

TRƯỜNG ĐH NÔNG LÂM TP.HCM
KHOA MÔI TRƯỜNG VÀ TÀI NGUYÊN


Báo cáo chuyên đề
Công Nghệ Sinh học Môi trường

ỨNG DỤNG CÔNG NGHỆ SINH HỌC TRONG XỬ LÝ DẦU TRÀN BIỂN

Người thực hiện: **NHÓM 4 – LỚP DH07MT**
Bùi Thanh Hải- 07127039
Đỗ Ngọc Hải- 07127038
Nguyễn Thị Loan- 07151057
Nông Văn Linh-07127074
Lưu Thế Phương- 07131146
Trương Ngọc Phương- 07127119
Nguyễn Văn Thịnh- 07127158
Đặng Thị Thu Thương- 0712716

10, 2009

MỤC LỤC

I. Giới thiệu	1
II. Nội dung	3
2.1. Tổng quan	3
2.1.1. Hiện trạng dầu tràn trên biển	3
2.1.2. Nguyên nhân tràn dầu	4
2.1.3. Các loại dầu thường được vận chuyển trên biển	5
2.1.4. Các vụ tràn dầu trên thế giới	5
2.1.5. Các vụ tràn dầu ở Việt Nam	8
2.1.6. Hậu quả của tràn dầu	11
2.1.6.1. Đối với môi trường	11
2.1.6.2. Đối với sinh vật	11
2.1.6.3. Đối với kinh tế, xã hội và con người	13
2.2. Sơ lược về dầu mỏ	14
2.2.1. Định nghĩa	14
2.2.2. Thành phần, tính chất hoá học của dầu mỏ	14
2.2.2.1. Các hợp chất hydrocacbon của dầu mỏ	15
2.2.2.2. Các chất phi hydrocacbon	23
2.2.2.3. Các kim loại trong dầu mỏ	29
2.2.2.4. Các chất nhựa và asphalten của dầu mỏ	29
2.2.3. Các quá trình biến đổi dầu trong nước biển	33
2.2.3.1. Quá trình lan toả	33
2.2.3.2. Quá trình bay hơi	34
2.2.3.3. Quá trình khuếch tán	34
2.2.3.4. Quá trình hoà tan	34
2.2.3.5. Quá trình nhũ tương hoá	35
2.2.3.6. Quá trình lắng kết	35
2.2.3.7. Quá trình oxy hoá	36
2.2.3.8. Quá trình phân huỷ sinh học	36
2.3. Các phương pháp xử lý	37
2.3.1. Phương pháp cơ học	37

2.3.1.1. Dùng phao quây dầu	37
2.3.1.2. Bơm hút dầu	40
2.3.1.3. Các phụ kiện khác	42
2.3.2. Phương pháp hóa học	44
2.3.2.1. Chất phân tán	44
2.3.2.2. Chất hấp thụ dầu (Sorbents)	46
2.3.3. Phương pháp sinh học	49
III.Kết luận:	60
TÀI LIỆU THAM KHẢO	61

DANH SÁCH BẢNG

Bảng 1: Các hydrocacbon riêng lẻ đã xác định được trong các loại dầu mỏ.

Bảng 2: Tính chất của một số n-parafin trong dầu mỏ.

DANH SÁCH HÌNH

Hình 1: Phun trào dầu trong vịnh Mexico.

Hình 2: Tàu Exxon Valdez.

Hình 3: Tàu New Oriental trước lúc chìm sâu dưới biển tỉnh Phú Yên.

Hình 4: Bộ lông hải cẩu bị dính dầu.

Hình 5: Dầu loang trên mặt nước.

Hình 6: Ngư dân đánh cá trên vùng nước nhiễm dầu.

Hình 7. Phao quay dầu tự phòng.

Hình 8. Phao quay dầu bơm khí.

Hình 9. Phao quay dầu 24/24.

Hình 10. Phao quây dầu tự nổi dạng tròn.

Hình 11. Phao quay dầu tự nổi dạng dẹp.

Hình 12. Phao quay dầu trên bãi biển.

Hình 13. Máy hút dầu loại Disk.

Hình 14. Máy hút dầu loại Drum.

Hình 15. Máy hút dầu loại Brush

Hình 16. Máy hút dầu loại Multi.

Hình 17. Máy hút dầu loại Weir.

Hình 18. Băng chuyên.

Hình 19. Phao chứa dầu

Hình 20. Ca nô ứng cứu dầu.

Hình 21. Sự hoạt động của chất phân tán.

Hình 22. Mô hình diễn tả sự phân tán của chất hóa học.

Hình 23. Sản phẩm Enretech cellusorb.

Hình 24. Sử dụng Enretech cellusorb để hấp thụ dầu.

Hình 25: Sự phân hủy ankan.

Hình 26: sự phân hủy của benzen bằng oxy phân tử.

Hình 27: Sự phân hủy của Toluene với 5 con đường là *P. putida* (TOL), *P. putida* F1, *P. mendocina* KR1, *P. pickettii* PKO1, và G4 cepacia B.

Hình 28: Sự phân hủy của Phenanthrene.

Hình 29: Sự phân hủy kỵ khí của Toluene.

Hình 30. Sản phẩm Sản phẩm enretech-1.

Hình 31. Xử lý cát nhiễm dầu do sự cố tràn dầu từ ngoài biển tấp vào.

I. Giới thiệu

Từ khi được phát hiện đến nay, dầu mỏ đã và đang là nguồn nguyên liệu vô cùng quý giá của mỗi Quốc gia nói chung và toàn nhân loại nói riêng. Ngày nay sản phẩm của dầu mỏ đang có mặt trong hầu hết các lĩnh vực đời sống sinh hoạt hàng ngày của con người cũng như công nghiệp. Theo số liệu thống kê thì có khoảng 65 đến 70% năng lượng được sử dụng từ dầu mỏ, chỉ có khoảng 20 đến 22% từ than, 5 đến 6% từ năng lượng nước và 8 đến 12% từ năng lượng hạt nhân.

Do đó công đoạn khai thác và vận chuyển dầu thô là ngày càng tăng theo sự phát triển chung của nó. Từ khi con người phát hiện ra và khai thác dầu thì tràn dầu trên biển cũng bắt đầu xuất hiện. Từ xa xưa cho đến nay các vụ tràn dầu trên biển là một mối đe dọa đến môi trường biển nói chung và hệ sinh thái ven biển nói riêng đó cũng là mối quan tâm của toàn nhân loại cũng như của ngành dầu khí.

Để khắc phục các sự cố tràn dầu trên biển thì con người cũng đã tìm ra cách xử lý chúng và có nhiều phương pháp xử lý được ra đời nhằm khắc phục sự cố trên như các phương pháp cơ học, phương pháp hóa học, phương pháp sinh học.

Công nghệ sinh học là một tập hợp các ngành khoa học và công nghệ (sinh học phân tử, di truyền học, vi sinh vật học, sinh hóa học, thống kê sinh học, tin học ứng dụng, v.v..) nhằm tạo ra các quy trình công nghệ khai thác ở quy mô công nghiệp, để sản xuất các sản phẩm có giá trị phục vụ đời sống, phát triển kinh tế xã hội và bảo vệ môi trường. Hiện nay, công nghệ sinh học thường được thể hiện thông qua công nghệ vi sinh, công nghệ tế bào và mô, công nghệ enzyme, và kỹ thuật di truyền. Công nghệ sinh học ngày nay được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực trong việc xử lý môi trường được tìm tòi và ứng dụng ngày càng nhiều hơn nhằm hướng đến việc xử lý sạch không để lại hậu quả về sau.

Ứng dụng công nghệ sinh học trong xử lý dầu tràn là một hướng mới cho ngành dầu khí nhằm giải quyết những khuyết điểm mà các phương pháp khác còn thiếu sót bởi ngày nay con người hướng đến phát triển bền vững và sản xuất sạch hơn. Những ứng dụng vi sinh vật hiện nay mới là mục tiêu nghiên cứu của các nhà khoa học nhằm tạo ra một hướng đi mới cho xử lý các sự cố dầu tràn trên biển tạo cho bờ biển được sạch sẽ hơn.

Đề tài của nhóm chúng tôi nhằm giới thiệu các phương pháp xử lý dầu tràn trên biển bằng các phương pháp con người đang sử dụng ở Việt Nam. Đồng thời cũng giới thiệu một số công nghệ của các nước trên thế giới trong lĩnh vực xử lý dầu tràn. Chúng tôi sẽ đi sâu vào việc phân tích các tác hại của dầu tràn và ứng dụng công nghệ sinh học trong xử lý dầu tràn nhằm hướng đến xử lý sạch hơn.

Hi vọng trong một tương lai gần, ngành công nghệ sinh học tiếp tục phát triển mạnh mẽ với những công nghệ xử lý hiệu hơn góp phần cải tạo môi trường biển để chúng ta và con cháu chúng ta có thể bước đi trên một bãi biển với bờ cát trắng và một làn nước biển trong xanh.

Thông điệp: “Biển là của mỗi chúng ta. Hãy bảo vệ nó”

NHÓM ĐỀ TÀI

II. Nội dung

2.1. Tổng quan

2.1.1. Hiện trạng dầu tràn trên biển

Dầu tràn là việc phát tán một lượng lớn xăng dầu hydrocarbon vào môi trường do các hoạt động của con người, là một hình thức gây ô nhiễm. Thuật ngữ này thường được dùng để chỉ dầu được phát tán vào đại dương hoặc vùng nước ven biển. Dầu có thể là một loạt các chất khác nhau, bao gồm cả dầu thô, các sản phẩm dầu mỏ tinh chế (như xăng hoặc nhiên liệu diesel), dầu nhờn hoặc dầu trộn lẫn trong chất thải...

Số lượng dầu tràn ra ngoài tự nhiên khoảng vài trăm lít trở lên có thể coi là sự cố tràn dầu.

Sự cố tràn dầu hiện nay đang là mối hiểm họa tiềm tàng đối với các quốc gia ven biển. Tại Việt Nam và các quốc gia khác trên thế giới, hiện tượng "thủy triều đen" diễn ra rất phổ biến. Có nhiều nguyên nhân gây ra tình trạng này như va chạm của các tàu chở dầu, sự cố giàn khoan, sự cố phun dầu do biến động địa chất, đổ trộm dầu thải trên biển...

Đứng trước nguy cơ đó, các quốc gia có nhiều quy định đối với các phương tiện tham gia vận tải dầu. Tuy nhiên sự cố tràn dầu ngoài khơi vẫn là một trong các sự cố gây ảnh hưởng nghiêm trọng bởi tính chất và mức độ ảnh hưởng.

Sự cố tràn dầu thường xảy ra ngoài khơi, nên mức độ ảnh hưởng rất lớn, trong phạm vi rộng lớn, ảnh hưởng tới nhiều lĩnh vực khác nhau như kinh tế, du lịch, thủy hải sản, vận tải quốc tế, sức khỏe nhân dân...

Việc lan truyền dầu trong nước biển phụ thuộc các yếu tố như thời tiết (nhiệt độ, gió, hướng gió), sóng biển, thủy triều, cùng các yếu tố vật chất trong nước biển.

Một khi xảy ra sự cố, thì khả năng khoanh vùng, xử lý sự cố gặp nhiều khó khăn do môi trường làm việc đặc biệt khắc nghiệt. Bởi vậy các phương pháp thủ công như dùng tay hót vẫn được áp dụng bởi không thể đưa các thiết bị thi công vào vận hành.

Hiện nay các nhà khoa học đã tìm ra được nhiều phương pháp để xử lý dầu tràn. Tuy nhiên khả năng khắc phục sự cố vẫn phải trông chờ vào sự tự phục hồi của thiên nhiên.

2.1.2. Nguyên nhân tràn dầu.

Nguyên nhân dầu tràn chỉ có thể xuất phát từ ba khả năng:

- Thứ nhất, trên mặt nước biển. Rò rỉ từ các tàu thuyền hoạt động ngoài biển: chiếm khoảng 50% nguồn ô nhiễm dầu trên biển. Do tàu chở dầu trong vùng ảnh hưởng bị sự cố ngoài ý muốn hoặc cố ý súc rửa, xả dầu xuống biển...

- Thứ hai, trong lòng nước biển. Do rò rỉ các ống dẫn dầu, các bể chứa dầu trong lòng nước biển...

- Thứ ba, dưới đáy biển. Do khoan thăm dò, khoan khai thác, túi dầu bị rách do địa chấn hoặc do



nguyên nhân khác... Trong tự nhiên có **Hình 1. Phun trào dầu trong vịnh Mexico** những túi dầu nằm rất sâu dưới đáy biển nên việc khoan thăm dò cực khó.

Tuy nhiên nếu động đất xảy ra ở ngay khu vực có túi dầu thì khả năng túi dầu bị vỡ, bị xì là hoàn toàn có thể. Mặt khác, trong lòng đất có rất nhiều vi sinh vật yếm khí, một số loài có khả năng “nhả” ra axit làm bào mòn các lớp trầm tích nằm phía trong hoặc ngoài các túi dầu, khí. Giới khai thác dầu khí đã biết lợi dụng khả năng này của đội quân vi sinh vật yếm khí trên nhằm góp phần làm thông thương tốt hơn các mạch dầu, khí. Tuy nhiên, bằng suy luận tương tự thì đội quân vi sinh vật này cũng có thể tàn phá lớp trầm tích bên ngoài mỏ dầu, đến một lúc nào đó làm dầu “xì” ra...

- Các tàu thuyền không đảm bảo chất lượng lưu hành trên biển là nguyên nhân chính dẫn tới rò rỉ dầu từ các tàu thuyền (tàu của ngư dân và các tàu chở dầu), đắm tàu do va vào đá ngầm.

Các cơ sở hạ tầng phục vụ khai thác và lưu trữ dầu khí không đảm bảo tiêu chuẩn nên dẫn đến tràn dầu, thậm chí ở các cực của trái đất các nhà sản xuất còn thải cả nước lẫn dầu và các chất hóa học nguy hiểm ra biển.

Ngoài ra các nguyên nhân khác quan nói trên còn phải nói đến các nguyên nhân chủ quan do hành động thiếu ý thức của con người đã trực tiếp hoặc gián tiếp khiến dầu tràn ra biển.

2.1.3. Các loại dầu thường được vận chuyển trên biển.

- Dầu diesel là một loại nhiên liệu lỏng, sản phẩm tinh chế từ dầu mỏ có thành phần chung cất nằm giữa dầu hoả (kesosene) và dầu bôi trơn (lubricating oil). Chúng thường có nhiệt độ bốc hơi từ 175 đến 370⁰C. Các nhiên liệu Diesel nặng hơn, với nhiệt độ bốc hơi 315 đến 425⁰C còn gọi là dầu Mazut (Fuel oil).

Dầu Diesel được đặt tên theo nhà sáng chế Rudolf Diesel, và có thể được dùng trong loại động cơ đốt trong mang cùng tên, động cơ Diesel.

- Dầu Fuel oil (FO, dầu ma zút) có hai loại chính:

+ Dầu FO nhẹ có độ sôi 200-300⁰C, tỷ trọng 0,88-0,92.

+ Dầu FO nặng có độ sôi lớn hơn 320⁰C và tỷ trọng 0,92-1,0 hay cao hơn.

Tỷ trọng dầu ngoài phụ thuộc vào nhiệt độ, còn phụ thuộc vào rất nhiều nguyên nhân: thành phần vi chất, độ nhớt, nguồn gốc địa lý...Trung bình nó ở khoảng 0,9 tức là nhẹ hơn nước nguyên chất một chút.

2.1.4. Các vụ tràn dầu trên thế giới.

Trong chiến tranh thế giới thứ hai, tàu ngầm Đức đã làm chìm 42 tàu chở dầu ở phía Tây của Mỹ và đã làm tràn 417.000 tấn (Kooos and Jonhs, 1992).

