

## ẢNH HƯỞNG CỦA THỜI GIAN VÀ NHIỆT ĐỘ ĐẾN HIỆU QUẢ ỨC CHẾ ẪN MÒN THÉP CACBON BỞI NATRI SILICAT VÀ NATRI PHOT PHAT TRONG NƯỚC ĐÃ KHỬ KHÍ OXI

Đến Tòa soạn 12-01-2007

VŨ ĐÌNH HUY VÀ PHẠM THỊ ÁNH PHI

Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách Khoa, Đại học Quốc gia Tp. Hồ Chí Minh

### SUMMARY

*Effects of sodium silicate and sodium orthophosphate on the carbon steel corrosion inhibition in deoxygenated water at temperatures from 30°C to 140°C has studied by mass loss, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. Sodium silicate and sodium orthophosphate concentrations were surveyed from 0 to 500 ppm. The experimental results showed that: 1. The carbon steel corrosion inhibition efficiency of sodium silicate and sodium orthophosphate depend on temperature. The best result was obtained at 60°C; 2. The optional synergistic combination for controlling carbon steel corrosion in deoxygenated water is sodium silicate (500 ppm) and sodium orthophosphate (100 ppm); 3. Sodium silicate is an anodic inhibitor, and sodium orthophosphate acts as a cathode inhibitor.*

### I - MỞ ĐẦU

Đã có một số công trình nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn thép cacbon trong nước có chứa oxi bởi natri silicat [1 - 6], natri phot phat [7], hỗn hợp của natri silicat với natri phot phat ở nhiệt độ thường [8] và ở các nhiệt độ khác nhau [9].

Mục đích nghiên cứu của chúng tôi là tìm hiểu cơ chế và tỷ lệ phối hợp tối ưu của natri silicat với natri phot phat, dùng làm chất ức chế ăn mòn thép trong chất lỏng "Packer Fluid" trên cơ sở nước đã khử khí oxi, để bảo vệ vùng không gian vành xuyên của các giếng khoan dầu khí, trong khoảng nhiệt độ rộng, từ 30°C đến 140°C [10].

### II - PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 1. Đối tượng nghiên cứu

Thép cacbon P110. Thành phần hóa học định danh của thép P110 ghi trong [9].

#### 2. Chuẩn bị dung dịch thí nghiệm

Thành phần hóa học của nước ghi trong [9]. Thí nghiệm trong bình thép không gỉ, kín. Dung dịch thí nghiệm pha chế từ hóa chất tinh khiết. Nồng độ muối natri silicat và natri phot phat là: 100, 300, 500 ppm. Khử khí oxi đã hòa tan trong nước bằng chất khử oxi "Oxygen Scavenger WB-70".

#### 3. Xác định tốc độ ăn mòn thép theo phương pháp trọng lượng

Mỗi thí nghiệm dùng 2 mẫu thép. Kích thước mẫu thép: 50 mm × 20 mm × 3 mm, được khoan 2 lỗ, đường kính lỗ 2 mm.

Xử lý mẫu thép trước và sau thí nghiệm theo tiêu chuẩn Mỹ ASTM G1-90 [11].

Các thí nghiệm tiến hành theo tiêu chuẩn Mỹ ASTM G31-72 và G111-92 [12, 13], trong khoảng thời gian: 4 giờ, 50 giờ và 96 giờ ở nhiệt độ phòng (30°C); và trong 4 giờ ở các nhiệt độ cao (60°C, 100°C và 140°C).

