

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO HỆ CHẤT TẮY CẶN DẦU THÔ VÀ ỨNG DỤNG ĐỂ LÀM SẠCH ĐƯỜNG ỐNG DẪN DẦU THÔ, ĐẢM BẢO AN TOÀN MÔI TRƯỜNG BIỂN

Tạ Quang Minh¹, Hoàng Mai Chi¹, Phan Trọng Hiếu¹
Mai Trọng Tuấn², Trương Anh Tú², Lê Quang Duyệt³
Nguyễn Công Thắng³

¹Viện Dầu khí Việt Nam

²Liên doanh Dầu khí Việt - Nga "Vietsovpetro"

³Đại học Mở - Địa chất Hà Nội

Email: minh.tq.ctat@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Kết quả phân tích tính chất cặn dầu thô trong đường ống vận chuyển dầu thô của Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro" cho thấy cặn chủ yếu là dạng lắng đọng paraffin (> 44% khối lượng) với mạch carbon chủ yếu là ở dải n-C₂₃ đến n-C₃₈. Trên cơ sở đó, nhóm tác giả đã khảo sát, đánh giá và đưa ra được công thức chế tạo hệ chất tẩy cặn dầu thô tối ưu gồm các thành phần: dung môi thực vật được lựa chọn có khả năng phân hủy sinh học; dung môi hữu cơ kết hợp không độc hại; hỗn hợp chất hoạt động bề mặt không ion (có nhóm ethylene oxide với n = 20 với tỷ lệ gốc R bão hòa và không bão hòa là 80/20). Nghiên cứu đồng thời đánh giá khả năng tẩy cặn của công thức này trên mô hình giả lập quá trình tạo cặn dầu thô trong đường ống.

Từ khóa: Hệ tẩy cặn, làm sạch, cặn dầu thô, đường ống dẫn, an toàn môi trường biển.

1. Giới thiệu

Các giàn cố định của Vietsovpetro được xây dựng trước năm 2000 và kết nối bằng đường ống ngầm, không bọc cách nhiệt. Trong khi đó, dầu khai thác ở mỏ Bạch Hổ có hàm lượng paraffin, độ nhớt và nhiệt độ đông đặc cao [1]. Do đó, sau khi được vận chuyển 2 - 3km bằng đường ống không bọc cách nhiệt, nhiệt độ của dầu sẽ giảm bằng nhiệt độ của nước biển, gây ra hiện tượng lắng đọng paraffin và nguy cơ tắc nghẽn đường ống, dẫn đến phải dừng khai thác. Kết quả tính toán nhiệt thủy lực và khảo sát đường ống khi sửa chữa cho thấy, bên trong đường ống sau 15 - 20 năm vận hành đã hình thành lớp lắng đọng keo - nhựa - paraffin cứng với chiều dày khoảng 20mm.

Cặn bám ở bên trong đường ống thu gom, xử lý và vận chuyển dầu thô chủ yếu là các hợp chất hữu cơ (paraffin, asphaltene, dầu thô lỏng) và hợp chất vô cơ (FeS, CaCO₃...).

Việc làm sạch cặn dầu thô trong đường ống được các công ty dầu khí thực hiện định kỳ bằng các phương pháp chủ yếu là ngâm, bơm rửa bằng dung môi, hóa chất và bằng công nghệ phóng thoi [2]. Tuy nhiên, các dung môi và chất làm sạch cặn dầu thô đang được sử dụng trên thế giới là các dung môi thơm như: xylene, toluene hoặc một số hóa chất trichloroethylene, 1,1,1-trichloroethane (TCA) có hiệu quả tẩy cặn dầu thô rất cao, song bị hạn chế thải



Lắng đọng paraffin, RP1 - PLEM (FSO-3)



Lắng đọng trong ống dẫn sau hệ thống Hydrocyclon của giàn công nghệ CPP-3

Hình 1. Lắng đọng paraffin trong đường ống dẫn dầu thô

đổ [3]. Trong khi đó, hệ thống đường ống dẫn dầu khí tại Việt Nam đã cũ dễ xảy ra hư hỏng khi làm sạch. Vì vậy, cần nghiên cứu các phương pháp tẩy rửa cặn dầu thô cho phù hợp với điều kiện các đường ống đặt ở dưới biển kết nối giữa các giàn khai thác, giàn công nghệ và phao nổi rót dầu ngoài khơi Việt Nam.

Trong lĩnh vực nghiên cứu về tẩy rửa cặn dầu thô và xử lý paraffin lắng đọng ở Việt Nam đã có một số công trình công bố như: “Nghiên cứu chế tạo chất tẩy rửa để xử lý cặn dầu trong các thiết bị tồn chứa và phương tiện vận chuyển” của PGS.TS. Đinh Thị Ngọc và cộng sự [4], “Nghiên cứu ứng dụng công nghệ ngăn ngừa, ức chế lắng đọng paraffin trong các giếng gaslift sản lượng thấp bằng phương pháp hấp phụ phụ gia hạ điểm đông đặc PPD lên bề mặt đá vôi” của tác giả Đỗ Quang Thịnh và cộng sự [5]. Tuy nhiên, chưa có công trình nào nghiên cứu chế tạo hệ chất tẩy cặn dầu thô cho các đường ống dẫn dưới biển trước khi hủy giếng khai thác đảm bảo an toàn môi trường biển. Vì vậy, nghiên cứu chế tạo chất tẩy cặn dầu thô cho đường ống dẫn dầu khí thân thiện với môi trường biển, có khả năng phân hủy sinh học là hướng nghiên cứu mới, mang lại lợi ích kinh tế - xã hội và môi trường.

2. Thực nghiệm

2.1. Phương pháp

- Tiến hành lấy mẫu cặn dầu thô trong đoạn đường ống bị tắc theo tiêu chuẩn TCVN 6777:2007 [6]. Các mẫu được lấy trong quá trình sửa chữa và bảo dưỡng phao rót dầu FSO-3, tại giàn công nghệ trung tâm 3 của Vietsovetro. Trộn 5 mẫu cặn dầu thô thành 1 mẫu tổng hợp để xác định thành phần, tính chất của cặn và sử dụng trong quá trình thực nghiệm.

