

## **QUÁ TRÌNH ĂN MÒN THÉP TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BIỂN VÙNG MỎ BẠCH HỔ VÀ KHẢ NĂNG BẢO VỆ THÉP CỦA $\text{NaNO}_2$ , MONOETANOLAMIN VÀ HỖN HỢP**

**Nguyễn Thị Phương Thoa**

Trường Đại Học Khoa Học Tự Nhiên

Nguyễn Nhị Trự - Phạm Minh Tâm

Viện Kỹ Thuật Nhiệt Đới & Bảo Vệ Môi Trường

( Bài nhận ngày 27/08 /1998)

**TÓM TẮT :** Khả năng ức chế ăn mòn thép G105, N80 của  $\text{NaNO}_2$ ; monoetanolamin (MEA) và hỗn hợp của chúng trong môi trường nước biển lấy từ ngoài khơi Vũng Tàu đã được nghiên cứu bằng phương pháp trọng lượng và phương pháp điện hóa. Các hỗn hợp ức chế với nồng độ khác nhau đã được khảo sát. Kết quả cho thấy hiệu quả ức chế đạt trên 90% đối với cả hai loại thép G105 và N80 khi dùng hỗn hợp  $\text{NaNO}_2$ +MEA, trong khi đó từng loại ức chế riêng rẽ chỉ cho hiệu quả xấp xỉ 60% (khi dùng MEA) và 70 - 80% (khi dùng  $\text{NaNO}_2$ ) ở cùng nồng độ. Đồng thời, động học quá trình ăn mòn các loại thép trên trong nước biển cũng được khảo sát và bàn luận.

### **MỞ ĐẦU.**

Rất nhiều kết cấu kim loại trong hệ thống khai thác dầu ở vùng mỏ Bạch Hổ, Vũng Tàu được chế tạo bằng thép hợp kim thấp và tiếp xúc thường xuyên với môi trường nước biển. Trong môi trường đó, tốc độ ăn mòn của thép khá cao, vì vậy nhu cầu bảo vệ là hết sức cần thiết. Hiện nay tại các giàn khoan khai thác, do áp lực của dầu giảm, phải tiến hành bơm ép vỉa bằng nước biển, nhu cầu bảo vệ thép lại càng trở nên cấp bách. Một trong những biện pháp bảo vệ được áp dụng rộng rãi trong và ngoài nước là sử dụng chất ức chế ăn mòn. Ở nước ngoài đã có khá nhiều chất ức chế khác nhau được nghiên cứu trong lĩnh vực này. Tuy nhiên việc sử dụng đồng thời các chất ức chế với bản chất điện hóa khác nhau, nhằm bổ sung cho nhau để nâng cao hiệu quả bảo vệ thép, là biện pháp được nhiều nhà khoa học quan tâm. Một trong những hệ được lưu ý là dùng  $\text{NaNO}_2$  kết hợp với các amin, trong đó  $\text{NaNO}_2$  khống chế quá trình anod, còn amin có khả năng khống chế cả hai quá trình, đặc biệt là quá trình cathod. Những nghiên cứu sau đây của chúng tôi là bước đầu xác định khả năng trên của hệ  $\text{NaNO}_2$  - monoetanolamin (MEA) đối với thép hợp kim thấp trong môi trường nước biển mỏ Bạch Hổ, Vũng Tàu.

### **VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP**

Đối tượng nghiên cứu là thép hệ thống khoan với ký hiệu G105 dùng làm cần khoan và N80 dùng làm ống chống, có thành phần như trong Bảng 1. Ngoài các nguyên tố nêu trên bảng, N80 còn chứa (%): Sn - 0,01; Al - 0,025; Ti - 0,025; As - 0,0014; Ca - 0,0024.



**Bảng 1:** Thành phần hóa học của thép (%)

Loại thép	C	Mn	Si	P	S	Mo	Cr	Ni	Cu
G105	0,24	1,28	0.19	0,015	0,005	-	-	-	-
N80	0,24	1,35	0,28	0.009	0,005	0,036	0,060	0,080	0,146

Nước biển được lấy tại Giàn khoan số 10, ở độ sâu 10 m, có tính chất và thành phần hóa học như trong Bảng 2.

**Bảng 2.** Tính chất và thành phần mẫu nước biển khảo sát

Thành phần	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup> & K <sup>+</sup>
Hàm lượng (mg/l)	19231	2594	122	0	372	1225	11500
Các tính chất khác	Tổng lượng muối khoáng (g/l) : 35,05 pH : 7,25 Tỷ trọng (g/cm <sup>3</sup> ) : 1,02						

Áp dụng phương pháp đo phân cực, theo tiêu chuẩn ASTM [1,2], trên máy Potentiostat WENKING LT-78 kết nối với vi tính đã khảo sát quá trình ăn mòn thép G105 và N80 trong nước biển và khả năng ức chế ăn mòn thép của NaNO<sub>2</sub> và MEA và hỗn hợp.

