

SỬ DỤNG THIẾT BỊ MÔ PHÒNG ĐỘNG TRONG ĐIỀU KIỆN NHIỆT ĐỘ CAO ÁP SUẤT CAO ĐỂ ĐÁNH GIÁ CHẤT ỨC CHẾ ẪN MÒN TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM

Lê Thị Hồng Giang, Đoàn Thành Đạt, Nguyễn Đình Dũng

Viện Dầu khí Việt Nam (VPI)

Email: gianglh@vpi.pvn.vn

<https://doi.org/10.47800/PVSI.2024.05-10>

Tóm tắt

Thiết bị mô phỏng động trong điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao đã được Viện Dầu khí Việt Nam (VPI) cải tiến dựa trên hệ thiết bị nổi hấp lỏng quay (RCA) và nổi hấp khuấy (SA) để đánh giá chất ỨC CHẾ ẪN MÒN trong phòng thí nghiệm. Thiết bị mô phỏng các điều kiện vận hành trong thực tế chịu được điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao và các tác nhân ăn mòn như: CO₂, H₂O, H₂S. Thiết bị có trục khuấy và cánh khuấy để đảm bảo sự đồng đều của dung dịch trong bình phản ứng. Đặc biệt, thiết bị có hệ thống lắp mẫu có cấu tạo dạng lồng quay và 2 tầng để có thể mô phỏng nhiều chế độ cùng lúc. Hiệu quả bảo vệ của chất ỨC CHẾ ẪN MÒN phân tán trong nước và tan trong dầu của thiết bị mô phỏng này được đánh giá ở các điều kiện tĩnh và động. Kết quả cho thấy, ở điều kiện động, thiết bị thử nghiệm có thể mô phỏng cùng lúc môi trường khí và môi trường lỏng tương tự như vị trí đỉnh và đáy của đường ống vận chuyển dầu khí.

Từ khóa: Thiết bị mô phỏng động, chất ỨC CHẾ ẪN MÒN, đánh giá hiệu quả của chất ỨC CHẾ ẪN MÒN.

1. Giới thiệu

Để đánh giá hiệu quả bảo vệ của chất ỨC CHẾ ẪN MÒN trong phòng thí nghiệm, có thể sử dụng phương pháp điện hóa sử dụng kỹ thuật phân cực tuyến tính - LPR (kiểm tra bọt khí, RCE), phương pháp tổn hao khối lượng sử dụng các thiết bị mô phỏng (lồng quay, nổi hấp khuấy, thử nghiệm bánh xe...) [1]. Trong trường hợp phép thử nghiệm không yêu cầu kiểm soát tất cả các thông số, phương pháp LPR có thể được sử dụng để đánh giá chất ỨC CHẾ ẪN MÒN trong môi trường thử nghiệm là nước, với độ lặp lại khá cao là 75% [2, 3]. Khi cần kiểm soát nhiều thông số hơn (như tốc độ dòng, nhiệt độ, áp suất), phương pháp tổn hao khối lượng sử dụng các thiết bị mô phỏng động, chịu được nhiệt độ cao, áp suất cao là cần thiết [4].

NACE và ASTM cung cấp các phương pháp thử nghiệm bánh xe (wheel test - WT) [5], lồng quay (rotating cage - RC), jet impingement - JI [6] để đánh giá chất ỨC CHẾ ẪN MÒN. Phương pháp WT khá linh hoạt do thử nghiệm cùng lúc nhiều chất ỨC CHẾ ẪN MÒN và trên nhiều mẫu ăn

mòn, tuy nhiên phương pháp này có độ lặp lại thấp (55% so với 75% ở phương pháp LPR) [3, 5]. Phương pháp RC và JI đưa ra các mô hình thiết bị nhỏ gọn, mô phỏng được các điều kiện dòng chảy khác nhau [6]. Nghiên cứu của Abayarathna đã sử dụng thiết bị lồng hấp quay (rotating cage autoclave - RCA) để đánh giá hiệu quả bảo vệ của ỨC CHẾ, kết quả thử nghiệm trong phòng thí nghiệm tương đồng với dữ liệu tại hiện trường [7]. Nghiên cứu của Milin đã cải tiến thiết bị nổi hấp khuấy (stirred autoclave - SA) để đánh giá chất ỨC CHẾ ẪN MÒN trong đường ống dẫn dầu, có tính đến ăn mòn do dòng chảy gây ra [8].