- Xác định tổng hàm lượng paraffin kết tinh bằng phương pháp chiết sử dụng hỗn hợp dung môi benzene và acetone theo Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 3751-83. Kết quả phân tích mẫu được đo tại Trung tâm Phụ gia Dầu mỏ - Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam [7].

- Xác định phân bố n-paraffin bằng sắc ký khí nhiệt độ cao với chương trình bơm mẫu đầu cột và sử dụng đầu dò ion hóa ngọn lửa theo tiêu chuẩn ASTM D5442-2003. Kết quả phân tích được đo tại Trung tâm Phân tích Thí nghiệm - Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế Dầu khí biển, Vietsovetro [8].

- Xác định hàm lượng nhựa, asphaltene bằng cách sử dụng dung môi n-heptane theo tiêu chuẩn IP-143:2001. Mẫu được phân tích tại Trung tâm Phụ gia Dầu mỏ - Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam [9].

- Hàm lượng tạp chất không tan trong mẫu cặn dầu thô được xác định bằng phương pháp chiết sử dụng dung môi toluene theo tiêu chuẩn TCVN 9790:2013. Mẫu được phân tích tại Trung tâm Phụ gia Dầu mỏ - Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam [10].

- Hàm lượng kim loại Fe trong mẫu cặn dầu thô được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ nguyên tử theo tiêu chuẩn ASTM D5863:2005. Mẫu được phân tích tại Trung tâm Phụ gia Dầu mỏ - Viện Hóa học Công nghiệp Việt Nam [11].

2.2. Xác định thành phần cặn dầu thô

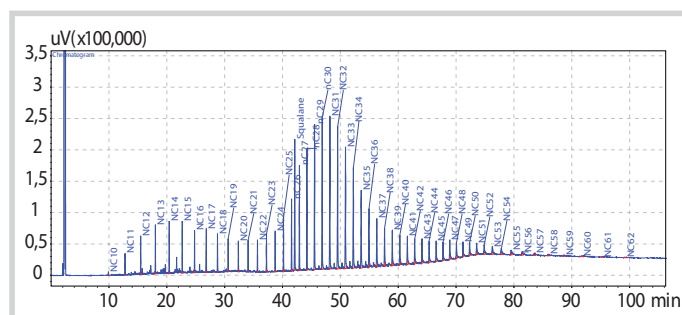
Kết quả phân tích mẫu cặn dầu thô cho thấy hàm lượng paraffin chiếm 44%, hàm lượng asphaltene chiếm 1,18%, cặn



Hình 2. Mẫu cặn dầu thô trong đường ống dẫn dầu thô mỏ Bạch Hổ

Bảng 1. Thành phần hóa học của cặn dầu thô

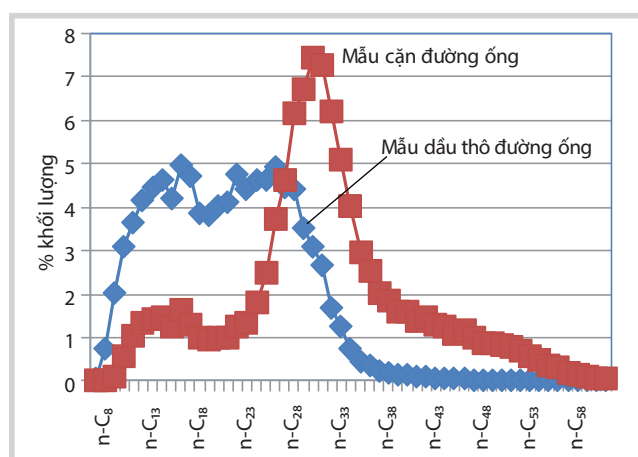
TT	Chỉ tiêu	Phương pháp	Hàm lượng (% khối lượng)
1	Paraffin	TVCN 3751:83	44,00
2	Asphaltene	IP 143:2001	1,18
3	Tạp chất vô cơ	TCVN 9790:2013	8,20
4	Kim loại (Fe)	ASTM D5863:2005	1,21



Hình 3. Sắc ký đồ xác định n-paraffin của mẫu cặn dầu thô

Bảng 2. Phân bố n-paraffin cận dầu thô lắng đọng trong đường ống dẫn dầu thô tại mỏ Bạch Hổ

n-paraffins	Mẫu cận dầu đường ống		n-paraffins	Mẫu cận dầu đường ống	
	Điện tích Pic	% khối lượng		Điện tích Pic	% khối lượng
n-C ₈	0	0	n-C ₃₆	528.916,9	2,983
n-C ₉	0	0	n-C ₃₇	450.668,8	2,541
n-C ₁₀	15.557,2	0,088	n-C ₃₈	360.734,3	2,034
n-C ₁₁	101.955,2	0,575	n-C ₃₉	331.867,5	1,871
n-C ₁₂	183.516,5	1,035	n-C ₄₀	285.271,4	1,609
n-C ₁₃	240.347,6	1,355	n-C ₄₁	281.398,4	1,587
n-C ₁₄	255.743,6	1,442	n-C ₄₂	245.196,5	1,383
n-C ₁₅	262.256,1	1,479	n-C ₄₃	260.118,3	1,467
n-C ₁₆	219.811,4	1,240	n-C ₄₄	233.679,8	1,318
n-C ₁₇	294.904,1	1,663	n-C ₄₅	224.367,6	1,265
n-C ₁₈	230.322,1	1,299	n-C ₄₆	196.436,4	1,108
n-C ₁₉	174.865,2	0,986	n-C ₄₇	210.143,1	1,185
n-C ₂₀	173.599,9	0,979	n-C ₄₈	178.336,0	1,006
n-C ₂₁	174.419,5	0,984	n-C ₄₉	157.890,1	0,890
n-C ₂₂	180.729,7	1,019	n-C ₅₀	153.109,6	0,863
n-C ₂₃	219.916,6	1,240	n-C ₅₁	147.331,2	0,831
n-C ₂₄	235.486,9	1,328	n-C ₅₂	136.272,3	0,768
n-C ₂₅	323.988,2	1,827	n-C ₅₃	121.412,2	0,685
n-C ₂₆	445.860,4	2,514	n-C ₅₄	100.690,8	0,568
n-C ₂₇	664.911,1	3,749	n-C ₅₅	85.930,2	0,485
n-C ₂₈	819.446,4	4,621	n-C ₅₆	64.073,5	0,361
n-C ₂₉	1.093.758,0	6,168	n-C ₅₇	54.464,7	0,307
n-C ₃₀	1.194.492,6	6,736	n-C ₅₈	37.439,1	0,211
n-C ₃₁	1.317.240,7	7,428	n-C ₅₉	23.896,2	0,135
n-C ₃₂	1.287.150,3	7,258	n-C ₆₀	16.574,1	0,093
n-C ₃₃	1.098.472,3	6,194	n-C ₆₁	7.848,5	0,044
n-C ₃₄	904.545,3	5,101	n-C ₆₂	9.045,2	0,051
n-C ₃₅	717.256,4	4,045			
Tổng cộng				17.733.666	100,000



