

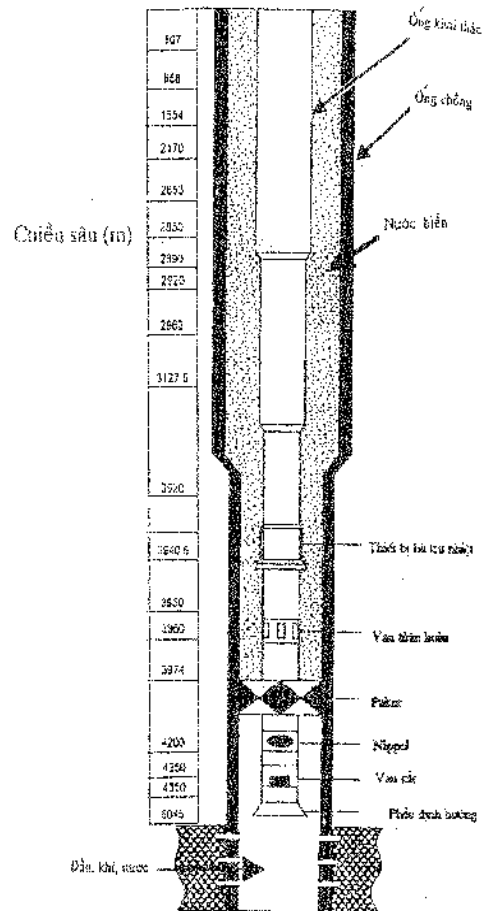
## NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG ỨC CHẾ ĂN MÒN THÉP CỦA NATRI SILICAT TRONG CÁC THIẾT BỊ KHAI THÁC DẦU KHÍ

VŨ ĐÌNH HUY\*, LÊ THỊ LÝ\*\*, LÊ VŨ DŨNG\*\*\*

### I. GIỚI THIỆU

Khai thác dầu khí là ngành công nghiệp non trẻ nhưng đã có nhiều đóng góp cho nền kinh tế quốc dân của nước ta. Ở các giếng dầu, người ta bơm nước biển vào khoảng không vành xuyên giữa các ống chống hoặc giữa ống chống và ống khai thác để cân bằng áp suất thủy tĩnh. Sau một thời gian các thiết bị này bị ăn mòn rất nghiêm trọng. Trước tình hình đó, chúng tôi đã và đang nghiên cứu dung dịch nước có tính ức chế ăn mòn thép với mục đích là dung dịch này có thể thay thế nước biển, kéo dài tuổi thọ cột ống chống và cột ống khai thác.

Khả năng ức chế ăn mòn của Natri silicat đã được công bố trên một số bài báo và website [ 5, 6, 7, 8 ]. Hầu hết các nghiên cứu này chỉ được tiến hành ở nhiệt độ thường và dùng để bảo vệ hệ thống chứa nước làm lạnh. Trong bài báo này, chúng tôi công bố những kết quả nghiên cứu về khả năng ức chế ăn mòn của Natri silicat cho loại thép P110, nguyên liệu chế tạo các ống chống và ống khai thác của các giếng khai thác



Hình 1. Sơ đồ cấu tạo giếng khai thác dầu khí

\*Khoa Công nghệ Vật liệu, ĐHBK Tp.HCM.

\*\* Khoa Hóa, ĐHSPTP.HCM.

\*\*\* Công ty dầu khí Cửu Long (Cuu Long Joint Operating Company)

dầu khí. Các thí nghiệm được tiến hành ở các nhiệt độ 30°C, 60°C, 100°C và 140°C, phù hợp với nhiệt độ thực tế ở các giếng khoan khí độ sâu tăng dần [9].

**II. THỰC NGHIỆM**

**1. Mẫu thí nghiệm**

Mẫu được cắt từ ống khai thác làm bằng thép cacbon P110, có chiều dày thành ống là 6.88mm. Thành phần hóa học của thép P110 được ghi trong bảng số 2 theo số liệu phân tích của hãng sản xuất tại Cộng hòa liên bang Đức.

Nguyên tố	C	Mn	P	S	Si
Hàm lượng(%)	0.24	1.32	0.22	0.013	0.16

- Giới hạn chảy (độ bền xoắn): min 110000psi, max 140000 psi [4]
- Độ bền kéo căng: min 125000 psi[4]

