

Đánh giá tác động của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn đối với môi trường thủy sinh

Hoàng Linh Lan^{1*}, Lê Thị Phương Nhung¹, Đỗ Thành Trung², Lê Văn Công²

¹Viện Dầu khí Việt Nam

²Tổng công ty Khoan và Hóa phẩm Dầu khí

Ngày nhận bài 8/6/2016, ngày chuyển phản biện 10/6/2016, ngày nhận phản biện 5/7/2016, ngày chấp nhận đăng 18/7/2016

Trong nghiên cứu này, tác động của một tổ hợp hóa phẩm ức chế ăn mòn - chống đóng cặn (chế tạo trên cơ sở các dẫn xuất của Imidazolin [Ethylene Diamine Tetra (Methylene Phosphonic Acid) Sodium] - EDTMPS và các chất phụ gia) được đánh giá đối với môi trường thủy sinh ở Việt Nam. Kết quả cho thấy, tổ hợp được xếp vào nhóm C của thang phân loại hóa phẩm sử dụng ngoài khơi của Anh (OCNS) và vào nhóm có khả năng phân rã sinh học dễ dàng theo hướng dẫn của PetroVietnam và Tổ chức Hợp tác và phát triển kinh tế (OECD).

Từ khóa: độ độc cấp tính, khả năng phân rã sinh học, tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn.

Chỉ số phân loại 2.7

Assessing the impact of corrosion and scale inhibitor on aquatic ecosystem of Vietnam

Summary

In this study, the impact evaluation of corrosion and scale inhibitor (based on derivatives of Imidazoline - EDTMPS and some additives) was conducted on aquatic ecosystem of Vietnam. The results indicated that, the corrosion and scale inhibitor can be classified into group C according to the OCNS and into potential easy biodegradable group according to the guidance of PetroVietnam and the OECD.

Keywords: acute toxicity test, corrosion and scale inhibitor, testing for biodegradability.

Classification number 2.7

Đặt vấn đề

Trong hệ thống thu gom và vận chuyển dầu khí, nhằm kiểm soát, hạn chế và giải quyết vấn đề về ăn mòn và đóng cặn, cho đến nay, các tổ hợp hóa phẩm ức chế là phương pháp được sử dụng thường xuyên và có hiệu quả hơn cả [1-3]. Để có thể sử dụng trong ngành công nghiệp dầu khí, ngoài yêu cầu về hiệu quả chống ăn mòn - chống đóng cặn, các hóa phẩm ức chế còn cần phải đảm bảo tính thân thiện môi trường. Trong nghiên cứu này, tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn chế tạo trên cơ sở dẫn xuất Imidazolin, EDTMPS và các chất phụ gia (dung môi, chất hoạt động bề mặt) (bảng 1) [4] sẽ được thử nghiệm đánh giá tính thân thiện môi trường thông qua khả năng phân rã sinh học hiếu khí và mức độ gây độc cấp tính trong môi trường nước biển tự nhiên ở Việt Nam.

Bảng 1: thành phần tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn

Thành phần tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn	Tỷ lệ (% khối lượng)
Dẫn xuất Imidazolin	6,7
EDTMPS	13,3
Dung môi, chất hoạt động bề mặt (NP10, Isopropanol, axit citric)	80,0

Nội dung và phương pháp nghiên cứu

Thử nghiệm đánh giá độ độc cấp tính

Nguyên tắc: thử nghiệm đánh giá độ độc cấp tính được thực hiện theo các hướng dẫn thử nghiệm theo tiêu chuẩn ISO 9001:2008 [5] nhằm đánh giá mức độ gây độc cấp tính của các thành phần hòa tan

*Tác giả liên hệ: lanhl@vpi.pvn.vn

và lơ lửng trong pha nước của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn đối với ấu trùng “Tôm sú” (*Penaeus monodon*) và ấu trùng *Artemia* (*Artemia salina*). Theo đó, các sinh vật thử nghiệm được nuôi trong môi trường nước biển có chứa chất thử nghiệm. Sau thời gian thử nghiệm, các chỉ số LC50 của hóa phẩm sẽ được xác định. Giá trị LC50 càng cao, hóa chất càng ít độc và ngược lại.