Bảng 1: Thành phần các dung dịch thí nghiệm

Dung dịch	Nước có oxi	Nước đã khử oxi	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 100 ppm	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 300 ppm	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 500 ppm	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 100 ppm	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 300 ppm	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> 500 ppm
No.0	+							
No.1		+						
No.2		+		+				
No.3		+			+			
No.4		+					+	
No.5		+						+
No.6		+	+			+		
No.7		+	+					+
No.8		+		+			+	
No.9		+			+	+		
No.10		+			+			+

Độ sâu ăn mòn thép (V) tính theo công thức (1):

$$V \text{ (mm/năm)} = \frac{K.W(g)}{A(\text{cm}^2).T(h).D(\text{g/cm}^3)} \quad (1)$$

Trong đó: K = 8,76x10<sup>4</sup>; W là độ tổn thất khối lượng mẫu (g); A là diện tích mẫu (cm<sup>2</sup>); T là thời gian ngâm mẫu (h); D là Khối lượng riêng của mẫu (g/cm<sup>3</sup>).

Hiệu quả bảo vệ thép khỏi ăn mòn (Z) tính theo công thức:

$$Z(\%) = \frac{V_0 - V}{V_0} \times 100 \quad (2)$$

Ở đây: V<sub>0</sub> và V là tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch không có và có chất ức chế ăn mòn.

#### 4. Phương pháp điện hóa

Sử dụng thiết bị Solatron 1280Z chế tạo tại Pháp để đo các đường cong phân cực thế động, đo điện trở phân cực và đo tổng trở điện hóa theo các tiêu chuẩn Mỹ: ASTM G5-94, G102-89 và G106-89 [14 - 16]. Điện cực làm việc là thép P110 đúc trong nhựa epoxy, chỉ để hở diện tích bề mặt là 1 cm<sup>2</sup>. Điện cực đối là lưới platin; điện cực so sánh là điện cực calomen bão hòa (SCE). Giá trị điện thế ăn mòn thép (E<sub>corr</sub>) được so với

điện cực calomel bão hòa.

Đo các đường cong phân cực catốt và anốt với tốc độ quét thế là 0,5 mV/sec, bắt đầu từ giá trị (E<sub>corr</sub> -500 mV) đến (E<sub>corr</sub> +500 mV); đo điện trở phân cực (R<sub>p</sub>) từ (E<sub>corr</sub> -20 mV) đến (E<sub>corr</sub>+20 mV).

Xác định tốc độ ăn mòn thép (V<sub>corr</sub>) theo giá trị mật độ dòng ăn mòn thép nhận được từ phương pháp đo điện trở phân cực tuyến tính (i<sub>corr</sub>).

Phổ tổng trở điện hóa đo tại giá trị (E<sub>corr</sub> ±5 mV) trên dải tần số từ 20.000 Hz đến 1 mHz.

Xử lý số liệu thực nghiệm bằng chương trình "Fit and Simulation" có sẵn trong phần mềm FRA, để xác định giá trị điện trở thuần (R), điện dung lớp điện tích kép (C) và tốc độ ăn mòn thép (V<sub>cor</sub>).

### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Bảng 2 cho thấy, trong mọi dung dịch, tốc độ ăn mòn thép đều giảm theo thời gian ngâm mẫu. Trong dung dịch đã khử khí oxi (No.1), tốc độ ăn mòn thép thấp hơn trong dung dịch có mặt khí oxi hòa tan (No.0). Tốc độ ăn mòn thép giảm theo chiều tăng của nồng độ natri photphat (dung dịch No.2, No.3) hoặc natri silicat

(dung dịch No.4, No.5). Ở cùng nồng độ muối và thời gian ngâm mẫu, muối natri silicat có tác dụng làm giảm tốc độ ăn mòn thép mạnh hơn so với muối natri phot phat; nghĩa là, trong cùng điều kiện, hiệu quả ức chế ăn mòn thép (Z) của natri silicat cao hơn của natri phot phat. Khi có mặt đồng thời cả natri phot phat và natri silicat, thì tốc độ ăn mòn thép (V) trong các dung dịch phụ thuộc vào tỉ lệ nồng độ của 2 muối và tăng dần theo dãy sau:  $V_{No.7} < V_{No.8} < V_{No.10} < V_{No.9}$ .