**2. Phương pháp nghiên cứu**

Chúng tôi sử dụng phương pháp trọng lượng theo tiêu chuẩn của Mỹ ASTM G1-90 [1]. Mẫu thí nghiệm dạng phẳng, kích thước 50x15x3 mm, khoan 2 lỗ đường kính 2mm. Thí nghiệm trong các dung dịch thông khí ở nhiệt độ phòng thực hiện theo tiêu chuẩn Mỹ ASTM G31 – 72 [2]. Mẫu được ngâm trong các dung dịch với tỷ lệ không nhỏ hơn 20 ml/cm<sup>2</sup> để bảo đảm sản phẩm ăn mòn sinh ra trong thời gian ngâm mẫu không ảnh hưởng đến thành phần hóa học của dung dịch. Thời gian thử nghiệm: 4 giờ, 8 giờ, 12 giờ, 24 giờ, 48 giờ, 72 giờ, 96 giờ, 120 giờ, 168 giờ, 240 giờ. Mỗi thí nghiệm dùng 3 mẫu. Thí nghiệm trong các bình thép kín ở các nhiệt độ 60°C, 100°C, 140°C và ở áp suất cao, thực hiện theo tiêu chuẩn Mỹ ASTM G111-92 [3]. Dùng dây mảnh không dẫn điện, bền nhiệt buộc chặt hai đầu của hai mẫu vào thang treo làm bằng teflon sao cho các mẫu được giữ ở lại vị trí lơ lửng ngập trong dung dịch; mẫu không tiếp xúc với nhau, với giá treo mẫu và với thành bình phản ứng. Thí nghiệm ở áp suất cao được thực hiện trong thiết bị Cement Mortar Consistometer KS -3. Thời gian thí nghiệm ở các nhiệt độ 60°C, 100°C, 140°C là 4 và 8 giờ.

**3. Phương pháp đánh giá**

Trong trường hợp ăn mòn đều, phương pháp đánh giá hiệu quả chống ăn mòn của chất ức chế đáng tin cậy nhất là xác định sự thay đổi trọng lượng mẫu kim loại nhúng trong dung dịch có chứa và không chứa chất ức chế.

Người ta thường đánh giá hiệu quả chất ức chế thông qua các đại lượng hệ số bảo vệ gama hoặc hiệu quả ức chế Z(%).

$$Z(\%) = \frac{V_{mo} - V_{ml}}{V_{mo}} \times 100 (\%)$$

$V_{no}$  : tốc độ ăn mòn kim loại trong môi trường không có chất ức chế.

$V_{ml}$  : tốc độ ăn mòn kim loại trong môi trường có chất ức chế.

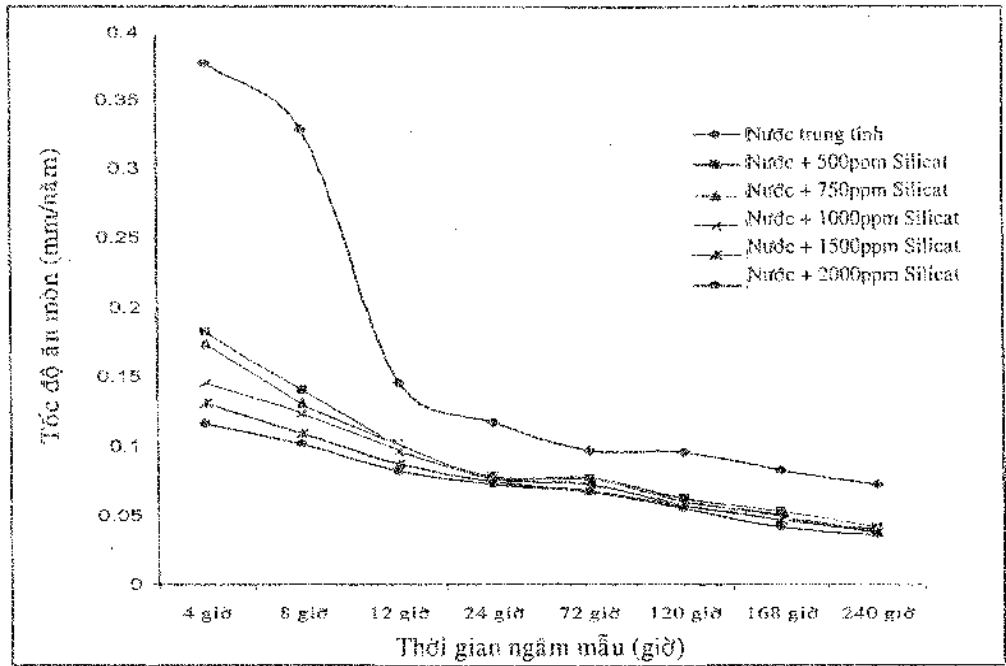
### III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

**Bảng 1:** Ảnh hưởng của chất ức chế Natri silicat đến tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch nước máy ở 30°C trong các khoảng thời gian khác nhau.

