

# TÁC ĐỘNG CỦA CÁC PHỤ GIA LÊN QUÁ TRÌNH ĂN MÒN THÉP TRONG NƯỚC BIỂN BƠM ÉP VỈA

Vũ Đình Huy\*, Nguyễn Thị Phương Thoa\*\*, Phạm Quốc Trung\*\*

\* Xí nghiệp Liên doanh Vietsovpetro, \*\* Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc Gia TP. HCM

(Bài nhận ngày 04 tháng 4 năm 2002, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 25 tháng 4 năm 2002)

**TÓM TẮT:** Nước biển phải được xử lý cẩn thận bằng nhiều hóa phẩm trước khi được bơm ép qua đường ống thép vào các tầng sản phẩm để duy trì áp suất vỉa dầu. Ảnh hưởng riêng biệt và đồng thời của 5 hóa phẩm (chất khử oxy, chất làm đông tụ, chất diệt khuẩn, chất lọc phụ trợ và chất chống tạo bọt) đến động học ăn mòn thép cacbon trong nước biển động và tĩnh, thông khí và kín khí không chứa oxy, đã được nghiên cứu bằng phương pháp tổn thất khối lượng. Việc loại bỏ hoàn toàn oxy đã ức chế hữu hiệu quá trình ăn mòn thép. Tuy nhiên hiệu quả ức chế ăn mòn của chất khử oxy giảm khi có mặt các hóa phẩm khác, đặc biệt là sulfat sắt (III).

Dựa vào các kết quả nhận được đã đề xuất cơ chế tác động của các hóa phẩm lên quá trình ăn mòn thép cacbon trong nước biển bơm ép vỉa.

## 1. GIỚI THIỆU

Xí nghiệp Liên doanh Vietsovpetro đang áp dụng biện pháp bơm ép nước biển đã qua xử lý hóa học vào tất cả các tầng sản phẩm của ba mỏ Bạch Hổ, Rồng và Đại Hùng, để duy trì áp suất vỉa nhằm góp phần gia tăng sản lượng khai thác dầu.

Theo các tiêu chuẩn API, ASTM, NACE thì nước biển bơm ép vào vỉa dầu phải có chất lượng rất cao, đáp ứng các yêu cầu nghiêm ngặt sau:

- Hàm lượng tạp chất cơ học trong nước không được nhiều hơn 0,01 mg/l.
- Nồng độ khí oxy hòa tan trong nước không được cao hơn 0,015 mg/l
- Hoạt tính ăn mòn thép cacbon của nước không được vượt quá 0,1 mm/năm.
- Vi khuẩn khử sunfat không được tồn tại trong nước.

Muốn đạt được các chỉ tiêu kỹ thuật nêu trên, người ta bơm vào hệ thống xử lý nước biển các chất chống sulfat, chất làm đông tụ (sắt III sunfat), chất làm phụ trợ (polyelectrolyte), chất khử oxy, chất diệt khuẩn và chất chống ăn mòn thép.

Kết quả nghiên cứu trước đây của chúng tôi [1] đã cho thấy rằng các phản ứng ăn mòn điện hóa thép rất nhạy cảm với sự có mặt của oxy và của các hóa phẩm dùng để xử lý nước biển bơm ép vào vỉa dầu. Tiếp theo [1], trong nghiên cứu này chúng tôi xác định ảnh hưởng riêng biệt và đồng thời của các hóa phẩm đến tốc độ ăn mòn thép cacbon, nhằm tìm ra biện pháp chống ăn mòn đường ống thép dẫn nước biển vào các tầng sản phẩm để duy trì áp suất vỉa dầu.



**2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU:**

**2.1. Đối tượng nghiên cứu:**

Mẫu thí nghiệm cắt từ đường ống thép cacbon N80. Thành phần định danh của thép N80 ghi trong Bảng 1.