Dựa trên các mô tả về RCA và SA, Viện Dầu khí Việt Nam (VPI) đã chế tạo thiết bị mô phỏng động trong điều kiện nhiệt độ cao và áp suất cao (high pressure, high temperature stirred autoclave - HPHTSA) có hệ thống lắp mẫu ăn mòn linh hoạt, được sắp xếp tương tự như lồng quay, đồng thời có cánh khuấy để mô phỏng các điều kiện dòng chảy khác nhau.

2. Hệ thiết bị HPHTSA

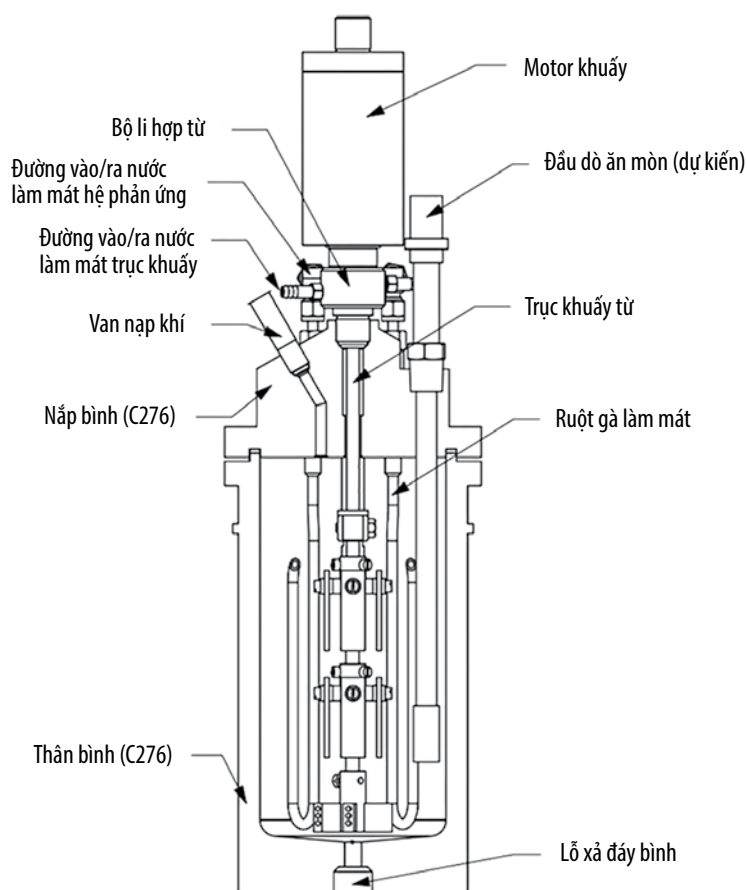
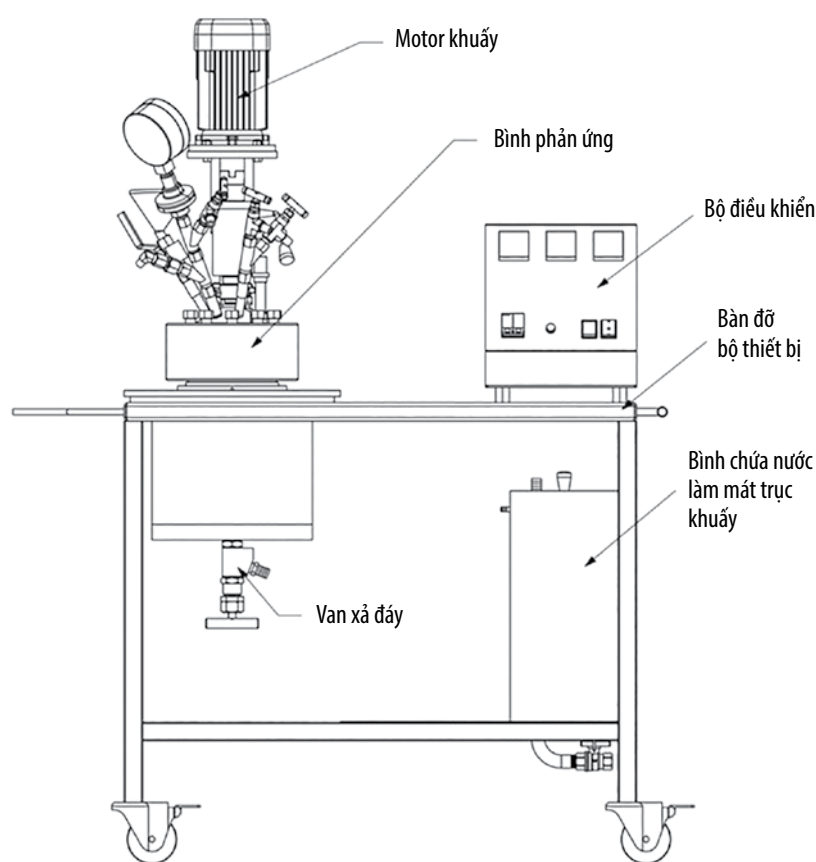
Thiết bị HPHTSA được chế tạo để mô phỏng các điều kiện vận hành trong thực tế chịu được điều kiện nhiệt độ cao (300°C), áp suất cao (350 barg) và các tác nhân ăn mòn



