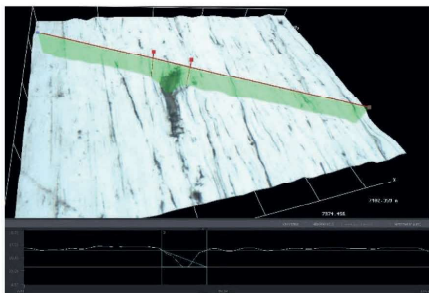


Fig. 6. Analysis of the steel surface defect for which the greatest increase in depth was observed (0.41 μm) for sample 7 after test 1 (defect); lens 100×

Rys. 6. Analiza defektu powierzchni stali, dla którego zaobserwowano największy wzrost głębokości (0,41 μm), dla próbki 7 po teście 1 (defekt); obiektyw 100×

**Po teście 1** (wymiary osadu: wysokość 7,19 μm, średnica 58,32 μm)

**Po teście 1 (po rozpuszczeniu osadu)** (wymiary wżeru: głębokość 2,17 μm, szerokość 10,17 μm, długość 29,00 μm, kształt przekroju wąski, płytki)

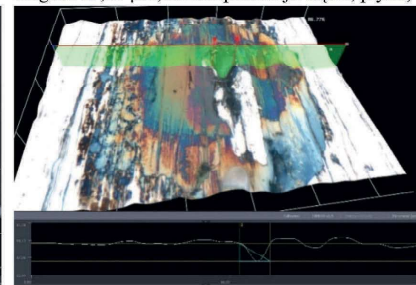
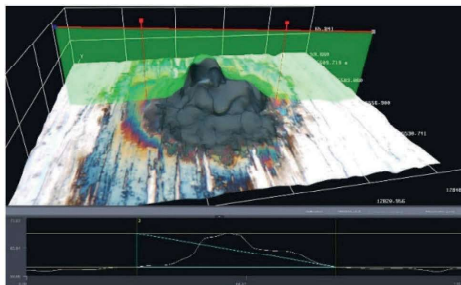


Fig. 7. Analysis of the deposit and pit formed on the back surface of steel sample 7 after test 1 (deposit and pit); lens 100×

Rys. 7. Analiza osadu i wżeru, powstałych na tylnej powierzchni próbki stalowej 7 po teście 1 (osad i wżer); obiektyw 100×

**Po teście 1** (wymiary przebarwienia: średnica 800 μm)

**Po teście 1 (po przemyciu przebarwienia)** (wymiary wżeru: głębokość 11,50 μm, średnica 45,04 μm, kształt przekroju szeroki, płytki)

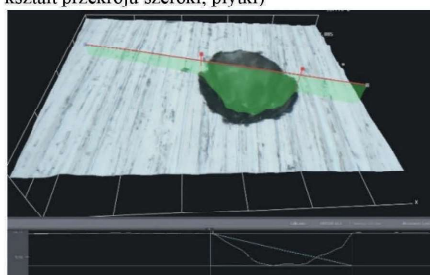
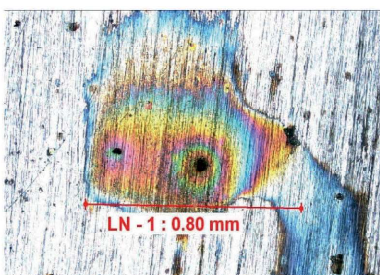


Fig. 8. Analysis of the discoloration and the deepest pit formed on the front surface of steel sample 8 after test 2 (deposit and pit); lens 5× and 100×

Rys. 8. Analiza przebarwienia i najgłębszego wżeru, powstałych na przedniej powierzchni próbki stalowej 8 po teście 2 (osad i wżer); obiektyw 5× i 100×

Po teście 2 (wymiary osadu: wysokość 29,24  $\mu\text{m}$ , szerokość 1401  $\mu\text{m}$ , długość 1824  $\mu\text{m}$ )

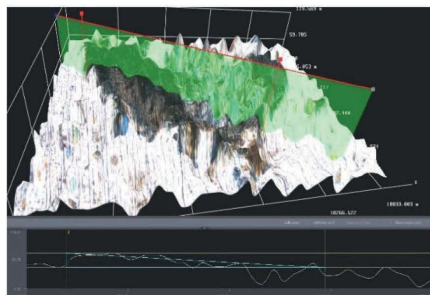
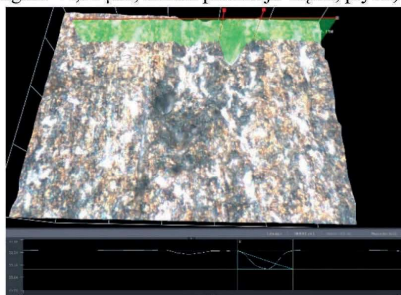