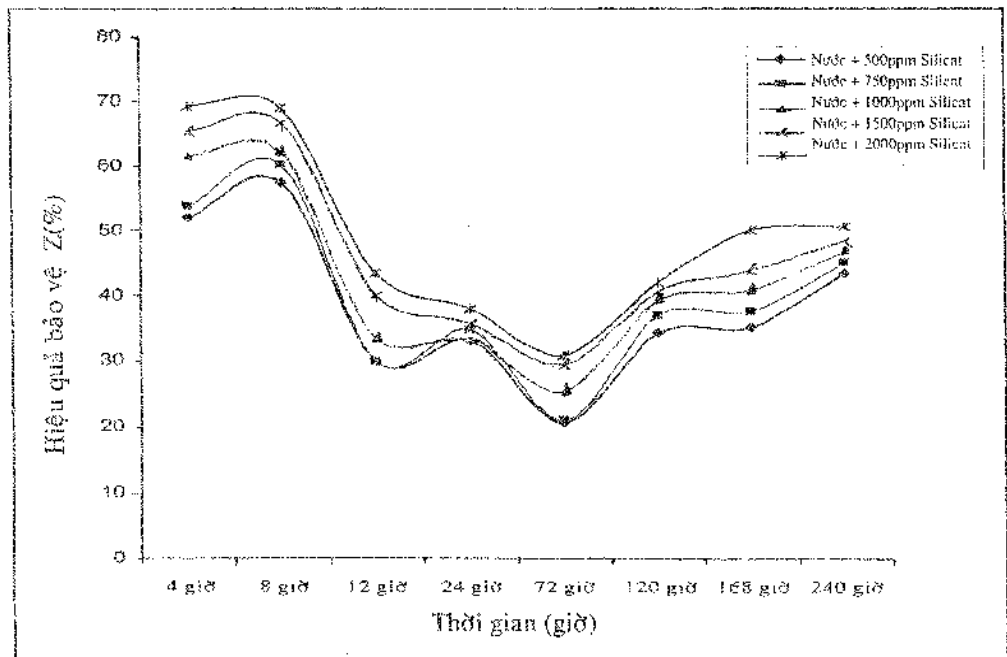
Nồng độ $Na_2SiO_3$ (ppm)	Tốc độ ăn mòn (mm/năm)							
	4 giờ	8 giờ	12 giờ	24 giờ	72 giờ	120 giờ	168 giờ	240 giờ
0	0,3776	0,3289	0,1453	0,1169	0,0972	0,0960	0,0831	0,0727
500	0,1819	0,1400	0,1019	0,0782	0,0772	0,0630	0,0540	0,0412
750	0,1746	0,1309	0,1018	0,0764	0,0768	0,0606	0,0520	0,0400
1000	0,1455	0,1237	0,0970	0,0776	0,0727	0,0582	0,0492	0,0388
1500	0,1309	0,1091	0,0873	0,0752	0,0687	0,0572	0,0468	0,0376
2000	0,1164	0,1018	0,0824	0,0727	0,0671	0,0558	0,0416	0,0359

**Bảng 2:** Hiệu quả bảo vệ thép của chất ức chế Natri silicat trong dung dịch nước máy theo thời gian ở 30°C

Nồng độ $Na_2SiO_3$ (ppm)	Hiệu quả bảo vệ Z(%).							
	4 giờ	8 giờ	12 giờ	24 giờ	72 giờ	120 giờ	168 giờ	240 giờ
500	51,83	57,43	29,87	33,11	20,58	34,38	35,02	43,33
750	53,76	60,20	29,94	34,64	20,99	36,88	37,42	44,98
1000	61,47	62,39	33,24	33,62	25,21	39,38	40,79	46,63
1500	65,33	66,83	39,92	35,67	29,32	40,42	43,68	48,28
2000	69,17	69,05	43,29	37,81	30,97	41,88	49,94	50,62



Hình 2: Sự phụ thuộc tốc độ ăn mòn thép vào thời gian và nồng độ Natri silicat trong dung dịch nước máy ở 30°C



Hình 3: Đồ thị hiệu quả bảo vệ thép của chất ức chế Natri silicat trong dung dịch nước máy theo thời gian ngâm mẫu ở 30°C

Từ đồ thị biểu diễn ở hình 1 và 2, ta thấy tốc độ ăn mòn giảm khi tăng nồng độ chất ức chế và  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  có tác dụng bảo vệ tức thời.

