

# Ocena korozji stali podczas geologicznej sekwestracji dwutlenku węgla

## Assessment of steel corrosion during geological carbon sequestration

Mateusz Masłowski

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** W artykule przedstawiono tematykę związaną z korozją stali podczas geologicznej sekwestracji dwutlenku węgla. Ma to związek z tworzeniem się środowiska korozyjnego w obecności wody w środowisku CO<sub>2</sub>. Następuje wówczas pogorszenie się właściwości stali w wyniku jej reakcji z otaczającym środowiskiem i przechodzeniem wolnego metalu w związki, co wpływa w znacznym stopniu na bezpieczeństwo pracy urządzeń oraz stan rur stalowych. Opracowaną procedurę symulacji zjawiska korozji, metodykę badań, analiz i oceny korozji zweryfikowano testami laboratoryjnymi. Do testów zastosowano próbki stali L-80 (13Cr) wycięte z rury eksploatacyjnej. Natomiast środowisko korozyjne stanowił wilgotny czysty dwutlenek węgla o zawartości wody destylowanej wynoszącej 5000 ppm. Testy korozji przeprowadzono dla dwóch temperatur (40°C i 80°C) i dwóch ciśnień (8 MPa i 20 MPa), umożliwiających uzyskanie CO<sub>2</sub> w fazie nadkrytycznej. Na podstawie wykonanych fotografii powierzchni stali nie stwierdzono widocznej korozji. Po testach korozji powierzchnie kuponów miały nadal charakter metaliczny, błyszczący. Wyznaczone na podstawie ubytku masy wartości szybkości korozji także nie wykazały procesu korozji stali w środowisku zawilgoconego CO<sub>2</sub> dla zadanych warunków *T* i *P*. Dodatkowo wykonane obrazowanie i analiza powierzchni stali pod mikroskopem optycznym pozwoliły na zaobserwowanie początku tworzenia się korozji ogólnej (równomiernej) i wżerowej (miejscowej). Określono wielkości charakteryzujące wżery (średnią i maksymalną głębokość). Głębokość powstałych wżerów była rzędu od 0,00569 mm do 0,017 mm. Największą głębokość uzyskano w teście 4 (*T* = 80°C i *P* = 20 MPa). Na tej podstawie wyznaczono wartości szybkości korozji oraz wykonano dodatkową teoretyczną analizę głębokości korozji po 1 roku, 10, 50 i 100 latach. Pozwoliła ona stwierdzić, że niebezpieczna głębokość wżerów dla stali L-80 (13Cr) pojawi się po okresie 10 lat.

**Słowa kluczowe:** korozja, ocena korozji stali, dwutlenek węgla, faza nadkrytyczna CO<sub>2</sub>, sekwestracja dwutlenku węgla.

**ABSTRACT:** This paper discusses steel corrosion during geological sequestration of carbon dioxide. It is caused by formation of a corrosive environment in the presence of water in the CO<sub>2</sub> environment. A deterioration of steel properties is a result of its reaction with the surrounding environment and the transition of free metal into compounds. This has a significant impact on the operational safety of equipment and steel pipes. The developed procedure for simulating the phenomenon of corrosion, the methodology of research, analysis and corrosion assessment were verified by laboratory tests. L80 (13Cr) steel samples cut from a service pipe were used for the tests. The corrosive environment was humid pure carbon dioxide with a content of distilled water of 5000 ppm. Corrosion tests were carried out for two temperatures (40 and 80°C) and two pressures (8 and 20 MPa), enabling CO<sub>2</sub> to be obtained in the supercritical phase. No visible corrosion was found on the basis of the photographs of the steel surface. After the corrosion tests, the surfaces of the coupons were still metallic and shiny. The corrosion rate values determined on the basis of mass loss also did not show the corrosion process of steel in an environment moistened with CO<sub>2</sub> for the given conditions *T* and *P*. Additional imaging and analysis of the corrosion pit surface under the optical microscope made it possible to observe the beginning of the formation of general (uniform) and pitting (local) corrosion. The values characterizing the pits (average and maximum depth) were determined. The depth of the resulting pits ranged from 0.00569 mm to 0.017 mm. The greatest depth was obtained in test 4 (*T* = 80°C and *P* = 20 MPa). On their basis, it was suggested to determine the value of the corrosion rate and perform an additional theoretical analysis of the corrosion depth after 1, 10, 50 and 100 years. This would enable the emergence of dangerous depth of pits for steel L-80 (13Cr) after a period of 10 years to be observed.

**Key words:** corrosion, steel corrosion assessment, carbon dioxide, CO<sub>2</sub> supercritical phase, carbon dioxide sequestration.

### Wstęp

Już od wielu lat widoczny jest na całym świecie kryzys związany między innymi ze znaczącym zwiększeniem się

zapotrzebowania na energię przez przemysł oraz ze wzrostem natężenia transportu lądowego i powietrznego. Wskutek tego dochodzi do coraz większego zanieczyszczenia środowiska, a co za tym idzie – prowadzi to do zmian klimatycznych oraz

Autor do korespondencji: M. Masłowski, e-mail: [mateusz.maslowski@inig.pl](mailto:mateusz.maslowski@inig.pl)

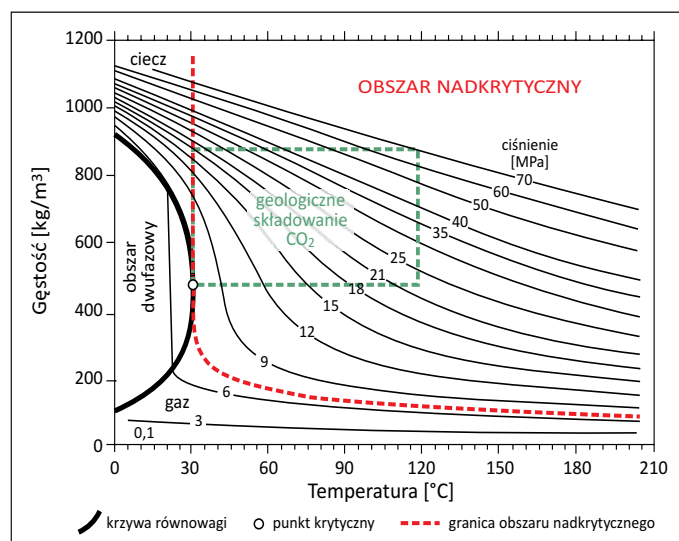
Artykuł nadesłano do Redakcji: 23.12.2022 r. Zatwierdzono do druku: 05.05.2023 r.

pogorszenia stanu środowiska i zdrowia ludzi. Powszechne zanieczyszczenia powietrza spowodowane przez działalność człowieka uwalnianie są m.in. z elektrowni czy podczas spalania paliw, składowania surowców i odpadów. Zalicza się do nich między innymi: dwutlenek siarki, dwutlenek węgla, tlenek węgla, tlenki azotu, ozon, ołów, pyły (Zanieczyszczenie powietrza). Należy zaznaczyć, że występują także naturalne źródła zanieczyszczenia powietrza. Pales i Keeling stwierdzili w roku 1965 wzrost koncentracji dwutlenku węgla w atmosferze – i jest on obserwowany do chwili obecnej.

Dwutlenek węgla w temperaturze pokojowej jest bezbarwnym i niepalnym gazem o kwaskowatym smaku, dobrze rozpuszczalnym w wodzie ( $1,7 \text{ l CO}_2/\text{l H}_2\text{O}$ ), cięższym od powietrza około 1,5 raza (dwutlenek węgla). Współczynnik dyfuzji  $\text{CO}_2$  w wodzie jest rzędu od  $10 \text{ m}^2/\text{s}$  do  $8 \text{ m}^2/\text{s}$ . Tym samym potrzebuje on kilkadziesiąt minut, aby wnikać w większą objętość roztworu (Grogan et al., 1988; Farajzadeh et al., 2009). Dwutlenek węgla może występować w trzech fazach skupienia, tj. w stałej, ciekłej lub gazowej (rysunek 1) (Ciężkowski, 2002; Wójcicki, 2013). W temperaturach i ciśnieniach powyżej punktu krytycznego ( $T = 30^\circ\text{C}$  i  $P = 7,38 \text{ MPa}$ ) zanika różnica między cieczą i gazem, istnieje tylko jedna faza nadkrytyczna nazywana płynem (gaz o dużej gęstości) (Ciężkowski, 2002; Pachauri i Reisinger, 2009; Wójcicki, 2013). Gęstość  $\text{CO}_2$  w temperaturze  $30^\circ\text{C}$  pod ciśnieniem  $7,38 \text{ MPa}$  wynosi około  $500 \text{ kg/m}^3$ , a w  $120^\circ\text{C}$  i pod  $70 \text{ MPa}$  wzrasta do około  $900 \text{ kg/m}^3$  (rysunek 1) (Pachauri i Reisinger, 2009; Wójcicki, 2013).

Wśród czystych technologii węglowych (określanych skrótem CTW) szczególnie miejsce zajmuje wychwytywanie i magazynowanie dwutlenku węgla. Działania tego rodzaju to tzw. sekwestracja  $\text{CO}_2$  (określana skrótem CCS, z ang. *carbon capture and storage* – czyli wychwytywanie i składowanie węgla). Wyróżnia się tutaj geologiczne składowanie dwutlenku węgla, obejmujące takie elementy jak: wychwytywanie (w tym osuszanie i sprężanie gazu), transport, składowanie (magazynowanie oraz monitoring  $\text{CO}_2$ ), dodatkowy wzrost wydobywania ropy, z ang. *enhanced oil recovery* (EOR), związany z zatłaczaniem dwutlenku węgla (tzw. technologia  $\text{CO}_2$  – EOR), geotermia (Uliasz-Misiak i Tarkowski, 2009; Moreno et al., 2019; Wang et al., 2019; Ropital i Kittel, 2021).