**Bảng 1: Thành phần định danh của thép N80 (% khối lượng)**

Nguyên tố	C	Mn	Si	P	S	Mo	Cr	Ni	Cu	Sn	Al
Hàm lượng %	2,40	1,35	2,30	0,09	0,05	0,35	0,60	0,80	1,46	0,10	2,50

**Bảng 2: Thành phần hóa học của nước biển.** (Độ muối 3,38%, độ dẫn điện 4,1mS/cm, nồng độ oxy hòa tan 6,8mg/l, lượng vi khuẩn khử sunfat 10 đơn vị/ml, độ pH 7,6 ở 25<sup>0</sup>C)

Ion	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>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> và K <sup>+</sup>
Nồng độ (mg/l)	19143,00	2594,10	85,40	30,01	367,40	1226,67	11374,65

**Bảng 3: Danh mục và nồng độ thí nghiệm của các hóa phẩm**

Thứ tự	Hóa phẩm	Tên thương mại	Nồng độ thí nghiệm theo thể tích (ppm)
1	Chất khử oxy	TC 1000	100
2	Chất làm đông tụ	Sắt III sunfat	2,5
3	Chất diệt khuẩn	SURFLO B6798	500
4	Chất lọc phụ trợ (polyelectrolyte)	TECHNI BREAK 6524	2
5	Chất chống sỏi bọt	SURFLO AF 3376	1

Nước biển lấy ở độ sâu 10m, cách bờ biển của Thành phố Vũng Tàu khoảng 130 km. Thành phần hóa học và tính chất hóa-lý của nước biển được đưa ra trong Bảng 2.

Danh mục các hóa phẩm thí nghiệm được ghi trong Bảng 3.

Thí nghiệm được tiến hành trong nước biển và trong các dung dịch hỗn hợp A, B và C có thành phần như trong Bảng 4.

**Bảng 4: Thành phần dung dịch thí nghiệm**

Thứ tự	Dung môi và hóa phẩm	Nồng độ (ppm)	Các dung dịch thí nghiệm			
			Nước biển	A	B	C
0	Nước biển		+	+	+	+
1	Chất chống sỏi bọt SURFLO AF3376	1		+	+	+



2	Chất lọc phụ trợ TECHNI BREAK6524	2		+	+	+
3	Chất diệt khuẩn SURFLO B 6798	500		+		+
4	Chất làm đông tụ SẮT III SUNFAT	2,5			+	+

Bảng 4 cho thấy dung dịch C chứa đầy đủ các hóa phẩm, dung dịch A không chứa chất làm đông tụ SẮT III SUNFAT còn dung dịch B không chứa chất diệt khuẩn SURFLO B6798. Như vậy dung dịch C khác dung dịch A ở chỗ có thêm chất làm đông tụ SẮT III SUNFAT, và khác dung dịch B ở chỗ có thêm chất diệt khuẩn SURFLO B6798.

## 2.2. Phương pháp nghiên cứu.

Các dung dịch thí nghiệm theo phương pháp tổn thất khối lượng được khuấy bằng máy khuấy từ BIBBY HB 502, tốc độ khuấy 100-150 vòng/phút.

Bề mặt các dung dịch thông khí được tiếp xúc tự do với không khí trong suốt thời gian thí nghiệm.

Ngược lại, các dung dịch cần loại bỏ khí oxy thì đựng trong các bình thí nghiệm kín. Trước khi rót dung dịch vào bình, đuổi oxy ra khỏi không gian của bình bằng cách thổi khí nitơ qua bình trong 1 giờ. Sau khi rót dung dịch vào bình và bịt kín, khí oxy hòa tan được loại hết khỏi dung dịch bằng cách bơm vào dung dịch chất khử oxy TC 1000 với lượng 100 ppm tại lúc bắt đầu thí nghiệm và ngăn ngừa oxy từ không khí lọt vào bình bằng cách liên tục thổi khí nitơ qua dung dịch trong suốt thời gian thí nghiệm.

Kiểm tra nồng độ oxy hòa tan trong dung dịch trước và sau thí nghiệm bằng máy đo oxy CELLOX 352.