Ngày 18/03/1967, tàu chở dầu Torrey Canon bị tai nạn chìm tại eo biển Manche giữa Cornwall (Anh) và Bretagne (Pháp), đổ 120.000 tấn dầu ra biển, gây ô nhiễm nghiêm trọng.

Kênh Santa Barbara (một vùng khắc thác dầu hòa có trong lòng đất) ở phía tây California xuất hiện những vết dầu trên bề mặt đại dương tạo ra dầu hỏa và hắc ín trên các bãi biển và hắc ín ở đất liền. Lượng dầu này chảy ra từ các mỏ dầu cạn và các mỏ ngầm lên bề mặt qua các khe hở hay các nền đá xốp. Ước tính tốc độ rò rỉ từ nguồn này ra đại dương khoảng 3.000 – 4.000 tấn/năm (Allan 1970). Năm 1969, những thông tin sinh thái học về dầu được đưa ra (Straughan và Abbott 1971), tổng số lên tới 10.000 tấn dầu thô bị tràn ra làm ô nhiễm hoàn toàn con kênh và hơn 230 km đường bờ biển, ô nhiễm trung bình ở bờ biển bởi phế phẩm dầu là 15 tấn/km so

với 10,5 tấn/km ở vùng lân cận bờ dầu hỏa tự nhiên và 0,03 tấn/km cho tất cả các bãi biển California.

Tai nạn tràn dầu lớn nhất thế giới xảy ra vào năm 1979. Từ tai nạn IXTOC-I, một vụ tràn dầu xảy ra ở vị trí cách bờ tây Mexico 80km (ACOPS 1980, Kornberg 1981). Tốc độ lan dầu rất lớn 6.400 m³/ngày và xảy ra hơn 9 tháng mới tắt hẳn, ước tính có khoảng 476.000 tấn dầu thô bị tràn ra, trong vòng một tháng, vết loang đạt đến 180 km dài và rộng tới 80km, ước tính 50% lượng dầu tràn bị hóa hơi vào khí quyển, 25% lượng dầu tràn bị lắng xuống đáy, 12% bị phân hủy nhờ vi sinh vật và quá trình quang hóa, 6% bị chuyển hóa hay bốc hỏa, 6% trôi nổi và làm ô nhiễm khoảng 600km bờ biển Mexico và 1% dạt vào đất liền trên các bãi biển Texas (Ganhing, 1984).

Trong chiến tranh Iran – Iraq (1981-1987) có 314 cuộc tấn công vào tàu chở dầu tức có 70% dầu được người Iraq chuyên chở và 30% dầu người Iran chuyên chở. Đây là sự kiện tràn dầu lớn bắt đầu vào 3/1983 khi Iraq tấn công vào 5 tàu chở dầu tại bờ biển Nowruz, làm thiệt hại 3 quy trình sản xuất dầu tại bờ biển Nowruz, đó là điều kiện tạo nên tràn dầu ở vùng Persian Gulf, ước tính khoảng 260 ngàn tấn (Holloway and Horgan 1991; Horgan, 1991)



Hình 2: Tàu Exxon Valdez

Khoảng 9pm ngày 23/3/1989, chiếc tàu chở dầu Exxon Valdez rời cảng dầu Valdez, Alaska (Mỹ), mang theo 200 triệu lít dầu thô tới Long Beach, California, Mỹ. Con tàu này đã vướng vào dải san hô Bligh, làm khoảng 40 triệu lít dầu thô tràn ra vùng eo biển nguyên sơ Prince William, gây nên thảm họa môi trường lớn nhất trong lịch sử nước Mỹ: 2.250 km bờ biển tràn ngập dầu. Khoảng 10.000 công nhân, 1.000 tàu thuyền và 100 máy bay các loại đã được huy động để khắc phục sự cố. Tuy vậy, thảm họa tàu Exxon Valdez với mức độ hủy hoại môi trường mà nó gây ra vẫn hết sức nghiêm trọng. Cho đến nay, dù dấu tích của sự cố đã gần như phai mờ, du lịch ở đây cũng đã phát triển trở lại, nhưng tại những vùng xa xôi nhất trong khu vực, vết dầu nằm sâu vài gang tay dưới lòng đất vẫn tiếp tục rỉ ra biển, tồn tại dưới dạng túi nằm rải rác trên bờ biển. Một số loài như chim lặn gavia, hải cẩu, vịt hẻ và cá trích Thái Bình Dương vẫn chưa có dấu hiệu phục hồi.

Năm 1991, trong chiến tranh Vùng Vịnh, Irắc cố ý bắn phá tàu dầu của Kô-oét, làm tràn 8 tỉ tấn dầu vào Vịnh Ba Tư khiến xăng dầu tràn ngập trên khắp bề mặt đại dương ảnh hưởng đến nhiều nước như Kô-oét, Ả Rập.

Ngày 2-12-1999, tàu dầu Erika thuộc sở hữu của Total SA đã gây làm đôi và chìm tại vùng biển phía Tây Pháp, làm tràn hơn 20.000 tấn dầu ra Đại Tây Dương. Ngày 14/4/2001, tàu Zainab (Iraq), vận chuyển khoảng 1.300 tấn dầu thô, bị chìm trên đường tới Pakistan . Xấp xỉ 300 tấn dầu (vẫn chưa có con số chính xác) đã tràn xuống biển, trước khi người ta kịp hàn lỗ thủng ở thân tàu. Sự cố tràn dầu này là thảm họa môi trường lớn nhất ở Các Tiểu Vương quốc Ảrập thống nhất suốt 6 năm qua.

Ngày 02/12/2002, tàu Prestige đã bị vỡ đôi ngoài khơi bờ biển Galicia, phía Tây bắc Tây Ban Nha do va vào đá ngầm làm tràn ra 77.000 tấn dầu. Vết dầu loang đã mở rộng hơn 5.800 km². Đây là thảm họa sinh thái tồi tệ nhất từ trước tới nay.

Ngày 11/11/2007, 2.000 tấn dầu loang ra Biển Đen sau khi một cơn bão đánh vỡ đôi tàu chở nhiên liệu của Nga. Chuyên gia môi trường Nga coi đây là một "thảm họa thiên nhiên nghiêm trọng".

Ngày 07/12/2007, một sà lan đâm vào một chiếc tàu chở dầu ở ngoài khơi bờ biển phía Tây Hàn Quốc làm 10280 tấn dầu đã tràn ra trên 40 km đường bờ biển, đến cuối ngày 9-12 họ đã thu dọn được khoảng 514 tấn dầu, chiếm khoảng 5% tổng

lượng dầu tràn ra biển. Vào lúc 7 giờ 30 phút ngày 07 tháng 12 năm 2007 theo giờ địa phương (22 giờ 30 phút ngày 06 tháng 12 năm 2007 theo giờ UTC), một chiếc salan của Hãng công nghiệp nặng Samsung được kéo bởi một chiếc tàu lai đã đâm vào tàu chở dầu thô của Hongkong đang neo đậu với 260,000 tấn dầu thô bên trong. Vụ việc này xảy ra gần khu vực cảng Hàn Quốc tại bờ biển Hoàng Hải, cách thủ đô Seoul 120 km về phía Tây nam. Chiếc Salan đâm vào tàu Hebei Spirit đã trôi tự do sau khi dây nối với chiếc tàu lai bị đứt vì thời tiết xấu. Mặc dù không có thương vong về người nhưng vụ đâm va này đã tạo ra 3 lỗ thủng trên vỏ tàu Hebei Spirit làm cho khoảng 10,800 tấn dầu thô tràn ra biển Hoàng Hải. Số dầu còn lại trong 3 két bị thủng đã được bơm vào các két khác. Vụ tràn dầu xảy ra gần khu vực bãi biển Mallip, nơi được coi là bãi biển đẹp và ưa chuộng nhất Hàn Quốc.

Ngày 24/09/2008, Một đoạn dài 15 km trên sông Loire, con sông lớn nhất nước Pháp, đã bị ô nhiễm dầu máy do sự cố xảy ra trong khi thực hiện quy trình bảo dưỡng kỹ thuật tại một nhà máy điện nguyên tử gần đó.

2.1.5. Các vụ tràn dầu ở Việt Nam.

Theo thống kê của Trung tâm nghiên cứu an toàn dầu khí, từ năm 1987 đến năm 2001 tại Việt Nam đã xảy ra hơn 90 vụ tràn dầu tại các vùng sông và biển ven bờ. Riêng thành phố Hồ Chí Minh, tính từ năm 1993 đến nay đã xảy ra trên 8 vụ tràn dầu với lượng dầu ước tính là 2.520 tấn, gây thiệt hại hơn 7 triệu USD. Đặc biệt, trong hai năm 2006, 2007 tại khu vực bờ biển Việt Nam thường xuyên xuất hiện nhiều sự cố tràn dầu “bí ẩn”. Nhất là từ tháng 1 đến tháng 6-2007 đã liên tục xuất hiện rất nhiều vết dầu ở 20 tỉnh ven biển từ đảo Bạch Long Vĩ xuống mũi Cà Mau. Các tỉnh này đã thu gom được 1,720.9 tấn dầu.

Ngày 26/12/1992, Mỏ Bạch Hổ, vỡ ống dẫn mềm từ tàu dầu đến phao nạp làm tràn 300-700 tấn dầu FO.

Năm 1994, tàu Neptune Aries đâm vào cầu cảng Cát Lái -Tp.HCM (tràn 1.864 tấn dầu DO).

Diễn hình là các sự cố tàu Formosa One (quốc tịch Liberia) đâm vào tàu Petrolimex 01 của Việt Nam tại vịnh Giành Rỏi - Vũng Tàu (tháng 9/2001) làm tràn ra môi trường biển ven bờ khoảng 1.000 m³ dầu diesel. Sau đó 3 năm, tại khu vực

biển Quảng Ninh - Hải Phòng, sự cố đắm tàu Mỹ Đình, chứa trong mình khoảng 50 tấn dầu DO và 150 tấn dầu FO, trong khi đó ta chỉ xử lý được khoảng 65 tấn, số dầu còn lại hầu như tràn ra biển...

Khoảng 11h 20/03/2003, tàu Hồng Anh thuộc công ty TNHH Trọng Nghĩa, chở 600 tấn dầu F.O thông từ Cát Lái tới Vũng Tàu, nhưng khi đến phao số 8 (Vũng Tàu) thì bị sóng lớn đánh chìm. Dầu bắt đầu loang rộng ra vùng biển Cần Giờ, TP HCM.

Năm 2005, tàu Kasco Monrovia tại Cát Lái – Tp HCM (tràn 518 tấn dầu DO)

Vào hồi 17giờ ngày 30/01/2007, hàng ngàn khách du lịch và người dân đang tắm biển tại bãi biển Cửa Đại -Hội An (Quảng Nam), Non Nước (Đà Nẵng) hốt hoảng chạy dạt lên bờ, khi phát hiện ra một lớp dầu đen kịt ồ ạt tràn vào đất liền. Thảm dầu kéo dài gần 20 km từ khu vực biển Đà Nẵng đến Quảng Nam. Một thảm họa sinh thái đang hiển hiện trên bờ biển được đánh giá đẹp nhất hành tinh.

Cuối tháng 2/2007, dầu vón cục xuất hiện trên bờ biển 3 xã thuộc huyện Lệ Thủy – Quảng Bình. Sau hơn 10 ngày, dầu đã loang ra trên 60 km bờ biển biển từ Ngự Thủy đến Thanh Trạch (huyện Bố Trạch) với mật độ ngày càng tăng. Một số bãi tắm đẹp như Hải Ninh (Quảng Ninh); Nhật Lệ, Bảo Ninh, Quang Phú (Đồng Hới); Đá Nhảy (Bố Trạch) đã bị dầu tấp vào.

Ngày 19/04/2007, dầu loang xuất hiện ở vùng biển Nha Trang và Ninh Thuận. Tại Khánh Hòa, dầu loang vào tới bãi biển ngay trung tâm TP du lịch Nha Trang. Ở Ninh Thuận dầu loang kéo dài hàng chục km bờ biển.



Hình 3: Tàu New Oriental trước lúc chìm sâu dưới biển tỉnh Phú Yên.

Cuối tháng 10/2007, tàu vận tải biển New Oriental bị lâm nạn và chìm đắm ở vùng biển xã An Ninh Đông, huyện Tuy An, tỉnh Phú Yên. Vết dầu đã loang ra cách vị trí tàu bị chìm về hướng Tây Nam khoảng 500m với diện rộng, ước tính khoảng 25 ha.

Đêm 23/12/2007, trên vùng biển cách mũi Ba Làng An - xã Bình Châu - huyện Bình Sơn –tỉnh Quảng Ngãi khoảng 3 hải lý, hai chiếc tàu chở hàng đã đâm nhau, làm hơn 170 m³ dầu diesel tràn ra biển. Đây là vụ tai nạn giữa hai tàu chở hàng có trọng tải lớn lần đầu tiên trên vùng biển Quảng Ngãi. Tuy nhiên, đến chiều 24/12 vẫn chưa có biện pháp khắc phục.

Khoảng 22 giờ ngày 02/03/2008 khi đến tọa độ 102 độ 9,7 phút Bắc, 107 độ 47,5 phút Đông trên vùng biển Bình Thuận, cách thị xã La Gi khoảng 9 hải lý về hướng Đông Nam, tàu Đức Trí BWEG chở 1.700 tấn dầu gặp sóng to, gió lớn, tàu đã bị chìm.

Do mưa lớn liên tiếp trong mấy ngày, lúc 12 giờ trưa 16/10/2008, tại kho xăng dầu hàng không trên đèo Hải Vân (thuộc địa bàn phường Hòa Hiệp Bắc, quận Liên Chiểu, Đà Nẵng) đã xảy ra tình trạng sạt lở. Hơn 40m bờ kè bảo vệ bồn số 1 (chứa khoảng 3 triệu lít xăng A92) và bồn số 2 (chứa khoảng 3 triệu lít dầu Jet) đã bị vỡ toác. Sự cố bất ngờ này làm đường ống dẫn dầu bồn số 2, đoạn từ kho cung cấp đến kho lưu trữ bị vỡ làm một lượng dầu lớn (chưa xác định số lượng) chảy ra ngoài, sau đó tràn xuống biển.

Đặc biệt trong hai năm 2006 và 2007, tại ven biển các tỉnh miền Trung và miền Nam đã xảy ra một số sự cố tràn dầu bí ẩn, nhất là từ tháng 1 đến tháng 6/2007 có rất nhiều vệt dầu trôi dạt dọc bờ biển của 20 tỉnh từ đảo Bạch Long Vĩ xuống tới mũi Cà Mau và đã thu gom được 1720,9 tấn dầu. Qua phân tích 26 ảnh chụp từ vệ tinh ALOS-PALSAR trong thời điểm từ 6/12/2006 - 23/4/2007, PGS - TS Nguyễn Đình Dương, Phòng Nghiên cứu và Xử lý Thông tin Môi trường, Viện Địa lý đã ghi nhận được vệt dầu lớn nhất phát hiện vào ngày 8/3/2007 với chiều dài hơn 50 km và bề rộng hơn 1 km. Căn cứ vào vệt dầu loang gây ô nhiễm trên biển cùng bề dày của vệt dầu, ước tính có từ 21.620 - 51.400 tấn dầu đã tràn trên biển.

2.1.6. Hậu quả của tràn dầu.

2.1.6.1. Đối với môi trường.

Làm thay đổi tính chất lí hóa của môi trường nước. Tăng độ nhớt, giảm nồng độ oxy hấp thụ vào nước,.. dẫn đến thiệt hại nghiêm trọng về sinh vật biển, đặc biệt là các rặng san hô và các loại sinh vật nhạy cảm với sự thiếu oxy. Một tấn dầu mở tràn ra biển có thể loang phủ 12 km² mặt nước, tạo thành lớp váng dầu ngăn cách nước và không khí, làm thay đổi tính chất của môi trường biển, cản trở việc trao đổi khí oxi và cacbonic với bầu khí quyển.