Według Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego najbardziej odpowiednimi do podziemnego składowania dwutlenku węgla są struktury geologiczne tworzące naturalne pułapki, które uniemożliwiają ucieczkę gazu (Wójcicki, 2013). Wyróżnia się tutaj cztery zasadnicze struktury geologiczne (Metz et al., 2005; Wójcicki, 2013; Moreno et al., 2019): wyeksploatowane złoża ropy i gazu, częściowo wyeksploatowane złoża ropy i gazu (wspomaganie wydobywania ropy naftowej – EOR), głęboko położone poziomy



**Rysunek 1.** Diagram właściwości dwutlenku węgla dla geologicznego składowania  $\text{CO}_2$  (opracowany na podstawie raportu IPCC, 2007 (Wójcicki, 2013))

**Figure 1.** Diagram of carbon dioxide properties for the geological storage of  $\text{CO}_2$  (developed on the report IPCC, 2007 (Wójcicki et al., 2013))

wodonośne – solankowe w piaskowcach (geotermia), głębokie pokłady węgla zawierające metan.

Dla geologicznego składowania  $\text{CO}_2$  – w zależności od temperatury i ciśnienia złożowego – przyjmuje się, że minimalna głębokość występowania poziomego wodonośnego albo złoża węglowodorów powinna wynosić  $800\text{--}1000 \text{ m}$  (Wójcicki, 2013). Na tej głębokości gęstość zatłoczonego dwutlenku węgla jest setki razy większa niż w warunkach normalnych i występuje on wówczas w fazie nadkrytycznej albo ewentualnie ciekłej, jeśli lokalny gradient geotermiczny jest niski. Preferuje się, aby był on w fazie nadkrytycznej. Z kolei maksymalna głębokość formacji geologicznej, na którą może być zatłaczany  $\text{CO}_2$ , związana jest z jej właściwościami zbiornikowymi. Przyjmuje się, że dla głębokości większych niż  $3000 \text{ m}$  zatłaczanie jest nieopłacalne. W niektórych przypadkach głębokość ta może być większa niż  $3000 \text{ m}$ .

Według Parczewskiego i ekspertów z PGNiG i Energsys (2008) najwygodniejsze jest transportowanie  $\text{CO}_2$  w fazie ciekłej (pod ciśnieniem rzędu  $11\text{--}9 \text{ MPa}$ , w temperaturze rzędu  $5\text{--}15^\circ\text{C}$ ). Ważne jest, aby transportowany gaz nie był zawilgocony. Natomiast do składowania  $\text{CO}_2$  najwygodniejsze jest użycie fazy nadkrytycznej (tj. gęstej fazy gazowej), umożliwiającej magazynowanie około  $620\text{--}650 \text{ kg CO}_2/\text{m}^3$ . Występuje także możliwość składowania  $\text{CO}_2$  w fazie rozpuszczonej w płynach złożowych lub w fazie stałej (związanie chemiczne z minerałami skał zbiornikowych).

Lee et al. (1999) zaobserwowali, że powyżej granicy rozpuszczalności wody w  $\text{CO}_2$  (w fazie nadkrytycznej) mieszanina woda- $\text{CO}_2$  może tworzyć stabilne mikroemulsje typu woda

w CO<sub>2</sub>. Natomiast poniżej granicy nasycenia może tworzyć się słaby kompleks kwasowo-zasadowy H<sub>2</sub>O:CO<sub>2</sub> Lewisa w fazie nadkrytycznej (Thanthiriwatte et al., 2012; Wang et al., 2013). Zarówno zawilgocony CO<sub>2</sub>, jak i rozpuszczony CO<sub>2</sub> w wodzie (może być to też woda morska lub zasolona woda złożowa) tworzy pojedyncze hydratowe cząsteczki CO<sub>2</sub> (Ciężkowski, 2002), a tym samym obniża on wartość pH cieczy (Recommended Practice DNV-RP-J202, 2010). Proces ten obejmuje kilka reakcji chemicznych między CO<sub>2</sub> gazowym i rozpuszczonym w wodzie.

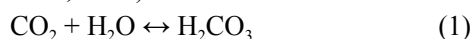
### Zjawisko korozji stali w środowisku dwutlenku węgla

Korozja jest procesem powodującym pogorszenie się właściwości stali w wyniku jej reakcji z otaczającym środowiskiem i przechodzenia wolnego metalu w związki. Środowisko korozyjne zawiera wiele substancji agresywnych, atakujących stal lub wcześniej wytworzone warstwy ochronne. W przypadku korozji podczas transportu i zatłaczania CO<sub>2</sub> do odwiertu ważne jest rozróżnienie dwóch zasadniczych sytuacji: gdy woda występuje jako osobna faza i gdy woda jest w pełni rozpuszczona w CO<sub>2</sub>. Mechanizm korozji jest prawdopodobnie taki sam, ale jej szybkość może być znacząco różna. Dodatek wody do gęstego CO<sub>2</sub> prowadzi do powstania dwóch faz. Poza głównym CO<sub>2</sub> w stanie nadkrytycznym pojawia się skondensowana faza wodna (Ayello et al., 2010).

Oprócz korozji ogólnej (równomiernej) bardzo szkodliwa dla stali jest korozja wżerowa (lokalna) oraz korozja międzykrystaliczna, przebiegająca wzdłuż granic ziaren. Prowadzą one do znacznego zmniejszenia wytrzymałości i plastyczności metalu. Tym samym stwarzają niebezpieczeństwo dla pracy urządzeń (Gaździk, 2016; Gaździk et al., 2019).

Ze względu na małą ilość danych eksperymentalnych nie można jednoznacznie przedstawić reakcji chemicznych powodujących korozję stali w środowisku transportowanego dwutlenku węgla w warunkach nadkrytycznych. Autorzy różnych publikacji naukowych dążą do opracowania narzędzi, które pozwolą na przewidywanie takich reakcji. Kluczowa jest tutaj wiedza o reakcjach, interakcji oraz rozpuszczalności wody, kwasu węglowego, kwasu siarkowego i azotowego, które tworzą się w pewnych warunkach w gęstej fazie CO<sub>2</sub>.

W przypadku gdy woda występuje w osobnej fazie mamy do czynienia z rozpuszczeniem się CO<sub>2</sub> w wodzie, w wyniku którego tworzy się kwas węglowy H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (równanie (1)). Jest on słabym kwasem, gdyż jest częściowo zdysocjowany w wodzie (Moreno et al., 2019).



Wskutek dalszej dysocjacji następuje zakwaszenie wody (Dugstad, 2006; Kahyarian et al., 2017; Moreno et al., 2019), w wyniku czego powstaje niebezpieczne dla stali środowisko korozyjne.

Od wielu lat panuje przekonanie, że narażenie stali na środowisko CO<sub>2</sub>, w którym zawartość wody jest poniżej granicy rozpuszczalności, stanowi przyczynę raczej małych szybkości korozji (Schremp i Roberson, 1975; McGrail et al., 2009; Dugstad et al., 2011a, 2011b; Morland et al., 2017). Wskaźniki szybkości korozji wynoszące poniżej 0,010 mm/rok są tak niskie, że nie mają znaczenia technologicznego. Natomiast w innych eksperymentach zanotowano znacząco wyższe szybkości korozji – w zakresie od 0,5 do 3 mm/rok – w warunkach, w których nominalnie woda powinna być całkowicie rozpuszczona w fazie CO<sub>2</sub> (Thodla et al., 2009; Ayello et al., 2010; Choi i Nestic, 2010; Sim et al., 2013). Z kolei Hua et al. (2015) przedstawili wyniki, w których szybkość korozji stali wynosiła około 0,1 mm/rok (dla 35°C i 80 bar) przy zawartości wody 3400 ppmv, tj. na granicy rozpuszczalności. Ponadto zanotowali oni korozję miejscową (wżerową) wynoszącą 0,9 mm/rok. Nawet po zmniejszeniu zawartości wody do 700 ppmv szybkość korozji wżerowej dochodziła do 0,2 mm/rok. Podobną korozję wżerową zaobserwowali również Sim et al. (2014) – podczas gdy korozja ogólna była równa 0,03 mm/rok – dla szerokiego zakresu zawartości wody od 244 ppmv do 3670 ppmv (dla 40°C i 80 bar). Stosunkowo wysokie szybkości korozji stanowią kontrast z innymi eksperymentami, w których odnotowano znikome tempo korozji, o ile woda była w pełni rozpuszczona w fazie gęstego CO<sub>2</sub>.

Do podstawowych parametrów (czynników) środowiska korozyjnego, które wpływają na spadek odporności korozyjnej materiału, zaliczane są: stężenie jonów chlorkowych, stężenie jonów wodorowych, obecność zanieczyszczeń (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>, glikol, aminy), temperatura, ciśnienie, czas, natężenie przepływu, stosunek objętości cieczy i gazu do powierzchni materiału. Z kolei obecność warstewki FeCO<sub>3</sub> może prowadzić do zmniejszenia szybkości korozji (Dugstad, 2006; Li et al., 2008). Taką samą funkcję może spełniać powstały węgiel żelaza (Fe<sub>3</sub>C) (Xu et al., 2018). W warunkach statycznych szybkość korozji może zmniejszyć się nawet od 5 do 100 razy (Dugstad, 2006). Tworzeniu się warstw ochronnych (węglanu żelaza) sprzyja obecność w fazie wodnej jonów siarczkowych S<sup>2-</sup> (Yang et al., 2016) i jonów octanowych CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> (Amri et al., 2010). Niektóre analizy przeprowadzone w niskich temperaturach wykazały, że warstwa FeCO<sub>3</sub> może ulegać ciągłemu rozpuszczaniu, a tym samym wzrasta szybkość korozji (Hernandez et al., 2012). Zauważono także, że dysocjacja elektrochemiczna żelaza prowadzi do korozji powierzchni (Moreno et al., 2019).