Trong mỗi thí nghiệm sử dụng hai mẫu thép, kích thước mẫu 50mm x 20mm x 3mm. Tỷ lệ tối thiểu của thể tích dung dịch trên diện tích mẫu là 20ml/cm<sup>2</sup>.

Nhiệt độ dung dịch thí nghiệm 30 ± 1<sup>o</sup>C. Thời gian ngâm mẫu thép trong các dung dịch là 4, 8, 16 và 24 giờ.

Xử lý mẫu thép trước và sau thí nghiệm, đánh giá tổn thất khối lượng mẫu và tính tốc độ ăn mòn thép theo tiêu chuẩn ASTM G1-90, ASTM G 31-72 [2,3].

$$V(\text{mm / năm}) = \frac{K \times \text{Tổn thất khối lượng (g)}}{\text{Khối lượng riêng của thép (g / cm}^3) \times \text{Diện tích mẫu (cm}^2) \times \text{Thời gian (giây)}}$$

Ở đây hằng số  $K = 8,76 \times 10^4 = 87600$

Hiệu quả ức chế hoặc làm tăng sự ăn mòn thép (Z) của một hóa phẩm được đánh giá bằng cách đo tốc độ ăn mòn trung bình của thép trong dung dịch không có (V<sub>o</sub>) và có (V) hóa phẩm đó trong cùng thời gian thí nghiệm. Hiệu quả ức chế hoặc tăng ăn mòn được tính theo công thức sau:

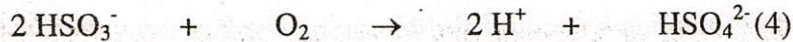
$$Z(\%) = \frac{V_o - V}{V_o} \quad (2)$$



### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Ảnh hưởng của chất khử oxy:

Chất khử oxy TC 1000 là dung dịch muối amôni bisunfit ( $\text{NH}_4\text{HSO}_3$ ). Ở tỉ lệ nồng độ chất khử oxy cao hơn nồng độ oxy hòa tan trong nước khoảng 10 lần thì các ion bisunfit ( $\text{HSO}_3^-$ ) có thể chuyển hóa hết các phân tử oxy hòa tan ( $\text{O}_2$ ) thành ion  $\text{HSO}_4^{2-}$  trong thời gian chừng 10 phút:



So sánh tốc độ ăn mòn thép N80 ở môi trường thông khí và loại khí oxy trong các dung dịch động như nước biển (Bảng 5), dung dịch A (Bảng 6) và dung dịch B (Bảng 7), ta thấy sự loại khí oxy đều làm giảm tốc độ ăn mòn thép nhưng mức độ giảm khác nhau phụ thuộc vào sự có mặt của các hóa phẩm trong dung dịch và thời gian thử nghiệm (Bảng 8). Nói khác đi, như thấy từ Bảng 8, chất khử oxy TC 1000 có tác dụng ức chế ăn mòn thép không giống nhau trong các dung dịch khác nhau. Cụ thể là, trong nước biển, hiệu quả ức chế ăn mòn thép của chất khử oxy TC 1000 là 63-67%, hầu như không thay đổi theo thời gian thử nghiệm. Trong dung dịch A, hiệu quả ức chế ăn mòn của chất khử oxy xấp xỉ như trong nước biển nhưng giảm chậm theo thời gian, từ 69% sau 4 giờ thử nghiệm đến 60% sau 24 giờ thử nghiệm.

Sự có mặt của chất làm đông tụ SẮT III SUNFAT (2,5ppm) cùng với chất diệt khuẩn SURFLO B 6798 (500ppm) trong dung dịch C đã làm giảm đáng kể hiệu quả ức chế ăn mòn thép của chất khử oxy trong thời gian đầu thử nghiệm. Tác dụng xấu của chất làm đông tụ SẮT III SUNFAT và chất diệt khuẩn SURFLO B 6798 đối với hiệu quả ức chế ăn mòn thép của chất khử oxy giảm đi theo thời gian thử nghiệm. Bảng 8 cho thấy khi tăng thời gian thử nghiệm từ 4 giờ lên 24 giờ, hiệu quả ức chế ăn mòn thép của chất khử oxy tăng từ 28% lên 61% và trong dung dịch B và từ 15% lên 52% trong dung dịch C.