Hình 4. Phân bố n-paraffin trong mẫu cận dầu thô, phân tích bằng sắc ký khí nhiệt độ cao

vô cơ 8,2% và hàm lượng các kim loại (chủ yếu là Fe) chiếm 1,21%. Điều đó chứng tỏ cận lắng đọng trên đường ống vận chuyển dầu thô chủ yếu là lắng đọng paraffin. Để xác định tính chất paraffin, đặc biệt là các n-paraffin trong thành phần lắng đọng, nhóm tác giả phân tích sự phân bố của n-paraffin bằng phương pháp sắc ký khí nhiệt độ cao (Hình 3 và Bảng 2).

Như vậy, sự phân bố n-paraffin trong mẫu cận dầu thô nằm ở dải từ n-C₂₃ đến n-C₃₈, khác với n-paraffin của dầu thô tập trung ở dải rộng hơn từ n-C₈ đến n-C₃₈ (Hình 4).

2.3. Thành phần hệ chất tẩy cận dầu thô

Thành phần chủ yếu của mẫu cận dầu thô là paraffin (chiếm trên 44%), asphaltene chiếm đến 1,18% và các thành phần vô cơ chủ yếu là Fe chiếm trên 1%. Do vậy, hệ chất tẩy cận dầu thô cần có các thành phần hòa tan, làm mềm và phá vỡ tinh thể paraffin và asphaltene nằm trong cấu trúc kiểu ô mạng không gian của cận dầu thô. Đồng thời, trong hệ chất tẩy cận dầu thô phải có các dung môi sinh học phù hợp; các chất hoạt động bề mặt có vai trò thấm ướt bề mặt vật liệu và phân tán cận dầu thô thành các hạt nhỏ, tách cận rắn vô cơ ra khỏi cận hữu cơ của paraffin, asphaltene... Hệ chất tẩy cận dầu thô còn phải có các chức năng hòa tan cận vô cơ, chống tái bám dính, chống ăn mòn, trung hòa điện tích các chất nhũ tương nước trong dầu của các thành phần nhựa...

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo hệ chất tẩy cặn dầu thô sử dụng trong hoạt động làm sạch đường ống dẫn dầu thô bằng phương pháp phóng thoi và tập trung vào các thành phần paraffin, asphaltene có trong cấu trúc tinh thể ô mạng của mẫu cặn dầu thô. Để chế tạo hệ chất tẩy cặn dầu thô có hoạt tính cao nhất, nhóm tác giả đã nghiên cứu ảnh hưởng của các thành phần khác nhau: chất hoạt động bề mặt - SS1, dung môi sinh học - S1, dung môi kết hợp - S3 và hệ chất tẩy cặn dầu thô được chế tạo đặt tên VPI-WR. Trong quá trình nghiên cứu, nhóm tác giả đã tiến hành đánh giá các thành phần dung môi, dung môi kết hợp và chất hoạt động bề mặt khác nhau. Kết quả lựa chọn là các thành phần chính của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR, cụ thể như sau:

- Dung môi sinh học - S1

Dung môi thực vật được lựa chọn là D-Limonene $C_{10}H_{16}$ có 0,1% chất chống oxy hóa - BHT. Dung môi sinh học - S1 có khả năng hòa tan làm mềm và phá vỡ các tinh thể trong cặn dầu thô. Dung môi được lựa chọn là hỗn hợp các dung môi ít độc hại, sẵn có, kết hợp với các dung môi sinh học để nâng cao hoạt tính dung môi, hòa tan. Dung môi sinh học thường không ổn định nên cần bổ sung thêm các tác nhân chống oxy hóa.

- Chất hoạt động bề mặt - SS1

Chất hoạt động bề mặt - SS1 có tác dụng giảm sức căng bề mặt, thấm ướt bề mặt kim loại thành ống, tạo nhũ trong môi trường nước. Việc lựa chọn chất hoạt động bề mặt không hoặc ít độc hại, thân thiện môi trường, an toàn với sức khỏe con người, không cháy nổ và không gây tích tụ ô nhiễm môi trường biển.

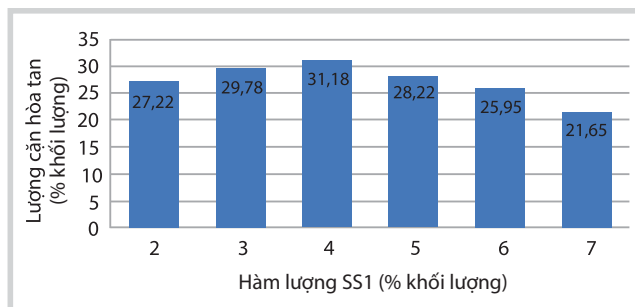
Khảo sát ảnh hưởng của chất hoạt động bề mặt đến khả năng tẩy cặn dầu thô, cần cố định hàm lượng dung môi kết hợp - S3, thay đổi hàm lượng dung môi sinh học - S1 và chất hoạt động bề mặt - SS1. Kết quả nghiên cứu với các chất hoạt động bề mặt khác nhau được đưa ra trong Bảng 3.