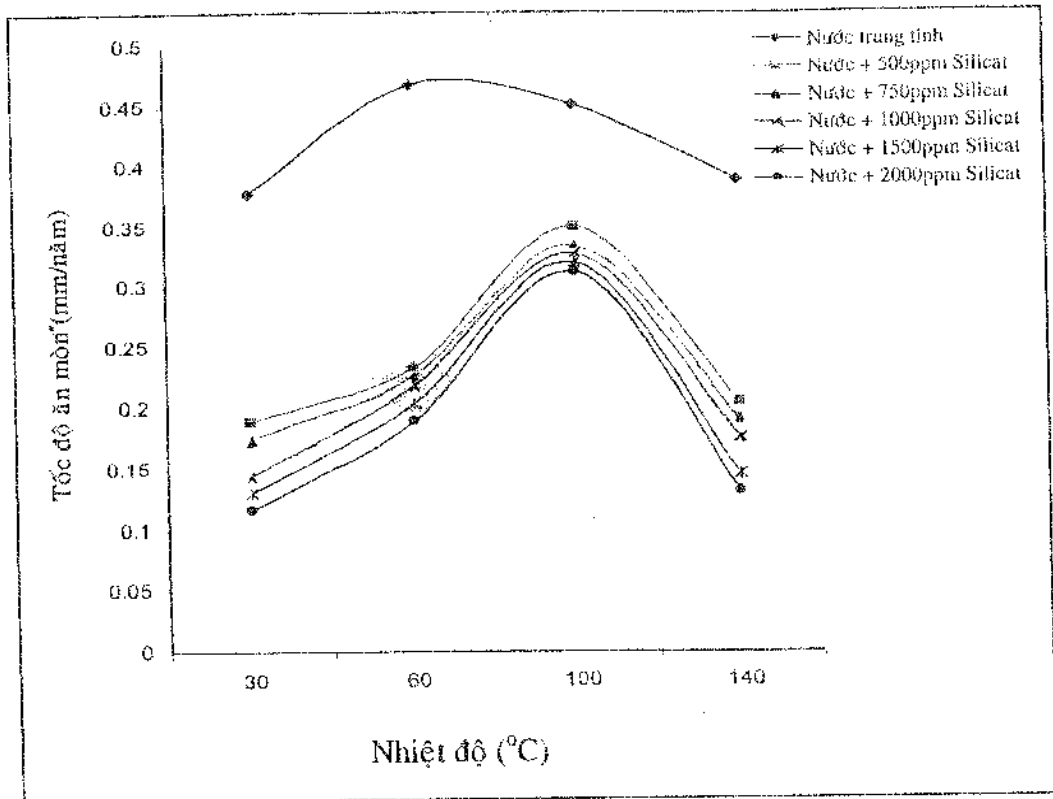
Có thể thấy rằng do sự hình thành màng ức chế diễn ra khá nhanh nên  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  đã phát huy được hiệu quả bảo vệ ngay sau 4 giờ ngâm mẫu. Nồng độ  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  càng cao màng ức chế càng có khả năng phủ kín bề mặt thép tốt hơn.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  có tác dụng ức chế quá trình ăn mòn thép ở nhiệt độ  $30^\circ\text{C}$  ngay cả trong dung dịch nước máy trung tính. Sau 24 giờ ngâm mẫu, ở các dung dịch có nồng độ Natri silicat khác nhau tốc độ ăn mòn ít có sự khác biệt lớn. Điều này cho thấy lớp màng bảo vệ được hoàn thiện dần dần và đến 24 giờ thì gần như hoàn chỉnh. Do đó, ta có thể sử dụng chất ức chế này ở nồng độ thấp khoảng 500 ppm là đủ.

**Bảng 3:** Ảnh hưởng của chất ức chế Natri Silicat đến tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch nước máy ở nhiệt độ  $30^\circ\text{C}$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$  sau 4 giờ ngâm mẫu

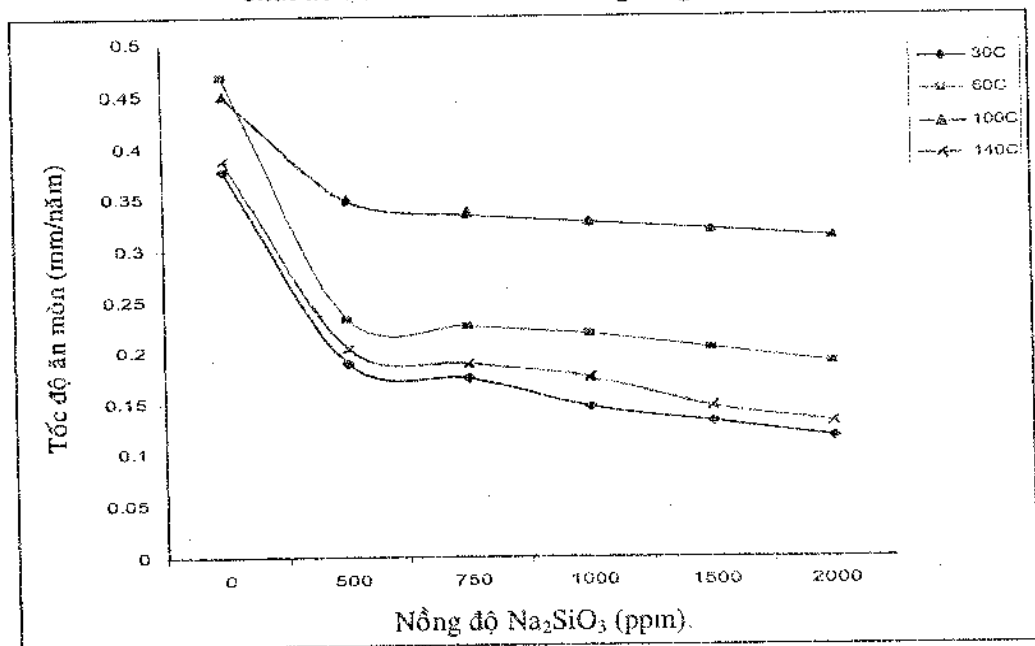
Nồng độ $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (ppm)	Tốc độ ăn mòn (mm/năm)			
	$30^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$	$100^\circ\text{C}$	$140^\circ\text{C}$
0	0,3776	0,4680	0,4510	0,3880
500	0,1891	0,2328	0,3492	0,2037
750	0,1746	0,2255	0,3346	0,1891
1000	0,1455	0,2182	0,3274	0,1746
1500	0,1309	0,2037	0,3201	0,1455
2000	0,1164	0,1891	0,3128	0,1309