Làm thay đổi tính chất, hệ sinh thái vùng bờ biển. Sóng đánh khoảng 10% lượng dầu vào đất liền, số dầu đó mang nhiều hoá chất độc, đã làm hư hại đất ven biển.

Cặn dầu lắng xuống đáy làm ô nhiễm trầm tích đáy biển.

Làm ảnh hưởng đến khí hậu khu vực, giảm sự bốc hơi nước dẫn đến giảm lượng mưa, làm nghèo tài nguyên biển.

2.1.6.2. Đối với sinh vật.

Nhiều người không nhận ra rằng tất cả các loài động vật trong đại dương đều bị ảnh hưởng bởi tràn dầu. Sinh vật phù du, ấu trùng cá, và các sinh vật ở dưới đáy đều bị ảnh hưởng một cách mạnh mẽ. Ngay cả cỏ biển, trai, hào cũng đều bị ảnh hưởng do tràn dầu.

Dầu thấm qua bộ lông của chim biển, làm giảm khả năng bảo vệ của lông, vì vậy làm cho chim trở nên dễ tổn thương với sự thay đổi nhiệt độ bất thường và làm giảm độ nổi trên mặt nước của chúng. Nó cũng làm giảm khả năng bay của chim,

càng làm chúng khó thoát các động vật săn mồi. Khi cố gãi rửa lông, chim thường nuốt dầu vào bụng, dẫn tới làm hại thận, thay đổi chức năng của phổi, và kích thích hệ tiêu hóa. Các vấn đề này và khả năng hấp thu thức ăn bị hạn chế gây ra sự mất nước và mất cân bằng trao đổi chất. Sự thay đổi cân bằng hormon bao gồm luteinizing protein cũng có thể xảy ra ở một số loài chim khi tiếp xúc với dầu. Hầu hết chim bị ảnh hưởng bởi dầu tràn đều chết, trừ khi có sự can thiệp của con người.



Hình 4: Bộ lông hải cẩu bị dính dầu.

Các động vật có vú biển bị dính dầu cũng bị ảnh hưởng tương tự như với chim. Dầu phủ lên bộ lông của rái cá và hải cẩu làm giảm khả năng trao đổi chất và làm giảm thân nhiệt. Khi ăn phải dầu, động vật sẽ bị chứng mất nước và giảm khả năng tiêu hóa.



Hình 5: Dầu loang trên mặt nước.

Do dầu nổi trên mặt nước làm ánh sáng giảm khi xuyên vào trong nước, nó hạn chế sự quang hợp của các thực vật biển và các sinh vật phù du. Điều này làm giảm lượng cá thể của hệ động vật cả ảnh hưởng đến chuỗi thức ăn trong hệ sinh thái. Tràn dầu có thể làm hỏng toàn bộ dây chuyền thực phẩm trong khu vực.

2.1.6.3. Đối với kinh tế, xã hội và con người

Tốn kém tiền bạc để làm sạch môi trường bị ô nhiễm.

Ví dụ: Vụ tràn dầu ở Alaska, (1989) mất 2.5 tỉ USD cho quá trình làm sạch, và ước tính toàn bộ chi phí lên đến 9.5 tỉ USD. Tàu KASCO MONROVA tại Cát Lái – Tp Hồ Chí Minh năm 2005 (tràn 518 tấn dầu DO) đền bù khoảng 14.4 tỉ VND. Khi sự cố tràn dầu xảy ra thì gây ra nhiều thiệt hại và tổn thất đối với cả nhà nước và tư nhân.

Ngoài những thiệt hại trực tiếp về tài sản ra còn có các ảnh hưởng mang tính chất lâu dài như các cảnh quan bờ biển du lịch, các vùng nuôi trồng, đánh bắt thủy hải sản....

Gây trở ngại cho vận tải đường biển.

Dầu có ảnh hưởng trực tiếp đến người thông qua tiếp xúc trực tiếp hoặc hít thở hơi dầu gây buồn nôn, nhức đầu, các vấn đề về da... Ngoài ra chúng còn gây ra 1 số bệnh như ung thư, bệnh phổi, gián đoạn hormon...



Hình 6: Ngư dân đánh cá trên vùng nước nhiễm dầu.

Thiệt hại nghiêm trọng về kinh tế cho người dân. Sự suy giảm sản lượng cá đánh bắt, hơn nữa cá đánh bắt lên mang bán ở chợ, người tiêu dùng không dám ăn vì tôm cá có mùi xăng dầu nên người dân đành gác ngư cụ. Suy giảm năng suất của thủy

hải sản nuôi. Hiểm họa tràn dầu đang buộc dân nuôi nghêu phải đối mặt với nguy cơ mất trắng hàng ngàn tỉ đồng nếu nghêu bị chết do ô nhiễm dầu.

2.2. Sơ lược về dầu mỏ.

2.2.1. Định nghĩa.

Dầu mỏ hay dầu thô là một chất lỏng sánh đặc màu nâu hoặc ngả lục. Dầu thô tồn tại trong các lớp đất đá tại một số nơi trong vỏ Trái Đất. Dầu mỏ là một hỗn hợp hóa chất hữu cơ ở thể lỏng đậm đặc, phần lớn là những hợp chất của hydrocarbon, thuộc gốc alkane, thành phần rất đa dạng. Hiện nay dầu mỏ chủ yếu dùng để sản xuất dầu hỏa, diezen và xăng nhiên liệu. Ngoài ra, dầu thô cũng là nguồn nguyên liệu chủ yếu để sản xuất ra các sản phẩm của ngành hóa dầu như dung môi, phân bón hóa học, nhựa, thuốc trừ sâu, nhựa đường... Khoảng 88% dầu thô dùng để sản xuất năng lượng, 12% còn lại dùng cho hóa dầu. Do dầu thô là nguồn năng lượng không tái tạo nên nhiều người lo ngại về khả năng cạn kiệt dầu trong một tương lai không xa.

2.2.2. Thành phần, tính chất hoá học của dầu mỏ.

Một cách tổng quát thì thành phần hoá học của dầu mỏ được chia thành hai thành phần:

- Các hợp chất hydrocacbon (HC), là hợp chất mà trong thành phần của nó chỉ chứa hai nguyên tố là cacbon và hydro.
- Các hợp chất phi HC, là các hợp chất mà trong thành phần của nó ngoài cacbon, hydro thì chúng còn chứa thêm các nguyên tố khác như nitơ, lưu huỳnh, oxy ...

Trong thành phần của dầu mỏ thì hàm lượng các HC luôn chiếm thành phần chủ yếu. Trong thực tế thì dựa vào thành phần của các HC trong dầu thô mà người ta quyết định các loại sản phẩm được sản xuất từ một loại dầu thô cho trước, thành phần này cũng quyết định đến hiệu suất của các loại sản phẩm. Đối với các hợp chất phi HC thì mặc dù thành phần nguyên tố của chúng không lớn nhưng hầu hết đây là các hợp chất có hại vì vậy trong quá trình chế biến cần phải loại bỏ nó ra khỏi thành phần của sản phẩm do đó chúng quyết định đến công nghệ của nhà máy.

2.2.2.1. Các hợp chất hydrocacbon của dầu mỏ.

Hydrocacbon là thành phần chính và quan trọng nhất của dầu mỏ. Trong thành phần của dầu mỏ thì thường được chia làm 3 loại sau:

- Các hợp chất paraffin.
- Các hợp chất vòng no hay các hợp chất naphten.
- Các hydrocacbon thơm hay aromatic.

Thực tế thì trong các phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình và cao thì ngoài các hợp chất trên còn có các hợp chất lai hợp tức là hợp chất mà trong phân tử của chúng có chứa các loại hydrocacbon trên.

Điều đáng chú ý là các hydrocacbon không no (olefin, cycloolefin, diolefin vv...) không có trong hầu hết các loại dầu mỏ.

Số nguyên tử cacbon của các hydrocacbon trong dầu thường từ C5 đến C60 (còn C1 đến C4 nằm trong khí) tương ứng với trọng lượng phân tử khoảng 855-880.

Cho đến nay với những phương pháp phân tích hiện đại đã xác định được những hydrocacbon riêng lẻ trong dầu đến mức như sau (bảng 1)

Bảng 1: Các hydrocacbon riêng lẻ đã xác định được trong các loại dầu mỏ

S T T	Các hydrocacbon	Dãy đồng đẳng	Số nguyên tử trong phân tử	Số lượng hydrocacbon riêng lẻ được xác định
1	N -parafin	C_nH_{2n+2}	C1 - C45	45
2	I -parafin	C_nH_{2n+2}	C4 - C7	15
	“	“	C8 - C9	47
	“	“	C10 - C11	10
3	I -parafin	“	C14 - C25	12
	(loại iso prenoid)	“	C12 và cao hơn	4
4	Cycloparafin	C_nH_{2n}	C5 - C7	10
	(1 vòng)	“	C8 - C9	53
	“	“	C10 - C12	23
5	Cycloparafin	C_nH_{2n-2}	C8	5
	(2 vòng)	“	C9 - C12	20
6	Cycloparafin (3 vòng)	C_nH_{2n-4} “	C10 - C13	5
7	Cycloparafin (4 và 5 vòng)	C_nH_{2n-6} C_nH_{2n-8}	C14 - C30	4
8	Hydrocacbon thơm (1 vòng)	C_nH_{2n-6}	C6 - C11	16
9	Hydrocacbon thơm (1 vòng có nhiều nhóm thế)	C_nH_{2n-6}	C9 - C12	41

10	Hydrocacbon thơm (2 vòng)	C_nH_{2n-12}	C10 - C16	42
11	Hydrocacbon thơm (2 vòng loại difenyl)	C_nH_{2n-14}	C12 - C15	15
12	Hydrocacbon thơm (3 vòng loại phenanten)	C_nH_{2n-18}	C14 - C16	14
13	Hydrocacbon thơm (3 vòng loại fluoren)	C_nH_{2n-16}	C15 - C16	7
14	Hydrocacbon thơm (4 và nhiều vòng)	C_nH_{2n-24}	C16 - C18	10
15	Hydrocacbon hỗn hợp naphten – thơm (loại indan & têtralin)	C_nH_{2n-8}	C9 - C14	20
16	Hydrocacbon hỗn hợp naphten - thơm (loại nhiều vòng)			4

Tổng cộng các hydrocacbon riêng lẻ cho đến nay đã xác định được là 425. Còn đối với các chất không thuộc loại hydrocacbon trong dầu mỏ, đến nay cũng đã xác định được khoảng 380 hợp chất, trong đó phần lớn là các hợp chất lưu huỳnh (khoảng 250 hợp chất).

a. Các hợp chất parafin của dầu mỏ

Parafin là loại hydrocacbon rất phổ biến trong các loại hydrocacbon của dầu mỏ. Dầu mỏ có độ biến chất càng cao, tỷ trọng càng nhẹ càng có nhiều hydrocacbon loại này. Tùy theo cấu trúc mà parafin được chia thành hai loại đó là parafin mạch thẳng không nhánh (gọi là n-parafin) và parafin có nhánh (gọi là iso-parafin).

- N-parafin

N-parafin là loại hydrocacbon dễ tách và dễ xác định nhất trong số các loại hydrocacbon của dầu mỏ, cho nên hiện nay với việc sử dụng phương pháp sắc ký kết hợp với rây phân tử để tách n-parafin, đã xác định được tất cả các n-parafin từ C1 đến C45.

Hàm lượng chung các n-parafin trong dầu mỏ thường từ 25-30% thể tích.

Tùy theo dầu mỏ được tạo thành từ những thời kỳ địa chất nào, mà sự phân bố các n-parafin trong dầu sẽ khác nhau. Nói chung sự phân bố này tuân theo quy tắc sau: tuổi càng cao, độ sâu lún chìm càng lớn, thì hàm lượng n-parafin trong phần nhẹ của dầu mỏ càng nhiều.

Như trong phần trước đã khảo sát, trong các axit béo có nguồn gốc động thực vật dưới biển thì ngoài số nguyên tử cacbon chẵn trong mạch cacbon chiếm đa số. Chính vì vậy khi mức độ biến đổi dầu còn ít, thì các di chứng trên càng thể hiện rõ, nghĩa là trong thành phần parafin của dầu mỏ, loại có số nguyên tử cacbon chẵn trong phân tử cũng sẽ chiếm phần lớn. Khi độ biến chất của dầu càng tăng lên, sự hình thành các n-parafin do các phản ứng hoá học phức tạp càng nhiều, thì tỷ lệ các hydrocacbon n-parafin có số nguyên tử cacbon chẵn và hydrocacbon n-parafin có số nguyên tử cacbon lẻ. Tỷ lệ này tăng theo chiều hướng giảm dần các n-parafin có số nguyên tử cacbon chẵn và tăng dần các n-parafin có số nguyên tử cacbon lẻ, chủ yếu phụ thuộc vào độ sâu lún chìm, ít phụ thuộc vào tuổi địa chất của chúng.

Một đặc điểm đáng chú ý của các hydrocacbon n-parafin là bắt đầu từ các n-parafin có số nguyên tử cacbon từ C18 trở lên, ở nhiệt độ thường chúng đã chuyển sang trạng thái rắn, khi nằm trong dầu mỏ chúng hoặc nằm trong trạng thái hòa tan hoặc ở dạng tinh thể lơ lửng trong dầu. Nếu hàm lượng n-parafin tinh thể quá cao, có khả năng làm cho toàn bộ dầu mỏ mất tính linh động và cũng bị đông đặc lại.

Trong bảng 2 dưới đây sẽ thấy rõ nhiệt độ sôi và nhiệt độ kết tinh của các n-parafin từ C18 trở lên:

Bảng 2: Tính chất của một số n-parafin trong dầu mỏ

n-parafin	Công thức	Nhiệt độ sôi °C	Nhiệt độ kết tinh °C
Hexadecan	C16H34	287	18,1
Heptadecan	C17H36	303	21,7
Octadecan	C18H38	317,5	28,1
Nonadecan	C19H40	331,7	32
Eicosan	C20H42	345,3	36,7
Heneicosan	C21H44	355,1	40,5
Docosan	C22H46	367	44,4
Tricosan	C23H48	378,3	47,6
Tetracosan	C24H50	389,2	50,9
Pentacosan	C25H52	399,7	53,7
Hexecosan	C26H54	409,7	56,4
Heptacosan	C27H56	419,4	59

Một số dầu mỏ trên thế giới có hàm lượng parafin rắn (tách ra ở -21°C) rất cao, vì vậy ở ngay nhiệt độ thường toàn bộ dầu mỏ cũng bị đông đặc lại. Tính chất này của các n-parafin có trọng lượng phân tử lớn đã gây nhiều khó khăn cho quá trình vận chuyển và chế biến dầu mỏ.

- Iso-parafin

Iso-parafin thường chỉ nằm ở phần nhẹ, còn phần có nhiệt độ sôi trung bình và cao nói chung chúng rất ít.

Về vị trí nhánh phụ có hai đặc điểm chính sau :

- Các i-parafin trong dầu mỏ có cấu trúc đơn giản, mạch chính dài, mạch phụ ít và ngắn.

- Các nhánh phụ thường là các gốc methyl. Đối với các iso-parafin một nhánh phụ thì thường dính vào vị trí cacbon số 2 hoặc số 3.

- Đối với loại có 2, 3 nhánh phụ thì xu hướng tạo thành cacbon bậc 3 nhiều hơn là tạo nên cacbon bậc 4, nghĩa là hai nhánh phụ dính vào trong một cacbon trong mạch chính thường ít hơn.