Bảng 2: tóm tắt thông tin thử nghiệm độ độc cấp tính

Sinh vật thử nghiệm	Thời gian thử nghiệm	Giá trị thể hiện mức độ độc
Ấu trùng <i>Artemia</i>	48 giờ	LC50 - 48 giờ: nồng độ ước lượng của hóa phẩm mà tại đó gây chết 50% số lượng <i>Artemia</i> sau 48 giờ thử nghiệm
Ấu trùng “Tôm sú”	96 giờ	LC50 - 96 giờ: nồng độ ước lượng của hóa phẩm mà tại đó gây chết 50% số lượng ấu trùng “Tôm sú” sau 96 giờ thử nghiệm

Sinh vật thử nghiệm: ấu trùng “Tôm sú” được thu tại trại tôm ở thành phố Vũng Tàu giai đoạn ấu trùng (khoảng 8 ngày tuổi) và được nuôi ổn định trong điều kiện phòng thí nghiệm trước khi tiến hành thử nghiệm. Các cá thể khỏe mạnh, có kích thước đồng đều được chọn để thử nghiệm. Ấu trùng *Artemia* được cho nở từ trứng trong môi trường nước biển trong điều kiện sục khí liên tục. Ấu trùng ở giai đoạn Nauplii (sau khi nở 10-15 giờ) được sử dụng cho thử nghiệm.

Tiến hành thử nghiệm: chuẩn bị các cốc chứa sinh vật thử nghiệm với các nồng độ chất thử nghiệm khác nhau.

Đối với ấu trùng “Tôm sú”: mỗi cốc thử nghiệm chứa 1 cá thể, mỗi nồng độ thử nghiệm sử dụng 15 cốc. Tiến hành thử nghiệm đối với 6 nồng độ hóa phẩm (0, 5, 30, 50, 70, 100 ppm). Thời gian cho mỗi thử nghiệm là 96 giờ [5].

Đối với ấu trùng *Artemia*: mỗi cốc thử nghiệm chứa khoảng 20 cá thể, sử dụng 2 cốc lặp cho mỗi nồng độ thử nghiệm. Tiến hành thử nghiệm đối với 6 nồng độ hóa phẩm (0, 5, 30, 50, 100, 200 ppm). Thời gian cho mỗi thử nghiệm là 48 giờ [5].

Thực hiện song song loạt mẫu đối chứng với các

điều kiện thí nghiệm tương tự như ở loạt mẫu thử nghiệm, gồm có dãy mẫu trắng chỉ chứa môi trường thử nghiệm (nước biển) và loạt mẫu chất độc chuẩn $K_2Cr_2O_7$.

Điều kiện thử nghiệm: nhiệt độ $26 \pm 2^\circ C$, độ mặn $30 \pm 2\text{‰}$, không sục khí và không cho ăn trong suốt thời gian thử nghiệm.

Xác định số sinh vật sống sót sau mỗi 24 giờ cho đến khi kết thúc thí nghiệm.

Tính toán kết quả: dựa vào số liệu thu được từ thực nghiệm, tính toán các giá trị LC50 cùng với khoảng tin cậy 95% theo phương pháp Probit (Probit Analysis) sử dụng phần mềm BioStat (AnalystSoft Inc., Canada).

Thử nghiệm khả năng phân rã sinh học hiếu khí

Nguyên tắc: thử nghiệm khả năng phân rã sinh học hiếu khí được thực hiện theo phương pháp bình kín (OECD 306) [6]. Khả năng phân rã sinh học của mẫu thử trong môi trường nước biển được xác định bằng tỷ lệ giữa nhu cầu oxy sinh hóa (BOD) và nhu cầu oxy hóa học (COD) của mẫu thử sau những thời gian khác nhau (0, 5, 15 và 28 ngày). Kết quả khả năng phân rã sinh học được tính theo đơn vị % của COD.

Môi trường thử nghiệm: nước biển đã “làm già” bằng cách sục khí nhẹ trong 1 tuần ở điều kiện không có ánh sáng, được bổ sung các dung dịch khoáng, sau đó được bão hòa không khí ở nhiệt độ thí nghiệm.

Tiến hành thử nghiệm: thiết lập dãy thử nghiệm gồm có các loạt bình thử nghiệm như sau:

Mẫu thử nghiệm: gồm môi trường thử nghiệm và chất thử nghiệm (tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn) với nồng độ 2,1 mg/l.