Bảng 2 cho thấy tốc độ ăn mòn thép tăng dần theo dãy:

$$V_{No.7} < V_{No.8} < V_{No.10} < V_{No.9} < V_{No.5} < V_{No.4} < V_{No.3} < V_{No.6} < V_{No.2} < V_{No.1} < V_{No.0} (*)$$

Nghĩa là, hiệu quả bảo vệ thép (Z) tính theo công thức (1), giảm dần theo dãy sau:

$$Z_{No.7} > Z_{No.8} > Z_{No.10} > Z_{No.9} > Z_{No.5} > Z_{No.4} > Z_{No.3} > Z_{No.6} > Z_{No.2} > Z_{No.1} (**).$$

Bảng 2: Tốc độ ăn mòn thép trong các dung dịch nghiên cứu, ở nhiệt độ phòng (30°C - 1°C)

Dung dịch	Tốc độ ăn mòn thép (V, mm/năm)		
	4 giờ	50 giờ	96 giờ
No.0	0,3922	0,0767	0,0130
No.1	0,2963	0,0604	0,0123
No.2	0,2904	0,0465	0,0115
No.3	0,2605	0,0396	0,0104
No.4	0,2543	0,0344	0,0102
No.5	0,2406	0,0325	0,0099
No.6	0,2697	0,0404	0,0115
No.7	0,2047	0,0204	0,007
No.8	0,2047	0,0222	0,0079
No.9	0,225	0,0307	0,0097
No.10	0,2237	0,0238	0,0092

Bảng 3: Tốc độ ăn mòn thép trong các dung dịch nghiên cứu ở các nhiệt độ khác nhau

Dung dịch	Tốc độ ăn mòn thép (V, mm/năm)			
	30°C	60°C	100°C	140°C
No.0	0,3922	0,5374	0,5267	0,3894
No.1	0,2963	0,4802	0,4867	0,3754
No.2	0,2904	0,3744	0,4859	0,3593
No.4	0,2543	0,2985	0,4502	0,3204
No.6	0,2697	0,3219	0,4502	0,3406
No.7	0,1767	0,2048	0,3818	0,2047
No.8	0,2047	0,2798	0,3960	0,2657
No.9	0,225	0,2974	0,4212	0,2658
No.10	0,2237	0,2863	0,3848	0,2658

Từ bảng 3 cho thấy, tốc độ ăn mòn thép phụ thuộc vào nhiệt độ dung dịch: Trong dung dịch “No. 0”, có mặt khí oxi hòa tan, tốc độ ăn mòn thép đạt giá trị cực đại tại 60°C và cực tiểu tại 140°C. Trong các dung dịch đã khử khí oxi (dung dịch No 1 - No.10), tốc độ ăn mòn thép đạt giá trị cực đại tại 100°C và cực tiểu tại 30°C.

Nói một cách khác, hiệu quả bảo vệ thép của chất khử oxi giảm dần theo chiều tăng của nhiệt độ (dung dịch No. 1). Hiệu quả bảo vệ thép của các muối natri silicat (hoặc/và) natri

phot phát đạt giá trị cực đại tại 60°C, cực tiểu tại 140°C (dung dịch No. 1,2,6) hoặc cực tiểu tại 100°C (dung dịch 4, 7, 8, 9, 10).

Bảng 3 cũng cho thấy, ở mọi nhiệt độ khảo sát, tốc độ ăn mòn thép (V) tăng dần theo dãy (\*).

Nghĩa là, hiệu quả bảo vệ thép (Z) cũng giảm dần theo dãy (\*\*).