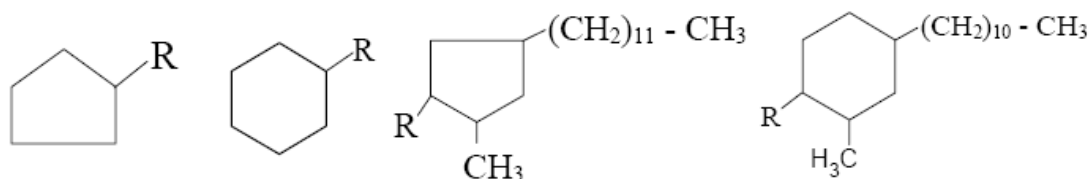
- Nếu có nhiều nhánh phụ thì các nhánh phụ nằm cách đều nhau 3 nguyên tử cacbon (cấu tạo isoprenoil).

Như ở phần trước đã khảo sát, vì trong các vật liệu hữu cơ ban đầu để tạo nên dầu mỏ có mặt những hợp chất có cấu trúc isoprenoil, cho nên trong quá trình biến đổi chúng sẽ để lại những di chứng với số lượng và kích thước khác nhau, tùy theo mức độ của quá trình biến đổi đó. Như vậy dầu có quá trình biến đổi càng ít, hàm lượng chúng sẽ càng nhiều so với dầu có độ biến đổi nhiều.

b. Các hợp chất naphten

Naphten là các hợp chất vòng no, đây là một trong số các hydrocacbon phổ biến và quan trọng của dầu mỏ. Hàm lượng của chúng trong dầu mỏ có thể thay đổi từ 30-60% trọng lượng.

Naphten của dầu mỏ thường gặp dưới 3 dạng chính : loại vòng 5 cạnh, loại vòng 6 cạnh hoặc loại nhiều vòng ngưng tụ hoặc qua cầu nối còn những loại vòng 7 cạnh trở lên thường rất ít không đáng kể.



Bằng phương pháp phân tích phổ khối cho biết số vòng của naphten có thể lên đến 10-12 trong phần có nhiệt độ sôi rất cao của dầu mỏ, nhưng trong thực tế chưa tách ra được một hợp chất nào như thế cả. Chỉ có loại 5 vòng (diamantan $C_{14}H_{20}$ và triterpan $C_{30}H_{50}$) được xem là loại naphten có số vòng cao nhất thực tế đã tách ra được từ dầu mỏ

Tuy nhiên, trong dầu mỏ thì loại naphten 1 vòng (5, 6 cạnh) có các nhánh phụ xung quanh lại là loại chiếm phần chủ yếu nhất và cũng là loại được nghiên cứu đầy đủ nhất. Vì thế, người ta đã tách ra được hàng loạt naphten 1 vòng có 1, 2, 3 nhánh phụ trong nhiều loại dầu mỏ khác nhau. Ở trong phần nhẹ của dầu mỏ, chủ yếu là các naphten một vòng với các nhánh phụ rất ngắn (thường là các nhóm $-CH_3$) và có thể có nhiều (1, 2, 3 nhánh). Còn trong những phần có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ thì các nhánh phụ này lại dài hơn nhiều.

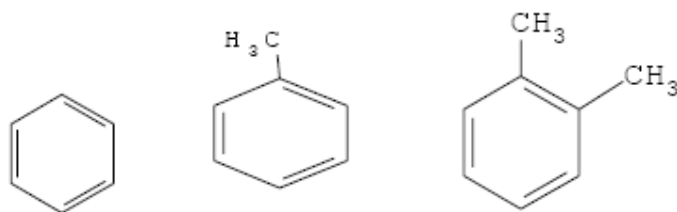
Trong những trường hợp nhánh phụ quá dài, tính chất của hydrocacbon này không mang tính đặc trưng của naphten nữa, mà chịu ảnh hưởng của mạch parafin dính cùng. Vì vậy, những loại này thường được ghép vào một loại riêng gọi là loại hydrocacbon hỗn hợp (hoặc lai hợp). Theo Rossini đối với những loại này (loại naphten 1 vòng có nhánh bên dài, tức khi số nguyên tử cacbon của chúng cao từ C_{20} trở lên) thì thường có 2-4 nhánh phụ, trong nhánh phụ thì thường có một nhánh dài (thông thường là mạch thẳng, nếu có cấu trúc nhánh thì chỉ rất ít nhánh) và những nhánh còn lại thì chủ yếu là nhóm mêtyl, rất ít khi gặp nhóm etyl hay isopropyl.

c. Các hydrocacbon thơm hay aromatic

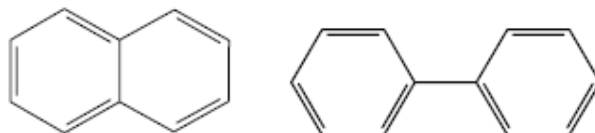
Các hydrocacbon thơm là hợp chất hydrocacbon mà trong phân tử của chúng có chứa ít nhất một nhân thơm. Trong dầu mỏ có chứa cả loại một hoặc nhiều vòng.

Loại hydrocacbon thơm 1 vòng và các đồng đẳng của nó là loại phổ biến nhất. Benzen thường gặp với số lượng ít hơn tất cả. Những đồng đẳng của benzen (C_7 - C_{15}) nói chung đều đã tách và xác định được trong nhiều loại dầu mỏ, những loại ankybenzen với 1, 2, 3, 4 nhánh phụ như tôluen, xylen, 1-2-4 trimêtylbenzen đều là

những loại chiếm đa số trong các hydrocacbon thơm. Tuy vậy, loại 4 nhánh phụ tetra-mêtylbebenzen (1, 2, 3, 4 và 1, 2, 3, 5) thường thấy với tỷ lệ cao nhất. Theo Smith thì hàm lượng tối đa của Toluene trong dầu vào khoảng 2-3%, Xylen và Benzen vào khoảng 1-6%.



Loại hydrocacbon thơm 2 vòng có cấu trúc ngưng tụ như naphtalen và đồng đẳng hoặc cấu trúc cầu nối như diphenyl nói chung đều có trong dầu mỏ. Loại cấu trúc đơn giản như diphenyl thì ít hơn so với cấu trúc hai vòng ngưng tụ kiểu naphtalen.



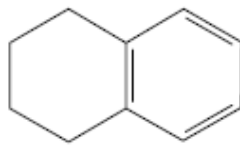
Trong các diphenyl cũng xác định được một số đồng đẳng của nó như 2- methyl, 3 methyl, 4-methyl diphenyl; 3-etyl và isopropyl diphenyl, cũng như loại có 2, 3 nhóm thế methyl.

Trong những phần có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ, có mặt hydrocacbon thơm 3 hoặc nhiều vòng ngưng tụ.

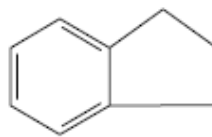
d. Các hydrocacbon lai hợp

Nếu như các loại hydrocacbon thuần khiết vừa khảo sát trên có không nhiều trong dầu mỏ ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao thì hydrocacbon dạng lai hợp (tức là hợp chất mà trong cấu trúc của nó có chứa nhiều loại hydrocacbon vừa kể trên) lại phổ biến và chiếm đa số. Cấu trúc hydrocacbon lai hợp này trong dầu mỏ rất gần với cấu trúc hỗn hợp tương tự trong các vật liệu hữu cơ ban đầu tạo thành dầu, cho nên dầu càng có độ biến chất thấp thì sẽ càng nhiều hydrocacbon loại này.

Loại hydrocacbon lai hợp dạng đơn giản nhất là têtralin, indan, đó là loại gồm 1 vòng thơm và 1 vòng naphten kết hợp:



Tetralin



Indan

Điều đáng chú ý, khi so sánh về cấu trúc các đồng đẳng của tetralin của dầu mỏ và những đồng đẳng tương ứng của naphthalen, thì thấy một sự tương tự về số lượng cũng như vị trí các nhóm thế metyl dính vào các phân tử của chúng. Do đó, có thể xem như chúng có cùng một nguồn gốc ban đầu, và sự tạo thành các hydrocacbon tetralin có lẽ là giai đoạn biến đổi tiếp sau của naphthalen trong quá trình tạo thành dầu mỏ.

Những hydrocacbon lai hợp phức tạp hơn (1 vòng thơm ngưng tụ với 2 vòng naphthen trở lên) so với loại đơn giản thì số lượng của chúng ở trong dầu có ít hơn, vì vậy cấu trúc loại tetralin và indan được xem là cấu trúc chủ yếu của họ này. Trong những cấu trúc hỗn hợp như vậy, nhánh phụ dính vào vòng thơm thường là nhóm metyl, còn nhánh phụ dính vào vòng naphthen thường là mạch thẳng dài hơn.

2.2.2.2. Các chất phi hydrocacbon

Đây là những hợp chất, mà trong phân tử của nó ngoài cacbon, hydro còn có chứa oxy, nitơ, lưu huỳnh tức là những hợp chất hữu cơ của oxy, nitơ, lưu huỳnh. Một loại hợp chất khác mà trong thành phần của nó cũng có cả đồng thời O, N, S sẽ không xét ở đây, nó thuộc nhóm chất nhựa và asphalten sẽ được xem xét sau.

Nói chung, những loại dầu non, độ biến chất thấp, hàm lượng các hợp chất chứa các dị nguyên tố kể trên đều cao hơn so với các loại dầu già có độ biến chất lớn. Ngoài ra tùy theo loại vật liệu hữu cơ ban đầu tạo ra dầu khác nhau, hàm lượng và tỷ lệ của từng loại hợp chất của O, N, S trong từng loại dầu cũng sẽ khác nhau.

Cần chú ý, đứng về thành phần nguyên tố thì hàm lượng O, N, S trong dầu mỏ rất ít, tuy nhiên, vì những nguyên tố này thường kết hợp với các gốc hydrocacbon, nên trọng lượng phân tử của chúng cũng tương đương với trọng lượng phân tử của hydrocacbon mà nó đi theo do đó hàm lượng của chúng khá lớn.

a. Các hợp chất của lưu huỳnh trong dầu mỏ

Đây là loại hợp chất có phổ biến nhất và cũng đáng chú ý nhất trong số các hợp chất không thuộc loại hydrocacbon của dầu mỏ.

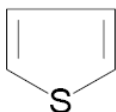
Những loại dầu ít lưu huỳnh thường có hàm lượng lưu huỳnh không quá 0,3-0,5%. Những loại dầu nhiều lưu huỳnh thường có 1-2% trở lên.

Hiện nay, trong dầu mỏ đã xác định được 250 loại hợp chất của lưu huỳnh.

Những hợp chất này thuộc vào những họ sau:

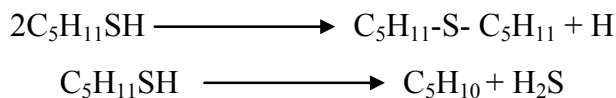
- Mercaptan R-S-H
- Sunfua R-S-R'
- Disunfua R-S-S-R'

- Thiophen :

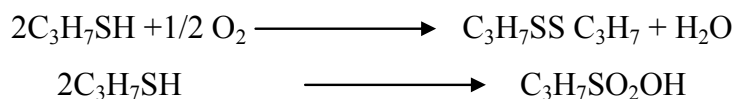


- Lưu huỳnh tự do: S, H₂S.

Lưu huỳnh dạng Mercaptan chỉ gặp trong phần nhẹ của dầu mỏ (dưới 200°C). Các mercaptan này có gốc hydrocacbon cấu trúc mạch thẳng, nhánh vòng naphten. Cũng giống như các hydrocacbon trong phần nhẹ, những gốc hydrocacbon có mạch nhánh của mercaptan cũng chỉ là những gốc nhỏ (hầu hết là metyl) và ít. Lưu huỳnh ở dạng mercaptan khi ở nhiệt độ khoảng 300°C dễ bị phân hủy tạo thành H₂S và các sunfua, ở nhiệt độ cao hơn nữa chúng có thể phân hủy tạo H₂S và các hydrocacbon không no, tương ứng với gốc hydrocacbon của nó



Mặt khác mercaptan lại rất dễ bị oxy hoá, ngay cả với không khí tạo thành disunfua, và nếu với chất oxy hoá mạnh, có thể tạo thành Sunfuaxit.



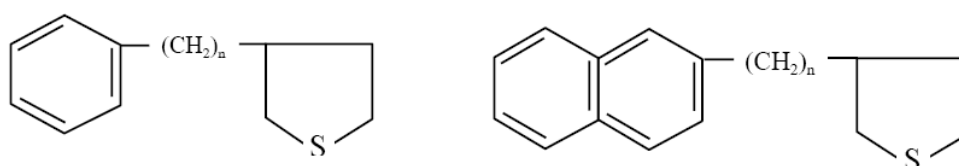
Lưu huỳnh dạng sunfua có trong dầu mỏ có thể ghép làm 3 nhóm: các sunfua nằm trong cấu trúc vòng no (tiophan) hoặc không no (tiophen) các sunfua với các gốc hydrocacbon thơm naphten. Trong dầu mỏ nhiều nơi cũng đã xác định được các sunfua có gốc hydrocacbon mạch thẳng C₂-C₈, các sunfua nằm trong naphten một

vòng C4-C14, các sunfua nằm trong naphten hai vòng C7-C9, còn các sunfua nằm trong naphten ba vòng mới chỉ xác định được một chất là tioadamantan, cấu trúc hoàn toàn như adamantan.

Nói chung, các sunfua nằm trong vòng naphten (sunfua vòng no) có thể xem là dạng hợp chất chứa S chủ yếu nhất trong phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình của dầu mỏ. Cấu trúc của chúng giống hoàn toàn cấu trúc của các naphten 2, 3 vòng ở phân đoạn đó.

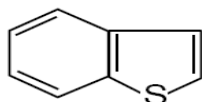
Những sunfua có gốc là các hydrocacbon thơm 1, 2 hay nhiều vòng hoặc những gốc là hydrocacbon thơm hỗn hợp với các vòng naphten, lại là hợp chất chứa S chủ yếu ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao.

Tương tự như các hydrocacbon hỗn hợp naphten-thơm ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ, các hợp chất của S cũng có dạng hỗn hợp không ngưng tụ mà qua cầu nối như:

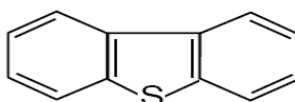


Lưu huỳnh dạng disunfua thường có rất ít trong dầu mỏ, nhất là ở các phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp và trung bình của dầu mỏ. Ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao thì S dạng này có nhiều và phổ biến. Những loại dầu mỏ trong quá trình di cư hay ở những tầng chứa không sâu bị oxy hoá thường có nhiều S disunfua vì các mercaptan dễ dàng bị oxy hoá chuyển hoá thành disunfua (như đã nói ở trên).

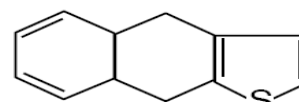
Lưu huỳnh dạng tiophen đa vòng là những dạng có cấu trúc như sau:



Benzothiophen



Dibenzothiophen



Naphtha benzothiophen

Những loại này thường chiếm từ 45-92% trong tất cả các dạng hợp chất chứa S của dầu mỏ, nhưng trong số đó thì tiophen và một số đồng đẳng của nó thường là ít hơn cả, thậm chí có loại dầu mỏ cũng không thấy có. Những đồng đẳng của tiophen đã xác định được là những loại một nhóm thế (chủ yếu là nhóm thế metyl) như 2, 3,...metyl tiophen, loại 2 nhóm thế như 2, 3; 2, 4; 2, 5 và 3,4 dimetyl tiophen, loại 3

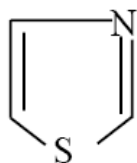
nhóm thế và 4 nhóm thế methyl. Đối với benzothiophen, đã xác định được 4 đồng đẳng có 1 nhóm thế methyl (2, 3; 4; 7); 8 đồng đẳng có hai nhóm thế methyl (2,3; 2, 4; 2, 5; 2, 6; 2, 7; 3, 6; 3, 7) một đồng đẳng có một nhóm thế ethyl (2) và một đồng đẳng có một nhóm thế propyl (3).