Kết quả Bảng 3 cho thấy khả năng hòa tan mẫu cặn dầu thô cao nhất đạt 31,18% khi hàm lượng dung môi sinh học - S1 đạt 76% khối lượng, hàm lượng dung môi kết hợp - S3 đạt 20% và hàm lượng chất hoạt động bề mặt - SS1 đạt 4% khối lượng. Hình 5 biểu hiện mối quan hệ giữa hàm lượng chất hoạt động bề mặt - SS1 và lượng cặn dầu thô hòa tan.

Hình 5 cho thấy, lượng cặn dầu thô hòa tan đạt lớn nhất là 31,18% khi hàm lượng chất hoạt động bề mặt - SS1 là 4%. Điều đó khẳng định rằng chất hoạt động bề mặt -

Bảng 3. Ảnh hưởng của hàm lượng chất hoạt động bề mặt - SS1 đến khả năng tẩy cặn

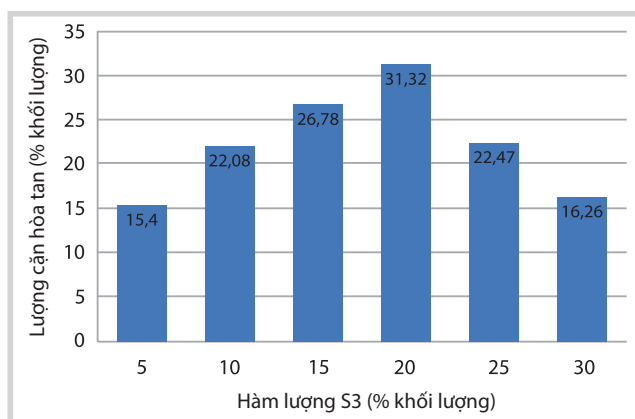
TT	S1 (%)	S3 (%)	SS1 (%)	Lượng cặn dầu thô hòa tan (% khối lượng)
1	78	20	2	27,22
2	77	20	3	29,78
3	76	20	4	31,18
4	75	20	5	28,22
5	74	20	6	25,95
6	73	20	7	21,65



Hình 5. Mối quan hệ giữa chất hoạt động bề mặt - SS1 và khả năng tẩy cặn dầu thô

Bảng 4. Ảnh hưởng của hàm lượng dung môi kết hợp - S3 đến khả năng tẩy cặn dầu thô

TT	S1 (%)	S3 (%)	SS1 (%)	Lượng cặn dầu thô hòa tan (% khối lượng)
1	91	5	4	15,40
2	86	10	4	22,08
3	81	15	4	26,78
4	76	20	4	31,32
5	71	25	4	22,47
6	66	30	4	16,26



Hình 6. Ảnh hưởng của dung môi kết hợp - S3 và khả năng tẩy cặn dầu thô

Bảng 5. Tính chất hóa lý của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR

TT	Chỉ tiêu	Phương pháp xác định	Kết quả
1	Cảm quan		Chất lỏng vàng nhạt
2	Độ bay hơi, %	TVCN 7892-2008	4,95
3	Tỷ trọng	TVCN 3731-82	0,861
4	Nhiệt độ chớp cháy cốc kín, °C	TVCN 6608	53
5	Độ nhớt ở 40°C, CSt	TVCN 3171	1,25
6	Độ ăn mòn tấm đồng	TVCN 2694-2007	1a

SS1 có vai trò rất lớn đối với hệ chất tẩy cặn dầu thô. Khi hàm lượng chất hoạt động bề mặt - SS1 thấp, lượng cặn dầu thô hòa tan thấp, khi tăng hàm lượng chất hoạt động bề mặt - SS1 đến 5% thì lượng cặn dầu thô hòa tan giảm đi. Điều này cho thấy khi hàm lượng chất hoạt động bề mặt - SS1 đạt nồng độ micelle tới hạn sẽ cho hoạt tính tẩy cặn cao nhất, nếu tiếp tục tăng hàm lượng chất hoạt động bề mặt - SS1 khả năng tẩy và hoạt tính tẩy cặn giảm đi.

- Dung môi kết hợp - S3

Dung môi kết hợp - S3 có tác dụng hỗ trợ phân tán và tạo nhũ của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR trong môi trường nước, tăng cường khả năng tẩy cặn dầu thô. Đặc biệt, sự có mặt của dung môi kết hợp giúp cho hệ tẩy cặn VPI-WR đồng nhất không bị phân lớp và vẩn đục.

Để khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng dung môi kết hợp - S3, giữ nguyên hàm lượng chất hoạt động bề mặt - SS1 ở 4%, thay đổi hàm lượng dung môi kết hợp - S3 và dung môi sinh học - S1. Kết quả thể hiện trong Bảng 4 và Hình 6.

Kết quả Bảng 4 cho thấy khi hàm lượng dung môi kết hợp - S3 là 20% khối lượng, khả năng hòa tan cặn dầu thô tốt nhất đạt 31,32%.