**Bảng 4:** Hiệu quả bảo vệ thép của chất ức chế Natri silicat trong dung dịch nước máy theo nhiệt độ sau 4 giờ ngâm mẫu

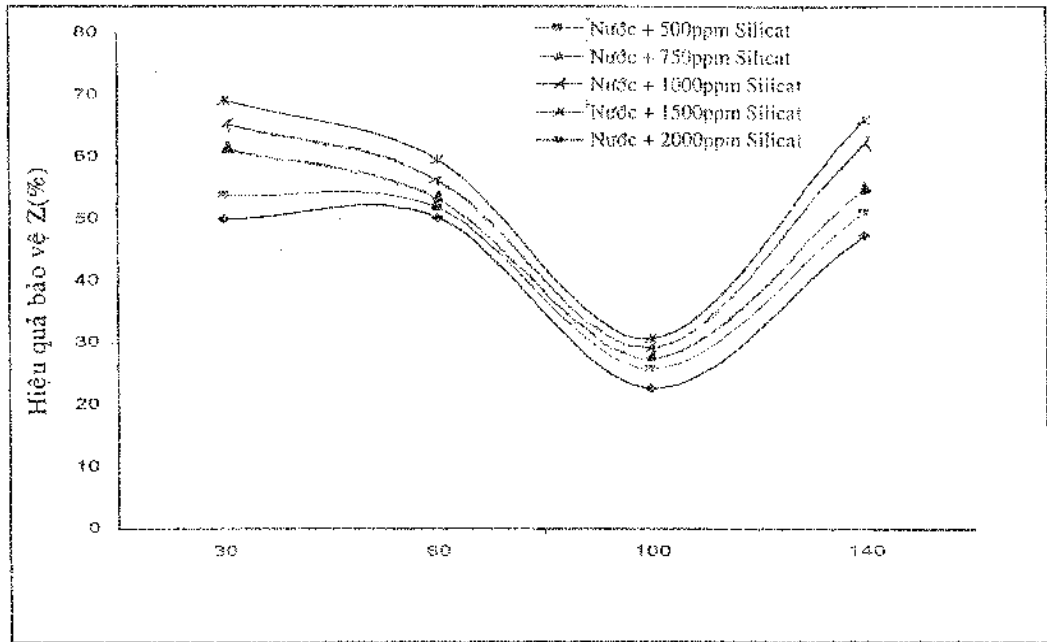
Nồng độ $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (ppm)	Hiệu quả bảo vệ Z (%).			
	$30^\circ\text{C}$	$60^\circ\text{C}$	$100^\circ\text{C}$	$140^\circ\text{C}$
500	49,92	50,26	22,57	47,50
750	53,76	51,82	25,81	51,26
1000	61,47	53,38	27,41	55,00
1500	65,33	56,47	29,02	62,50
2000	69,17	59,59	30,64	66,26



Hình 4: Sự phụ thuộc nhiệt độ của tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch nước máy có mặt chất ức chế Natri silicat sau 4 giờ ngâm mẫu



Hình 5: Sự phụ thuộc vào nồng độ Natri silicat của tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch nước máy ở nhiệt độ khác nhau sau 4 giờ ngâm mẫu



Hình 6: Đồ thị hiệu quả bảo vệ thép của chất ức chế Natri silicat trong dung dịch nước máy theo nhiệt sau 4 giờ ngâm mẫu