Ngoài các dạng hợp chất chứa lưu huỳnh đã kể trên, trong dầu mỏ còn chứa S dưới dạng tự do và lưu huỳnh dạng H_2S . Tuy nhiên, lưu huỳnh nguyên tố cũng như lưu huỳnh H_2S không phải trong dầu nào cũng có, chúng thay đổi trong một giới hạn rất rộng đối với các loại dầu khác nhau. Thí dụ, lưu huỳnh nguyên tố có thể khác nhau đến 60 lần nghĩa là có thể có từ 0,008 đến 0,48% trong dầu mỏ, còn lưu huỳnh

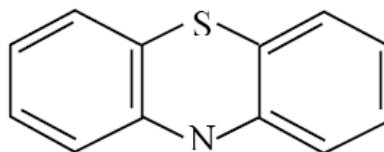
H_2S cũng vậy, có thể từ rất ít (Vết) cho đến 0,02%. Giữa hàm lượng lưu huỳnh chung trong dầu mỏ và hàm lượng lưu huỳnh nguyên tố, lưu huỳnh H_2S không có một mối quan hệ nào ràng buộc, nghĩa là có thể có những loại dầu nhiều lưu huỳnh, nhưng vẫn ít H_2S , ngược lại có những dầu ít lưu huỳnh nhưng lại có hàm lượng H_2S cao. Vì lưu huỳnh dạng H_2S nằm dưới dạng hòa tan trong dầu mỏ, dễ dàng thoát ra khỏi dầu khi đun nóng nhẹ, nên chúng gây ăn mòn rất mạnh các hệ đường ống, các thiết bị trao đổi nhiệt, chưng cất ... Do đó thường căn cứ vào hàm lượng lưu huỳnh

H_2S có trong dầu mà phân biệt dầu “chua” hay “ngọt”. Khi hàm lượng H_2S trong dầu dưới 3,7ml/l dầu được gọi là dầu “ngọt”, ngược lại quá giới hạn đó dầu được gọi là “chua”. Cần chú ý khi đun nóng, thì lưu huỳnh dạng mercaptan cũng dễ dàng bị phân huỷ, tạo ra H_2S và do đó tổng hàm lượng H_2S thực tế trong các thiết bị đun nóng sẽ cao lên.

Dạng hợp chất chứa lưu huỳnh cuối cùng có trong dầu với số lượng rất ít đó là loại mà trong cấu trúc của nó còn có cả Nitơ. Đó là các hợp chất loại Tiazol, tioquinolin, tiacrydin:



Tiazol 1-3



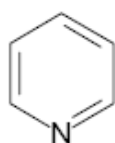
Tiacridin

b. Các hợp chất của Nito trong dầu mỏ

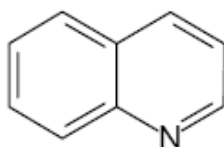
Các hợp chất của nito đại bộ phận đều nằm trong phân đoạn có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ. Ở các phân đoạn nhẹ, các hợp chất chứa N chỉ thấy dưới dạng vết.

Hợp chất chứa nito có trong dầu mỏ không nhiều lắm, hàm lượng nguyên tố nito chỉ từ 0,01 đến 1%. Những hợp chất chứa nito trong dầu, trong cấu trúc phân tử của nó có thể có loại chứa một nguyên tử nito, hay loại chứa 2, 3 thậm chí 4 nguyên tử nito.

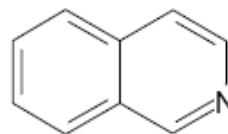
Những hợp chất chứa một nguyên tử nito được nghiên cứu nhiều, chúng thường mang tính bazơ như pyridin, quinolin, izo quinolin, acrylin hoặc có tính chất trung tính như các vòng pyrol, indol, cacbazol, benzocacbazol.



Pyridin



Quinolin



Iso- quinolin

Trong các dạng hợp chất chứa một nguyên tử nito kể trên thì dạng pyridin và quinolin thường có nhiều hơn cả. Các quinolin với số nguyên tử cacbon C9-C15 cũng tìm thấy trong phân đoạn có nhiệt độ sôi 230°C đến 330°C của dầu mỏ. Ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao, thấy có những hợp chất 3 vòng như: 2, 3 và 2, 4 - dimetyl benzo quinolin. Nói chung, ở phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp và trung bình của dầu mỏ thì thường gặp các hợp chất chứa nito dạng pyridin, quinolin, còn ở những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao của dầu mỏ, thì các hợp chất chứa nito dạng cacbazol và pyrol là chủ yếu.

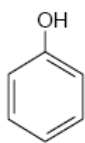
Những hợp chất chứa 2 nguyên tử nito trở lên, thường có rất ít so với các loại trên. Những loại nào thuộc dạng Indolquinolin, Indolcacbazol và porfirin. Đối với các porfirin là những chất chứa 4 nguyên tử nito, lại thường có xu hướng tạo nên những phức chất với kim loại, như vanadium, niken và sắt. Những loại này sẽ được khảo sát kỹ hơn ở phần các phức cơ - kim của dầu mỏ.

c. Các hợp chất của Oxy trong dầu mỏ

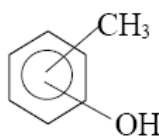
Trong dầu mỏ, các hợp chất chứa oxy thường có dưới dạng các axit (tức có nhóm -COOH) các xêton (có nhóm -C=O) các phenol, và các loại ester và lacton

nữa. Tuy vậy trong số này các hợp chất chứa oxy dưới dạng các axit là quan trọng hơn cả. Các axit trong dầu mỏ hầu hết là các axit một chức. Trong các phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp của dầu mỏ các axit hầu như không có. Axit chứa nhiều nhất ở phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình của dầu mỏ (C₂₀-C₂₃) và ở phân đoạn có nhiệt độ sôi cao hơn thì hàm lượng các axit lại giảm đi. Về cấu trúc, những axit có số nguyên tử cacbon trong phân tử dưới C₆ thường là các axit béo. Nhưng loại có số nguyên tử cacbon trong phân tử cao hơn, thường là các axit có gốc là vòng Naphten 5 cạnh hoặc 6 cạnh. Những loại này chiếm phần chủ yếu ở phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình của dầu mỏ. Tuy vậy ngay cả trong phần có nhiệt độ sôi cao, cũng vẫn còn có các axit béo mạch thẳng hoặc nhánh kiểu isoprenoid, nhưng số lượng chúng không nhiều bằng những loại vòng kể trên. Ở những phân đoạn rất nặng, các vòng của hydrocacbon lại mang tính chất hỗn hợp giữa naphten và thơm, cho nên các axit ở phân đoạn này cũng có cấu trúc hỗn hợp naphten-thơm tương tự như vậy. Còn các axit nằm trong phần cặn của dầu có cấu trúc phức tạp giống cấu trúc của các chất nhựa asphalten, nên chúng được gọi là axit asphaltic, trong thành phần có thể còn có cả các dị nguyên tố khác như: S, N.

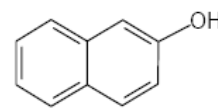
Vì những axit nằm trong các phân đoạn có nhiệt độ sôi trung bình đa phần là các axit có gốc là vòng naphten nên chúng được gọi là các axit Naphtenic. Nhưng cũng cần chú ý rằng, khi tách các axit này ra khỏi dầu (hoặc các phân đoạn) bằng kiềm, thì đồng thời kéo luôn cả các axit béo (mạch thẳng hoặc nhánh), cho nên xà phòng naphten tách ra được lúc đó là một hỗn hợp của hai loại trên. Các phenol trong dầu mỏ thường gặp là phenol và các đồng đẳng của nó, cũng như gặp cả β - naphtol và đồng đẳng. Hàm lượng các phenol nói chung chỉ khoảng 0,1-0,2%. Bản thân phenol lại thường có số lượng ít hơn so với các đồng đẳng.



Phenol



Crezol

 β -Naphtol

Các xêton mạch thẳng C2-C5 tìm thấy trong phần nhẹ của dầu mỏ. Trong phần có nhiệt độ sôi cao thì phát hiện có xêton vòng. Các xêton nói cùng không nhiều trong dầu mỏ và ngay cả trong phần nặng của dầu.

2.2.2.3. Các kim loại trong dầu mỏ

Kim loại có trong dầu mỏ không nhiều, thường từ vài phần triệu đến vài phần vạn. Chúng nằm trong dầu mỏ thường ở các phân đoạn có nhiệt độ sôi cao và dưới dạng phức với các hợp chất hữu cơ (cơ-kim), thông thường là dạng phức với porphirin và dạng phức với các chất hữu cơ khác trong dầu mỏ, trong đó dạng phức với porphirin thường có số lượng ít hơn.

Những kim loại nằm trong phức porphirin thường là các Ni, Va. Trong những loại dầu nhiều S chứa nhiều porphirin dưới dạng phức với Va, ngược lại trong những dầu ít S, đặc biệt dầu có nhiều nitơ, thì thường chứa nhiều porfirin dưới dạng phức với Ni. Do đó, trong những dầu mỏ chứa nhiều S, tỷ lệ Va/Ni thường lớn hơn 1 (3-10 lần), còn trong dầu mỏ chứa ít S, tỷ lệ Va/Ni thường nhỏ hơn 1 (0,1).

Những phức kim loại với các chất hữu cơ khác trong dầu có đặc tính chung là không phản ứng với các axit khác với các phức kim loại- porphirin. Điều này có thể là do trong cấu trúc của nó, bên cạnh porphirin còn có thêm những vòng thơm hoặc naphten ngưng tụ. Loại phức như thế tuy chiếm phần lớn, nhưng vẫn chưa nghiên cứu được đầy đủ.

Kim loại trong các phức cơ-kim nói trên, ngoài Va và Ni còn có thể có Fe, Cu, Zn, Ti, Ca, Mn... Số lượng các phức kim loại này thường rất ít so với các phức Va và Ni.

2.2.2.4. Các chất nhựa và asphalten của dầu mỏ.

Các chất nhựa và asphalten của dầu mỏ là những chất mà trong cấu trúc phân tử của nó ngoài C và H còn có đồng thời các nguyên tố khác như : S, O, N, chúng có trọng lượng phân tử rất lớn, từ 500-600 trở lên. Bởi vậy các chất nhựa và asphalten chỉ có mặt trong những phân đoạn có nhiệt độ sôi cao và cặn của dầu mỏ.

a. Asphalten của dầu mỏ

Asphalten của hầu hết các loại dầu mỏ đều có tính chất giống nhau.

Asphalten có màu nâu sẫm hoặc đen dưới dạng bột rắn thù hình, đun nóng cũng không chảy mềm, chỉ có bị phân hủy nếu nhiệt độ đun cao hơn 300°C tạo thành khí và cốc. Asphalten không hòa tan trong rượu, trong xăng nhẹ (eter dầu mỏ), nhưng có thể hòa tan trong benzen, cloroform và CS₂.

Đặc tính đáng chú ý của Asphalten là tính hòa tan trong một số dung môi kể trên thì thực ra chỉ là quá trình trương trong để hình thành nên dung dịch keo. Cho nên, có thể nói Asphalten là những phần tử keo “ưa” dung môi này nhưng lại “ghét” dung môi khác. Bằng cách thay đổi dung môi có thể tách Asphalten ra khỏi dầu mỏ. Bản thân Asphalten khi nằm trong dầu mỏ thì thấy rằng dầu mỏ là một hỗn hợp dung môi mà Asphalten vừa “ưa” (benzen và hydrocacbon thơm nói chung) và vừa “kỵ” (hydrocacbon parafinic và naphten). Cho nên, trong những loại dầu có độ biến chất cao mang đặc tính parafinic, rất nhiều parafin trong phần nhẹ thì lượng Asphalten trong những loại dầu nhẹ đó thường rất ít và nằm dưới dạng phân tán lơ lửng, đôi khi chỉ có ở dạng vết. Ngược lại, trong những loại dầu biến chất thấp tức dầu nặng, nhiều hydrocacbon thơm, thì thường chứa nhiều Asphalten và chúng thường ở dưới dạng dung dịch keo bền vững. Asphalten thường có trị số brom và trị số iốt cao, có nghĩa chúng có thể mang đặc tính không no. Tuy nhiên, cũng có thể nghĩ rằng, các halogen này (Br và I₂) có thể đã kết hợp với Oxy và lưu huỳnh để tạo nên những hợp chất kiểu Ocxoni hoặc Sulfoni.

Về cấu trúc, các Asphalten rất phức tạp, chúng được xem như là một hợp chất hữu cơ cao phân tử, với những mức độ trùng hợp khác nhau. Cho nên trọng lượng phân tử của chúng có thể thay đổi trong phạm vi rộng từ 1000 tới 10000 hoặc cao hơn. Các Asphalten có chứa các nguyên tố S, O, N có thể nằm dưới dạng các dị vòng trong hệ nhiều vòng thơm ngưng tụ cao. Các hệ vòng thơm này cũng có thể được nối với nhau qua những cầu nối ngắn để trở thành những phân tử có trọng lượng phân tử lớn.

b. Các chất nhựa của dầu mỏ

Các chất nhựa, nếu tách ra khỏi dầu mỏ chúng sẽ là những chất lỏng đặc quánh, đôi khi ở trạng thái rắn. Chúng có màu vàng sẫm hoặc nâu, tỷ trọng lớn hơn 1, trọng lượng phân tử từ 500 đến 2000. Nhựa tan được hoàn toàn trong các loại dầu nhờn của dầu mỏ, xăng nhẹ, cũng như trong benzen, cloroform, etc. Khác với asphalten,

nhựa khi hòa tan trong các dung môi kể trên chúng tạo thành dung dịch thực. Mặt khác, cũng như asphalten, thành phần nguyên tố và trọng lượng phân tử của nhựa thì từ các loại dầu mỏ khác nhau, hoặc từ các phân đoạn khác nhau của loại dầu đó, hầu như gần giống nhau, có nghĩa chúng không phụ thuộc gì vào nguồn gốc.

Như vậy nhựa của dầu mỏ bất kỳ nguồn gốc nào cũng đều có thành phần nguyên tố và trọng lượng phân tử gần như nhau. Tuy nhiên, nhựa của phân đoạn nặng, đồng thời tỷ lệ C/H của nhựa trong phân đoạn có nhiệt độ sôi thấp hơn. Sự tăng tỷ số C/H này chủ yếu là tăng C chứ không phải là do giảm H vì trong nhựa ở các phân đoạn, hầu như H ít thay đổi. Cần chú ý ở đây hàm lượng S và O trong nhựa có trọng lượng phân tử lớn đều giảm một cách rõ rệt.

Một tính chất rất đặc biệt của nhựa là có khả năng nhuộm màu rất mạnh, đặc biệt là nhựa từ các phân đoạn nặng hoặc từ dầu thô, khả năng nhuộm màu của những loại nhựa này gấp 10-20 lần so với nhựa của những phân đoạn nhẹ như kerosen.

Chính vì vậy, những sản phẩm trắng (xăng, kerosen, gas-oil) khi có lẫn nhựa (hoặc tạo nhựa khi bảo quản) đều trở nên có màu vàng. Những loại dầu mỏ rất ít asphalten, nhưng vẫn có màu sẫm đến nâu đen (như dầu Bạch Hổ Việt Nam) chính là vì sự có mặt các chất nhựa nói trên.

Về tính chất hoá học, nhựa rất giống asphalten. Nhựa rất dễ chuyển thành asphalten, ví dụ chỉ cần bị oxy hoá nhẹ khi có sự thâm nhập của oxy không khí ở nhiệt độ thường hay đun nóng. Thậm chí khi không có không khí chỉ đun nóng chúng cũng có khả năng từ nhựa chuyển thành asphalten do các quá trình phản ứng ngưng tụ được thực hiện sâu rộng. Chính vì thế, các loại dầu mỏ khi có độ biến chất cao, mức độ lún chìm càng sâu, thì sự chuyển hoá từ nhựa sang asphalten càng dễ, hàm lượng nhựa sẽ giảm đi nhưng asphalten tạo thành được nhiều lên. Nhưng vì những loại dầu này lại mang đặc tính parafinic, nên asphalten tạo thành liền được tách ra khỏi dầu (vì asphalten không tan trong dung môi parafin) nên thực tế trong dầu khai thác được cuối cùng lại chứa rất ít asphalten. Do đó, dầu càng nhẹ càng mang đặc tính parafinic càng ít nhựa và asphalten.