### Rodzaje rur stosowane podczas sekwestracji dwutlenku węgla w technologii CCS

W celu określenia wielkości korozji stali wykonuje się badania w warunkach naturalnych (eksploatacyjne, polowe) oraz w warunkach laboratoryjnych (modelowanie długotrwałe lub przyspieszone) wytworzonych w sposób sztuczny. W przypadku badań laboratoryjnych ważne jest, aby odwzorowywały one elementy poddane procesowi korozji w warunkach naturalnych (rzeczywistych). W tym celu odpowiednio przygotowuje się próbki materiału oraz sprzęt umożliwiający odtworzenie analizowanych warunków środowiskowych. Próbkę do badań wykonuje się zgodnie z zaleceniami norm i procedur badawczych. Dotyczą one ilości próbek, ich wielkości, sposobu przygotowania, rozmieszczenia w komorze, oczyszczenia próbek po badaniach itp. Całkowity czas badania dla każdej metody badań zależy od celu badania, właściwości badanych metali lub ich stopów, rodzaju zastosowanej ochrony oraz wybranych kryteriów i metod oceny zmian korozyjnych (PN-EN ISO 7384:2001). Najczęściej zalecanymi czasami trwania badań są 24, 48, 96, 240, 480 i 720 godzin (PN-EN ISO 7384:2001, 2001; Moreno et al., 2019). Mogą one jednak trwać nawet 10000 godzin (PN-EN ISO 7384:2001, 2001; ASTM Standards G111-97, 2006).

Normy i procedury badawcze podają różne kształty i wymiary próbek stalowych oraz ich liczby, które są użyte w teście. Dodatkowo powierzchnie próbek szlifuje się na odpowiednich papierkach ściernych. Bardzo ważna jest także właściwa ocena korozji materiału. W zależności od celu badań i rodzaju występującej korozji do metod oceny korozji zalicza się między innymi: ocenę zmian masy i wymiarów próbek metalu, wizualną ocenę zmian wyglądu powierzchni, oceny częstotliwości występowania zmian korozyjnych oraz głębokości zmian korozyjnych (Surowska, 2002).

W literaturze, na podstawie licznych projektów, zostały podane graniczne poziomy obecności wody podczas transportu CO<sub>2</sub> w różnych warunkach ciśnienia i temperatury. Przykładowo w projekcie DYNAMIS wartość ta wynosiła 500 ppm wody, przy  $P = 4$  MPa i  $T = 4^{\circ}\text{C}$  (de Visser et al., 2008). Z kolei w projekcie Weyburn dopuszczalna ilość wody w CO<sub>2</sub> wynosiła 20 ppm przy  $P = 20,4$  MPa (Barker et al., 2017). W zależności od natężenia przepływu CO<sub>2</sub> podczas transportu i zatłaczania – prędkość CO<sub>2</sub> (w postaci płynu) może mieć szeroki zakres od 0,1 m/s do 0,5 m/s lub więcej (Wang et al., 2019). Zmniejszenie prędkości CO<sub>2</sub> zmniejsza wpływ wody na ryzyko korozji na powierzchni stali (Bian et al., 2015). Dlatego aby uzyskać wysoką wydajność transportu, zaleca się zwiększanie ciśnienia płynnego CO<sub>2</sub> (Wang et al., 2019). Suchy CO<sub>2</sub> nie powoduje korozji stali węglanowo-manganowej używanej do transportu nawet w obecności takich zanieczyszczeń jak: tlen, siarkowodor, siarka lub tlenki azotu (Metz et al., 2005). Z kolei jego zawilgocenie przyczynia się do występowania wysoce korozyjnego środowiska.

Podczas transportu CO<sub>2</sub> do odwiertu zaleca się, aby rurociąg był wykonany ze stopu odpornego na korozję lub był wewnętrznie pokryty stopem lub ciągłą powłoką polimerową. Niektóre rurociągi wykonywane są ze stopów odpornych na korozję, których koszt jest znacznie większy niż stali węglanowo-manganowych (Metz et al., 2005). Dobór materiału rury powinien uwzględniać rodzaj faz CO<sub>2</sub> oraz być dopasowany do potencjalnego występowania niskich temperatur, które mogą się pojawić w sytuacji rozhermetyzowania rurociągu (Recommended Practice DNV-RP-J202, 2010). Opcjonalnie do transportu można zastosować rury z jednorodnego stopu odpornego na korozję (CRA) lub rury przewodowe z okładziną CRA w przypadku krótkich rurociągów. W przypadku długich odcinków rurociągów oraz możliwości pojawienia się wody i siarkowodoru podczas transportu CO<sub>2</sub> zaleca się, aby rury były wykonane z materiałów, takich jak: stal węglowa i stopowa, 304, 316, 13Cr, 22Cr, 25Cr, stopy na bazie niklu. Dodatkowo rurociągi transportujące płyny zawierające siarkowodor ocenia się pod kątem korozji zgodnie z normą ISO 15156 (Recommended Practice DNV-RP-J202, 2010). Obecnie do transportu dwutlenku węgla stosuje się częściej rury wykonane ze stali X60, X65, które charakteryzują się odpornością na korozję w środowisku CO<sub>2</sub> (Shiladitya et al., 2010).

Podczas zatłaczania CO<sub>2</sub> do odwiertu zaleca się, aby rury były wykonane z materiałów takich jak: 316SS, GRE (żywica epoksydowa wzmocniona włóknem szklanym), stal węglowa, IPC (rury wewnętrznie powlekane tworzywem sztucznym), stopy CRA (Shiladitya et al., 2010).

Najczęściej do zatłaczania dwutlenku węgla do odwiertu oraz eksploatacji płynów złożowych zawierających CO<sub>2</sub> wykorzystuje się nowe lub odpowiednio przystosowane do tego celu istniejące już odwierty. Przepływ CO<sub>2</sub> odbywa się przez rury eksploatacyjne lub specjalistyczny przewód zapuszczony do odwiertu. W różnym stopniu wpływa on na materiały stalowe odwiertu, mogące ulec korozji podczas kontaktu z zanieczyszczonym CO<sub>2</sub>. Dlatego też bardzo ważna jest ich selekcja (Haigh, 2009; Moreno et al., 2019). Do eksploatacji płynów złożowych stosuje się rury wykonane z różnego rodzaju stali (OEA Consulting, 2018), między innymi: H-40, J-55, K-55, M-65, N-80, R-95, L-80 (1Cr, 9Cr, 13Cr, 22Cr), C-90, T-95, C-110, P-110, Q-125. Właściwy wybór rodzaju rury jest uzależniony od wielu czynników, takich jak np.: odporność na pękanie naprężeniowe (siarczkowe), odporność na korozję, odporność na wysokie ciśnienie i temperaturę roboczą (OEA Consulting, 2018).

Podczas sekwestracji CO<sub>2</sub> w metodzie CCS bardzo ważną rolę odgrywa właściwy dobór materiałów używanych do

elementów konstrukcyjnych oraz ich ochrona przed procesem korozji, a zarazem bezpieczeństwo ich pracy.

### Ocena korozji stali w środowisku korozyjnym

Istnieje wiele metod służących do oceny korozji stali w środowisku korozyjnym. Dotyczą one oceny odporności stali na korozję na podstawie obserwacji zmian jej powierzchni, ubytku masy, szybkości korozji, wielkości wżerów itp. Na ich podstawie tworzone są różne klasyfikacje związane z klasami i grupami odporności.

Najpopularniejszą oceną korozji jest określenie szybkości korozji  $V_p$  (wyrażonej w  $g/m^2/h$  lub  $g/m^2/rok$  lub  $mm/rok$ ) metodą wagową na podstawie ubytku masy według równania (2) (ASTM Standards G31-72, 2004; ASTM Standards G1-03, 2011).

$$V_p = \frac{K \cdot \Delta m}{A \cdot t \cdot \rho_m} \quad (2)$$

gdzie:

$K$  – wartość stała (dobiera się ją według standardów ASTM),

$\Delta m$  – ubytek masy [g] (różnica masy próbek materiału przed testem korozji,  $m_p$ , i po nim,  $m_k$ ),

$A$  – pole powierzchni próbek materiału [ $cm^2$ ],

$t$  – czas trwania testu korozji [h],

$\rho_m$  – gęstość materiału próbki [ $g/cm^3$ ] (zgodnie z standardem ASTM).

Metodę wagową stosuje się głównie do oceny postępu korozji równomiernej, ale także innych. Ocena zmian masy polega na określeniu ubytku lub przyrostu masy próbki. Pozwala to na określenie szybkości zmian przekroju konstrukcji metalowej na skutek postępu korozji oraz na ocenę odporności korozyjnej na podstawie skali odporności. Dodatkowo określa się procentowy ubytek masy PUM próbki stalowej. Natomiast do podstawowych wielkości charakteryzujących powstałe wżery należą maksymalne i średnie wartości głębokości oraz dodatkowe informacje o ich szerokości i długości lub średnicy.

Moreno et al. (2019) podali, że szybkość korozji stali może być: niska – dla wartości  $<0,025$  mm/rok; umiarkowana – dla wartości  $0,025-0,15$  mm/rok; wysoka – dla wartości  $0,16-0,25$  mm/rok. Z kolei Zieliński i Antoniuk (2012) zaprezentowali skalę odporności metali na korozję równomierną opartą na wyznaczonej wartości szybkości korozji  $V_p$  (tabela 1).

Obecnie nie ma wiarygodnych modeli do prognozowania szybkości korozji stali dla zanieczyszczonego środowiska  $CO_2$ , w szczególności dla wysokich ciśnień i temperatur.