Hình 6 cho thấy khả năng hòa tan, tẩy cặn dầu thô tăng khi tăng hàm lượng dung môi kết hợp - S3. Dung môi kết hợp - S3 vừa hòa tan trong dung môi phân cực và không phân cực tạo ra hệ dung môi đồng nhất, nâng cao khả năng phân tán dầu, hòa tan các chất nhựa, asphaltene. Trong thành phần của dung môi kết hợp - S3 có chứa nhóm -OH và N nên tăng khả năng hòa tan của hệ chất tẩy cặn dầu thô và có vai trò như chất xúc tiến bề mặt. Dung môi kết hợp - S3 còn đóng vai trò là chất xây dựng, cải thiện hoạt tính tẩy rửa, không có hại với môi trường, bị phân hủy bởi oxy không khí. Việc tăng hàm lượng dung môi kết hợp - S3 quá cao làm giảm đáng kể hàm lượng dung môi sinh học - S1, do đó giảm hoạt tính tẩy cặn và làm mềm cặn. Vì vậy, nhóm tác giả lựa chọn thành phần chính của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR như sau: Dung môi sinh học - S1 76% khối lượng; dung môi kết hợp - S3 20% khối lượng; chất hoạt động bề mặt - SS1 4% khối lượng.

2.4. Đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tẩy cặn dầu thô của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR

2.4.1. Xác định tính chất hóa lý của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR

Kết quả đánh giá các chỉ tiêu hóa lý của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR trong phòng thí nghiệm thể hiện trong Bảng 5.

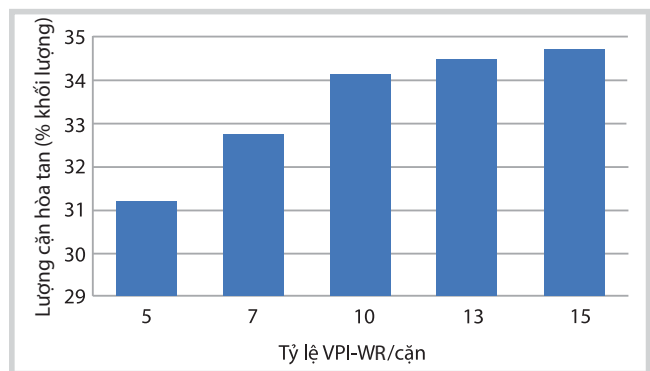
2.4.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến khả năng tẩy cặn dầu thô của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR

- Ảnh hưởng của tỷ lệ VPI-WR/cặn dầu thô

Hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR sau khi chế tạo được tiến hành khảo sát khả năng hòa tan cặn dầu thô theo các tỷ lệ VPI-WR/cặn dầu thô để tìm ra tỷ lệ phù hợp nhất. Kết quả thí nghiệm được trình bày trong Bảng 6.

Bảng 6. Ảnh hưởng của tỷ lệ VPI-WR/cặn dầu thô đến khả năng tẩy cặn dầu thô

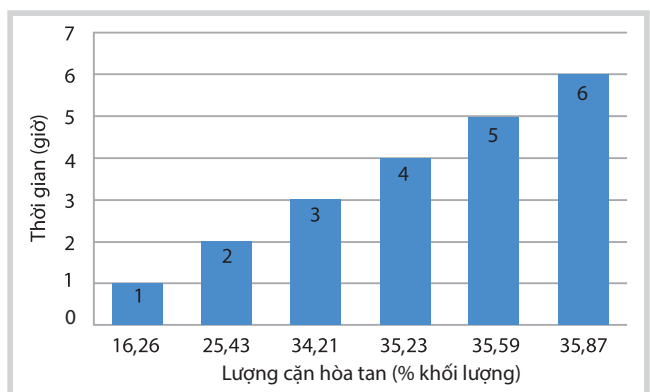
TT	Tỷ lệ VPI-WR/cặn dầu thô	Lượng cặn dầu thô hòa tan (% khối lượng)
1	5	31,20
2	7	32,75
3	10	34,13
4	13	34,47
5	15	34,73



Hình 7. Ảnh hưởng của tỷ lệ VPI-WR/cặn dầu thô đến khả năng tẩy cặn dầu thô

Bảng 7. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng tẩy cặn dầu thô của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR

TT	Thời gian khuấy (giờ)	Lượng cặn dầu thô hòa tan (% khối lượng)
1	1	16,26
2	2	25,43
3	3	34,21
4	4	35,23
5	5	35,59
6	6	35,87



Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian đến khả năng tẩy cặn dầu thô của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR

Kết quả khảo sát cho thấy khi tỷ lệ VPI-WR/cặn dầu thô tăng từ 5 lên 13, khả năng tẩy cặn dầu thô (tức lượng cặn hòa tan) của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR tăng từ 31,20% lên 34,47% khối lượng (Bảng 6). Nếu tiếp tục tăng tỷ lệ VPI-WR/cặn dầu thô lên 15 khả năng tẩy cặn dầu thô tăng không đáng kể (34,73% khối lượng). Do đó, nhóm tác

giả chọn tỷ lệ VPI-WR/cặn dầu thô = 10 cho nghiên cứu tiếp theo.

- Ảnh hưởng của thời gian

Thời gian sử dụng hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR càng dài thì quá trình hòa tan, tẩy rửa càng triệt để. Thời gian tẩy cặn dầu thô phụ thuộc vào khối lượng cặn dầu thô bám trên bề mặt vật liệu cần được làm sạch. Để khảo sát ảnh hưởng của thời gian, hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR giữ ở nhiệt độ ổn định 26°C, tốc độ khuấy 200 vòng/phút, tỷ lệ VPI-WR/cặn dầu thô = 10, thay đổi thời gian khuấy từ 1 - 6 giờ. Kết quả được trình bày trong Bảng 7 và Hình 8.

Hình 8 cho thấy khi tăng thời gian từ 1 - 4 giờ thì lượng cặn hòa tan tăng từ 16,26% lên 35,23% khối lượng. Tuy nhiên trong khoảng thời gian từ 4 - 6 giờ thì lượng cặn hòa tan tăng rất chậm. Thời gian sử dụng hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR thích hợp là 4 giờ.

- Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi tăng nhiệt độ, khả năng hòa tan cặn dầu thô tăng (Bảng 8 và Hình 9). Kết quả khảo sát được thực hiện ở tốc độ khuấy 200 vòng/phút, trong thời gian 4 giờ, khối lượng cặn thí nghiệm 5g, nhiệt độ được thay đổi từ 25 - 50°C.