Như vậy về bản chất hoá học, nhựa và asphalten cùng một nguồn gốc và thức chất asphalten chỉ là kết quả biến đổi sâu hơn của nhựa. Chính vì vậy, trọng lượng

phân tử của asphalten bao giờ cũng cao hơn nhựa, và gần đây dựa vào một số kết quả phân tích cấu trúc nhựa và asphalten, đã cho thấy phần lớn cacbon đều nằm trong hệ vòng ngưng tụ nhưng hệ vòng ngưng tụ của asphalten rộng lớn hơn. Độ thơm hoá (tức tỷ số C nằm trong vòng thơm / tổng lượng C trong phân tử) của nhựa chỉ từ 0,14 đến 0,25 trong khi đó của asphalten từ 0,20 đến 0,70. Mặt khác, tỷ lệ phần gốc hydrocacbon mạch thẳng nhánh phụ trong phân tử nhựa là 20-40%. Trong khi đó ở asphalten chỉ có 10-35%. Nói chung những nhánh phụ này ở asphalten thường rất ngắn, trung bình chỉ 3-4 nguyên tử C, trong khi đó ở nhựa bao giờ cũng dài hơn. Tuy nhiên khi nhựa hay asphalten có vòng naphten và vòng thơm ngưng tụ thì nhánh phụ bao giờ cũng có chiều dài lớn hơn, số lượng nhiều hơn dính xung quanh phần vòng naphten, còn ở phần vòng thơm, các nhánh phụ bao giờ cũng ngắn (chủ yếu là gốc metyl) và số lượng cũng ít hơn.

c. Axit asphaltic

Như phần trước đã nói các axit trong phần cặn nặng của dầu mỏ có trọng lượng phân tử rất lớn, đặc tính phần gốc cơ bản của nó rất với đặc tính của các chất nhựa và asphalten, cho nên còn được gọi là axit asphaltic. Các axit asphaltic tách ra khỏi dầu, cũng là một chất giống như nhựa, trọng lượng riêng lớn hơn 1. Nhưng axit asphaltic khó hòa tan trong xăng nhẹ, chỉ hòa tan trong rượu và cloroform. Chính vì vậy, khi xác định các chất nhựa-asphalten bằng phương pháp kết tủa asphalten trong dung môi parafinic (xăng nhẹ, ete dầu mỏ, n-heptan) thì axit asphaltic nằm vào kết tủa với asphalten. Sau đó, dùng rượu etylic rửa kết tủa asphalten, sẽ tách được axit asphaltic.

Axit asphaltic cũng có thể được xem như một axit polinaphtenic vì trong phân tử của nó chứa nhiều vòng polinaphten ngưng tụ với hydrocacbon thơm. Khác với các axit polinaphtenic đã khảo sát trong phần trước, trong phân tử của các axit asphaltic có cả lưu huỳnh, đồng thời muối natri của axit asphaltic rất khó tan trong muối, muối Cu của nó không tan trong xăng.

Axit asphaltic trong dầu mỏ được xem như là sản phẩm trung gian của quá trình biến đổi từ hydrocacbon ban đầu thành nhựa và asphalten trong thiên nhiên. Quá trình oxy hoá các hydrocacbon của dầu mỏ trong điều kiện tạo thành dầu khí sẽ dẫn đến quá trình tạo thành các sản phẩm mang tính axit (Axit asphaltic) và sau đó biến

đổi thành các sản phẩm trung tính (nhựa và asphalten). Vì vậy, nếu do một sự thay đổi điều kiện địa chất nào đó làm cho các tầng chứa dầu bị nâng lên, hoặc có nhiều khe nứt, điều kiện tiếp xúc và xâm nhập của oxy không khí xảy ra dễ dàng, thì dầu có thể thay đổi thành phần theo chiều hướng tăng nhanh các chất nhựa và asphalten, và giảm thấp thành phần hydrocacbon trong dầu. Kết quả là tỷ trọng dầu tăng lên, chất lượng dầu kém đi.

2.2.3. Các quá trình biến đổi dầu trong nước biển

Khi một vụ tràn dầu xảy ra, dầu nhanh chóng lan tỏa trên mặt biển. Các thành phần của dầu sẽ kết hợp với các thành phần có trong nước biển, cùng với các điều kiện về sóng, gió, dòng chảy... sẽ trải qua các quá trình biến đổi như sau:

2.2.3.1. Quá trình lan tỏa

Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ là chất lỏng có độ hòa tan rất thấp trong nước, đặc biệt là nước biển. Do đó, khi khối dầu rơi vào nước sẽ xảy ra hiện tượng chảy lan trên bề mặt nước. Phân phối dầu tràn trên mặt biển diễn ra dưới ảnh hưởng của lực hấp dẫn. Nó được kiểm soát bằng dầu nhớt và sức căng bề mặt nước. Quá trình này được chú ý đặc biệt nhằm ứng cứu sự cố tràn dầu hiệu quả.

Trong điều kiện tĩnh, một tấn dầu có thể lan phủ kín 12km² mặt nước, một giọt dầu (nửa gam) tạo ra một màng dầu 20m² với độ dày 0,001 mm có khả năng làm bẩn 1 tấn nước. Quá trình lan tỏa diễn ra như sau: dầu lan từ nguồn ra phía có bề mặt lớn nhất, sau đó thì tiếp tục lan chảy vô hướng. Khi tạo thành màng đủ mỏng, màng sẽ bị vỡ dần ra thành những màng có diện tích nhỏ hơn và trên bề mặt dầu xuất hiện các vết không có dầu.

Do các quá trình bốc hơi, hòa tan mà mật độ, độ nhớt tăng, sức căng bề mặt giảm dần cho đến khi độ dày của lớp dầu đạt cực tiểu thì quá trình chảy lan chấm dứt.

Trường hợp không có các yếu tố nhiễu thì dầu lan tỏa thành một vòng tròn, bao phủ một diện tích tối đa là: $S_{max} = R^2_{max}$

Trong thực tế thì quá trình chảy lan trên biển chịu tác động lớn bởi các yếu tố sóng, gió và thủy triều.

2.2.3.2. *Quá trình bay hơi*

Song song với quá trình lan tỏa, dầu sẽ bốc hơi tùy thuộc vào nhiệt độ sôi và áp suất riêng phần của hydro và cacbon trong dầu mỏ cũng như các điều kiện bên ngoài: nhiệt độ, sóng, tốc độ gió và diện tích tiếp xúc giữa dầu với không khí. Các hydro và cacbon có nhiệt độ sôi càng thấp thì có tốc độ bay hơi càng cao. Ở điều kiện bình thường thì các thành phần của dầu với nhiệt độ sôi thấp hơn 200° C sẽ bay hơi trong vòng 24 giờ. Các sản phẩm nhẹ như dầu hỏa, gasolil có thể bay hơi hết trong vài giờ. Các loại dầu thô nhẹ bay hơi khoảng 40%, còn dầu thô nặng hoặc dầu nặng thì ít bay hơi, thậm chí không bay hơi. Tốc độ bay hơi giảm dần theo thời gian, làm giảm khối lượng dầu, giảm khả năng bốc cháy và tính độc hại, đồng thời quá trình bay hơi cũng làm tăng độ nhớt và tỉ trọng của phần dầu còn lại, làm cho tốc độ lan tỏa giảm.

2.2.3.3. *Quá trình khuếch tán*

Đây là quá trình xảy ra sự xáo trộn giữa nước và dầu. Các vệt dầu chịu tác động của sóng, gió, dòng chảy tạo thành các hạt dầu có kích thước khác nhau, trong đó có các hạt đủ nhỏ và đủ bền có thể trộn tương đối bền vào khối nước. Điều này làm diện tích bề mặt hạt dầu tăng lên, kích thích sự lắng đọng dầu xuống đáy hoặc giúp cho khả năng tiếp xúc của hạt dầu với các tác nhân oxi hoá, phân huỷ dầu tăng, thúc đẩy quá trình phân huỷ dầu.

Hiện tượng trên thường xảy ra ở những nơi sóng vỡ và phụ thuộc vào bản chất dầu, độ dày lớp dầu cũng như tình trạng biển. Tại điều kiện thường các hạt dầu nhẹ có độ nhớt nhỏ có thể phân tán hết trong một vài ngày, trong khi đó các loại có độ nhớt lớn hoặc loại nhũ tương dầu nước ít bị phân tán.

2.2.3.4. *Quá trình hoà tan*

Sự hoà tan của dầu trong nước chỉ giới hạn ở những thành phần nhẹ. Tốc độ hoà tan phụ thuộc vào thành phần dầu, mức độ lan truyền, nhiệt độ cũng như khả năng khuếch tán dầu. Dầu FO ít hòa tan trong nước. Dễ hòa tan nhất trong nước là xăng và kerosen. Tuy nhiên trong mọi trường hợp, hàm lượng dầu hòa tan trong nước luôn không vượt quá 1 phần triệu tức 1 mg/l.

Quá trình hoà tan cũng làm tăng khả năng phân huỷ sinh học của dầu. Song đây chính là yếu tố làm tăng tính độc của dầu đối với nước, gây mùi, đầu độc hệ sinh thái động thực vật trong nước, đặc biệt đối với động vật, dầu thấm trực tiếp và từ từ vào cơ thể sinh vật dẫn đến sự suy giảm chất lượng thực phẩm.

2.2.3.5. Quá trình nhũ tương hoá

Đây là quá trình tạo thành các hạt keo giữa dầu và nước hoặc nước và dầu.

a. Keo dầu nước: là hạt keo có vỏ là dầu, nhân là nước; là các hạt dầu ngậm nước làm tăng thể tích khối dầu 3 - 4 lần. Các hạt khá bền, khó vỡ ra để tách lại nước. Loại keo đó có độ nhớt rất lớn, khả năng bám dính cao, gây cản trở cho công tác thu gom, khó làm sạch bờ biển.

b. Keo nước dầu: hạt keo có vỏ là nước, nhân là dầu, được tạo ra do các hạt dầu có độ nhớt cao dưới tác động lâu của sóng biển, nhất là các loại sóng vỡ. Loại keo này kém bền vững hơn và dễ tách nước hơn.

Nhũ tương hoá phụ thuộc vào thành phần dầu và chế độ hỗn loạn của nước biển. Gió cấp 3, 4 sau 1- 2 giờ tạo ra khá nhiều các hạt nhũ tương dầu nước. Dầu có độ nhớt cao thì dễ tạo ra nhũ tương dầu nước. Các nhũ tương ổn định nhất chứa từ 30% đến 80% nước. Nhũ tương hoá làm giảm tốc độ phân huỷ và phong hoá dầu. Nó cũng làm tăng khối lượng chất ô nhiễm và làm tăng số việc phải làm để phòng chống ô nhiễm.

2.2.3.6. Quá trình lắng kết

Do tỉ trọng nhỏ hơn 1 nên dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ thường nổi lên mặt nước mà không tự chìm xuống đáy. Các loại nhũ tương sau khi hấp thụ các vật chất hoặc cơ thể sinh vật có thể trở nên nặng hơn nước rồi chìm dần. Cũng có một số hạt lơ lửng, hấp thụ tiếp các hạt phân tán rồi chìm dần lắng đọng xuống đáy. Trong đó cũng xảy ra quá trình đóng vón tức là quá trình tích tụ nhiều hạt nhỏ thành mảng lớn.

Quá trình lắng đọng làm giảm hàm lượng dầu có trong nước, làm nước tăng DO nhanh hơn. Nhưng nó sẽ làm hại hệ sinh thái đáy. Hơn nữa, sau lắng đọng, dầu vẫn có thể lại nổi lên mặt nước do tác động của các yếu tố đáy, gây ra ô nhiễm lâu dài cho vùng nước.

Nhiều nghiên cứu thực nghiệm cho thấy tỷ lệ phân hủy của dầu bị lắng dưới biển giảm, Các quá trình oxy hóa xảy ra trong điều kiện kỵ khí trong môi trường đáy biển. dầu tích lũy bên trong các trầm tích dưới đáy biển có thể được lưu giữ cho nhiều tháng và thậm chí cả năm.

2.2.3.7. *Quá trình oxy hoá*

Nói chung, các hydrocacbon trong dầu khá bền vững với oxy. Nhưng trong thực tế dầu mỏ tồn tại trong nước hoặc không khí vẫn bị oxi hoá một phần rất nhỏ (khoảng 1% khối lượng). Các quá trình này xảy ra do oxy, ánh sáng mặt trời (tia cực tím của phổ năng lượng mặt trời) và được xúc tác bằng một số nguyên tố (ví dụ, vanadi) và ức chế (chậm lại) của các hợp chất lưu huỳnh tạo thành các rôi thành hydroperoxides và các sản phẩm khác như: axit, andehit, xeton, peroxit, superoxit, phenol, axit cacboxylic...thường có tính hòa tan trong nước.

Các phản ứng của photooxidation, photolysis bắt đầu polyme và phân hủy của các phân tử phức tạp nhất trong thành phần dầu. Điều này làm tăng độ nhớt của dầu mỏ và thúc đẩy sự hình thành của các uẩn dầu rắn

2.2.3.8. *Quá trình phân huỷ sinh học*

Có nhiều chủng thủy vi sinh vật khác nhau có khả năng tiêu thụ một đoạn nào đó. Mỗi loại vi sinh chỉ có khả năng phân hủy một nhóm hydrocacbon cụ thể nào đó. Tuy nhiên, trong nước sông có rất nhiều chủng vi khuẩn. Do đó, rất ít loại hydrocacbon có thể chống lại sự phân huỷ này. Các vi sinh vật có thể phân huỷ 0,03 - 0,5 g dầu/ngày đêm trên mỗi mét vuông. Khi dầu rơi xuống nước, chủng vi sinh vật hoạt động mạnh. Quá trình khuếch tán xảy ra tốt thì quá trình ăn dầu cũng xảy ra mạnh. Điều kiện các vi sinh ăn dầu có thể phát triển được là phải có oxy. Do đó, ở trên mặt nước dầu dễ bị phân huỷ vi sinh, còn khi chìm xuống đáy thì khó bị phân huỷ theo kiểu này.

Khả năng phân huỷ sinh học phụ thuộc vào các yếu tố:

- Thành phần của dầu: thành phần dầu ảnh hưởng mạnh đến hoạt động của vi sinh. Các vi sinh ăn dầu hoạt động mạnh nhất là những vi sinh tiêu thụ được phân đoạn có nhiệt độ sôi từ 40 – 200⁰ C.

- Diện tích dầu trải trên mặt nước: diện tích càng rộng khả năng dầu bị phân hủy vi sinh càng mạnh.
- Nhiệt độ môi trường: nhiệt độ càng cao quá trình phân hủy càng nhanh.

2.3. Các phương pháp xử lý:

2.3.1. Phương pháp cơ học

2.3.1.1. Dùng phao quây dầu

Khi xảy ra sự cố tràn dầu thì biện pháp cơ học được xem là tiên quyết cho công tác ứng phó sự cố tràn dầu tại các sông, cảng biển nhằm ngăn chặn, khống chế và thu gom nhanh chóng lượng dầu tràn tại hiện trường.

Biện pháp cơ học là quây gom, dồn dầu vào một vị trí nhất định để tránh dầu lan trên diện rộng bằng cách:

- Sử dụng phao ngăn dầu để quây khu vực dầu tràn, hạn chế ô nhiễm lan rộng và để thu gom xử lý.
- Dùng máy hút vớt dầu: Sau khi dầu được quây lại dùng máy hút vớt dầu hút dầu lên kho chứa.