Fig. 9. Analysis of the deposit and the deepest pit formed on the back surface of steel sample 8 after test 2 (deposit and pit); lens 5 $\times$  and 100 $\times$

Rys. 9. Analiza osadu i najgłębszego wżeru, powstałych na tylnej powierzchni próbki stalowej 8 po teście 2 (osad i wżer); obiektyw 5 $\times$  i 100 $\times$

Po teście 2 (po rozpuszczeniu osadu) (wymiary wżeru: głębokość 5,44  $\mu\text{m}$ , szerokość 15,10  $\mu\text{m}$ , długość 44,00  $\mu\text{m}$ , kształt przekroju wąski, płytki)



natomiast pH solanki pod koniec testu wynosiło ok. 13,5. Wyznaczony parametr PUM stali w testach był bardzo mały i zawierał się w przedziale 0,00023–0,00098%. Tym samym na podstawie ubytku masy próbek i wyznaczonych na jej podstawie wartości szybkości korozji ( $V_c$  i  $V_p$ ) nie stwierdzono występowania niebezpiecznych szybkości korozji powierzchniowej. Parametr  $V_p$  był w zakresie od 0,00008 mm/r (w teście 1) do 0,00035 mm/r (w teście 2), natomiast wartość parametru  $V_c$  była w przedziale 0,00000173–0,00000747 kg/(m<sup>2</sup>·doba). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że próbki rury eksploatacyjnej ze stali N80 charakteryzowały się małą szybkością korozji równomiernej (czyli poniżej wartości 0,025 mm/r oraz 0,0214 kg/(m<sup>2</sup>·doba)). Według przyjętej klasyfikacji odporności stali na środowisko korozyjne badaną stal N80 zaliczono do I grupy odporności (czyli całkowitej odporności materiału,  $V_p$  poniżej 0,001 mm/r).

## Podsumowanie

Wykonano dwa laboratoryjne testy korozji stali N80 w warunkach statycznych pod ciśnieniem 1,1 MPa i w temp. 20°C. Czas ekspozycji stali w środowisku korozyjnym trwał 14 dni. Pierwszy z nich dotyczył suchego ciekłego amoniaku technicznego (99,85%), a drugi amoniaku z dodatkiem 5% obj. syntetycznej solanki, którą był wodny roztwór chlorku sodu o stężeniu 26%. Taki skład medium miał za zadanie odwzorowanie warunków panujących podczas składowania ciekłego amoniaku w krajowej kawernie solnej.

Analiza powierzchni próbek stalowych wykonana pod mikroskopem optycznym w wymiarze 2D i 3D nie wykazała znaczących zmian pierwotnej głębokości ubytków powierzchniowych. Dla obu testów wzrost ich głębokości nie przekraczał 1  $\mu\text{m}$  (0,001 mm). Powierzchnia stali była nadal srebrna (połyskliwa, metaliczna), a miejscami widoczne były przebarwienia i małe osady. Na obszarach nimi pokrytych stwierdzono pojawianie się bardzo płytkich wżerów, świadczących o rozwoju korozji równomiernej. Ich głębokości nie przekraczały wartości 2,17  $\mu\text{m}$  w teście 1, a w teście 2 nie były

głębsze niż 5,44  $\mu\text{m}$ . Najgłębszy wżer (11,50  $\mu\text{m}$ ) powstał na powierzchni stali w środowisku suchego amoniaku. Jego wielkość może świadczyć o początku zarodkowania wżeru, który może być niebezpieczny z punktu widzenia integralności rur eksploatacyjnych.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. „Rozpoznanie wpływu ciekłego amoniaku na korozję stali podczas jego magazynowania w strukturach geologicznych” – praca INiG-PIB na zlecenie (MNiSW); nr archiwalny DK-4100-13/24; nr zlecenia 0027/KS/24.