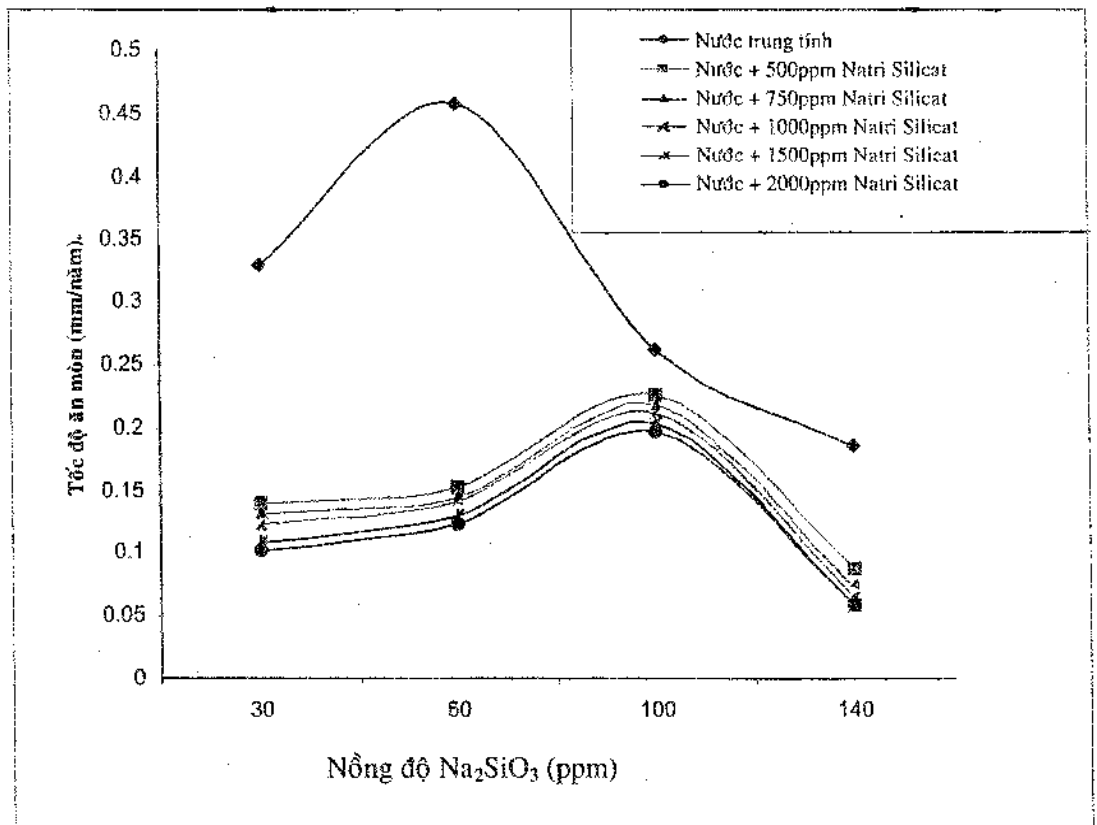
Từ đồ thị biểu diễn ở hình 4, 5 và 6, ta thấy tốc độ ăn mòn tăng nhanh theo nhiệt độ. Từ 30 đến 60<sup>0</sup>, khi tăng nhiệt độ, tốc độ ăn mòn tăng dẫn đến hiệu quả bảo vệ giảm, nhưng vẫn có tác dụng bảo vệ thép, ở nồng độ càng cao, hiệu quả bảo vệ càng tăng. Từ 60 đến 100<sup>0</sup>C, khi tăng nhiệt độ, tốc độ ăn mòn tăng mạnh dẫn đến hiệu quả bảo vệ giảm mạnh. Từ 100<sup>0</sup>C trở đi, khi tăng nhiệt độ, hiệu quả bảo vệ lại tăng lên. Tuy nhiên ở 140<sup>0</sup>C, lượng oxit hòa tan trong dung dịch đã giảm đáng kể dẫn đến tốc độ ăn mòn cũng giảm. Điều này hoàn toàn phù hợp với nội dung của định luật Fick [10].

Bảng 5: Ảnh hưởng của chất ức chế Natri silicat đến tốc độ ăn mòn trong dung dịch nước máy ở nhiệt độ 30<sup>0</sup>C, 60<sup>0</sup>C, 100<sup>0</sup>C, 140<sup>0</sup>C sau 8 giờ ngâm mẫu

Nồng độ Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (ppm)	Tốc độ ăn mòn (mm/năm)			
	30 <sup>0</sup> C	60 <sup>0</sup> C	100 <sup>0</sup> C	140 <sup>0</sup> C
0	0,3289	0,4583	0,2619	0,1855
500	0,1460	0,1518	0,2255	0,0873
750	0,1309	0,1446	0,2182	0,0727
1000	0,1237	0,1409	0,2110	0,0655
1500	0,1091	0,1300	0,2037	0,0585
2000	0,1018	0,1227	0,1964	0,0582