Trong khoảng nhiệt độ từ 25 - 50°C, hiệu quả hòa tan cặn dầu thô tăng dần khi nhiệt độ tăng. Khi tăng nhiệt độ từ 25 - 35°C, khối lượng cặn dầu thô hòa tan tăng không đáng kể, trung bình tăng 0,104%/1°C. Tiếp tục tăng nhiệt độ từ 40 - 50°C thì khối lượng cặn dầu thô hòa tan tăng từ 35,47% lên 36,27%, trung bình tăng là 0,08%/1°C. Như vậy ở khoảng nhiệt độ 35 - 40°C, khối lượng cặn dầu thô hòa tan tăng nhiều nhất đạt 32,29% lên 35,47%, trung bình tăng 0,638%/1°C.

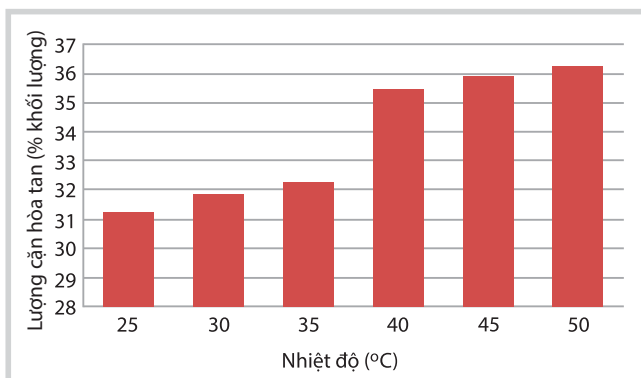
- Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Tốc độ khuấy ảnh hưởng đến hiệu quả tẩy cặn dầu thô do tác động cơ học làm tăng số lần tiếp xúc của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR lên bề mặt cặn dầu thô bằng số vòng tuần hoàn dung dịch. Thí nghiệm được thực hiện nhằm khảo sát ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến khả năng tẩy cặn của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR ở nhiệt độ 40°C, thời gian khuấy là 4 giờ, tốc độ khuấy từ 100 - 300 vòng/phút. Kết quả đưa ra trong Bảng 9 và Hình 10.

Bảng 9 cho thấy khi tăng tốc độ khuấy thì khả năng hòa tan cặn dầu thô tăng lên. Tuy nhiên, khi tăng tốc độ khuấy lên quá cao dung dịch sẽ có khả năng tạo bọt gây cản trở sự tiếp xúc pha giữa hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR và cặn dầu thô, dẫn đến hiệu quả hòa tan cặn

Bảng 8. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng tẩy cặn của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR

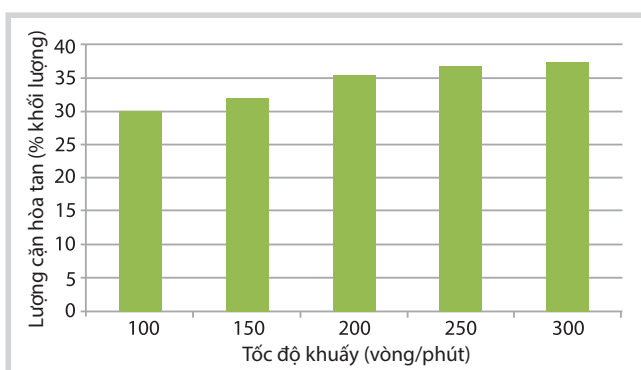
TT	Nhiệt độ (°C)	Lượng cặn dầu thô hòa tan (% khối lượng)
1	25	31,25
2	30	31,85
3	35	32,29
4	40	35,47
5	45	35,92
6	50	36,27



Hình 9. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến khả năng tẩy cặn dầu thô của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR

Bảng 9. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến khả năng tẩy cặn dầu thô của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR

TT	Tốc độ khuấy (vòng/phút)	Lượng cặn dầu thô hòa tan (% khối lượng)
1	100	30,15
2	150	31,96
3	200	35,47
4	250	36,75
5	300	37,28



Hình 10. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến khả năng tẩy cặn dầu thô của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR

sẽ giảm đi. Theo kết quả khảo sát, khi tốc độ khuấy tăng từ 100 - 250 vòng/phút thì khả năng hòa tan cặn dầu thô tăng lên từ 30,15 - 36,75%. Nếu tiếp tục tăng lên 300 vòng/phút thì lượng cặn dầu thô hòa tan tăng rất ít. Do vậy, nhóm tác giả lựa chọn tốc độ khuấy phù hợp là 250 vòng/phút.

- Ảnh hưởng của tỷ lệ VPI-WR/nước

Để đánh giá ảnh hưởng của nước đến hiệu quả tẩy cặn dầu thô, nhóm tác giả tiến hành khảo sát lượng VPI-WR pha vào nước theo các tỷ lệ khác nhau (Bảng 10).

Khi tăng lượng nước từ 10 - 60%, khả năng tẩy cặn dầu thô sẽ giảm từ từ. Khi tỷ lệ nước tăng trên 60% thì khả năng tẩy cặn dầu thô giảm rất nhanh. Điều này cho thấy việc tăng tỷ lệ nước sẽ làm giảm hàm lượng VPI-WR, khả năng tiếp xúc giữa phân tử VPI-WR và cặn dầu thô giảm, nên khả năng tẩy cặn giảm. Vì vậy, nhóm tác giả lựa chọn tỷ lệ VPI-WR/nước là 40/60, đảm bảo an toàn và hiệu quả kinh tế.