Ngày nhận bài: 19/1/2024.

Ngày phân biên đánh giá và sửa chữa: 19/1 - 4/10/2024.

Ngày bài báo được duyệt đăng: 4/10/2024.



Hình 1. Sơ đồ thiết bị HPHTSA tại phòng thí nghiệm của CTAT-VPI.

như CO_2 , H_2O , H_2S . Thiết bị có trục khuấy và cánh khuấy để đảm bảo sự đồng đều của dung dịch trong bình phản ứng. Đặc biệt, để có thể đặt mẫu ăn mòn trong chế độ động, giá lắp mẫu có cấu tạo dạng 2 tầng tương tự lồng quay dạng hình vuông.

2.1. Cấu tạo chung của hệ thiết bị và vật liệu

2.1.1 Cấu tạo chung

Thiết bị HPHTSA gồm các bộ phận chính sau:

- Bình phản ứng gồm bình, nắp bình phản ứng được thiết kế phù hợp với quy chuẩn ASME BPVC Section VIII Div 1. Thân bình phản ứng có các thanh góm đóng vai trò gia nhiệt cho hệ phản ứng;

- Motor khuấy được gắn liền với nắp bình phản ứng, gắn với trục khuấy. Trục khuấy gắn với bộ ly hợp từ, liên kết từ tính với trục khuấy bên trên nắp bình phản ứng;

- Bộ điều khiển, nhận tín hiệu, cảnh báo và điều khiển trực tiếp các thông số nhiệt độ dung dịch và tốc độ khuấy;

- Giá đỡ toàn bộ hệ thiết bị là dạng bàn khung thép có bánh xe đẩy;

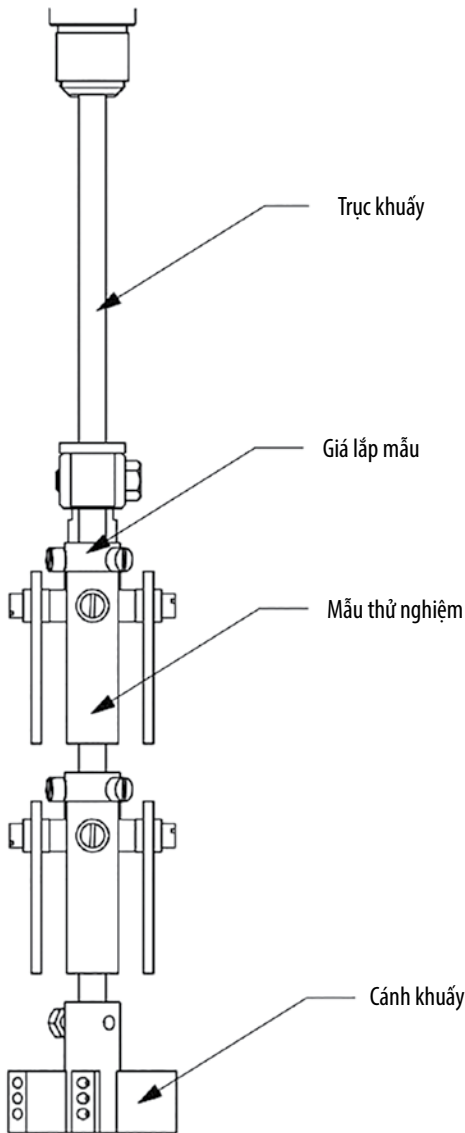
- Hệ thống van và thiết bị đo lường: Van an toàn, van xả, đồng hồ đo áp suất và các phụ kiện gắn trên nắp bình phản ứng.