Điện cực làm việc: Các mẫu thép G105 và N80 được cắt theo hình trụ dài khoảng 30 mm và bọc trong teflon để chừa bề mặt làm việc với diện tích 1 cm<sup>2</sup>. Điện cực so sánh là điện cực calomel bão hòa. Điện cực đối là dây platin.

Việc quét thế được thực hiện theo hai chế độ: trong khoảng ± 30 mV xung quanh thế dừng (E<sub>st</sub>) và từ E<sub>st</sub> - 300mV đến E<sub>st</sub> + 300mV. Tốc độ quét thế 0,5 mV/giây.

Mật độ dòng ăn mòn được tính toán theo phương pháp điện trở phân cực (phương trình Stern-Geary):

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303R_p(b_a + b_c)}$$

trong đó các hệ số b<sub>a</sub> và b<sub>c</sub> được xác định từ phương pháp ngoại suy Tafel.

Các thí nghiệm được tiến hành ở điều kiện nhiệt độ 30°C và 80°C tại áp suất thường. Hiệu quả bảo vệ được xác định từ tốc độ ăn mòn thông qua biểu thức:

$$Z(\%) = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100\%$$



Với :  $i_0$  – mật độ dòng ăn mòn khi không có chất ức chế

$i$  - mật độ dòng ăn mòn khi có chất ức chế

**KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

**1. Độ bền ăn mòn của thép G105 và N80 trong nước biển và ảnh hưởng của nhiệt độ.**

Từ những đường cong phân cực thép G105 và N80 trong nước biển vùng mỏ Bạch Hổ đã xác định các thông số điện hóa của quá trình ăn mòn thép. Những số liệu thu được ở nhiệt độ 30°C và 80°C trình bày trong bảng 3.

**Bảng 3:** Thông số điện hóa của quá trình phân cực thép G105 và N80 trong nước biển vùng mỏ Bạch Hổ.

Thông số	G105		N80	
	30°C	80°C	30°C	80°C
$-E_{corr.}, V$	0,570	0,565	0,563	0,564
$b_a, V$	0,154	0,081	0,159	0,107
$-b_c, V$	0,519	0,166	0,259	0,130
$R_p, \Omega.cm^2$	273	185	189	180
$i_{corr.}, mA/cm^2$	0,215	0,128	0,248	0,141

Giá trị thế ăn mòn ( $E_{corr.}$ ) của hai loại thép gần bằng nhau và hầu như không thay đổi theo nhiệt độ. Những trị số về mật độ dòng ăn mòn cho thấy tốc độ ăn mòn của thép G105 nhỏ hơn so với tốc độ ăn mòn thép N80. Điều này một phần có thể là do trị số điện trở phân cực  $R_p$  của thép G105 trong nước biển lớn hơn so với thép N80. Tốc độ ăn mòn của hai loại thép này, tính được từ các giá trị mật độ dòng ăn mòn theo định luật Faraday, phù hợp với kết quả khảo sát của các tác giả khác trong những điều kiện tương tự [3,4].

Độ dốc Tafel của quá trình phân cực catod,  $b_c$ , của thép G105 ở 30°C là 0,519V, lớn hơn nhiều so với 0,259V của thép N80; trong khi các giá trị của quá trình phân cực anod  $b_a$  tương ứng là 0,154V và 0,159V. Điều này cho thấy quá trình khuếch tán oxy tới bề mặt điện cực thép G105 giữ vai trò quan trọng hơn trong động học ăn mòn so với thép N80. Điều đó có thể do ảnh hưởng của thành phần hợp kim.

**Bảng 4:** Tốc độ ăn mòn ( $g/m^2.giờ$ ) của thép G105 và N80 trong nước biển, xác định bằng phương pháp hao hụt khối lượng.

Thời gian ngâm mẫu, giờ	G105		N80	
	30°C	80°C	30°C	80°C
4	0,793	0,780	0,882	0,734
8	0,643	0,604	0,639	0,612
16	0,484	0,483	0,552	0,515
24	0,392	0,384	0,456	0,448

Khi tăng nhiệt độ từ 30°C lên 80°C nhận thấy có sự thay đổi rõ rệt trong động học ăn mòn thép, thể hiện qua các yếu tố sau:

- Hằng số Tafel của đường phân cực catod  $b_c$  giảm rõ rệt đối với cả hai loại thép. Điều này chứng tỏ ở nhiệt độ cao, tốc độ vận chuyển oxy đến bề mặt điện cực nhanh hơn do đó quá trình khuếch tán oxy đến bề mặt điện cực có thể không còn giữ vai trò tốc định trong động học ăn mòn thép nữa.