Otrzymano: 20-01-2025

Zrecenzowano: 25-01-2025

Zaakceptowano: 03-02-2024

Opublikowano: 20-02-2025

## LITERATURA

- [1] M. Czupski, P. Kasza, M. Mastowski, R. Moska, *Wiad. Naft. Gaz.* 2022, **25**, nr 1 (277), 14.
- [2] M. Mastowski, M. Czupski, P. Kasza, R. Moska, *Przem. Chem.* 2024, **103**, nr 3, 410.
- [3] K. Labus, Mater. Konf. Naukowo-Technicznej FORGAZ 2023 – Dekarbonizacja systemu gazowego – Kierunki rozwoju, Zakopane, 19–21 czerwca 2023 r.
- [4] O. Elishav, B.M. Lis, E.M. Miller, D.J. Arent, A. Valera-Medina, A.G. Dana, G.E. Shter, G.S. Grader, *Chem. Rev.* 2020, **120**, 5352.
- [5] P.A. Sikora, M. Sikora, *Zesz. Nauk. Inst. Gosp. Surow. Miner. Energ. PAN* 2022, nr 1 (110), 73.
- [6] [https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-gas-liquid-equilibrium-condition-properties-temperature-pressure-boiling-curve-d\\_2013.html](https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-gas-liquid-equilibrium-condition-properties-temperature-pressure-boiling-curve-d_2013.html), dostęp 10.06.2024 r.
- [7] L.F. Londe, Mater. Konf. International Petroleum Exhibition & Conference, Abu Dhabi, UAE, 16.11.2021, nr SPE-208178-MS, 1–12.
- [8] M.J. Sanger, M. Danner, *J. Chem. Educ.* 2010, **87**, nr 11, 1213.
- [9] [https://pl.wikipedia.org/wiki/Woda\\_amoniakalna](https://pl.wikipedia.org/wiki/Woda_amoniakalna), dostęp 10.06.2024 r.
- [10] M. Davies, *Materials selector for hazardous chemicals*, Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries, 2004, Publication No. MS-6, ISBN 1-57698-031-6, 19, 58, 66.
- [11] <https://polskiprzemysl.com.pl/przemysl-chemiczny/zbiornik-na-wode-amoniakalna/v>, dostęp 11.03.2024 r.
- [12] R. Tarkowski, B. Uliasz-Misiak, *Gosp. Surow. Miner.* 2021, **37**, nr 1, 141.
- [13] D. Zivar, S. Kumar, J. Foroozesh, *Int. J. Hydrogen Energy* 2021, **46**, nr 1, 23436.
- [14] A. Malachowska, N. Łukasik, J. Mioduska, J. Gębicki, *Energies* 2022, **15**, nr 14, 5038.
- [15] R. Levchenko, *Archiw. Wiedzy Inż.* 2022, **7**, nr 1, 13.
- [16] TOTAL 2024, <https://gacol.pl/files/UserFiles/rozdzial%2016.pdf>, dostęp 10.06.2024 r.
- [17] B. Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, monografia, Politechnika Lubelska, Lublin 2002.
- [18] S. Rueda, P. Miltrup, A. Adekanbi, *Ammonia transport&storage*, Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit, Berlin 2024, [https://ptx-hub.org/wp-content/uploads/2024/01/International-PTX-Hub\\_202401\\_Ammonia-transport-and-storage.pdf](https://ptx-hub.org/wp-content/uploads/2024/01/International-PTX-Hub_202401_Ammonia-transport-and-storage.pdf).
- [19] ASTM G111-21a: 2021, *Standard guide for corrosion tests in high temperature or high pressure environment, or both*.
- [20] NACE TM0169-2021/ASTM G31-21:2021, *Standard guide for laboratory immersion corrosion testing of metals*.
- [21] PN-EN ISO 7384:2001, *Badania korozyjne w sztucznej atmosferze*.
- [22] ASTM G1-03e1:2017, *Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens*.
- [23] PN-EN ISO 11463:2021-02, *Korozja metali i stopów. Wytyczne oceny korozji wżerowej*.
- [24] M. Mastowski, *Nafta-Gaz* 2023, nr 5, 326.
- [25] M. Mastowski, M. Czupski, A. Wójcikowski, *Przem. Chem.* 2024, **103**, nr 3, 404.
- [26] W.E.G. Moreno, G.G. Dias Ponzi, A.A. Machado Pereira Henrique, J.J. de Oliveira Andrade, *RMZ-Mater. Geoenviron.* 2020, **66**, nr 3, 149.
- [27] A. Zieliński, P. Antoniuk, *Prezentacja w Katedrze Inżynierii Materiałowej i Spajania Politechniki Gdańskiej*, 2012.