Mẫu kiểm soát: kiểm tra sự hoạt động của vi sinh, gồm môi trường thử nghiệm và Natri benzoat với nồng độ 2,9 mg/l.

Mẫu trắng: chỉ chứa duy nhất môi trường thử nghiệm.

Dùng ống xi-phông chuyển các dung dịch trên vào đầy các bình thử nghiệm (không để có bọt khí trong bình).

Mỗi loạt mẫu được thực hiện lặp 3 lần, ở nhiệt độ $20 \pm 2^\circ C$, kéo dài 28 ngày.

Đo hàm lượng oxy hòa tan vào các ngày 0, 5, 15, và 28.

Tính toán kết quả:

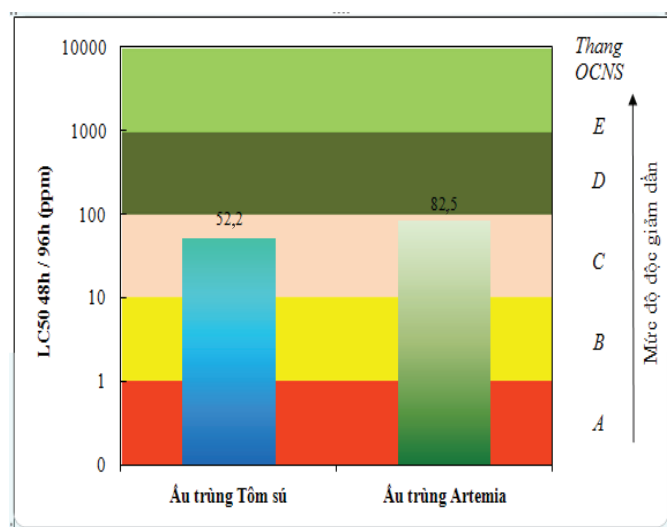
$$\% \text{ PRSH (phân rã sinh học)} = \frac{\text{BOD thực} - m_N}{\text{Nồng độ mẫu (mg/l)} \times \text{COD}} \times 100$$

Trong đó: BOD thực = BOD mẫu - BOD mẫu trắng; m_N : Oxy tiêu thụ bởi sự nitrat hóa (nếu có).

Kết quả và thảo luận

Thử nghiệm đánh giá độ độc cấp tính

Kết quả thử nghiệm độ độc cấp tính của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn trên ấu trùng “Tôm sú” và ấu trùng Artemia được tóm tắt ở bảng 3; đánh giá phân loại mức độ độc của tổ hợp ức chế trên các đối tượng sinh vật thử nghiệm được minh họa ở hình 1.



Hình 1: kết quả thử nghiệm độ độc cấp tính của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn trên ấu trùng “Tôm sú” và Artemia

Kết quả thử nghiệm độ độc cấp tính của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn cho thấy, các giá trị LC50-96 giờ trên ấu trùng “Tôm sú” và LC50-48 giờ trên ấu trùng Artemia lần lượt là 52,2 ppm và 82,5 ppm. Căn cứ vào hệ thống phân loại mức độ độc cấp tính pha nước theo OCNS [7], tổ hợp ức chế được xếp vào nhóm C ở thang phân loại có các mức độ từ A đến E, trong đó E là mức độ độc tốt nhất/ít độc nhất (hình 1). Ngoài ra, kết quả thử nghiệm cũng cho thấy, giá trị NOEC (No Observed Effect Concentration) - nồng độ của tổ hợp không gây

chết sinh vật thử nghiệm đối với ấu trùng “Tôm sú” và ấu trùng Artemia được xác định lần lượt là 5 ppm và 10 ppm (bảng 3).