## 2. Phương pháp điện hóa xác định tốc độ ăn mòn thép và cơ chế ức chế ăn mòn

*Bảng 4: Các tham số điện hóa của quá trình ăn mòn thép, xác định từ phép đo đường cong phân cực và ngoại suy Tafel trong các dung dịch nghiên cứu*

Dung dịch	$-E_{\text{corr}}$ , V	$b_a$ , mV	$-b_c$ , mV	$V_{\text{corr}}$ , mm/năm	$i_{\text{corr}} \times 10^6$ , A/cm <sup>2</sup>
No.3	0,5389	167	225	0,1062	9,1
No.5	0,4050	5182	333	0,0822	7,0
No.6	0,3472	895	255	0,0817	7,0
No.7	0,3949	879	200	0,0375	3,2
No.9	0,6293	80	54	0,0751	6,4
No.10	0,4581	1030	214	0,0624	5,3

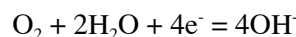
Bảng 4 cho thấy, khi thành phần dung dịch thay đổi sẽ kéo theo sự thay đổi các tham số điện hóa, dẫn đến sự thay đổi tốc độ ăn mòn thép. Trong dung dịch chỉ có mặt natri phot phát (No. 3), thì độ dốc Tafel catốt ( $b_c$ ) lớn hơn độ dốc Tafel anốt ( $b_a$ ) khoảng 1,3 lần. Trong dung dịch chỉ có mặt natri silicat (No.5), độ dốc Tafel anốt ( $b_a$ ) lớn hơn độ dốc Tafel catốt ( $b_c$ ) khoảng 16 lần, chứng tỏ natri silicat là chất ức chế mạnh quá trình anốt của sự ăn mòn điện hóa thép.

Trong các dung dịch nước đã khử khí oxi, có mặt đồng thời cả natri silicat và natri phot phát (No.6, 7, 9 và 10), độ dốc Tafel anốt ( $b_a$ ) luôn lớn hơn độ dốc Tafel catốt khoảng 2 - 4 lần, chứng tỏ natri silicat ức chế ăn mòn thép tốt hơn nhiều so với natri phot phát.

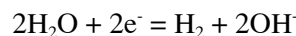
Kết quả nêu trên phù hợp với những nghiên cứu của các tác giả [6, 7, 9] về tác dụng ức chế ăn mòn thép bởi natri silicat và natri phot phát trong dung dịch nước có mặt khí oxi hòa tan.

Phản ứng anốt trong dung dịch muối natri silicat và natri phot phát, có oxi hoặc không có oxi hòa tan:  $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e^-$ .

Phản ứng catốt trong dung dịch muối natri silicat và natri phot phát có oxi hòa tan:



Phản ứng catốt trong dung dịch muối natri silicat và natri phot phát không có oxi hòa tan:



Theo các tác giả [6, 7], nếu dung dịch có mặt natri phot phát, thì trong quá trình ăn mòn điện hóa thép, đã có sự tạo thành các muối sắt-phot phát không tan, che phủ vùng catốt nhiều hơn vùng anốt của pin ăn mòn trên bề mặt thép. Tương tự, trong dung dịch có mặt natri silicat, đã tạo thành keo fero-silicat tích điện dương, nó được hấp phụ mạnh trên vùng anốt tích điện âm hơn của bề mặt thép.

Trong dung dịch có mặt đồng thời cả natri phot phat và natri silicat với tỉ lệ thích hợp, thì bề mặt thép bị che phủ bởi các muối sắt-phot phat và fero-silicat dày đặc hơn, làm tăng điện

trở phân cực ( $R_p$ ) và điện trở thuần ( $R$ ), làm giảm điện dung của lớp điện tích kép ( $C$ ), kéo theo sự giảm mạnh mật độ dòng ăn mòn thép và tốc độ ăn mòn thép (bảng 4, 5 và 6).