Korozja należy do zjawisk, których nie można całkowicie wyeliminować, można ją jednak znacznie ograniczyć, głównie

**Tabela 1.** Skala odporności metali na korozję równomierną oparta na wyznaczonej wartości szybkości korozji  $V_p$  (Zieliński i Antoniuk, 2012)

**Table 1.** The scale of resistance of metals to uniform corrosion based on the determined value of the corrosion rate  $V_p$  (Zieliński and Antoniuk, 2012)

Grupa	Średnia szybkość korozji, $V_p$ [mm/rok]	Odporność materiału
I	0,001	całkowicie odporny
II	0,001–0,01	bardzo odporny
III	0,01–0,1	odporny
IV	0,1–1	mniejsza odporność
V	1–10	mało odporny
VI	>10	nieodporny

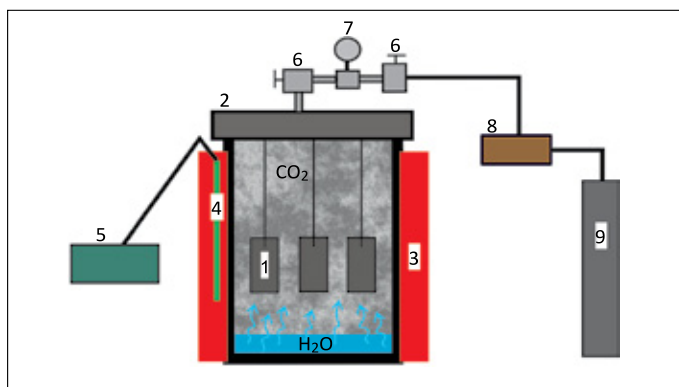
poprzez stosowanie metod ochrony przeciwkorozyjnej oraz właściwy dobór materiałów. Prawidłowe zaprojektowanie instalacji czy konstrukcji, z uwzględnieniem zagrożeń korozyjnych i metod ochrony przed korozją, w znaczącym stopniu obniża koszty eksploatacji i bezpieczeństwo pracy podczas transportu i zatłaczania  $CO_2$ .

### Metodyka badawcza zjawiska korozji stali w środowisku dwutlenku węgla

Na podstawie przeglądu dostępnych publikacji naukowych, norm i procedur badawczych przygotowano stanowisko badawcze oraz metodykę badawczą obejmującą analizę i ocenę korozji stali. Schemat stanowiska badawczego przedstawiono na rysunku 2.

Testy korozyjności stali w środowisku dwutlenku węgla przeprowadzono przy użyciu specjalnie przygotowanej do tego celu aparatury (rysunek 2). Zapewniła ona utrzymanie środowiska korozyjnego w założonych warunkach temperatury i ciśnienia przez cały okres trwania testu. Odpowiednio wcześniej przygotowano próbki stalowe oraz roztwór i gaz. Żadne elementy łączące służące do mocowania próbek nie powodowały żadnych efektów galwanicznych (nie tworzyły mikroogniw) ani zanieczyszczeń próbek. Próbki były całkowicie zanurzone w środowisku korozyjnym i nie stykały się ze sobą. Przez cały czas testu sprawdzano zadane warunki temperatury i ciśnienia. Odnotowano także stosunek objętości cieczy [ $cm^3$ ] do powierzchni badanych próbek [ $cm^2$ ]. Powierzchnie próbek były fotografowane zarówno przed, jak i po teście korozji. Po wykonanych testach odpowiednio przygotowano próbki stalowe do ich oceny.

Do obrazowania oraz analizy powierzchni kuponów stalowych użyto mikroskopu optycznego wyposażonego w cyfrowe oprogramowanie 2D i 3D.



**Rysunek 2.** Schemat stanowiska badawczego korozji stali znajdującego się w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym; 1 – kupon stalowy, 2 – komora do badań korozji, 3 – płaszcz grzewczy, 4 – termopara, 5 – sterownik do kontroli temperatury, 6 – zawór, 7 – ciśnieniomierz, 8 – pompa do załączania CO<sub>2</sub>, 9 – butla z CO<sub>2</sub>

**Figure 2.** Scheme of the steel corrosion test stand at the Oil and Gas Institute - National Research Institute; 1 – steel coupon, 2 – corrosion test chamber, 3 – heating jacket, 4 – thermocouple, 5 – temperature controller, 6 – valve, 7 – pressure gauge, 8 – injection pump CO<sub>2</sub>, 9 – cylinder CO<sub>2</sub>

Ocena korozji polegała na określeniu: zmian na powierzchni próbek, które pojawiły się w czasie testu korozyjnego (wstępna wizualna ocena powierzchni próbek stalowych przed usunięciem produktów korozji i po nim oraz dokładna analiza powierzchni próbek pod mikroskopem), rodzaju korozji, zmiany wagowej próbek, szybkości korozji, głębokości, szerokości i długości wżerów.

### Charakterystyka stali i gazu użytych do badań

Do testów użyto stali L-80 (13Cr) o podwyższonej zawartości chromu, którą stosuje się zarówno do transportu CO<sub>2</sub>, jak i podczas eksploatacji złóż węglowodorów w wysokich temperaturach. Skład chemiczny stali przedstawiono w tabeli 2. Z kolei użyty do testów dwutlenek węgla był czysty w fazie ciekłej.

**Tabela 2.** Skład pierwiastkowy stali L-80 (13Cr) użytej do testów korozji

**Table 2.** Elemental composition of L-80 (13Cr) steel used for corrosion tests

Pierwiastki	Zawartość [%]	Pierwiastki	Zawartość [%]
C	0,220	Cr	13,040
Si	0,370	Ni	0,150
Mn	0,440	V	0,033
P	0,014	Al	<0,010
S	0,002	Cu	0,026

### Warunki laboratoryjnych testów korozji stali

Wykonanie badań laboratoryjnych polegało na umieszczeniu trzech stalowych kuponów w środowisku zawilgoconego dwutlenku węgla w specjalnej komorze pomiarowej, w zadanych warunkach  $P$  i  $T$ . Warunki wykonania testów przedstawiono w tabelach 3 i 4.

**Tabela 3.** Warunki testów korozji

**Table 3.** Corrosion test conditions

Środowisko korozyjne	CO <sub>2</sub> w fazie nadkrytycznej + 5000 ppm wody destylowanej
Rodzaj stali	L-80 (13Cr)
Warunki testu	statyczne
Objętość płynu $V_{pl}$ [cm <sup>3</sup> ]	500
Czas testu	7 dni (168 godzin)
Wymiary kuponu [mm]	40 × 20 × 4
Powierzchnia kuponów	szlifowana, polerowana
Liczba kuponów w teście	3

**Tabela 4.** Warunki poszczególnych testów korozji

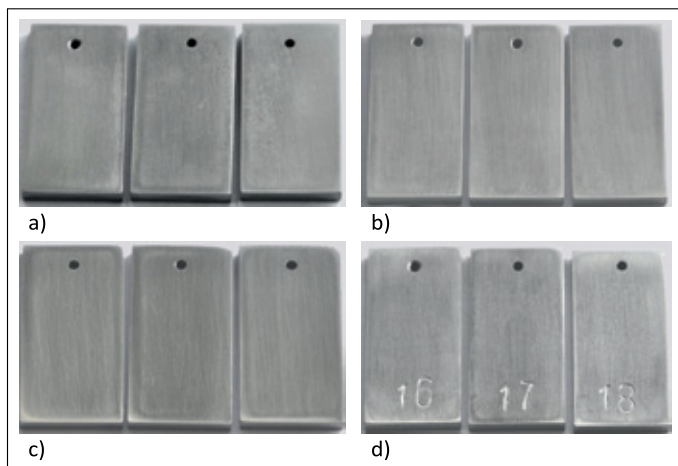
**Table 4.** Conditions of individual corrosion tests

Nr testu / parametry	1	2	3	4
Faza dwutlenku węgla	nadkrytyczna			
Temperatura [°C]	40	40	80	80
Ciśnienie [MPa]	8	20	8	20
Całkowita powierzchnia kuponów $A_k$ [cm <sup>2</sup> ]	62,08	62,16	62,14	61,93
Stosunek $V_{pl}/A_k$ [cm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup> ]	8,05	8,04	8,05	8,07

### Wyniki badań, analiza i ocena zjawiska korozji stali

Wygląd powierzchni stali dla wybranych kuponów, na których zaobserwowano najgłębsze wżery po testach korozji, przedstawiono na fotografiach (rysunek 3). Z kolei wygląd najgłębszych wżerów w poszczególnych testach korozji przedstawiono na rysunku 4. Wyniki zmiany masy wszystkich kuponów w poszczególnych testach ujęto w tabeli 5. Z kolei parametry opisujące szybkość korozji stali wraz z oceną jej odporności na korozję zestawiono w tabeli 6. Wielkości opisujące wżery wraz z ich oceną zamieszczono w tabeli 7.

Wizualnie powierzchnia próbek stali po teście nr 1 była metaliczna (błyszcząca), miejscami lekko zmatowiona, widoczne były przebarwienia. Po kolejnym teście, nr 2, powierzchnia stali była metaliczna (błyszcząca), miejscami lekko zmatowiona, a w dolnej części powierzchni kuponów widoczne były przebarwienia. Z kolei po teście nr 3 powierzchnie próbek były metaliczne (błyszczące), miejscami lekko zmatowione.