2.1.2. Vật liệu chế tạo

Bình phản ứng (bao gồm thân bình và nắp bình) chứa đựng môi trường thử nghiệm nên khi lựa chọn vật liệu, cần đảm bảo vật liệu phải chịu được áp suất cao, nhiệt độ cao và khả năng chống ăn mòn kể cả tác động của ăn mòn nứt ứng suất do hydrogen sulfide (bởi môi trường dầu khí thường có hàm lượng H_2S nhất định). Để có thể chống ăn mòn tốt và chịu áp lực cao, vật liệu thường được ưu tiên sử dụng là thép không gỉ và hợp kim Hastelloy C276 được sử dụng để chế

tạo bình phản ứng. Hastelloy C276 là hợp kim nickel-molybdenum-chromium bổ sung thêm wolfram để tăng khả năng chống ăn mòn trong môi trường khắc nghiệt, đặc biệt là môi trường chứa H₂S. Đồng thời, Hastelloy C276 được sử dụng rộng rãi trong môi trường ăn mòn, áp suất cao và nhiệt độ cao. Để đáp ứng các yêu cầu trên, bình và nắp bình phản ứng được chế tạo bằng hợp kim Hastelloy C276.

Các linh kiện bên trong bình phản ứng như: trục khuấy, giá lắp mẫu, cánh khuấy, gioăng kín áp, ruột gà làm mát...



Hình 2. Trục khuấy và giá lắp mẫu.

Bảng 1. Điều kiện thử nghiệm thiết bị HPHTSA để đánh giá chất ức chế ăn mòn

Điều kiện thí nghiệm	Pha lỏng				Pha khí			
	Điều kiện tĩnh		Điều kiện động		Điều kiện tĩnh		Điều kiện động	
Tốc độ quay (vòng/phút)	0	0	1.000	1.000	0	0	1.000	1.000
Nồng độ ức chế ăn mòn (ppm)	0	10	0	10	0	10	0	10

có tiếp xúc trực tiếp với môi trường thử nghiệm có tính ăn mòn cao cũng được chế tạo bằng hợp kim Hastelloy C276.

Ngoài ra, các linh kiện, phụ kiện của hệ thống không trực tiếp tiếp xúc với môi trường phản ứng cũng được chế tạo bằng thép không gỉ để nâng cao độ bền của hệ thiết bị trong toàn bộ tuổi thọ dự kiến (theo đề xuất của NACE MR0175): Các linh phụ kiện dạng ống (SA213 TP304); các linh phụ kiện dạng tấm, thanh (SA240 TP304).

2.2. Hệ thống lắp mẫu và mẫu ăn mòn

Hệ thống lắp mẫu được nghiên cứu và thiết kế dựa trên RCA [6, 7] và SA [8] đồng thời phục vụ được các yêu cầu nghiên cứu khác của phòng thí nghiệm thuộc Trung tâm Ứng dụng và Chuyển giao công nghệ - Viện Dầu khí Việt Nam (CTAT-VPI).

Hệ thống lắp mẫu được tích hợp với trục quay của thiết bị, khi trục quay thì các mẫu cũng quay. Nhóm tác giả chế tạo 2 tầng lắp mẫu tương tự 2 lồng quay ở vị trí trên và dưới để có thể thử nghiệm số lượng mẫu nhiều hơn (8 mẫu) ở các điều kiện mực nước khác nhau (ngập hoàn toàn trong nước, mép nước, trong khí). Mỗi lồng quay được tạo bởi 4 mẫu ăn mòn, được gắn cách nhau 40 mm, đối xứng nhau từng cặp qua trục quay (Hình 2).

Mẫu thử nghiệm có dạng phẳng đơn giản, dễ gia công (mỗi mẫu dài 50 mm, chiều rộng 15 mm, độ dày 3 mm, có diện tích bề mặt khoảng 18,8 cm²).

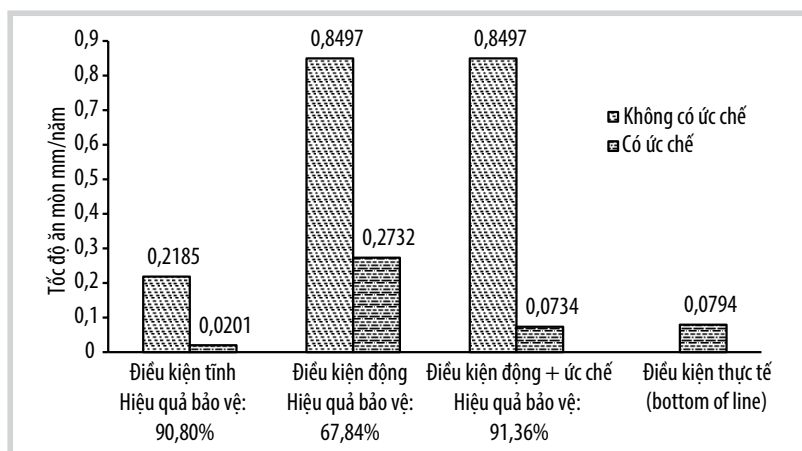
Tốc độ quay tối đa của trục khuấy là 1.450 vòng/phút. Các dạng dòng chảy thay đổi tùy thuộc vào tốc độ quay, thể tích lồng và chất lỏng.