#### 3.2. Ảnh hưởng của chất làm đông tụ SẮT III SUNFAT

So sánh số liệu trong các bảng 5 và 6 cho thấy, tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch A cao hơn trong nước biển khoảng 1,3 đến 2,0 lần ở điều kiện thông khí cũng như loại khí oxy. Nói một cách khác, hỗn hợp các chất chống sulfi bột SURFLO AF 3376 (1ppm), chất lọc phụ trợ TECHNI BREAK 6524 (2 ppm) và chất diệt khuẩn SURFLO B 6798 (500 ppm) có trong dung dịch A đã làm tăng mạnh tốc độ ăn mòn thép, đặc biệt khi thử nghiệm dài đến 24 giờ, trong môi trường có oxy cũng như trong môi trường không có oxy.

**Bảng 5: Tốc độ ăn mòn thép N80 trong nước biển thông khí và loại oxy. Nhiệt độ 30°C, tốc độ khuấy 100-150 vòng /phút.**

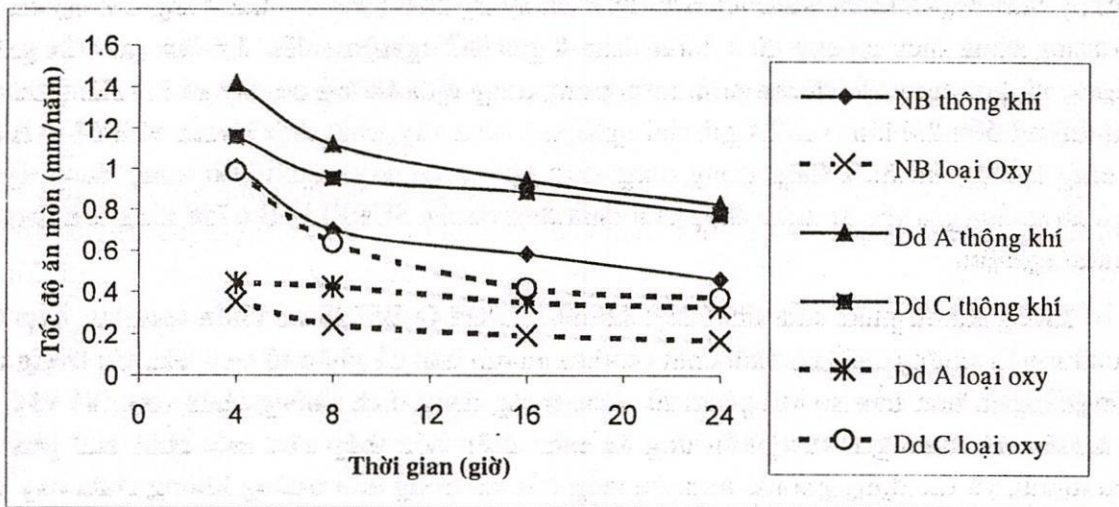
Thời gian ngâm mẫu (giờ)	Tốc độ ăn mòn thép (mm/năm)	
	Thông khí	Loại khí oxy
4	1,010	0,351
8	0,699	0,242
16	0,581	0,192
24	0,457	0,167



**Bảng 6:** Ảnh hưởng của chất làm đông tụ SẮT III SUNFAT đến tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch thông khí và loại khí oxy. Nhiệt độ 30°C, tốc độ khuấy 100-150 vòng/phút.