❖ Các loại phao ngăn dầu:

a. Phao quây dầu tự phòng:



Hình 7. Phao quây dầu tự phòng.

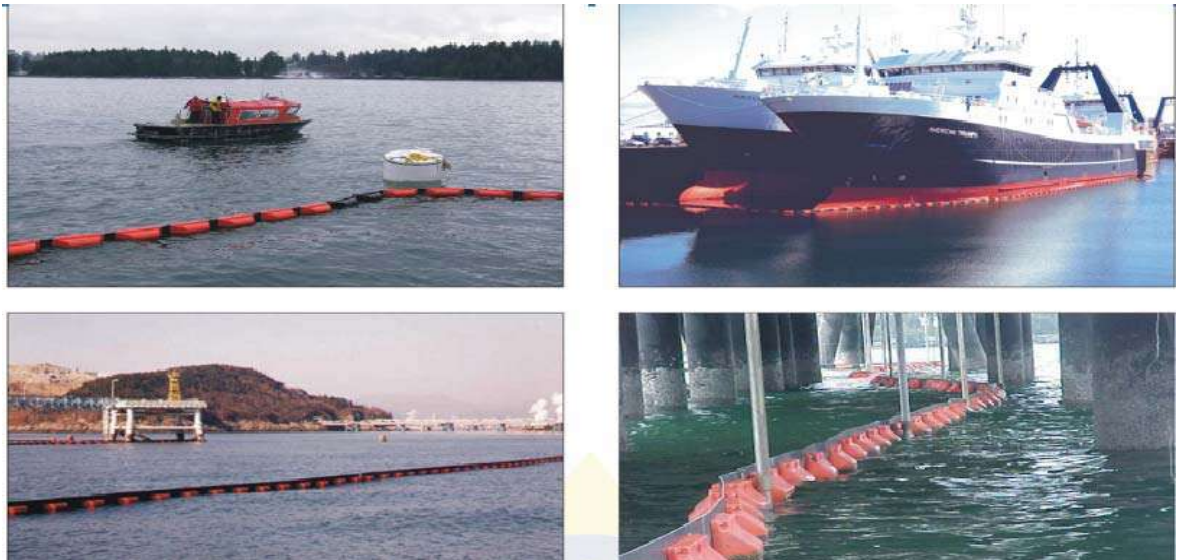
Phao ngăn dầu tự phòng được thiết kế để ứng cứu các sự cố tràn dầu tại sông, cảng sông, cảng biển... nơi có dòng chảy trung bình hoặc mạnh. Đây là loại phao rất gọn nhẹ, triển khai nhanh nhất và dễ dàng nhất.

b. Phao quay dầu bơm khí:**Hình 8. Phao quay dầu bơm khí.**

Phao quay dầu tràn loại bơm khí được thiết kế ứng cứu các sự cố tràn dầu tại cửa sông, cảng biển, ngoài biển...nơi có dòng chảy mạnh hoặc sóng lớn. Đây là loại phao rất gọn nhẹ, dễ dàng bảo quản và triển khai. Phao được bơm khí bởi loại máy khí nén khi di động đeo sau lưng hoặc máy khí nén riêng.

c. Phao quay cố định 24/24.

Phao quay cố định được thiết kế và sản xuất chuyên dụng quay phao cố định trên mặt nước chịu được mưa nắng suốt ngày đêm. Đây là giải pháp tối ưu hóa nhằm hạn chế dầu loang ra khu vực cảng đi vào khu sinh thái nhạy cảm trong khi chưa kịp triển khai các biện pháp ứng cứu tràn dầu.

**Hình 9. Phao quay dầu 24/24.**

d. Phao quay dầu tự nổi dạng tròn:**Hình 10. Phao quay dầu tự nổi dạng tròn.**

Phao quay dầu tự nổi dạng tròn được thiết kế để ứng cứu các sự cố tràn dầu tại sông, cảng sông, biển...nơi có dòng chảy trung bình hoặc mạnh. Đây là loại phao rất gọn nhẹ dễ bảo quản và triển khai.

e. Phao quay dầu tự nổi dạng dẹp

Phao quay tự nổi dạng dẹp (dạng hàng rào) được thiết kế để ứng cứu các sự cố tràn dầu tại sông, cảng sông...nơi có dòng chảy yếu hoặc nước tĩnh. Đây là loại phao rất gọn nhẹ, dễ dàng bảo quản và triển khai.

**Hình 11. Phao quay dầu tự nổi dạng dẹp.**

f. Phao quay dầu trên bãi biển**Hình 12. Phao quay dầu trên bãi biển.**

Phao quay dầu trên bãi biển được thiết kế để ứng cứu các sự cố tràn dầu tại các vị trí có thủy triều lên xuống như bãi biển, bờ sông,...

2.3.1.2. Bom hút dầu

Bơm hút dầu (Skimmers): Khi dầu được cố định bằng phao, bước tiếp theo là cần phải gỡ bỏ dầu ra khỏi mặt nước. Skimmers là máy hút dầu lên khỏi mặt nước vào bồn chứa và dầu có thể được phục hồi lại.

Bơm hút dầu tràn (skimmer) được sử dụng để hút dầu loang trên mặt nước. Tỷ lệ dầu thu gom và công suất của bơm hút dầu tùy thuộc vào loại dầu tràn và loại bơm hút.

❖ Các loại máy hút dầu**a. Loại Disk:**

Loại này sử dụng tốt nhất đối với các loại dầu nhẹ. Phù hợp cho các khu vực có sóng hoặc dòng chảy lẫn rác.

Hình 13. Máy hút dầu loại Disk.

b. Loại Drum:



Loại này sử dụng tốt đối với các loại dầu nhẹ.

Hình 14. Máy hút dầu loại Drum.

c. Loại Brush:

Loại này sử dụng tốt nhất đối với các loại dầu nặng

Hình 15. Máy hút dầu loại Brush



d. Loại Multi:

Loại này sử dụng tốt nhất đối với các loại dầu nhẹ và nặng. Đây là loại kết hợp giữa Drum và Brush.



Hình 16. Máy hút dầu loại Multi.

e. Loại Weir:

Loại này sử dụng tốt cho các loại dầu tuy nhiên đối với dầu nhẹ sẽ hiệu quả hơn.

Hình 17. Máy hút dầu loại Weir.

**f. Loại băng chuyền.**

Hình 18. Băng chuyền.

Bộ phận chính của thiết bị thu gom dầu là một băng chuyền được chế tạo bằng loại sợi đặc biệt chỉ hút dầu không hút nước, do vậy nó có thể thu gom dầu rất hiệu quả ngay cả hoạt động trong điều kiện vùng nước có sóng không quá lớn.

Khi hệ băng chuyền điều chỉnh ở vị trí nghiêng, nó còn có tác dụng thu gom rác nổi trên mặt nước. Băng chuyền đưa dầu thấm vào, xả rác vào thùng chứa rác, tiếp tục chạy qua hệ thống trục ép dầu chảy vào khoan chứa, đồng thời cũng là đáy của phương tiện nổi có động cơ mà hệ thống băng chuyền gom dầu đặt trên đó.

2.3.1.3. Các phụ kiện khác**a. Thùng chứa dầu thu gom:**

Thùng chứa được sử dụng để chứa tạm thời dầu được hút lên từ bơm hút hoặc các chất thải nhiễm dầu trong quá trình ứng cứu dầu tràn.

Loại di động đặt trên bờ



Loại di động kéo trên mặt nước



Hình 19. Phao chứa dầu.

b. Ca nô ứng cứu dầu:

Sử dụng để triển khai phao, thu gom phao, chuyên chở người, phao quay, neo phao và các phụ kiện ứng cứu khác.



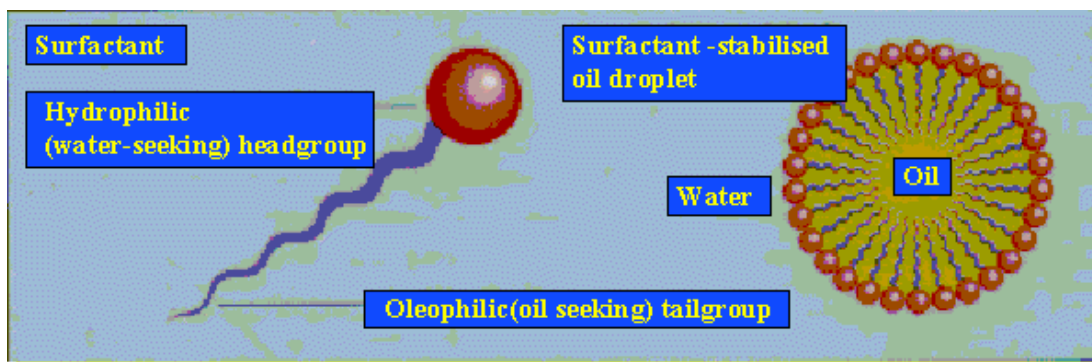
Hình 20. Ca nô ứng cứu dầu.

2.3.2. Phương pháp hóa học

Phương pháp hóa học được dùng khi có hoặc không có sự làm sạch cơ học và dầu tràn trong một thời gian dài. Phương pháp này sử dụng các chất phân tán; các chất phá nhũ tương dầu - nước; các chất keo tụ và hấp thụ dầu...

2.3.2.1. Chất phân tán

Những chất tăng độ phân tán với thành phần chính là những chất hoạt động bề mặt. Những chất hoạt động bề mặt là những hóa chất đặc biệt bao gồm hydrophilic (phần ưa nước) và oleophilic (phần ưa dầu). Tác nhân phân tán hoạt động như một chất tẩy rửa. Những hóa chất này làm giảm bớt lực căng mặt phân giới giữa dầu và nước tạo ra những giọt dầu nhỏ tạo điều kiện để diễn ra việc phân hủy sinh học và phân tán.



Hình 21. Sự hoạt động của chất phân tán.

Những chất tăng độ phân tán dầu tràn bao gồm ba nhóm thành phần chính:

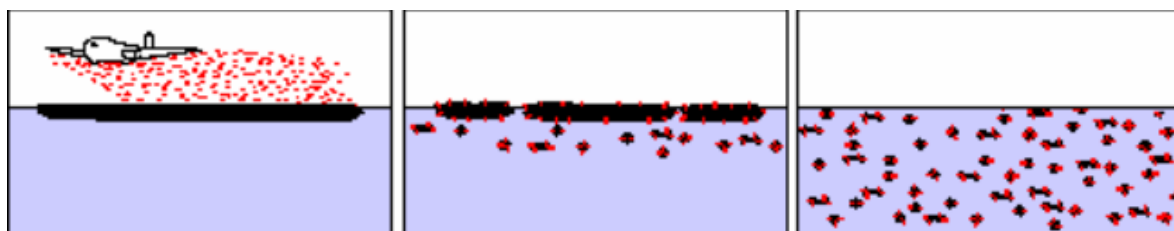
- Những chất hoạt động bề mặt
- Dung môi (hydrocarbon và nước)
- Chất ổn định

Chất tăng độ phân tán được chia làm 3 loại:

- Loại I: có thành phần hydrocarbon thường: không pha loãng và thường dùng trên biển hoặc bãi biển
- Loại II: pha loãng với nước với tỉ lệ 1:10
- Loại III: không pha loãng, thường dùng các phương tiện như máy bay, tàu thuyền để phun hóa chất trên biển

Nguyên tắc cơ bản của việc sử dụng chất tăng độ phân tán:

- Mục đích của việc sử dụng chất tăng độ phân tán dầu là để loại bỏ dầu trên bề mặt của biển và chuyển nó vào trong cột nước làm pha loãng nồng độ độc hại của dầu và làm cho dầu bị xuống cấp, giảm sự vận động của dầu.
- Phun chất tăng độ phân tán lên dầu tràn trong khi vẫn còn trên biển có thể là hiệu quả nhất, nhanh chóng và cơ động có ý nghĩa trong việc loại bỏ dầu từ bề mặt nước biển. Chất tăng độ phân tán có hiệu quả đối với đa số dầu thô, đặc biệt khi chúng được sử dụng ngay khi dầu vừa tràn ra.
- Việc sử dụng chất phân tán làm giảm thiệt hại gây ra bởi dầu nổi trên mặt biển cho một số tài nguyên, cho loài chim biển, ví dụ giảm thiệt hại ở bờ biển nhạy cảm, nơi có rừng ngập mặn, loài chim quý.
- Việc sử dụng chất phân tán dầu gây ảnh hưởng xấu đến những sinh vật tiếp xúc với dầu phân tán : san hô, động vật biển...
- Chất phân tán dầu không có khả năng phân tán tất cả các loại dầu trong mọi điều kiện.



Application of Chemical Dispersants to an Oil Spill;

Hình 22. Mô hình diễn tả sự phân tán của chất hóa học.

Một số sản phẩm hiện nay: Tergo, R-40 @ @, Ardrox 6.120 # #, BP-AB @, Corexit 9.500, Corexit 9.527 #, Corexit 9.550 ****, Shell VDC *, Slickgone NS***, Corexit 7.664 **, Corexit 8.667, Corexit 9.600.

Tuy nhiên, bản thân những chất tăng độ phân tán này gây độc cho sinh vật và những giọt dầu phân tán vào trong nước sẽ làm ô nhiễm rạn san hô, ảnh hưởng đến hệ sinh thái biển và sinh vật.

Những chất tăng độ phân tán này thường không áp dụng ở những khu vực biển có san hô, nơi nuôi trồng thủy sản. Được xem xét sử dụng ở những khu rừng ngập mặn hoặc nơi các loài chim bị ảnh hưởng do dầu.

❖ **Chất phân tán dầu ALBISOL WD:**

ALBISOL WD là rất có hiệu quả phân hủy, không độc, chất lỏng, phân tán dầu tràn.

Ứng dụng :

ALBISOL WD được sử dụng để chống ô nhiễm dầu trên biển, vùng nước ven biển và các bãi biển.

Việc sử dụng ALBISOL WD cho những ưu điểm sau:

- Nó có thể làm giảm đáng kể thiệt hại tiềm năng môi trường bằng cách xử lý tràn ở giai đoạn trước khi dầu trôi đạt đến bờ biển.
- Nó hoạt động đơn giản không cần đến thiết bị cơ khí pha loãng.
- Nó hoạt động trong mọi điều kiện thời tiết và nước biển.

ALBISOL WD sẽ xuất hiện để phân tán bằng cách giảm sự tiếp xúc giữa dầu và nước. Điều này giúp tăng cường sự phân tán của những giọt tinh dầu vào việc hỗ trợ quá trình phân hủy sinh học tự nhiên, tăng bề mặt dầu sẵn sàng cho cuộc tấn công của vi khuẩn.

Sử dụng:

ALBISOL WD có thể sử dụng nguyên chất hoặc pha loãng nước.

Trên biển bằng phương tiện tàu thuyền trang bị các thiết bị phun sơn

Trên bờ bằng các phương tiện thiết bị phun sơn cầm tay của bất kỳ loại đơn vị bơm di động.

ALBISOL WD được sử dụng trong khoảng từ 1:1 đến 01:10 (chất phân tán : dầu) tùy theo bản chất của dầu.

2.3.2.2. Chất hấp thụ dầu (Sorbents)

Dầu sẽ hình thành một lớp chất lỏng trên bề mặt của chất hấp thụ. Chất hấp thụ này hấp thụ các hỗn hợp dầu tràn vãi ở mọi dạng nguyên, nhũ hóa từng phần hay bị phân tán trên mặt nước. Đặc biệt chúng chỉ hút dầu chứ không hút nước.

Chất hấp thụ có thể là những chất hữu cơ tự nhiên, vô cơ tự nhiên, hoặc tổng hợp. Chất hấp thụ bằng hữu cơ bao gồm rêu hơn bùn, mùn cưa, lông, và một số vật liệu tự nhiên khác chứa carbon. Chất hấp thụ bằng vô cơ tự nhiên như đất sét, cát, tro núi lửa. Chất hấp thụ tổng hợp được con người tạo ra, và bao gồm các chất như polyethylene và polyester xốp hoặc polystyrene.