3. Sử dụng thiết bị HPHTSA để đánh giá chất ức chế ăn mòn

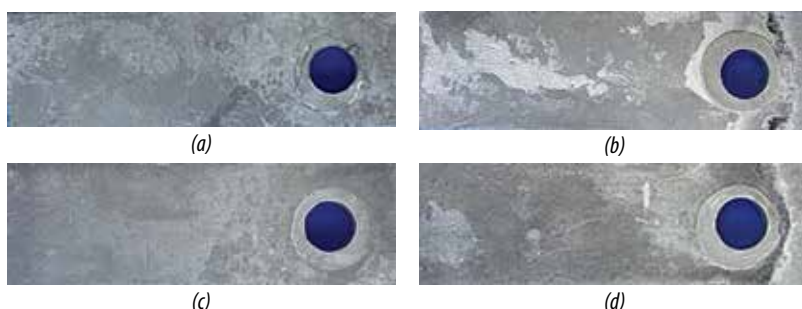
3.1. Điều kiện thử nghiệm

Thử nghiệm mô phỏng gắn với điều kiện thực tế là đường ống vận chuyển dầu khí tại các vị trí đỉnh ống (top of line - pha khí) và đáy ống (bottom of line - pha lỏng) với điều kiện thử nghiệm như Bảng 1.

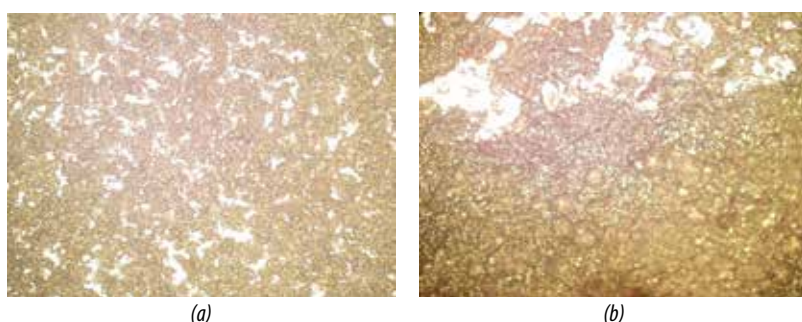
- Môi trường khí có khí mang là N₂, hàm lượng CO₂ 3% và H₂S 30 ppmv;



Hình 3. Tốc độ ăn mòn trên mẫu thử nghiệm khi có và không có chất ức chế ăn mòn trong điều kiện tĩnh, động và thực tế trong pha lỏng.



Hình 4. Hình ảnh mẫu thử nghiệm trong pha lỏng điều kiện tĩnh khi không có chất ức chế ăn mòn (a) và có chất ức chế ăn mòn (b) và điều kiện động khi không có chất ức chế ăn mòn (c) và có chất ức chế ăn mòn (d).



Hình 5. Hình thái học bề mặt các mẫu thử nghiệm (x50) sau khi được làm sạch trong điều kiện tĩnh (a) và điều kiện động (b).



Hình 6. Hình ảnh mẫu bị ăn mòn sau 21 tháng đặt trong đường ống thực tế vị trí đáy ống: (a) trước khi tẩy gỉ, (b) sau khi tẩy gỉ.