(Dung dịch C = Dung dịch A + 2,5 ppm SẮT III SUNFAT)

Thời gian ngâm mẫu (giờ)	Tốc độ ăn mòn thép (mm/năm)			
	Thông khí		Loại khí oxy	
	Dung dịch A	Dung dịch C	Dung dịch A	Dung dịch C
4	1,415	1,156	0,440	0,985
8	1,117	0,952	0,421	0,638
16	0,941	0,884	0,347	0,416
24	0,825	0,778	0,327	0,370



**Hình 1:** Tốc độ ăn mòn thép N80 ở môi trường thông khí (—) và loại khí oxy (- -) trong nước biển (NB) và các dung dịch A và C

Từ Bảng 6 và Hình 1 nhận thấy chất làm đông tụ SẮT III SUNFAT có tác dụng trái ngược nhau đối với sự ăn mòn thép trong môi trường có oxy (thông khí) và không có oxy.

Trong dung dịch có oxy, SẮT III SUNFAT ở nồng độ 2,5ppm đã làm giảm tốc độ ăn mòn thép từ 1,2 lần (sau 4 giờ thử nghiệm) đến 1,1 lần (sau 24 giờ thử nghiệm). Ngược lại, trong dung dịch không có oxy, SẮT III SUNFAT cũng ở nồng độ 2,5 ppm lại làm tăng tốc độ ăn mòn thép từ 2,2 lần (sau 4 giờ thử nghiệm) đến 1,1 lần (sau 24 giờ thử nghiệm). Các số liệu này chứng tỏ tác động hai chiều của SẮT III SUNFAT đối với tốc độ ăn mòn thép đều giảm dần theo thời gian thử nghiệm.

Cơ chế tác dụng của SẮT III SUNFAT có thể giải thích như sau:

Trong dung dịch C gần như trung tính, tính chất oxy hóa của ion sắt III ( $Fe^{3+}$ ) là không đáng kể so với oxy. Vì vậy, trong dung dịch thông khí có mặt oxy, muối SẮT III SUNFAT chỉ bị thủy phân tạo thành các hạt keo sắt III hydroxyt tích điện dương, được hấp phụ chủ yếu trên các vùng anot có điện thế thấp hơn vùng catốt của bề mặt thép, làm khó



khăn cho các phản ứng ăn mòn điện hóa thép (mà oxy là chất khử phân cực catốt); nghĩa là muối SẮT III SUNFAT làm giảm tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch thông khí có mặt oxy.

Ngược lại, trong dung dịch C không có oxy, các ion  $Fe^{3+}$  của muối SẮT III SUNFAT đã thể hiện tính oxy hóa mạnh hơn hẳn so với các phân tử nước lưỡng cực; nghĩa là các ion  $Fe^{3+}$  đã đóng vai trò chất khử phân cực catốt mạnh trong phản ứng ăn mòn điện hóa thép ở môi trường không oxy làm tăng nhanh tốc độ ăn mòn thép.

Theo thời gian thử nghiệm, nồng độ các ion  $Fe^{3+}$  giảm dần nên hiệu quả tác dụng của muối SẮT III SUNFAT làm tăng tốc độ ăn mòn thép, trong dung dịch có oxy, hoặc làm giảm tốc độ ăn mòn thép, trong dung dịch không có oxy, đối với sự ăn mòn thép cũng yếu dần (Bảng 6).