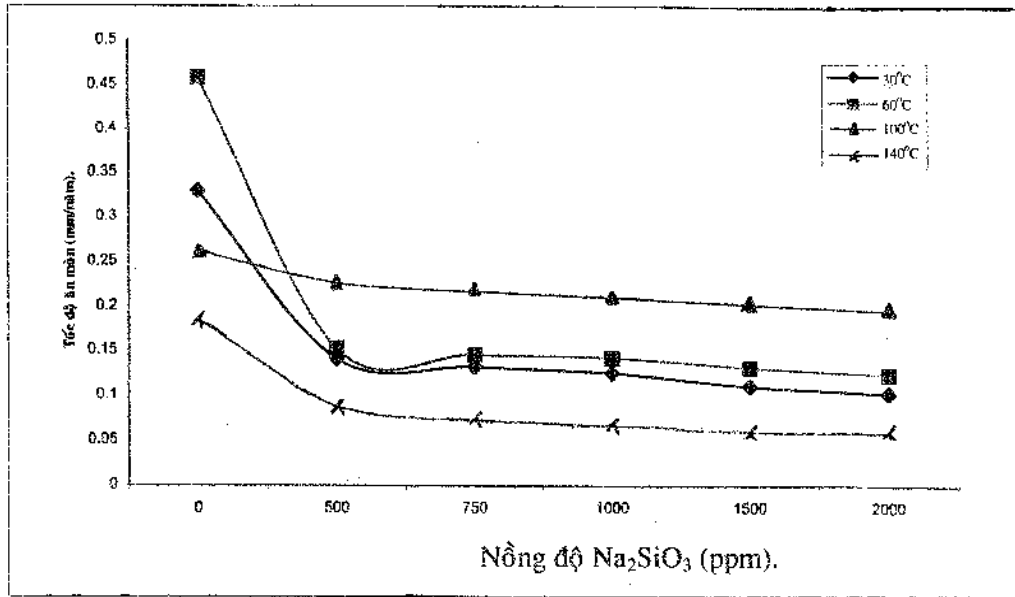
**Bảng 6: Hiệu quả bảo vệ thép của chất ức chế Natri silicat trong dung dịch nước máy theo nhiệt độ sau 8 giờ ngâm mẫu**

Nồng độ Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (ppm)	Hiệu quả bảo vệ Z(%).			
	30°C	60°C	100°C	140°C
500	57,43	66,88	13,90	52,94
750	60,20	68,45	16,69	60,81
1000	62,39	69,26	19,43	64,69
1500	66,83	71,63	22,22	68,46
2000	69,05	73,23	25,01	68,63

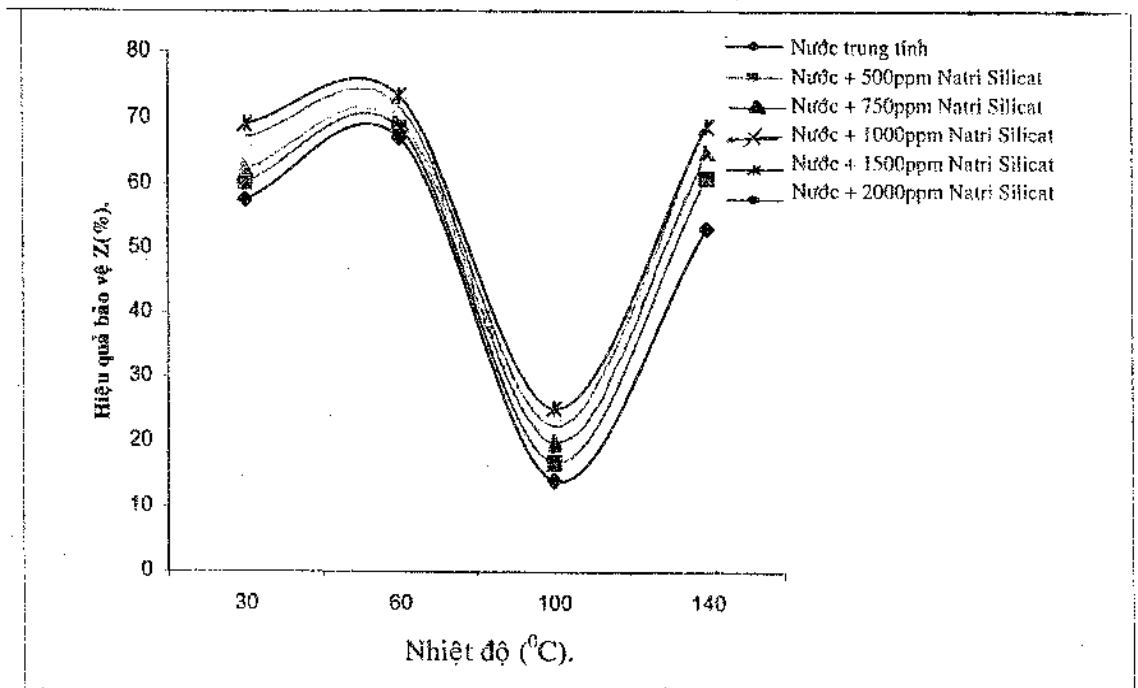


**Hình 7: Sự phụ thuộc nhiệt độ của tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch nước máy có mặt chất ức chế Natri silicat sau 8 giờ ngâm mẫu**