2.5. Khảo sát hiệu quả tẩy cặn dầu thô của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR trong đường ống mô phỏng

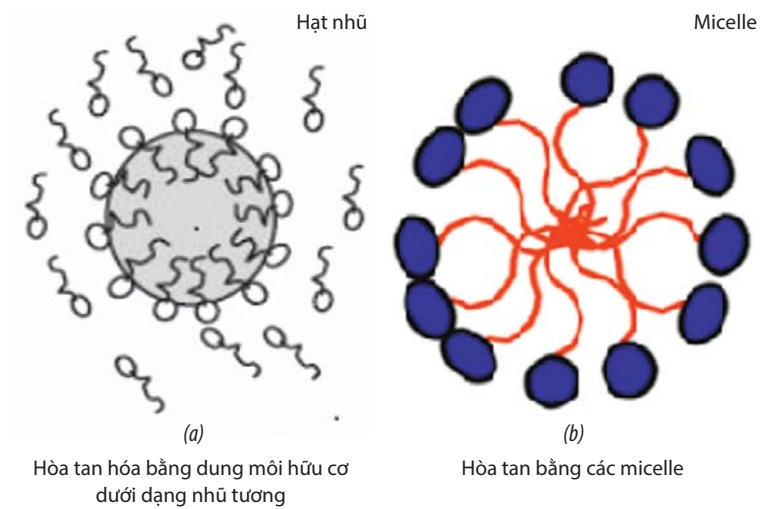
2.5.1. Cơ chế tẩy cặn dầu thô

Quá trình tẩy rửa cặn dầu thô xảy ra theo 2 cơ chế chính đó là cơ chế hòa tan hóa (xảy ra trước) và cơ chế cuốn trôi "rolling up" (xảy ra sau). Khi hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR tiếp xúc với bề mặt cặn dầu thô ngay lập tức xảy ra quá trình hòa tan hóa học, các phân tử dầu thô ở bề mặt sẽ bị hòa tan và đi vào trong dung dịch. Sau đó, các phân tử chất hoạt động bề mặt hấp thụ lên bề mặt cặn dầu thô, làm giảm sức căng bề mặt, khi đó chỉ cần một lực tác động cơ học nhỏ sẽ làm cho giọt dầu bị tách ra khỏi bề mặt rắn và phân tán vào môi trường nước. Sau khi tách lớp dầu ở bên ngoài, hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR lại tiếp xúc với lớp cặn dầu thô bám bên trong đường ống và quá trình tẩy rửa lại tiếp tục xảy ra theo cơ chế trên.

Quá trình hòa tan hóa học cặn dầu thô gồm hòa tan bằng các dung môi sinh học [6] và bằng các micelle của các chất hoạt động bề mặt. Dung môi sinh học - S1 được pha cùng dung môi kết hợp - S3 được phân tán vào trong

Bảng 10. Ảnh hưởng của tỷ lệ VPI-WR/nước đến khả năng tẩy cặn dầu thô

TT	Tỷ lệ VPI-WR/nước	Lượng cặn dầu thô hòa tan (% khối lượng)
1	100-0	31,85
2	90-10	31,13
3	80-20	30,45
4	70-30	29,87
5	60-40	29,26
6	50-50	28,95
7	40-60	28,21
8	30-70	24,37
9	20-80	19,56
10	10-90	14,95



Hình 11. Mô tả cơ chế hòa tan của chất tẩy cặn dầu thô bằng vi nhũ tương (a) và micelle (b)



Hình 12. Hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR hòa tan cặn dầu thô ở nhiệt độ phòng có tỷ lệ VPI-WR/nước là 40/60



Hình 13. Hình ảnh đoạn ống trước và sau khi tẩy cặn dầu thô bằng VPI-WR

dung dịch dưới dạng nhũ O/W (dầu/nước) được tạo bởi chất hoạt động bề mặt - SS1. Khi các phân tử dung môi bên trong các hạt nhũ tiếp xúc với phân tử của cặn dầu thô, đều cùng bản chất không phân cực nên dung môi sinh học - S1 có thể hòa tan dễ dàng các phân tử cặn dầu thô. Chất hoạt động bề mặt - SS1 hòa tan trong nước tạo ra các micelle, đầu ưa nước của chất hoạt động bề mặt sẽ hướng vào môi trường nước phân cực, đầu kỵ nước sẽ quay vào trong các hạt dung môi sinh học - S1. Khi tiếp xúc với các micelle, các phân tử của cặn dầu thô sẽ bị solvat hóa vào các micelle và xảy ra quá trình phân tán, hòa tan các phân tử của cặn dầu thô vào môi trường nước, nhờ đó phá vỡ cấu trúc của cặn dầu thô lắng đọng trên thành đường ống. Hiệu quả tẩy cặn dầu thô của chất hoạt động bề mặt - SS1 lớn nhất khi đạt nồng độ micelle tới hạn. Hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR có thể tạo thể vi nhũ tốt trong môi trường nước, giúp tăng diện tích bề mặt rất lớn nhờ đó tăng khả năng tiếp xúc với cặn dầu thô và tăng khả năng hòa tan các phân tử cặn dầu thô.

Sau khi quá trình tẩy cặn dầu thô kết thúc, để yên tĩnh dung dịch tẩy cặn VPI-WR trong khoảng thời gian 2 - 3 giờ. Quan sát cho thấy cặn dầu thô sau khi tách ra sẽ nổi lên trên mặt dung dịch.

2.5.2. Đánh giá khả năng tẩy cặn dầu thô của VPI-WR trong đoạn đường ống mô phỏng

Nhóm tác giả tiến hành nghiên cứu, đánh giá khả năng tẩy cặn dầu thô của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR trong một đoạn đường ống dẫn dầu thô.

Quá trình thí nghiệm được tiến hành như sau:

- Cắt ống thành đoạn dài khoảng 10cm, khối lượng m_1 (g);
- Tạo lớp cặn dầu thô lắng đọng, m_2 (g);
- Ngâm vào dung dịch hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR (tỷ lệ VPI-WR/nước là 40/60), ổn định ở nhiệt độ 40°C, thời gian thí nghiệm là 240 phút;
- Dùng thí nghiệm, để khô, cân khối lượng.

Kết quả thí nghiệm cho thấy, đối với công thức tối ưu (sử dụng dung môi sinh học - S1 76% khối lượng, dung môi kết hợp - S3 20% khối lượng, chất hoạt động bề mặt - SS1 4% khối lượng) cho lượng cặn dầu thô hòa tan đạt cao nhất là 22,84% tương ứng với tỷ lệ chất tẩy cặn/nước (VPI-WR/nước) là 40/60.