### 3.3. Ảnh hưởng của chất diệt khuẩn.

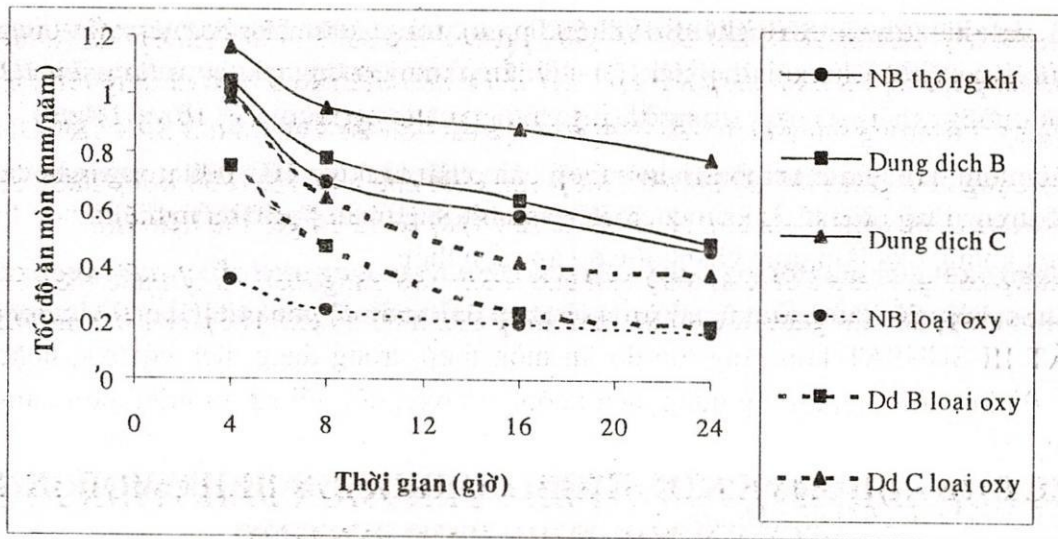
Những giá trị tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch B và dung dịch C (dung dịch C = dung dịch B + 500 ppm chất diệt khuẩn SURFLO B 6798) ghi nhận trong Bảng 7 và Hình 2 cho thấy chất diệt khuẩn SULFO B 6798 ở nồng độ 500 ppm đã làm tăng tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch có oxy từ 1,1 lần (sau 4 giờ thử nghiệm) đến 1,6 lần (sau 24 giờ thử nghiệm) và làm tăng tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch không có oxy từ 1,3 lần (sau 4 giờ thử nghiệm) đến 2,0 lần (sau 24 giờ thử nghiệm). Như vậy, chất diệt khuẩn SURFLO B 6798 làm tăng tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch không có oxy mạnh hơn trong dung dịch có oxy; ảnh hưởng gia tốc ăn mòn thép của chất diệt khuẩn SURFLO B 6798 tăng lên theo thời gian thử nghiệm.

Trong thành phần của chất diệt khuẩn SURFLO B6798 có chứa andehit, hypoclorit hoặc clorin là những chất có tính chất oxy hóa mạnh hơn cả phân tử oxy hòa tan trong nước, đặc biệt mạnh hơn hẳn so với phân tử nước trong dung dịch không chứa oxy. Vì vậy, chất diệt khuẩn đã tham gia vào phản ứng ăn mòn điện hóa thép như một chất khử phân cực catod mạnh, và tác dụng gia tốc ăn mòn thép của nó trong môi trường không chứa oxy mạnh hơn trong môi trường có oxy. Sản phẩm ăn mòn tạo thành có thể là chất hòa tan, không tạo màng che chắn cho bề mặt thép, nên tác dụng gia tốc ăn mòn thép của chất diệt khuẩn tăng lên theo thời gian thử nghiệm.

**Bảng 7:** Ảnh hưởng của chất diệt khuẩn SURFLO B6798 đến tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch thông khí và loại khí oxy. Nhiệt độ  $30^{\circ}C$ , tốc độ khuấy 100-150 vòng/phút. (C = B + 500 ppm SURFLO B 6798)

Thời gian ngâm mẫu (giờ)	Tốc độ ăn mòn thép (mm/năm)			
	Thông khí		Loại khí oxy	
	Dung dịch B	Dung dịch C	Dung dịch B	Dung dịch C
4	1,040	1,156	0,751	0,985
8	0,776	0,952	0,467	0,638
16	0,632	0,884	0,237	0,416
24	0,481	0,778	0,188	0,370





**Hình 2:** Tốc độ ăn mòn thép N80 ở môi trường thông khí (—) và loại khí oxy (- -) trong nước biển (NB) và các dung dịch B và C

Sự có mặt đồng thời các hóa phẩm xử lý nước biển trong dung dịch C như: chất chống sulfat SURFLO AF 3376 (1 ppm), chất lọc phụ trợ TECHNIBREAK 6524 (2 ppm), chất diệt khuẩn SURFLO B 6798 (500 ppm) và chất làm đông tụ SẮT III SUNFAT (2,5 ppm) đã làm tăng tốc độ ăn mòn thép so với trong nước biển lên khoảng 1,1 - 1,7 lần ở môi trường thông khí có oxy, và tăng lên 2,2 - 2,8 lần ở môi trường không có oxy (Bảng 5, 7).