Bảng 3: tóm tắt kết quả thử nghiệm độ độc của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn trên ấu trùng “Tôm sú” và ấu trùng Artemia

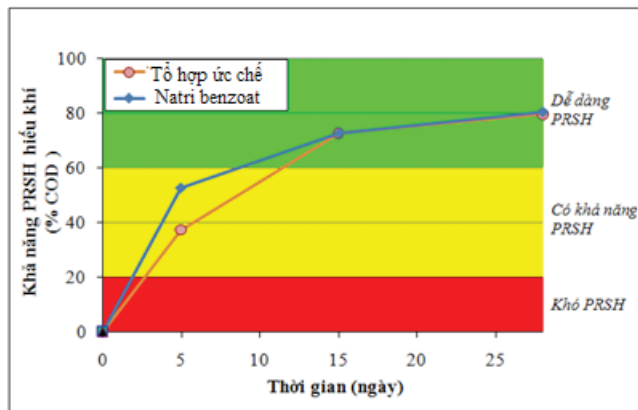
Sinh vật thử nghiệm	Nồng độ (ppm)	Ức chế khả năng sống sót (%)	LC50 (ppm)
Ấu trùng “Tôm sú”	0	0	52,2
	5	0	
	30	20,0	
	50	33,3	
	70	66,7	
	100	100,0	
Ấu trùng Artemia	0	0	82,5
	10	0	
	30	14,6	
	50	22,5	
	100	51,2	
	200	92,7	

Thử nghiệm phân rã sinh học hiếu khí

Tỷ lệ phân rã sinh học hiếu khí của tổ hợp ức chế đạt 79,5% sau 28 ngày thử nghiệm được trình bày trong bảng 4 và hình 2. Với kết quả này, theo hướng dẫn của PetroVietnam liên quan đến sử dụng và thải hóa chất trong các hoạt động dầu khí ngoài khơi ban hành năm 2005 [8] và tài liệu của OECD ban hành năm 1992 [6], tổ hợp ức chế được xếp vào nhóm có khả năng phân rã sinh học dễ dàng.

Bảng 4: tóm tắt kết quả thử nghiệm khả năng phân rã sinh học hiếu khí của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn.

Chất thử nghiệm	Khả năng phân rã sinh học hiếu khí (% của COD)			
	Ngày 0	Ngày 5	Ngày 15	Ngày 28
Tổ hợp ức chế	0	37,0	72,5	79,5
Natri benzoate (chất kiểm soát)	0	52,8	72,6	80,4



Hình 2: kết quả thử nghiệm khả năng phân rã sinh học hiếu khí của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn

Kết luận

Nồng độ của tổ hợp chất ức chế ăn mòn - chống đóng cặn được chế tạo trên cơ sở các dẫn xuất Imidazolin, EDTMPS và các chất phụ gia (dung môi, chất hoạt động bề mặt) không gây chết đối với sinh vật thử nghiệm ấu trùng “Tôm sú” và ấu trùng *Artemia* được xác định lần lượt là 5 và 10 ppm. Tổ hợp ức chế được xếp vào nhóm C của thang phân loại OCNS và vào nhóm có khả năng phân rã sinh học dễ dàng (79,5% trong 28 ngày) theo hướng dẫn của PetroVietnam và OECD.

Tài liệu tham khảo

- [1] P. Roberge (2002), *Corrosion handbook*, Mc Graw Hill Publ.
- [2] T.P. Lekan, S.G. Alhaji, K.L. Ganiyu, G. Babagana, S.B. Adebiori (2013), “Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation”, *International Journal of Industrial Chemistry*.
- [3] Nguyễn Phương Tùng (2005), "Xây dựng công nghệ sản xuất các hóa phẩm chống sa lắng muối trong vỉa và các thiết bị khai thác dầu thô", *Báo cáo khoa học đề tài độc lập cấp nhà nước mã số ĐTDL2004/06*.
- [4] Hoàng Linh Lan, Lê Thị Phương Nhung và nnk (2015), “Đánh giá hiệu quả của tổ hợp ức chế ăn mòn - chống đóng cặn cho hệ thống đường ống dẫn dầu”, *Tạp chí Dầu khí*, số 5, trang 42-48.
- [5] ISO 14669:1999, Water quality - Determination of acute lethal toxicity to marine copepods (Copepoda, Crustacea).
- [6] OECD (1992), *OECD guideline for testing of chemicals*.
- [7] OSPAR Decision 2000/2 on a Harmonised Mandatory Control System for the Use and Reduction of the Discharge of Offshore Chemicals.
- [8] Tổng công ty Dầu khí Việt Nam (2005), *Hướng dẫn thực hiện các quy định liên quan đến sử dụng và thải hoá chất, dung dịch khoan trong các hoạt động thăm dò, phát triển mỏ và khai thác dầu khí ngoài khơi Việt Nam*.