**Rysunek 3.** Kupony ze stali L-80 (13Cr): a) po teście korozji nr 1, b) po teście korozji nr 2, c) po teście korozji nr 3, d) po teście korozji nr 4

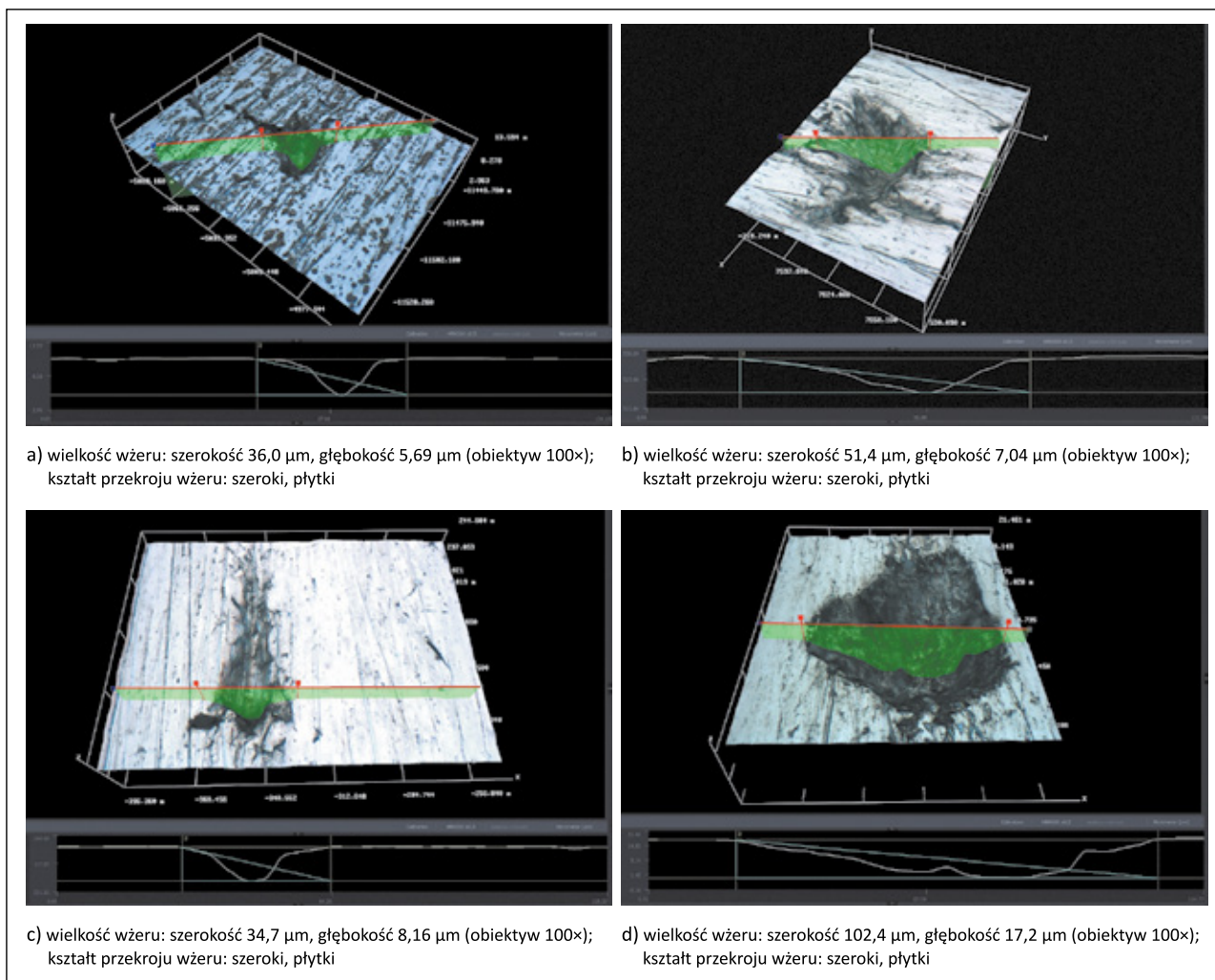
**Figure 3.** Coupons L-80 (13Cr) steel: a) after corrosion test no. 1, b) after corrosion test no. 2, c) after corrosion test no. 3, d) after corrosion test no. 4

Natomiast po teście nr 4 powierzchnie kuponów były metaliczne (błyszczące), miejscami lekko zmatowione oraz z widocznymi przebarwieniami. Na podstawie tej analizy nie zaobserwowano korozji równomiernej ani wżerowej.

Po wykonaniu obrazowania i analizy powierzchni stali pod mikroskopem optycznym zauważono rozwój korozji ogólnej (powierzchniowej, równomiernej) oraz korozji wżerowej.

W testach nr 1, 2, 3 i 4 zanotowano bardzo mały procentowy ubytek masy, rzędu od 0,0005% do 0,0013%. Obliczona szybkość korozji stali była rzędu 2,85–7,97 g/m<sup>2</sup> · rok oraz 0,00036–0,00101 mm/rok. Były to bardzo niskie wartości. W wyniku przyjętej klasyfikacji (tabela 1) według szybkości korozji – stal zaklasyfikowano do pierwszej grupy odporności na korozję (tj. stal całkowicie odporna). Charakteryzowała się niską szybkością korozji, którą wyznaczono na podstawie ubytku masy (poniżej 0,025 mm/rok, według Moreno et al., 2019).

Dodatkowo wykonano analizę liczby oraz rozmiarów i głębokości małych wżerów, która wykazała, że największą średnią



**Rysunek 4.** Najgłębszy wżer na powierzchni stali L-80 (13Cr): a) po teście korozji nr 1, b) po teście korozji nr 2, c) po teście korozji nr 3, d) po teście korozji nr 4

**Figure 4.** The deepest pit on the surface of L-80 (13Cr) steel: a) after corrosion test no. 1, b) after corrosion test no. 2, c) after corrosion test no. 3, d) after corrosion test no. 4

**Tabela 5.** Zmiana masy próbek w środowisku CO<sub>2</sub> zawierającego 5000 ppm wody w różnych warunkach ciśnień i temperatur (testy od 1 do 4)

**Table 5.** Description of mass change in a CO<sub>2</sub> environment containing 5000 ppm of water, under various pressures and temperatures (tests no. from 1 to 4)

Nr testu	$m_p$ [g]	$m_k$ [g]	$\Delta m$ [g]	PUM [%]
1	70,83988	70,83935	0,00053	0,0008
2	71,05741	71,05707	0,00034	0,0005
3	70,79630	70,79535	0,00095	0,0013
4	71,11184	71,11121	0,00063	0,0009

**Tabela 6.** Ocena odporności stali L-80 (13Cr) na korozję w środowisku CO<sub>2</sub> zawierającego 5000 ppm wody w różnych warunkach ciśnień i temperatur (testy od 1 do 4)

**Table 6.** Evaluation of the corrosion resistance of L-80 (13Cr) steel in a CO<sub>2</sub> environment containing 5000 ppm water, under various pressures and temperatures (tests no. from 1 to 4)

Nr testu	$V_c$ [g/m <sup>2</sup> · h]	$V_c$ [g/m <sup>2</sup> · rok]	$V_p$ [mm/rok]	Rodzaj korozji	Grupa / odporność stali (wg tabeli 1)	Szybkość korozji stali (wg Moreno et al., 2019)
1	0,000508	4,45	0,00057	początek korozji powierzchniowej (równomiernej) oraz wżerowej	I / całkowicie odporna	niska (poniżej 0,025 mm/rok)
2	0,000326	2,85	0,00036	początek korozji powierzchniowej (równomiernej) oraz wżerowej	I / całkowicie odporna	niska (poniżej 0,025 mm/rok)
3	0,000910	7,97	0,00101	początek korozji powierzchniowej (równomiernej) oraz wżerowej	I / całkowicie odporna	niska (poniżej 0,025 mm/rok)
4	0,000606	5,30	0,00068	początek korozji powierzchniowej (równomiernej) oraz wżerowej	I / całkowicie odporna	niska (poniżej 0,025 mm/rok)

**Tabela 7.** Ocena korozji wżerowej dla stali L-80 (13Cr) w środowisku CO<sub>2</sub> zawierającego 5000 ppm wody w różnych warunkach ciśnień i temperatur (testy od 1 do 4)

**Table 7.** Evaluation of pitting corrosion for L-80 (13Cr) steel in a CO<sub>2</sub> environment containing 5000 ppm water, under various pressures and temperatures (tests no. from 1 to 4)

Nr testu	Liczba analizowanych wżerów [szt.]	Średnia głębokość wżerów [mm]	Największa głębokość wżeru [mm]
1	61	0,00283	0,00569
2	77	0,00232	0,00704
3	73	0,00293	0,00816
4	75	0,00356	0,01700

głębokość wżerów uzyskano w teście nr 4 (0,00356 mm) dla  $T = 80^\circ\text{C}$  i  $P = 20$  MPa, a najniższą w teście nr 2 (0,00232 mm) dla  $T = 40^\circ\text{C}$  i  $P = 20$  MPa. W pozostałych testach wynosiła ona 0,00293 mm (test nr 3) i 0,00283 (test nr 1). Z kolei analiza maksymalnych głębokości wżerów

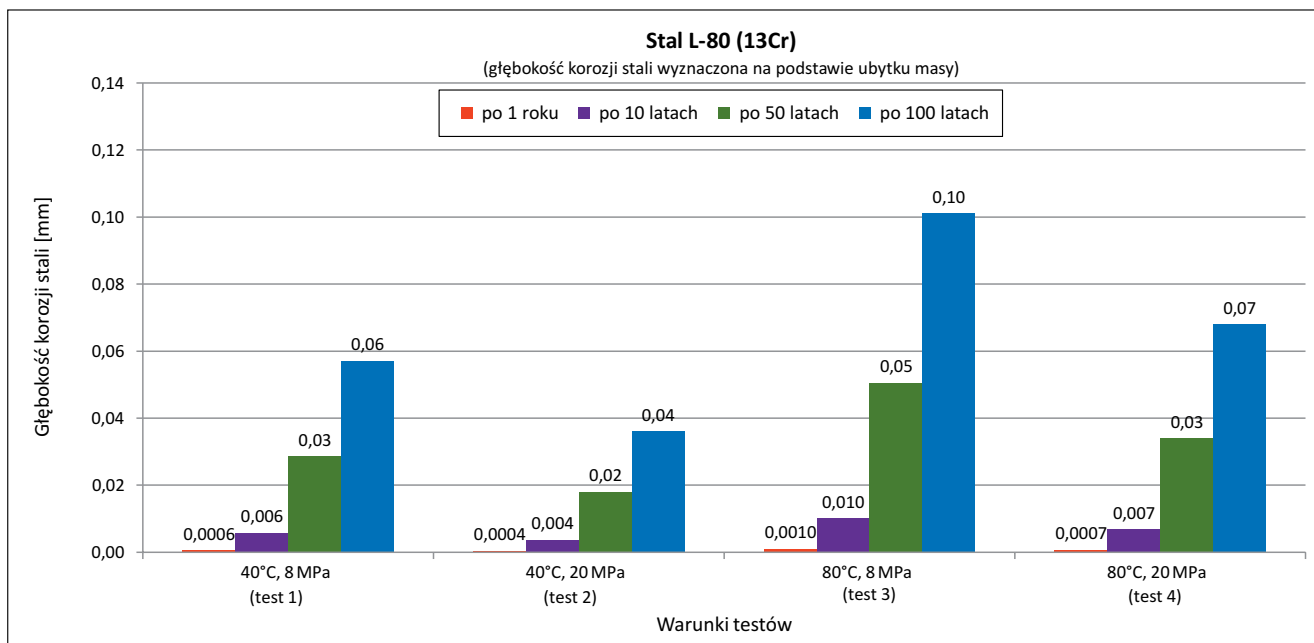
w poszczególnych testach wykazała, że największą głębokość otrzymano w teście nr 4 (0,017 mm), a najniższą (0,00569 mm) w teście nr 1 ( $T = 40^\circ\text{C}$  i  $P = 8$  MPa). Natomiast osiągnięta w teście nr 2 wartość 0,00704 mm była nieznacznie mniejsza od wartości 0,00816 mm, uzyskanej w teście nr 3 ( $T = 80^\circ\text{C}$  i  $P = 8$  MPa).