Số liệu trong các Bảng 6 và 7 cho thấy chất khử oxy có tác dụng bảo vệ thép trong các dung dịch khảo sát, đặc trưng bởi hiệu quả ức chế ăn mòn, xác định theo phương trình (2) và được trình bày trong Bảng 8.

**Bảng 8:** Hiệu quả ức chế ăn mòn thép N80 của chất khử oxy TC 1000 trong các dung dịch khác nhau. Nhiệt độ 30°C, tốc độ khuấy 100-150 vòng /phút.

Thời gian ngâm mẫu (giờ)	Hiệu quả ức chế ăn mòn (%)			
	Nước biển	Dung dịch A	Dung dịch B	Dung dịch C
4	65,25	68,90	27,79	14,79
8	65,38	62,31	39,82	32,98
16	66,95	63,12	62,50	52,94
24	63,46	60,36	60,91	52,44

#### 4. KẾT LUẬN

1. Chất làm đông tụ SẮT III SUNFAT làm giảm tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch có oxy, nhưng lại làm tăng tốc độ ăn mòn thép trong dung dịch không chứa oxy.

2. Chất diệt khuẩn SURFLO B 6798 làm tăng tốc độ ăn mòn thép trong cả hai dung dịch có oxy và không có oxy.

3. Sự có mặt đồng thời của các hóa phẩm: chất chống sulfat SURFLO AF3376 (1 ppm), chất lọc phụ trợ TECHNIBREAK 6524 (2 ppm), chất làm đông tụ SẮT III SUNFAT (2,5



ppm) và chất diệt khuẩn SURFLO B6798 (500 ppm) trong nước biển bơm ép vỉa (dung dịch C) đã làm tăng tốc độ ăn mòn thép lên 1,1 - 1,7 lần ở môi trường có oxy và tăng lên 2,2 - 2,8 lần ở môi trường không có oxy, trong khoảng thời gian thử nghiệm 4, 8, 16 và 24 giờ.

4. Tác dụng làm giảm tốc độ ăn mòn thép của chất khử oxy TC 1000 trong nước biển là 63-67 %, trong dung dịch C chỉ còn là 15-53 % sau 4, 8, 16 và 24 giờ thử nghiệm.

5. Những kết quả nêu trên cho thấy cần cho thêm vào dung dịch xử lý nước biển chất ức chế ăn mòn thép, để làm giảm tốc độ ăn mòn thép đến mức độ cho phép là  $\leq 0,1$  mm/năm.

## EFFECT OF ADDITIVES ON STEEL CORROSION BEHAVIOR IN THE SEAWATER INJECTION SYSTEM

Vu Dinh Huy, Nguyen Thi Phuong Thoa, Pham Quoc Trung

**ABSTRACT:** Various chemical reagents have treated seawater before the latter being injected into petroleum bearing formations through steel pipelines. Separate and mutual influence of 5 reagents (oxygen scavenger, coagulator, biocide, filter aid and antifoam) on steel corrosion behavior in seawater has been studied by weightloss methods. Oxygen scavenger showed good steel corrosion inhibition. However, its inhibition efficiency was badly affected by other additives, particularly in the presence of ferric sulphate as coagulator.

Based on the obtained results some aspects in steel corrosion kinetics have been proposed for the seawater injection system.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Vu Dinh Huy, Nguyen Thi Phuong Thoa, Pham Viet Hung, Nguyen Thai Hoang, *Selection of corrosion inhibitors for carbon steel in seawater injection systems*. Proceedings of International Conference "CORROSION ASIA", Singapore 5 – 6 October, 2000, p. 35-54.
- [2]. ASTM G1-90: *Standard practice for preparing cleaning, and evaluating corrosion test specimens*.
- [3]. ASTM G31-72: *Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals*.