- Nhiệt độ 65°C và áp suất 100 bar;
- Môi trường lỏng là nước muối NaCl 3,5%, có hoặc không có ức chế ăn mòn;
- Nồng độ chất ức chế ăn mòn đưa vào sẽ được tính theo ppm trên tổng khối lượng lỏng;
- Tốc độ quay: Điều kiện tĩnh: 0 vòng/phút; điều kiện động: 1.000 vòng/phút;
- Thời gian thử nghiệm: 11 ngày/điều kiện thử nghiệm;

3.2. Phương pháp thử nghiệm

Tốc độ ăn mòn của các mẫu thử nghiệm được tính toán bằng phương pháp tổn hao khối lượng tuân thủ các yêu cầu trong tiêu chuẩn ASTM G1. Dựa vào tốc độ ăn mòn, hiệu quả bảo vệ của ức chế ăn mòn (HQ) được tính theo công thức sau:

$$HQ = \frac{CR_{(blank)} - CR}{CR_{(blank)}} \times 100 (\%)$$

Trong đó:

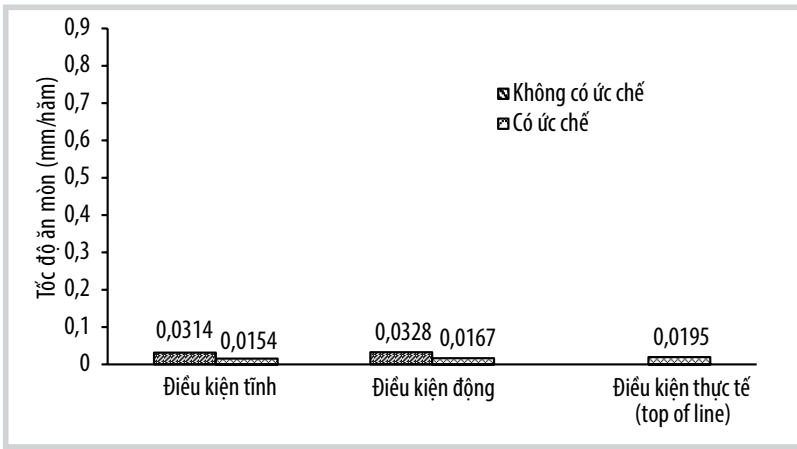
$CR_{(blank)}$: Tốc độ ăn mòn của mẫu thép trong môi trường không có chất ức chế (tháng/năm);

CR: Tốc độ ăn mòn của mẫu thép trong môi trường có chất ức chế (tháng/năm).

3.3. Kết quả thử nghiệm

Các mẫu thử nghiệm ăn mòn, tính toán tốc độ ăn mòn và hiệu quả bảo vệ của chất ức chế ăn mòn được thực hiện tại phòng thí nghiệm của CTAT-VPI. Kết quả thử nghiệm được thể hiện trong Hình 3 - 5.

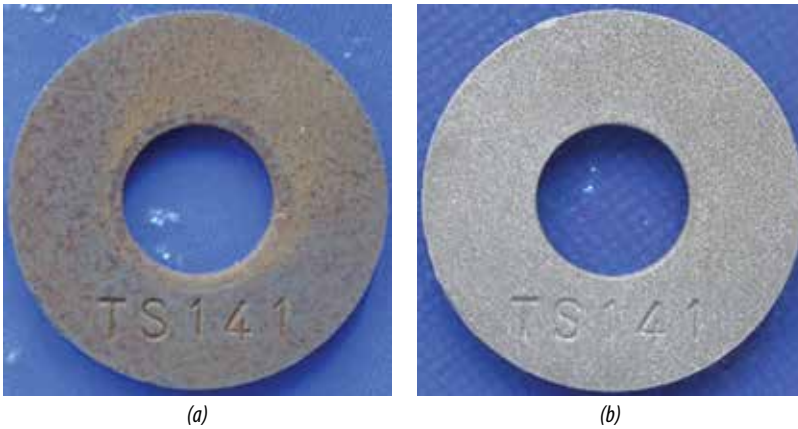
Hình 3 cho thấy tốc độ ăn mòn của mẫu thép thử nghiệm trong pha lỏng ở điều kiện động cao hơn nhiều so với điều kiện tĩnh là do trong môi trường động, chất lỏng có thể chứa một lượng CO₂, H₂S. Các tác nhân ăn mòn khiến môi trường động trở thành môi trường ăn mòn mạnh. Ngoài ra, tốc độ dòng chảy làm phá hủy lớp sản phẩm ăn mòn tạo thành trên bề mặt mẫu, gây ra hiện tượng mài mòn, làm



Hình 7. Tốc độ ăn mòn khi có và không có chất ức chế ăn mòn trong điều kiện tĩnh, động và thực tế trong pha khí



Hình 8. Hình ảnh mẫu bị ăn mòn trong môi trường trong pha khí điều kiện tĩnh (a) và điều kiện động (b).