- Mật độ dòng ăn mòn giảm theo nhiệt độ đối với cả hai loại thép trong vùng nồng độ khảo sát, điều này cũng được suy ra từ kết quả khảo sát tốc độ ăn mòn bằng phương pháp hao hụt khối lượng (bảng 4) theo tiêu chuẩn ASTM [5]. Một điều lý thú là sự giảm tốc độ ăn mòn này lại không dựa trên sự tăng giá trị điện trở phân cực. Không những thế trị số điện trở phân cực còn hơi giảm đi khi nhiệt độ tăng từ 30°C lên 80°C (bảng 3).

## **2. Khả năng ức chế ăn mòn thép của nitrit natri, monoetanolamin và hỗn hợp của chúng.**

Kết quả khảo sát khả năng ức chế ăn mòn thép G105 và N80 trong môi trường nước biển của nitrit natri, monoetanolamin và hỗn hợp  $\text{NaNO}_2 + \text{MEA}$  được trình bày trên các bảng 5 và bảng 6. Hỗn hợp  $\text{NaNO}_2 + \text{MEA}$  được dùng với tỷ lệ 1:1 theo khối lượng. Nồng độ các chất ức chế thay đổi từ 0 đến 120mg/lít.

**Bảng 5. Hiệu quả ức chế ăn mòn thép G105 của  $\text{NaNO}_2$ , MEA và hỗn hợp.**



Nồng độ ức chế (mg/l)	NaNO <sub>2</sub>		MEA		NaNO <sub>2</sub> + MEA	
	<i>i</i> <sub>corr</sub> mA/cm <sup>2</sup>	Z (%)	<i>i</i> <sub>corr</sub> mA/cm <sup>2</sup>	Z (%)	<i>i</i> <sub>corr</sub> mA/cm <sup>2</sup>	Z (%)
0	0,2150	0	0,2150	0	0,2150	0
80	0,0960	55,34	0,1290	40,00	0,0820	61,86
90	0,0670	68,83	0,1060	50,70	0,0480	77,67
100	0,0380	82,33	0,0840	60,93	0,0153	92,88
110	0,0384	82,14	0,0840	60,93	0,0152	92,93
120	0,0384	82,14	0,0842	60,84	0,0153	92,88

Trong khoảng nồng độ đã khảo sát của các chất ức chế, mật độ dòng ăn mòn, và suy ra, tốc độ ăn mòn của cả hai loại thép đều giảm khi nồng độ chất ức chế tăng từ 0 đến khoảng 100 mg/l. Vượt quá nồng độ này, tốc độ ăn mòn thép hầu như không thay đổi. Tương ứng, hiệu quả bảo vệ thép G105 và N80 của NaNO<sub>2</sub>, MEA và hỗn hợp tăng theo nồng độ và đạt giá trị cao ổn định tại nồng độ chất ức chế khoảng 100 – 120 mg/l.

Hiệu quả bảo vệ cả hai loại thép được khảo sát trong nước biển khi sử dụng nitrit natri làm ức chế nói chung cao hơn khi sử dụng monoetanolamin (Z = 70 – 80% đối với NaNO<sub>2</sub> so với Z = khoảng 60% đối với MEA)

**Bảng 6. Hiệu quả ức chế ăn mòn của NaNO<sub>2</sub>, MEA và hỗn hợp đối với thép N80**

Nồng độ ức chế (mg/l)	NaNO <sub>2</sub>		MEA		NaNO <sub>2</sub> + MEA	
	<i>i</i> <sub>corr</sub> mA/cm <sup>2</sup>	Z (%)	<i>i</i> <sub>corr</sub> mA/cm <sup>2</sup>	Z (%)	<i>i</i> <sub>corr</sub> mA/cm <sup>2</sup>	Z (%)
0	0,2480	0	0,2480	0	0,2480	0
80	0,0950	61,69	0,1260	49,19	0,0849	65,77
90	0,0690	72,18	0,1070	56,85	0,0498	79,92
100	0,0570	77,02	0,0890	64,11	0,0198	92,02
110	0,0560	77,42	0,0893	63,99	0,0199	91,98
120	0,0560	77,42	0,0893	63,99	0,0198	92,02



Phép đo đường cong phân cực thế động cho thấy, khi có sự hiện diện của  $\text{NaNO}_2$  hằng số Tafel của quá trình catod  $b_c$  ít thay đổi, trong khi đó hằng số Tafel của quá trình anod  $b_a$  lại tăng đáng kể (bảng 7). Điều đó có nghĩa là  $\text{NaNO}_2$  chỉ ức chế quá trình anod. Ngược lại, các hệ số trên đều ít nhiều thay đổi khi dùng MEA làm chất ức chế, chứng tỏ hóa chất này có khả năng ức chế cả hai quá trình catod và anod. Như vậy, trong nước biển vùng mỏ Bạch Hổ, các chất ức chế trên thể hiện đầy đủ tính năng của chúng theo cơ chế kinh điển của quá trình ức chế ăn mòn trong môi trường trung tính [7].