Đoạn ống chứa cặn dầu thô lắng đọng trước và sau thí nghiệm được mô phỏng trong Hình 13.

3. Kết luận

Sau quá trình nghiên cứu, nhóm tác giả đã rút ra một số kết luận sau:

- Bằng các phương pháp phân tích hóa lý theo tiêu chuẩn TCVN và ASTM, xác định cặn dầu thô trong đường ống dẫn dầu mỏ Bạch Hổ có thành phần như sau: paraffin chiếm trên 44% khối lượng, asphaltene chiếm 1,18% khối lượng, kim loại (Fe) chiếm 1,21% khối lượng. Kết quả này cho thấy lắng đọng cặn dầu thô trong đường ống chủ yếu là lắng đọng paraffin.

- Hệ chất tẩy cặn dầu thô được chế tạo VPI-WR có dạng lỏng đồng nhất màu vàng sáng được chế tạo từ các thành phần thân thiện với môi trường với thành phần gồm: dung môi sinh học - S1 chiếm 76% khối lượng, dung môi kết hợp - S3 chiếm 20% khối lượng, chất hoạt động bề mặt - SS1 chiếm 4% khối lượng.

- Đã tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả tẩy cặn dầu thô trong phòng thí nghiệm và tìm được điều kiện tẩy cặn phù hợp: hàm lượng 40% VPI-WR pha trong 60% nước, tỷ lệ VPI-WR/cặn là 10, thời gian tẩy cặn 4 giờ, nhiệt độ 40°C và tốc độ khuấy trộn là 250 vòng/phút.

- Đã xác định được bộ chỉ tiêu hóa lý của hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR chế tạo: độ bay hơi 4,95%, tỷ trọng 0,861, nhiệt độ chớp cháy cốc kín 53°C, độ nhớt động học 1,25CSt.

Kết quả nghiên cứu cho thấy hệ chất tẩy cặn dầu thô VPI-WR cần được tiếp tục nghiên cứu xác định các thành phần cần bổ sung để làm sạch các thành phần khác có trong cặn dầu thô (như nước, tạp chất vô cơ, muối...), nhằm nâng cao hiệu quả tẩy cặn đường ống dẫn dầu thô.

Tài liệu tham khảo

1. Tống Cảnh Sơn, Lê Đình Hòa. *Kinh nghiệm vận chuyển dầu nhớt paraffin bằng đường ống ở các mỏ dầu khí ngoài khơi của Liên doanh Việt - Nga "Vietsovpetro"*. Tạp chí Dầu khí. 2015; 2: trang 43 - 52.
2. Gordon K.Goldman. *Chemical method of liquefaction and dispersion of paraffin waxes, asphaltenes and cokes derived from various sources*. US Patent 6322621 B1. 2001.
3. Thomas F.D'Muhala, Thomas C.Zietlow. *Terpene based cleaning composition*. US Patent 5762719 A. 1998.
4. Đinh Thị Ngọc. *Nghiên cứu chế tạo hệ tẩy cặn để xử lý cặn dầu trong các thiết bị tồn chứa và phương tiện vận chuyển*. Đại học Bách khoa Hà Nội. 2015.

5. Đỗ Quang Thịnh, Phạm Thanh Đại, Nguyễn Khánh Toàn. *Nghiên cứu ứng dụng công nghệ ngăn ngừa, ức chế lắng đọng paraffin trong các giếng gaslift sản lượng thấp bằng phương pháp hấp phụ phụ gia hạ điểm đông đặc PPD lên bề mặt đá vôi*. Tạp chí Dầu khí. 2014; 8: trang 40 - 44.
6. Bộ Khoa học và Công nghệ. *Dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ - Phương pháp lấy mẫu thủ công*. Tiêu chuẩn Việt Nam số TCVN 6777:2007.
7. Bộ Khoa học và Công nghệ. *Dầu mỏ và các sản phẩm dầu mỏ - Phương pháp xác định hàm lượng paraffin kết tinh*. Tiêu chuẩn Việt Nam số TCVN 3751:1983.
8. ASTM D5442. *Standard test method for analysis of petroleum waxes by gas chromatography*. 2003.
9. IP 143. *Determination of asphaltenes (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products*. 2001.
10. Bộ Khoa học và Công nghệ. *Dầu thô và nhiên liệu đốt lò - Xác định cặn bằng phương pháp chiết*. Tiêu chuẩn Việt Nam số TCVN 9790:2013.
11. ASTM D5863. *Standard test methods for determination of nickel, vanadium, iron, and sodium in crude oils and residual fuels by flame atomic absorption spectrometry*. 2005.

Study on preparation of detergent system for hydrocarbon deposits and application for cleaning pipelines to ensure marine environmental safety

**Ta Quang Minh¹, Hoang Mai Chi¹, Phan Trong Hieu¹
Mai Trong Tuan², Truong Anh Tu²
Le Quang Duyen³, Nguyen Cong Thang³**

¹Vietnam Petroleum Institute

²Vietsovpetro

³Hanoi University of Mining and Geology

Email: minh.tq.ctat@vpi.pvn.vn

Summary

Analytical results of hydrocarbon deposits in Vietsovpetro's transport pipelines showed that the deposits mainly contained paraffins (> 44% by weight) with carbon chain in the range of $n-C_{23}$ to $n-C_{38}$. Based on that, the authors tested, evaluated and introduced the optimal chemical formulation of the detergent system, consisting of the following compositions: biodegradable plant solvents, non-toxic organic co-solvent; a mixture of nonionic surfactants (ethylene oxide group with $n = 20$ with saturated and unsaturated R at a ratio of 80/20). The study also examined the detergency of this formula on the simulated model of hydrocarbon deposits in pipelines.

Key words: Detergent system, clean, hydrocarbon deposits, pipelines, marine environmental safety.