Hình 9. Hình ảnh mẫu bị ăn mòn sau 21 tháng đặt trong đường ống thực tế vị trí đỉnh ống: (a) trước khi tẩy gỉ, (b) sau khi tẩy gỉ.

tăng tốc độ ăn mòn trong môi trường động [1]. Trong khi đó, ở điều kiện tĩnh, lớp sản phẩm ăn mòn có thể trở thành lớp màng bảo vệ làm chậm quá trình ăn mòn thép.

Ở cùng nồng độ ức chế ăn mòn, hiệu quả bảo vệ của chất ức chế ăn mòn trong môi trường động thấp hơn (67,84%) so với trong môi trường tĩnh (90,80%). Như vậy, với điều kiện động, ức chế ăn mòn tại nồng độ 10 ppm chưa đáp ứng được yêu cầu bảo vệ tốt cho vật liệu (hiệu quả bảo vệ mong muốn của ức chế ăn mòn trong đường ống vận chuyển dầu khí > 90% [2]). Tuy nhiên, khi tăng nồng độ ức chế lên gấp 2 lần, hiệu quả bảo vệ trong pha động đạt > 90% và tốc độ ăn mòn khi có ức chế (0,073 mm/năm) tương ứng với 0,0794 mm/năm - tốc độ ăn mòn của một trong những mẫu ăn mòn đặt trong thực tế ở vị trí đáy ống sau thời gian là 21 tháng, ở cùng điều kiện vận hành (có bơm ức chế).

Quan sát hình ảnh trên bề mặt mẫu ăn mòn trong Hình 4 và 5, cho thấy rõ sự khác nhau trên bề mặt của mẫu trong điều kiện động và điều

kiện tĩnh. Trong điều kiện tĩnh, mẫu ăn mòn được ngâm trong môi trường đồng đều và không có biến động nên chủ yếu xảy ra ăn mòn đều, trên bề mặt mẫu khá bằng phẳng. Trong khi đó, bề mặt mẫu trong điều kiện động (đặc biệt không có ức chế ăn mòn) lồi lõm không bằng phẳng và có dấu hiệu của dòng chảy. Hiện tượng này là do tốc độ dòng chảy ảnh hưởng đến động học của quá trình hòa tan Fe cũng như tạo thành sản phẩm ăn mòn Fe₂O₃, FeCO₃. Tốc độ dòng chảy tăng dần trong khoảng từ 0 - 10 m/s đã làm gia tăng ứng suất trượt (cắt) (shear stress) do lực ma sát giữa dòng chất lưu và bề mặt mẫu [10]. Khi vận hành, ứng suất này gây ra bởi sự tiếp xúc giữa dòng chất lưu (dầu, nước, khí) với thành ống dẫn. Sự gia tăng này dẫn đến việc màng thụ động bị phá vỡ và kim loại nền tiếp xúc với môi trường ăn mòn làm gia tăng tốc độ ăn mòn chung đồng thời làm bề mặt mẫu trong điều kiện động và trong thực tế (mẫu ăn mòn tại vị trí đáy ống - Hình 6) bị ăn mòn không đồng đều [10].

Kết quả thử nghiệm (Hình 7 và 8) cho thấy trong pha khí, ức chế ăn mòn ở nồng độ 10 ppm không làm giảm đáng kể tốc độ ăn mòn so với điều kiện không có ức chế. Trong pha khí, điều kiện động và tĩnh cũng không khác nhau quá nhiều về tốc độ ăn mòn. Khi quan sát hình thái học bề mặt, trong điều kiện tĩnh, trên bề mặt mẫu thấy rõ những vết nước đọng tạo các mảng màu khác nhau trên bề mặt thép không đồng đều và ở các vị trí ngẫu nhiên (Hình 8a), trong khi đó ở điều kiện động thì các vết nước đọng phân bố đều trên bề mặt hơn và khá tương đồng với mẫu tại vị trí đỉnh ống trong thực tế. Trong pha khí, ở điều kiện động, thiết bị mô phỏng khá giống với điều kiện đường ống dẫn dầu vị trí đỉnh ống.

Các mẫu được lắp đặt thực tế trong đường ống vận chuyển dầu khí tại vị trí đáy ống (Hình 6) và đỉnh ống (Hình 9) có hình thái học bề mặt và hiện tượng ăn mòn tương tự như trên mẫu thử nghiệm ở pha lỏng và pha khí, ở điều kiện động trong

phòng thí nghiệm. Do đó, thiết bị HPHTSA của phòng thí nghiệm CTAT-VPI có khả năng mô phỏng điều kiện gần sát với thực tế trong đường ống vận chuyển dầu khí.