Tym samym najwyższą wartość szybkości korozji wżerowej (miejscowej) wyznaczona na podstawie średniej głębokości została otrzymana w teście nr 4 (0,1856 mm/rok), a najniższą (0,1210 mm/rok) w teście nr 2. Natomiast w teście nr 3 wartość była równa 0,1528 mm/rok, a w teście nr 1 – 0,1476 mm/rok.

Z kolei wartości szybkości korozji stali wyznaczone na podstawie maksymalnej głębokości wyniosły odpowiednio: dla testu nr 4 – 0,8864 mm/rok, dla testu nr 3 – 0,4255 mm/rok, dla testu nr 1 – 0,3671 mm/rok oraz dla testu nr 2 – 0,2967 mm/rok. Na tej podstawie stwierdzono, że wzrost ciśnienia z 8 MPa do 20 MPa w temperaturze  $40^\circ\text{C}$  nie wpływa znacząco na zmiany korozji równomiernej i wżerowej (wyznaczonych na podstawie średniej i maksymalnej głębokości wżerów). Niewielkie zmiany były widoczne dopiero przy wzroście ciśnienia z 8 MPa do 20 MPa w temperaturze  $80^\circ\text{C}$ , gdzie wzrosła szybkość korozji.

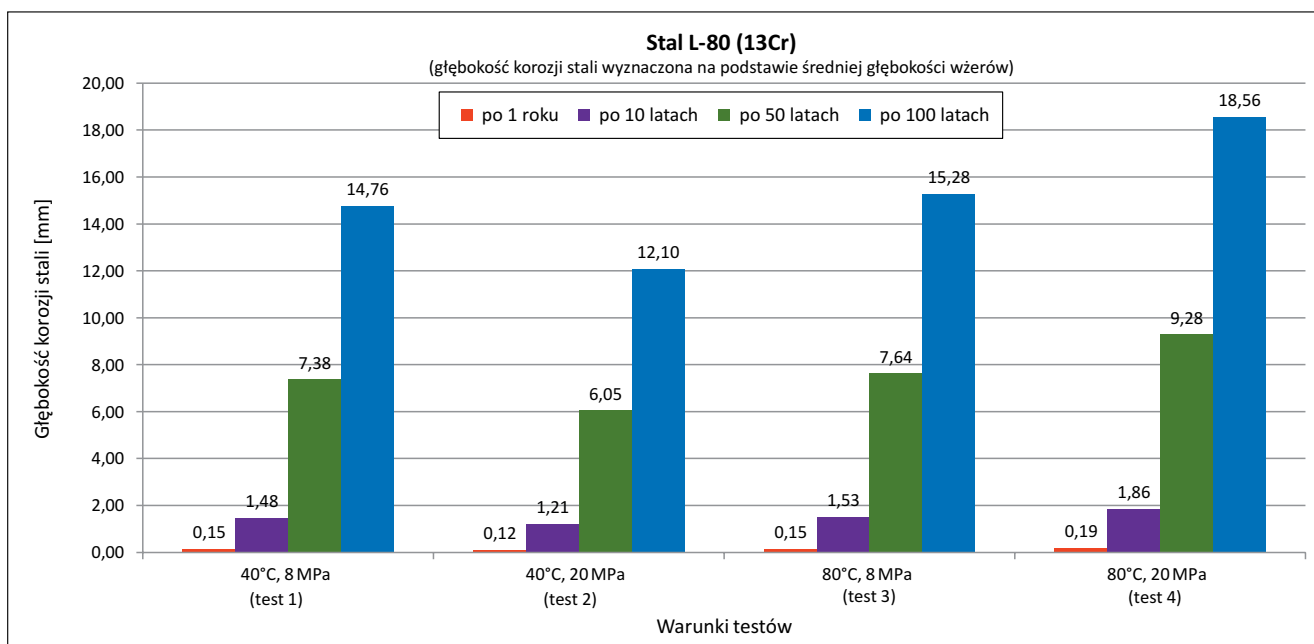
Geologiczna sekwestracja dwutlenku węgla odbywa się przez bardzo długi czas. Tym samym wykonano teoretyczną analizę oceny szybkości korozji stali L-80 (13Cr) w zadanych warunkach  $P$  i  $T$  przez okres: 1 roku, 10, 50 i 100 lat. Wyniki tych analiz przedstawiono na wykresach (rysunki 5 i 6). Do analiz wykorzystano wartości szybkości korozji wyliczone na podstawie ubytku masy, średniej oraz maksymalnej głębokości wżerów dla wykonanych poszczególnych testów korozji.





**Rysunek 5.** Wpływ szybkości korozji ogólnej (równomiernej) dla stali L-80 (13Cr) w środowisku zawilgoconego czystego CO<sub>2</sub> w fazie nadkrytycznej. Szybkość korozji wyliczona na podstawie ubytku masy

**Figure 5.** The influence of general (uniform) corrosion rate for L-80 (13Cr) steel in an environment of moist pure CO<sub>2</sub> in the supercritical phase. Corrosion rate calculated from weight loss



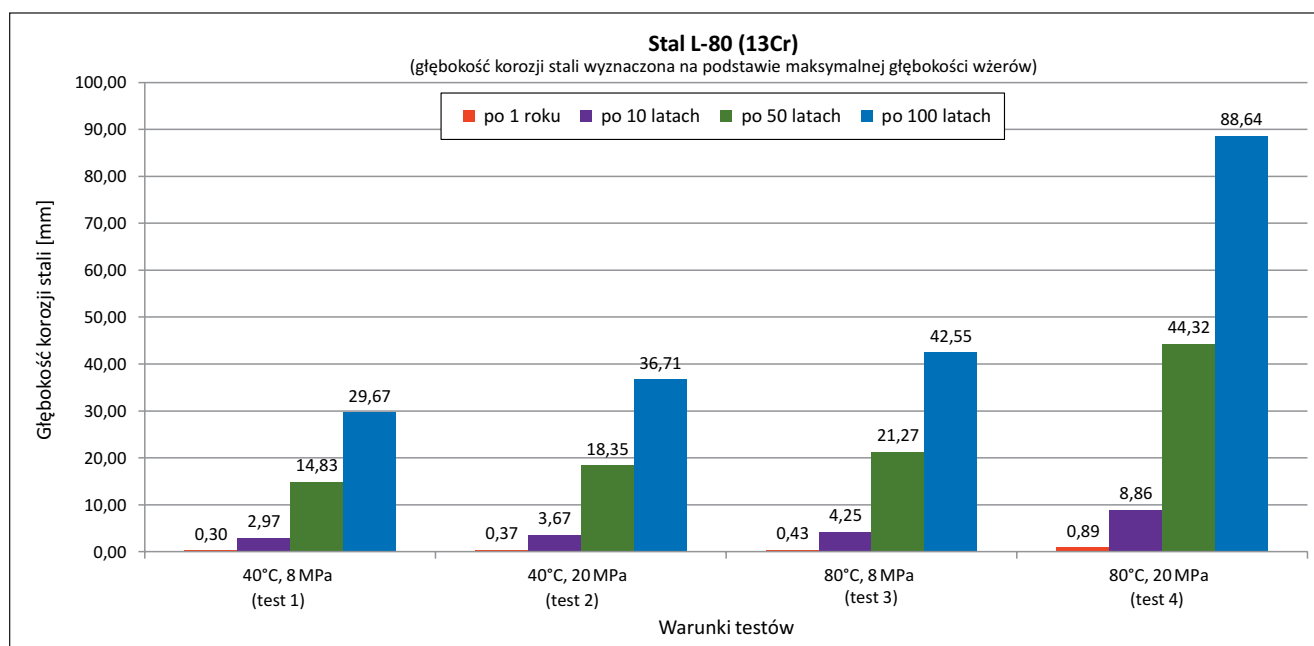
**Rysunek 6.** Wpływ szybkości korozji ogólnej (równomiernej) dla stali L-80 (13Cr) w środowisku zawilgoconego czystego CO<sub>2</sub> w fazie nadkrytycznej. Szybkość korozji wyliczona na podstawie średniej głębokości wżerów

**Figure 6.** The influence of general (uniform) corrosion rate for L-80 (13Cr) steel in an environment of moist pure CO<sub>2</sub> in the supercritical phase. Corrosion rate calculated from average pits depth

Analizując pierwszy wykres (rysunek 5) pokazujący zmianę głębokości korozji badanej stali, wyznaczoną na podstawie ubytku masy w różnych warunkach temperatur i ciśnień, można stwierdzić, że badana stal charakteryzuje się wysoką odpornością na korozję, która jest rzędu od 0,04 mm do 0,10 mm po 100 latach. Największy wzrost głębokości korozji ma miejsce

w fazie ciekłej CO<sub>2</sub> w temperaturze 5°C i pod ciśnieniem 8 MPa. W pozostałych warunkach wzrost jest nieznacznie mniejszy.