Hiệu quả bảo vệ thép khi dùng hỗn hợp  $\text{NaNO}_2 + \text{MEA}$  đã tăng lên đáng kể (trên 90%, bảng 5,6), cho thấy khả năng ức chế tốt của hệ này đối với thép G105 và N80 trong môi trường nước biển. Xét  $b_a$  và  $b_c$  của hỗn hợp so với từng chất riêng rẽ có thể khẳng định rằng quá trình anod đã bị khống chế mạnh khi dùng hỗn hợp ( $b_a$  tăng từ 0,192V lên 0,46V và từ 0,197V lên 0,47V tương ứng đối với thép G105 và thép N80). Quá trình catod tuy có bị ức chế nhưng không nhiều. Nồng độ để hiệu quả ức chế đạt giá trị cao ổn định là 100mg/l ở các điều kiện khảo sát.

**Bảng 7: Ảnh hưởng của chất ức chế  $\text{NaNO}_2$ , MEA và hỗn hợp (nồng độ 100mg/l) lên thông số điện hóa của quá trình phân cực thép G105 và N80 trong nước biển.**

Thông số	G105			N80		
	$\text{NaNO}_2$	MEA	$\text{NaNO}_2 + \text{MEA}$	$\text{NaNO}_2$	MEA	$\text{NaNO}_2 + \text{MEA}$
$-E_{\text{corr.}}$ , V	0,310	0,428	0,505	0,305	0,413	0,498
$b_a$ , V	0,420	0,255	0,460	0,410	0,250	0,470
$-b_c$ , V	0,475	0,590	0,520	0,260	0,358	0,485

Tuy nhiên, những kết quả trên đây mới mang tính định hướng, vì điều kiện thực tế đòi hỏi phải có những khảo sát bổ sung ở vùng nhiệt độ và áp suất cao hơn. Chúng tôi sẽ trình bày các kết quả đó trong những thông báo tiếp theo.

**CORROSION INHIBITING EFFECT OF  $\text{NaNO}_2$ , MONOETHANOLAMINE AND THEIR MIXTURE ON STEEL IN SEAWATER MEDIUM OF BACH HIO (VUNG TAU)**

Nguyen Thi Phuong Thoa - Nguyen Nhi Tru - Pham Minh Tam

**ABSTRACT:** Corrosion inhibition effect of  $\text{NaNO}_2$ , monoethanolamine & their mixture on steel G105 & N80 in seawater medium from Vung Tau offshore were measured by electrochemical method. The inhibitor mixtures with various concentrations were investigated. The inhibition efficiency of the mixture is higher than 90% in comparison with approximetly 60% for MEA and 70-80% for  $\text{NaNO}_2$  at the same concentrations. Besides, some kinetic aspects for corrosion process of these steels in sea water were also studied and discussed.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. ASTM G5-94 : Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic polarization measurements.
2. ASTM G59-91 : Potentiodynamic polarization resistance measurements conducting.
3. Vũ Đình Huy, Nguyễn Thị Phương Thoa, Trần Mai Hân. “Nghiên cứu sự ăn mòn cần khoan ống, chống trong dung dịch khoan, trong nước biển, nước giếng, nước vỉa và nước tách từ dầu thô”. *Hội thảo “Môi trường nhiệt đới Việt Nam với vấn đề ăn mòn và bảo vệ kim loại”*. TP Hồ Chí Minh. Tháng 3/1997, tr. 83 - 90.
4. Nguyễn Văn Vạn, Hoàng Văn Thắm, ... . “Nghiên cứu chống ăn mòn bên trong hệ thống khai thác dầu mỏ Bạch Hổ “. *Hội thảo “Môi trường nhiệt đới Việt Nam với vấn đề ăn mòn và bảo vệ kim loại”*. TP Hồ Chí Minh. Tháng 3/1997, tr. 69 - 82.
5. ASTM G1-90 : Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens.
6. ASTM G31-72 : Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals.
7. I. Saunders. *Anti-corrosion methods and materials* **43**, No. 3, p.21 – 25, 1996