Hình 8: Sự phụ thuộc vào nồng độ Natri silicat của tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch nước máy ở nhiệt độ khác nhau sau 8 giờ ngâm mẫu



Hình 9: Đồ thị hiệu quả bảo vệ thép của chất ức chế Natri silicat trong dung dịch nước máy theo nhiệt độ sau 8 giờ ngâm mẫu

Dựa vào đồ thị ở hình 7, 8 và 9, ta nhận thấy sau 8 giờ ngâm mẫu, quá trình ăn mòn vẫn diễn ra theo quy luật tương tự như trường hợp sau 4 giờ ngâm mẫu. Tốc độ ăn mòn tăng theo nhiệt độ. Hiệu quả bảo vệ thấp nhất ở 100°C. Những dung dịch có nồng độ chất ức chế này cao hơn sẽ có hiệu quả bảo vệ tốt hơn. Để có một kết luận chính xác về ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ ăn mòn trong trường hợp này chúng ta cần phải có những hệ thống đặc biệt ngăn sự thoát O<sub>2</sub> ra khỏi hệ thống ở nhiệt độ cao. Nhìn chung, ở nhiệt độ cao cần sử dụng nồng độ Natri silicat cao hơn khoảng 1500 ppm.

#### IV. KẾT LUẬN

Natri silicat Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> hay Na<sub>2</sub>O.SiO<sub>2</sub> trong nước bị thủy phân với sự tạo thành NaOH và axit silicic dưới dạng keo và gel. Khi tiếp xúc trực tiếp với thép, đại lượng điện trở phân cực của dung dịch này tăng mạnh gây tác dụng kìm hãm quá trình ăn mòn. Tác dụng ức chế của Natri silicat có thể xem như tác dụng tổng hợp thụ động và phong tỏa bề mặt thép. Axit silicic tương tác với Fe(OH)<sub>2</sub> và FeO tạo thành các hợp chất hóa học tham gia vào sự tạo thành màng ferrosilicat liên tục có thành phần phức tạp. Màng ferrosilicat được hình thành nhanh và với thời gian lớp màng này hoàn thiện dần, phát huy khả năng bảo vệ thép. Ở nhiệt độ 30°C nồng độ chất ức chế Natri silicat được đề nghị là 500m ppm. Ở nhiệt độ cao, lớp màng bảo vệ dễ bị phá vỡ. Do đó cần phải sử dụng nồng độ natri silicat cao hơn, khoảng 1500 ppm, để tạo điều kiện cho sự tái tạo lớp màng bảo vệ.

Kết quả nghiên cứu cho thấy Natri silicat đã có khả năng chống ăn mòn thép trong môi trường trung tính nhưng hiệu quả bảo vệ chưa cao. Vì vậy, chúng tôi đang tiếp tục nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn của Natri silicat trong môi trường kiềm.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] ASTM G 1-90: Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens.
- [2] ASTM G 31-72: Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals.
- [3] ASTM G111 – 92: Standard Guide for corrosion tests in high temperature or high pressure environment or both.
- [4] U.S. Customary Units, (1995), Specification for casing tubing, API specification 5 CT, fifth edition, April 1, 119 page.
- [5] Anees U. Malik, Nausha Asrar and Ismail N. Andijani, Malik A. Abdul Haiy, (2000), Corrosion prevention of steel structure with sodium silicate, Research & Development Center, Saline Water Conversion Corporation and Adwan Chemicals Industries, Saudi Arabia.
- [6] [Http://www.steamforum.com](http://www.steamforum.com).
- [7] [Http:// The use of chloramination and sodium silicate to inhibit corrosion in mild steel pipes.htm](http://The use of chloramination and sodium silicate to inhibit corrosion in mild steel pipes.htm).

- [8] M. Raghavan. Corrosion prevention and development of corrosion inhibitors. In "A proceedings of the 12<sup>th</sup> Asia Pacific Corrosion Control Conference, 2001", volume 2, pp 857 – 869.
- [9] Trương Cam Bảo, (1996), *Từ điển dầu khí Anh – Việt*, NXB KH-KT Hà Nội, trang 107.
- [10] W.A. Schultze, Phan Lương Cẩm (1985), *Ăn mòn và bảo vệ kim loại*.

**Abstract:**

**Corrosion inhibitability of propping up pipes  
and oil exploiting pipelines of Silicate Natrium in the neutral environment**

The corrosion behavior of P110 stainless steel in aqueous sodium silicat solutions was investigated by weight method. The obtained results point out that sodium silicat is an effective inhibitor even in high temperature environment. The data in weight method have clearly demonstrated that for longer immersion times the inhibitive action is considerably improved.