Kolejny wykres (rysunek 6) przedstawia ocenę korozji stali na podstawie średniej głębokości wżerów wyznaczonych dla poszczególnych testów. Widać na nim znacznie większe głębokości korozji wżerowej niż w przypadku poprzedniego



**Rysunek 7.** Wpływ szybkości korozji ogólnej (równomiernej) dla stali L-80 (13Cr) w środowisku zawilgoconego czystego CO<sub>2</sub> w fazie nadkrytycznej. Szybkość korozji wyliczona na podstawie maksymalnej głębokości wżerów

**Figure 7.** The influence of general (uniform) corrosion rate for L-80 (13Cr) steel in an environment of moist pure CO<sub>2</sub> in the supercritical phase. Corrosion rate calculated from maximum pits depth

wykresu, dotyczącego korozji równomiernej. Znaczny (niebezpieczny) wzrost korozji występuje tutaj dopiero po 50 latach i jest rzędu od 6,05 mm ( $T = 40^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 20\text{ MPa}$ ) do 9,28 mm ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 20\text{ MPa}$ ).

W przypadku analizy danych na kolejnym wykresie (rysunek 7) widać, że przy wykorzystaniu do obliczeń wartości najgłębszych wżerów znaczny (niebezpieczny) wzrost szybkości korozji wżerowej występuje już po 10 latach. Wartości mieszczą się w zakresie od 2,97 mm ( $T = 40^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 8\text{ MPa}$ ) do 8,86 mm ( $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $P = 20\text{ MPa}$ ).

W perspektywie kolejnych lat proces ten staje się bardzo niebezpieczny.

### Podsumowanie i wnioski

Podczas transportu i zatłaczania CO<sub>2</sub> w postaci gazowej, ciekłej lub płynu (gaz o dużej gęstości) przez osprzęt powierzchniowy oraz wgłębny (rury eksploatacyjne) dochodzi do niekorzystnego zjawiska korozji stali. Występuje ono w różnych warunkach ciśnień i temperatur. Sprawdzenie odporności stali na niekorzystne zjawisko korozji wymaga wykonania laboratoryjnych testów w zadanych warunkach  $P$  i  $T$ . Do tego celu przygotowano stanowisko badawcze oraz metodykę badawczą obejmującą analizę i ocenę korozji stali. Do testów użyto stali L-80 (13Cr) wyciętej z rury eksploatacyjnej. Natomiast środowisko korozyjne stanowił wilgotny czysty dwutlenek węgla o zawartości wody destylowanej wynoszącej 5000 ppm.

1. Wykonano cztery testy korozji w warunkach statycznych dla dwóch temperatur (40°C i 80°C) i dwóch ciśnień (8 MPa i 20 MPa). Przez cały czas testów kontrolowano i utrzymywano zadane warunki  $T$  i  $P$ .
2. Wykonano fotografie powierzchni stali oraz określono zmianę masy kuponów stalowych. Wstępna obserwacja powierzchni stali nie potwierdziła jej korozji (po testach korozji powierzchnie kuponów miały nadal charakter metaliczny, błyszczący).
3. Dodatkowe obrazowanie i analiza powierzchni stali oraz wżerów pod mikroskopem optycznym w wymiarze 3D pozwoliły na zaobserwowanie początku tworzenia się korozji ogólnej (równomiernej, powierzchniowej) i wżerowej (miejscowej).
4. Wyznaczono wartości szybkości korozji na podstawie zmian masy stali oraz średniej i maksymalnej głębokości wżerów.
5. Na podstawie uzyskanych wartości szybkości korozji (wyznaczonych z wykorzystaniem zmian masy stali) nie stwierdzono niebezpiecznych ich wielkości dla badanej stali w środowisku zawilgoconego dwutlenku węgla w różnych warunkach  $P$  i  $T$ . Tym samym stal charakteryzowała się wysoką odpornością na korozję w środowisku CO<sub>2</sub> (5000 ppm wody). Nie odnotowano tutaj wpływu temperatury i ciśnienia na szybkość korozji.
6. Dodatkowa obserwacja i ocena powierzchni stali pod mikroskopem pokazały początek tworzenia się korozji ogólnej (równomiernej) oraz korozji wżerowej. Na powierzchniach

kuponów widoczne były miejsca związane ze zmatowieniem powierzchni, z przebarwieniami oraz występowaniem drobnych wżerów. Głębokość powstałych wżerów była rzędu od 0,00569 mm do 0,017 mm. Największą głębokość uzyskano w teście nr 4 ( $T = 80^{\circ}\text{C}$  i  $P = 20\text{ MPa}$ ). Na powierzchniach kuponów we wszystkich testach korozji widoczne były liczne bardzo drobne wżery o głębokościach poniżej 1  $\mu\text{m}$ , które pominięto w analizach.

7. Zaproponowana na wykresach teoretyczna analiza wpływu szybkości korozji wżerowej (lokalnej) w różnym okresie (po 1 roku, 10, 50 i 100 latach) pozwoliła na przewidywanie pojawienia się niebezpiecznej głębokości wżerów dla stali L-80 (13Cr) po 10 latach. W tej analizie zastosowano średnie oraz maksymalne wartości głębokości wżerów otrzymane z przeprowadzonych czterech testów laboratoryjnych.
8. Mając na uwadze możliwość sekwestracji  $\text{CO}_2$  przez okres wielu lat, wykonanie teoretycznych analiz pozwoli na wstępną ocenę wpływu temperatury i ciśnienia na głębokość korozji wżerowej stali w środowisku wilgotnego dwutlenku węgla (5000 ppm wody) w technologii geologicznej jego sekwestracji.
9. Należy tutaj zwrócić uwagę, że laboratoryjna symulacja korozji trwała 7 dni. Na jej podstawie wyznaczono szybkość korozji oraz dokonano jej oceny. Zaleca się przeprowadzenie dłuższych testów w celu sprawdzenia wpływu czasu ekspozycji stali w środowisku  $\text{CO}_2$  na szybkość korozji.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ocena korozji stali podczas geologicznej sekwestracji dwutlenku węgla*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0030/KS/2022, nr archiwalny: DK-4100-0018/2022.

## Literatura

- Amri J., Gulbrandsen E., Nogueira R.P., 2010. Propagation and arrest of localized attacks in carbon dioxide corrosion of carbon steel in the presence of acetic acid. *Corrosion*, 66(3): 035001–035001-7. DOI: 10.5006/1.3359618.
- Ayello F., Evans K., Thodla R., Sridhar N., 2010: Effect of impurities on corrosion of steel in supercritical  $\text{CO}_2$ . *NACE – International Corrosion Conference Series, Houston, Texas*.
- Barker R., Hua Y., Neville A., 2017. Internal corrosion of carbon steel pipelines for dense-phase  $\text{CO}_2$  transport in carbon capture and storage (CCS) – a review. *International Materials Reviews*, 62: 1–31. DOI: 10.1080/09506608.2016.1176306.
- Bian C., Wang Z.M., Han X., Chen C.F., Zhang J., 2015. Electrochemical response of mild steel in ferrous ion enriched and  $\text{CO}_2$  saturated solutions. *Corrosion Science*, 96: 42–51. DOI: 10.1016/j.corsci.2015.03.015.
- Choi Y.-S., Nesic S., 2010. Effect of impurities on the corrosion behavior of carbon steel in supercritical  $\text{CO}_2$  – water environments. *Environmental Science & Technology*, 44(23): 9233–9238.
- Ciężkowski W., 2002. Występowanie, dokumentowanie i eksploatacja endogenicznego dwutlenku węgla w Polsce. Poradnik metodyczny. *Warszawa*: 24–25, 34.
- Dugstad A., 2006. Fundamental Aspects of  $\text{CO}_2$  Metal Loss Corrosion – Part 1: Mechanism. *Corrosion 2006, San Diego, California*. NACE-06111.
- Dugstad A., Clausen S., Morland B., 2011a. Transport of dense phase  $\text{CO}_2$  in C-steel pipelines – When is corrosion an issue? *Corrosion, Houston, Texas*. NACE-11070.
- Dugstad A., Morland B., Clausen S., 2011b. Corrosion of transport pipelines for  $\text{CO}_2$  – Effect of water ingress. *Energy Procedia*, 4: 3063–3070. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.218.
- Dwutlenek węgla. <[https://pl.wikipedia.org/wiki/Dwutlenek\\_węgla](https://pl.wikipedia.org/wiki/Dwutlenek_węgla)> (dostęp: 08.2022).
- Farajzadeh R., Zitha P.L.J., Bruining J., 2009. Enhanced mass transfer of  $\text{CO}_2$  into water: experiment and modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48: 6423–6431. DOI: 10.1021/ie801521u.
- Gaździk B., 2016. Procesy korozyjne w rafineriach i zapobieganie ich skutkom poprzez stosowanie inhibitorów korozji. *Nafta-Gaz*, 72(3): 198–206. DOI: 10.18668/NG.2016.03.07.
- Gaździk B., Kempieński R., Gaździk A., Pomykała K., 2019. Innowacyjne inhibitory korozji do strumieni węglowodorowych w kopalniach ropy naftowej i w rafineriach. *Nafta-Gaz*, 75(6): 356–372. DOI: 10.18668/NG.2019.06.07.
- Grogan A.T., Pinczewski V.W., Ruskauff G.J., Orr F.M. Jr., 1988. Diffusion of  $\text{CO}_2$  at reservoir conditions: models and measurements. *SPE Reservoir Engineers*. 3(1): 93–102. DOI: 10.2118/14897-PA.
- Haigh M., 2009. Well Design Differentiators for  $\text{CO}_2$  Sequestration in Depleted Reservoirs. *SPE Offshore Europe Oil and Gas Conference and Exhibition, Aberdeen, UK*. DOI: 10.2118/124274-MS.
- Hernandez J., Muñoz A., Genesca J., 2012. Formation of iron-carbonate scale-layer and corrosion mechanism of API X70 pipeline steel in carbon dioxide-saturated 3% sodium chloride. *Afinidad*, 69(560): 251–258.
- Hua Y., Barker R., Neville A., 2015. The influence of  $\text{SO}_2$  on the tolerable water content to avoid pipeline corrosion during the transportation of supercritical  $\text{CO}_2$ . *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 37: 412–423. DOI: 10.1016/j.ijggc.2015.03.031.
- IPCC 2007, 2009. Zmiana klimatu 2007: Raport syntetyczny. Wkład Grup roboczych I, II i III do Czwartego Raportu Oceniającego Międzyrządowego Zespołu ds. Zmian Klimatu. Red. Główny zespół autorski, Pachauri R.K. i Reisinger A. *Wydanie IOS, Warszawa*.
- Kahyarian A., Achour M., Nešić S., 2017.  $\text{CO}_2$  corrosion of mild steel. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. *Woodhead Publishing Series in Energy*: 149–190. DOI:10.1016/B978-0-08-101105-8.00007-3.
- Lee T.C. Jr., Psathas P.A., Johnston K.P., 1999. Water-in-carbon dioxide emulsions: formation and stability. *Langmuir*, 15: 6781–6791. DOI: 10.1021/la9903548.
- Li T., Yang Y., Gao K., Lu M., 2008. Mechanism of protective film formation during  $\text{CO}_2$  corrosion of X65 pipeline steel. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 15(6): 702–706. DOI: 10.1016/S1005-8850(08)60274-1.
- McGrail B.P., Schaeff H.T., Glezakou V.A., Dang L.X., Owen A.T., 2009. Water reactivity in the liquid and supercritical  $\text{CO}_2$  phase: Has half the story been neglected? *Energy Procedia*, 1(1): 3415–3419. DOI: 10.1016/j.egypro.2009.02.131.
- Metz B., Davidson O., Coninck H., Loos M., 2005. Carbon dioxide capture and storage. IPCC Special Report. Published for the Intergovernmental Panel on Climate Change. *Cambridge University Press*: 29–31. <[https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs\\_wholereport-1.pdf](https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/03/srccs_wholereport-1.pdf)> (dostęp: 10.09.2022).