4. Kết luận

Hệ thiết bị HPHTSA có hệ thống lắp mẫu 2 tầng dạng lồng quay đã được chế tạo, cải tiến dựa trên hệ thiết bị nổi hấp lồng quay và nổi hấp quay. Thiết bị này được sử dụng để đánh giá hiệu quả bảo vệ chất ức chế ăn mòn chính xác hơn, đồng thời tối ưu hóa quá trình ngâm mẫu, có thể ngâm nhiều mẫu cùng lúc ở các chế độ khác nhau (đỉnh ống và đáy ống) giúp tiết kiệm thời gian ngâm mẫu.

Hệ thiết bị HPHTSA không chỉ nâng cao hiệu suất đánh giá chất ức chế ăn mòn mà còn đáp ứng việc mô phỏng hiệu quả các thông số vận hành thực tế của đường ống/thiết bị, bao gồm nhiệt độ, áp suất, thành phần pha và đặc biệt là tốc độ dòng chảy.

Tài liệu tham khảo

[1] Sankara Papavinasam and R.Winston Revie, "Review of testing methods and standards for oilfield corrosion inhibitors", *EUROCORR 2004: Long term prediction and modeling of corrosion, January 2004*.

[2] Y.Wu, *Corrosion inhibitor screening tests and selection for field applications*. United State, 1994.

[3] NACE, "Technical committee report, laboratory test methods for evaluating oil field corrosion inhibitors", 1996.

[4] J.D. Garber, R.D.Braun, J.R.Reinhardt, F.H.Walters,

J.H.Lin, and R.S. Perkins, *Comparison of various test methods in the evaluation of CO₂ corrosion inhibitors for downhole and pipeline use*. United State, 1994.

[5] NACE Technical Committee Report, *Wheel Test Method Used for Evaluation of Film Persistent Inhibitors for Oilfield Applications*, NACE Technical Publication 1D 182, Materials Performance, 121982, p. 45, 1982.

[6] ASTM, "Standard guide for evaluating and qualifying oil field and refinery corrosion Inhibitors in the laboratory", 2001. DOI: 10.1520/G0170-06R20E01.

[7] Dharma Abayarathna, Ali R. Naraghi, and Robert W. Buchholz, "Inhibitor evaluations and correlation of laboratory and field data in CO₂ environments", *Corrosion 99, San Antonio, Texas, 25 - 30 April 1999*.

[8] Yan Milin, Zhao Guoxian, and Li Pingquan, "Modification of a stirring autoclave to RCE autoclave and its application", *Corrosion 99, San Antonio, Texas, 25 - 30 April 1999*.

[9] Y. P. Asmara, Agus Geter, N. M. Zuki, J. Jamaludin, S. Januar, B. Dandi, T. Kurniawan, M. C. Ismail, "Corrosion inhibition of carbon steel in oil and gas environments", *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, Volume 3, Issue 5, pp. 88 - 91, 2016.

[10] Zhen Li and Jiding Zhang, "The influence of flow velocity on electrochemical reaction of metal surface", *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*, Volume 274, 2017. DOI: 10.1088/1757-899X/274/1/012098.

MODIFYING HIGH-PRESSURE HIGH-TEMPERATURE STIRRED AUTOCLAVE FOR CORROSION INHIBITOR EVALUATION

Le Thi Hong Giang, Doan Thanh Dat, Nguyen Dinh Dung

Vietnam Petroleum Institute (VPI)

Email: gianglh@vpi.pvn.vn

Summary

A high-pressure high-temperature stirred autoclave (HPHTSA) is modified based on the rotary cage autoclave (RCA) and stirred autoclave (SA) to evaluate corrosion inhibitors in the laboratory. This autoclave can simulate operational conditions in oil and gas pipelines, enduring high-temperature high-pressure conditions, and withstanding corrosive agents such as CO₂, H₂O, and H₂S. It is equipped with a stirring shaft and blades to ensure uniformity of the solution in the reaction vessel. Importantly, it features a sample mounting system with a rotating cage structure consisting of two tiers. A water-dispersible and oil-soluble corrosion inhibitor was evaluated using the high-pressure high-temperature stirred autoclave under both static and dynamic (rotating) conditions. At dynamic conditions, the testing system simulates gas and liquid environments, similar to the conditions at the top and bottom of oil and gas transportation pipelines.

Key words: Stirred autoclave, corrosion inhibitor, corrosion inhibitor evaluation.