**Bảng 5:** Các tham số điện hóa của quá trình ăn mòn thép, xác định từ phép đo điện trở phân cực trong các dung dịch nghiên cứu

Dung dịch	$R_p, \Omega/\text{cm}^2$	$V_{\text{corr}}, \text{mm}/\text{năm}$	$i_{\text{corr}} \times 10^6, \text{A}/\text{cm}^2$
No.3	2928	0,1040	8,9
No.5	3937	0,0773	6,6
No.6	4103	0,0759	6,3
No.7	10680	0,0285	2,4
No.9	4375	0,0696	5,9
No.10	6273	0,0485	4,2

**Bảng 6:** Các tham số điện hóa của quá trình ăn mòn thép, xác định từ phép đo tổng trở điện hóa trong các dung dịch nghiên cứu

Dung dịch	$R, \Omega$	$C \times 10^4, \text{F}$	$V_{\text{corr}}, \text{mm}/\text{năm}$	$i_{\text{corr}} \times 10^3, \text{A}/\text{cm}^2$
No.3	1552	5,0	0,1102	12,1
No.5	2387	5,2	0,1075	4,9
No.6	4493	5,2	0,1005	8,6
No.7	6450	5,0	0,0575	4,9
No.9	1043	5,9	0,0796	5,7
No.10	5067	3,6	0,0704	6,8

So sánh tốc độ ăn mòn thép xác định bằng các phương pháp khác nhau: tổn thất khối lượng (bảng 2 và 3), ngoại suy Tafel, điện trở phân cực và tổng trở điện hóa (bảng 4, 5 và 6) cho thấy, mặc dù các phương pháp khác nhau cho kết quả không trùng nhau về giá trị tuyệt đối, nhưng đã bổ sung cho nhau, phù hợp với nhau về kết quả khám phá cuối cùng, và thành phần dung dịch đóng vai trò quyết định đối với sự ăn mòn điện hóa thép, dẫn đến tốc độ ăn mòn thép tăng dần theo dãy (\*).

#### IV - KẾT LUẬN

1. Trong dung dịch nước đã khử khí oxi, natri silicat và natri phot phat đều thuộc loại chất ức chế ăn mòn che chắn: natri silicat ức chế

mạnh quá trình anot, còn natri phot phat ức chế quá trình catot của sự ăn mòn điện hóa thép.

2. Natri silicat ức chế ăn mòn thép tốt hơn natri phot phat ở mọi nhiệt độ khảo sát.

3. Khả năng ức chế ăn mòn thép của natri silicat và natri phot phat phụ thuộc vào nhiệt độ; nó đạt giá trị cực đại tại 60°C.

4. Tác dụng ức chế ăn mòn thép của hỗn hợp natri silicat và natri phot phat phụ thuộc vào tỉ lệ của 2 muối này.

Dung dịch chứa 500 ppm natri silicat và 100 ppm natri phot phat, có thể dùng làm chất ức chế ăn mòn thép trong môi trường nước yếm khí, trên khoảng nhiệt độ rộng từ 30°C đến 140°C, tại vùng không gian vành xuyên của các giếng khai thác dầu khí.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Shimizu Toshimiko, Ibe Hiroshi, US Patent, Number: 4609573, Publication date: September 2, 1986.
2. Mullins, US Patent, Number: 4961678, Publication date : October 9, 1990.
3. Sinko, US Patent, Number: 6139610, Publication date : October 31, 2000.
4. Zaid, US Patent, Number: 5595679, Publication date: January 21, 1997.
5. Turcotte, et al., Number: 6228283, Publication date: May 8, 2001.
6. M. Raghavan, Proceedings of the 12<sup>th</sup> Asia Pacific Corrosion Control Conference, October 8-12, 2001, Seoul -Korea, Vol. 2, 857 (2001).
7. R. D. Armstrong, L. Peggs, A. Walsh. J. Applied Electrochem., **24**, 1244, (1994).
8. Boffardi Bennttp., EP Patent, Number: 0510989, Publication date: October 28, 1992.
9. Vu Dinh Huy, Vo Ngoc Tiep, Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Corrosion Congress, Beijing- China, September 19 to 24, 2005. In CD-ROM. (In abstract: Paper Number 17-8, page 508) (2005).
10. Vũ Đình Huy, Đặng Mậu Chiến, Lê Thị Lý. Tạp chí Hóa học, T. 44, số 5, 592 (2006).
11. -16. ASTM Standards: G1-90, G31-72, G111-92, G5-94, G102-89, G106-89.