- Moreno W.E.G., Dias Ponzi G.G., Machado Pereira Henrique A.A., de Oliveira Andrade J.J., 2019. Review of Studies on Corrosion of Steel by CO<sub>2</sub>, Focussed on the Behaviour of API Steel in Geological CO<sub>2</sub> Storage Environment. *RMZ – Materials and Geoenvironment*, 66(3): 149–172. DOI: 10.2478/rmzmag-2019-0017.
- Morland B.H., Dugstad A., Svenningsen G., 2017. Corrosion of carbon steel in dense phase CO<sub>2</sub> with water above and below the solubility limit. *Energy Procedia*, 114: 6752–6765. DOI: 10.1016/j.egypro.2017.03.1807.
- OEA Consulting, 2018. The API Casing Steel Grades... How Are They Defined? *OEA Consulting*. <<https://www.oea-consulting.ca/post/13-the-api-casing-steel-grades-how-are-they-defined>> (dostęp: 24.04.2023).
- Pales J.C., Keeling Ch.D., 1965. The concentration of atmospheric carbon dioxide in Hawaii. *Journal of Geophysical Research*, 70(24): 6053–6076. DOI: 10.1029/JZ070i024p06053.
- Parczewski Z., eksperci z PGNiG, Energysys, 2008. Wpływ proponowanych regulacji unijnych w zakresie wprowadzenia europejskiej strategii rozwoju energetyki wolnej od emisji CO<sub>2</sub> na bezpieczeństwo energetyczne Polski, a w szczególności możliwości odbudowy mocy wytwórczych wykorzystujących paliwa kopalne oraz poziom cen energii elektrycznej. Raport cząstkowy 2: Wstępna ocena potencjalnych możliwości magazynowania CO<sub>2</sub> we wglębnych strukturach geologicznych, z uwzględnieniem uwarunkowań produkcji gazu ziemnego oraz PMG w Polsce w horyzoncie 2030 roku. *Raport 2030, Warszawa*, 06.2008: 13.
- Ropital F., Kittel J., 2021. Corrosion Evaluation of Steels Under Geothermal CO<sub>2</sub> Supercritical Conditions. *Proceedings World Geothermal Congress 2020+1, Reykjavik, Iceland*: 1–4.
- Schremp F.W., Roberson G.R., 1975. Effect of supercritical carbon dioxide on construction materials. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 15: 227–233. DOI: 10.2118/4667-PA.
- Shiladitya P., Shepherd R., Bahrami A., Woollin P., 2010. Material selection for supercritical CO<sub>2</sub> transport. *Paper presented at The First International Forum on the transportation of CO<sub>2</sub> by Pipeline, Hilton Newcastle-Gateshead Hotel, Gateshead, UK*, 1–2 July 2010. <<https://www.twi-global.com/technical-knowledge/published-papers/material-selection-for-supercritical-co2-transport>> (dostęp: 08.2022).
- Sim S., Bocher F., Cole I.S., Chen X.B., Birbilis N., 2014. Investigating the Effect of Water Content in Supercritical CO<sub>2</sub> as Relevant to the Corrosion of Carbon Capture and Storage Pipelines. *Corrosion*, 70(2): 185–195. DOI: 10.5006/0944.
- Sim S., Cole I.S., Bocher F., Corrigan P., Gamage R.P., Ukwattage N., Birbilis N., 2013. Investigating the effect of salt and acid impurities in supercritical CO<sub>2</sub> as relevant to the corrosion of carbon capture and storage pipelines. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17: 534–541. DOI: 10.1016/j.ijggc.2013.06.013.
- Surowska B., 2002. Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją. *Politechnika Lubelska*: 20–39, 64–67.
- Thanthiriwatte K.S., Duke J.R., Jackson V.E., Felmy A.R., Dixon D.A., 2012. High-level Ab initio predictions of the energetics of mCO<sub>2</sub> · (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> (n = 1–3, m = 1–12) clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, 116: 9718–9729. DOI: 10.1021/jp306594h.
- Thodla R., Francois A., Sridhar N., 2009. Materials Performance in Supercritical CO<sub>2</sub> Environments. *Corrosion 2009, NACE International, Houston, Texas*.
- Uliasz-Misiak B., Tarkowski R., 2009. Koszty geologicznego składowania CO<sub>2</sub>. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią Polskiej Akademii Nauk*, 75: 21–34.
- de Visser E., Hendriks C., Barrio M., Molnvik M.J., de Koeijer G., Liljemark S., 2008. Dynamics CO<sub>2</sub> quality recommendations. *International Journal Greenhouse Gas Control*, 2(4): 478–484. DOI: 10.1016/j.ijggc.2008.04.006.
- Wang Z., Felmy A.R., Thompson C.J., Loring J.S., Joly A.G., Rosso K.M., 2013. Near-infrared spectroscopic investigation of water in supercritical CO<sub>2</sub> and the effect of CaCl<sub>2</sub>. *Fluid Phase Equilibria*, 338: 155–163. DOI: 10.1016/j.fluid.2012.11.012.
- Wang Z.M., Song G.-L., Zhang J., 2019. Corrosion Control in CO<sub>2</sub> Enhanced Oil Recovery From a Perspective of Multiphase Fluids. *Frontiers in Materials*, 6. DOI: 10.3389/fmats.2019.00272.
- Wójcicki A., 2013. Geologiczne składowanie dwutlenku węgla. [W:] Wójcicki A., Nagy S., Lubaś J., Chečko J., Tarkowski R. (red.), Rozpoznanie formacji i struktur do bezpiecznego geologicznego składowania CO<sub>2</sub> wraz z ich programem monitorowania (streszczenie). *Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa*: 5–11.
- Xu L., Xu J., Xu M.-B., Li S.-Y., Liu S., Huang Y., You F.-C., 2018. Corrosion Behavior of 3% Cr Casing Steel in CO<sub>2</sub>-Containing Environment: A Case Study. *The Open Petroleum Engineering Journal*, 11(1): 1–13. DOI: 10.2174/1874834101811010001.
- Yang M., Wang Z.M., Han X., Zhang J., 2016. Corrosion inhibition by the trace amount of sulphide ion in CO<sub>2</sub>-saturated brine solutions. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 52(1): 73–79. DOI: 10.1080/1478422X.2016.1216661.
- Zanieczyszczenie powietrza. <[https://pl.wikipedia.org/wiki/Zanieczyszczenie\\_powietrza](https://pl.wikipedia.org/wiki/Zanieczyszczenie_powietrza)> (dostęp: 08.2022).
- Zieliński A., Antoniuk P., 2012. Mechanizm i sposoby oceny korozji. Prezentacja. *Katedra Inżynierii Materiałowej i Spajania. Gdańsk*: 55–57.

### Akty prawne i dokumenty normatywne

- ASTM Standards G1-03, 2011. Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- ASTM Standards G111-97, 2006. Standard Guide for Corrosion Tests in High Temperature or High Pressure Environment, or Both. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- ASTM Standards G31-72, 2004. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. ASTM International, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States.
- PN-EN ISO 7384:2001, 2001. Badania korozyjne w sztucznej atmosferze.
- Recommended Practice DNV-RP-J202, 2010. Design and operation of CO<sub>2</sub> pipelines. DET NORSKE VERITAS, April 2010: 12, 14, 28–29, 390.



Dr inż. Mateusz MASŁOWSKI  
Adiunkt w Zakładzie Stymulacji Wydobywania Węglowodorów  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [mateusz.maslowski@inig.pl](mailto:mateusz.maslowski@inig.pl)