Hiện nay có một số sản phẩm như: enretech cellusorb, corbol...

a. Corbol:

Được chế tạo chỉ từ những sản phẩm sẵn có trong thiên nhiên như vỏ trấu, mặt cưa, phôi bào..., chất hấp phụ này chỉ hút dầu, không ngấm nước và nổi trên mặt nước. Nó có thể xử lý cả lớp dầu dày cũng như lớp váng dầu, có thể hấp phụ các loại dầu khác nhau như dầu thô, dầu luyn, dầu diesel...

Vật liệu được chế tạo dưới dạng bột, có thể dự trữ sẵn sàng trên tàu nên việc xử lý thu dầu khi xảy ra sự cố rất dễ dàng. Trọng lượng của nó rất nhẹ khoảng 180-350 kg/m³, bảo quản trong 3 năm, hiệu suất hút dầu là 8g dầu/1g chất hấp phụ.

Khi có sự cố, dùng ngay vật liệu này vây quanh, thấm dầu, tránh cho dầu khỏi bị loang ra. Quá trình thu gom đơn giản, bằng các phương tiện chuyên dùng hoặc rỗ rá sau khi rắc chất hấp phụ được vài phút. Phương pháp này rất cơ động, huy động lực lượng nhanh chóng, thuận tiện cho việc làm sạch dầu trên quy mô vừa và nhỏ. Nếu trên quy mô rộng thì phải dùng phao quây sau đó vớt lên.

Quá trình tách, thu dầu khỏi chất hấp phụ sau khi đã thu gom về có thể tiến hành bằng cách ép (qua bộ lọc hoặc bằng máy quay ly tâm) hay bằng phương pháp nhiệt. Chất hấp phụ có nguồn gốc từ chất hữu cơ, khi no dầu có thể đông bánh làm chất đốt, chất phụ gia làm nhựa đường. Tuy nhiên, nó cũng còn nhược điểm, đó là chỉ áp dụng được ở những vùng lặn sóng, không áp dụng được trong vùng có sóng to.

b. Enretech cellusorb:

Chất hút dầu trên nước & lọc dầu nhũ tương trong nước (Oil slick absorption/emulsified oil filtration agent) "Cellusorb" là chất siêu thấm có khả năng hấp thụ các hỗn hợp dầu tràn vãi ở mọi dạng nguyên, nhũ hóa từng phần hay bị phân tán trên mặt nước.

Cellusorb có khả năng hút tối đa gấp 18 lần trọng lượng bản thân, đặc biệt thích hợp cho xử lý tràn vãi dầu trên mặt nước.

Cellusorb có đặc tính chỉ hút dầu chứ không hút nước. Trong qui trình sản xuất, các xơ bông của Cellusorb trải qua công đoạn được phun phủ một lớp parafin mỏng. Chính lớp parafin này làm cho các xơ bông của Cellusorb kỵ nước. Nhưng khi tiếp xúc với dầu (kể cả dầu nhũ tương trong nước), lớp bọc bằng parafin đó bị phá vỡ rất nhanh để cho các xơ bông tiếp xúc ngay với dầu và hút dầu.



Hình 23. Sản phẩm Enretech cellusorb

Đặc tính và lợi ích:

- Hút dầu nhanh trên nước. Khả năng hấp thụ nhanh của Cellusorb làm cho sản phẩm phù hợp lý tưởng cho việc ứng cứu tràn vãi dầu ở những nơi có hệ sinh thái nhạy cảm.
- Là một chất siêu thấm - chỉ cần một lượng nhỏ sản phẩm cho xử lý. Độ nổi cao giúp dễ dàng thu vớt.
- An toàn, không độc hại đối với động vật, thực vật trên cạn và dưới nước.
- Dễ sử dụng và bảo quản.
- Sản xuất từ nguyên liệu thô tái chế - 100% cellulose.

Phạm vi sử dụng:

Cellusorb được sử dụng ở các khu vực cảng, cầu tàu, vịnh, bãi biển, rừng ngập mặn... và bất cứ nơi nào có nguy cơ xảy ra sự cố tràn dầu trên nước. Khác với nhiều loại chất thấm khác, Cellusorb có thể hút triệt để váng dầu, làm mất hoàn toàn lớp óng ánh trên mặt nước.

Cellusorb dùng cho:

1. Ứng cứu khẩn cấp các vụ tràn vãi dầu qui mô vừa và nhỏ trên biển, sông. Đặc biệt thích hợp để sử dụng tại các khu vực nhạy cảm hay khó tiếp cận như bãi tắm, rạn san hô, rừng ngập mặn, vùng nước nuôi thủy sản....
2. Lọc dầu ở dạng nguyên hay nhũ tương lẫn trong nước thải công nghiệp.
3. Lọc váng dầu tại các vùng nước nuôi thủy sản.
4. Thu gom dầu tại các bể, hồ chứa dầu thải.

5. Lọc dầu lẫn trong nước:

Hướng dẫn sử dụng:

Xử lý dầu tràn trên mặt nước:

- Rải một lượng chất thấm đủ để phủ lên toàn bộ phần mặt nước bị nhiễm dầu. Cellusorb sẽ nhanh chóng hút hết dầu.
- Chất thấm sau sử dụng có thể dễ dàng thu vớt lên bằng máy hút, vớt hay lưới mắt nhỏ. Nếu vớt dầu loang đã lan vào bờ thì nên dùng Enretech-1 hoặc Floor Sweep.
- Cellusorb có thể được sử dụng ở dạng xơ hoặc ở dạng đã đóng gói thành phao quây, gói thấm. Có thể dùng máy thổi cao áp để rải chất thấm lên vùng mặt nước nhiễm dầu từ mạn tàu.
- Sản phẩm sau khi sử dụng có thể huỷ bằng cách:
 - + Đốt cháy cho nhiệt lượng 15.500 BTU/kg với lượng tro nhỏ hơn 5%.
 - + Phân hủy sinh học bằng cách kết hợp với Enretech-1



Hình 24. Sử dụng Enretech cellusorb để hấp thụ dầu.

2.3.3. Phương pháp sinh học

Dầu mỏ là một loại nhiên liệu rất đặc biệt, trong thành phần của chúng có những loại hợp chất sau:

- Hydratcacbon mạch thẳng: 30 – 35%
- Hydratcacbon mạch vòng: 25 – 75%
- Hydratcacbon thơm: 10 – 20%
- Các hợp chất chứa oxy như axit, ceton, các loại rượu
- Các hợp chất chứa nitơ như furol, indol, carbazol
- Các hợp chất chứa lưu huỳnh như hắc ín, nhựa đường, bitum

Các thành phần hóa học có trong dầu mỏ thường rất khó phân hủy. Do đó, việc ứng dụng các quá trình sinh học để xử lý ô nhiễm dầu mỏ có đặc điểm rất đặc biệt. Công nghệ sinh học được ứng dụng trong vấn đề dầu tràn là việc sử dụng các vi sinh vật (nấm hay vi khuẩn) để thúc đẩy sự suy thoái của hydrocacbon dầu mỏ. Đó là một quá trình tự nhiên do vi khuẩn phân hủy dầu thành các chất khác. Các sản phẩm có thể được tạo ra là carbon dioxide, nước, và các hợp chất đơn giản mà không ảnh hưởng đến môi trường.

Để kích thích quá trình phân hủy của VSV người ta thường bổ sung vào môi trường một số loại VSV phù hợp hoặc cung cấp dinh dưỡng (nito, photpho...) cho VSV bản địa phát triển.

Vi khuẩn là nhóm vi sinh vật chính tham gia phân hủy dầu mỏ. Vi khuẩn tham gia phân hủy dầu mỏ theo những con đường rất khác nhau. Người ta phân chúng vào ba nhóm dựa trên cơ chế chuyển hóa dầu của chúng như sau:

- Nhóm 1: Bao gồm những VSV phân giải các chất mạch hở như rượu, mạch thẳng, như aldehyt ceton, axit hữu cơ.
- Nhóm 2: Bao gồm những VSV phân hủy các chất hữu cơ có vòng thơm như benzen, phenol, toluen, xilen.
- Nhóm 3: bao gồm những VSV phân hủy hydratcacbon dãy polimetil, hydratcacbon no

Một số các vi khuẩn sản xuất ra các loại enzyme có thể phân hủy các phân tử hydrocarbon.

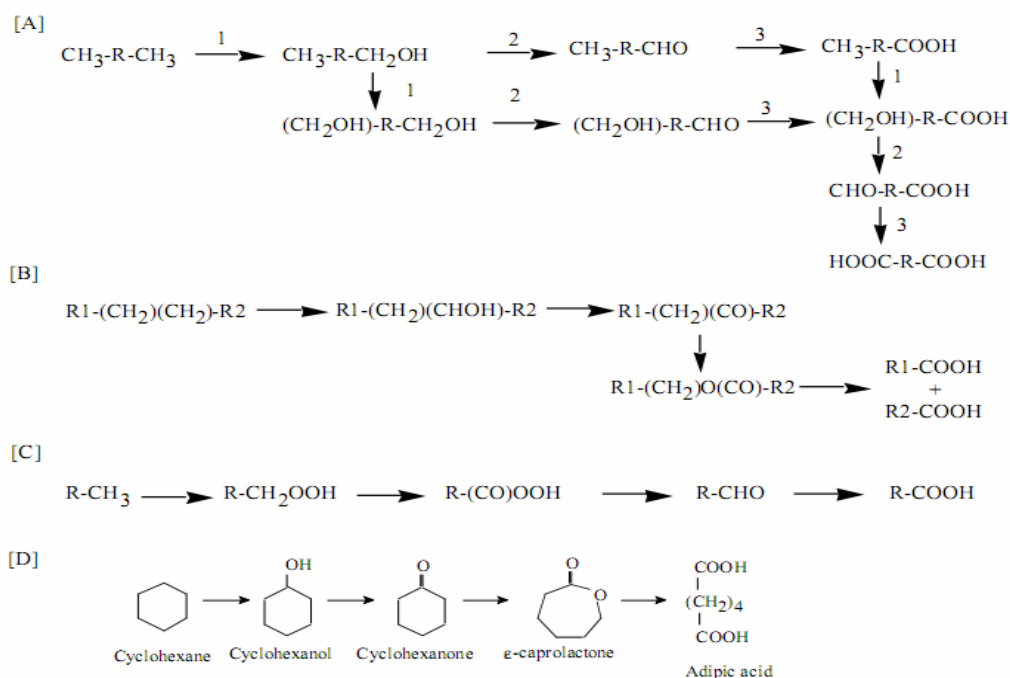
Trên toàn thế giới có trên 70 chi vi khuẩn được biết là làm suy thoái hydrocarbon. Những vi khuẩn thường chiếm ít hơn 1% của quần thể tự nhiên của vi khuẩn, nhưng có thể chiếm hơn 10% tổng số dân trong hệ sinh thái dầu.

Nhìn chung các gốc no có tỷ lệ phân giải sinh học cao nhất theo sau là các gốc thơm nhẹ, thơm, gốc thơm cao phân tử; trong khi các hợp chất phân cực lại có tỷ lệ phân giải thấp.

Các loại alkan (loại hydratcacbon mạch thẳng) thường bị phân hủy bắt đầu từ cacbon ở đầu. Quá trình oxy hóa này bắt đầu bằng việc sử dụng oxy phân tử tạo ra rượu bậc 1. Kế tiếp là sự tạo ra aldehyt và axit carboxylic có số carbon giống như chuỗi carbon ban đầu. Sự phân giải sẽ tiếp tục, từ axid carboxylic tạo thành

monocarboxylic axit có số carbon ít hơn số carbon ban đầu là 2C và một phân tử $\text{CH}_3 - \text{S-CoA}$, sau đó chuyển thành CO_2 . Các hợp chất phân nhánh cao sẽ bị oxy hóa thành rượu bậc 2.

Quá trình oxy hóa của n-ankan: α - và ω -hydroxylation được xúc tác bởi cùng một bộ các enzym. Với vi khuẩn, các bước 1, 2 và 3 được xúc tác bởi ankan monooxygenase, rượu dehydrogenase và aldehyde dehydrogenase béo. Với men, bước 1 là xúc tác bằng P450 monooxygenase, trong khi các bước 2 và 3 được xúc tác bởi oxidase rượu béo và aldehyde dehydrogenase béo, hoặc do P450 monooxygenase tham gia trong bước 1.



Hình 25: Sự phân hủy ankan

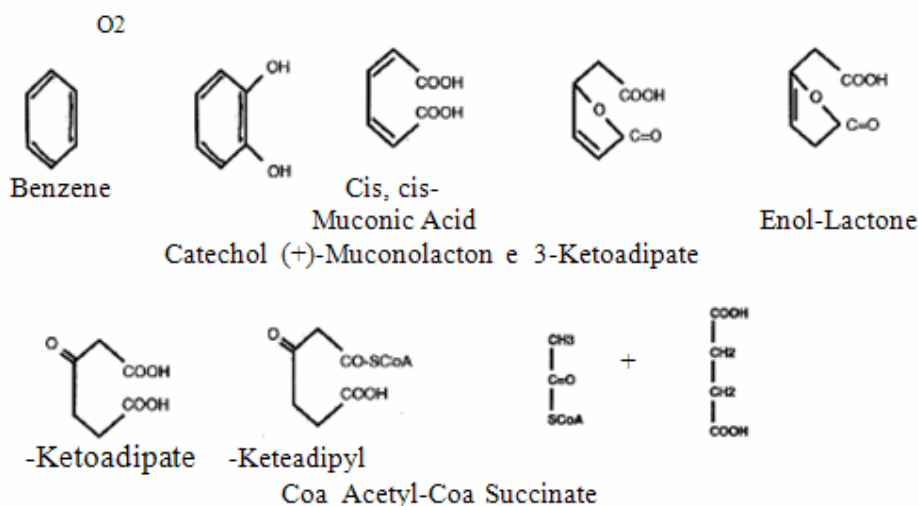
Các alkan có mạch từ C10 – C24 thường được phân hủy nhanh nhất, riêng chuỗi carbon ngắn lại có tác dụng độc đối với các VSV (nhưng chúng thường dễ bốc hơi). Chuỗi carbon dài khó phân hủy, cacbon mạch nhánh làm chậm quá trình phân hủy.

Đối với các hợp chất thơm, sự phân hủy xảy ra chậm hơn so với sự phân hủy các alkan.

Các hợp chất này có thể được phân hủy khi chúng được đơn giản và có trọng lượng phân tử thấp. Tuy nhiên, vì chúng khá phức tạp nên không phải là dễ dàng để phân hủy và chúng có thể kéo dài trong môi trường. Hydrocarbon thơm với một, hai

hoặc ba vòng thơm được phân hủy có hiệu quả, tuy nhiên, những hydrocarbon thơm có bốn hay nhiều vòng thơm có khả năng kháng sự phân hủy của VSV.

Quá trình phân hủy bắt đầu bằng việc mở vòng thơm, và quá trình kết thúc với acetyl-CoA hoặc axit Pyruvic. Dưới điều kiện hiếu khí cho một vòng benzen, O₂ sẽ được chèn vào để tạo thành các nhóm chức năng ở vòng trong và cuối cùng để hình thành các catechol. Vi khuẩn tiếp tục chuyển đổi catechol thành gốc béo sử dụng vòng thơm tách dioxygenases. Catechol cuối cùng được tách ra dưới dạng một hợp chất béo với một nhóm carboxyl được sử dụng bởi các tế bào trong chu trình axit tricarboxylic (TCA hoặc chu trình Krebs) đó là một loạt các phản ứng quan trọng cho quá trình hô hấp tế bào.



Krebs Cycle

Hình 26: sự phân hủy của benzen bằng oxy phân tử.

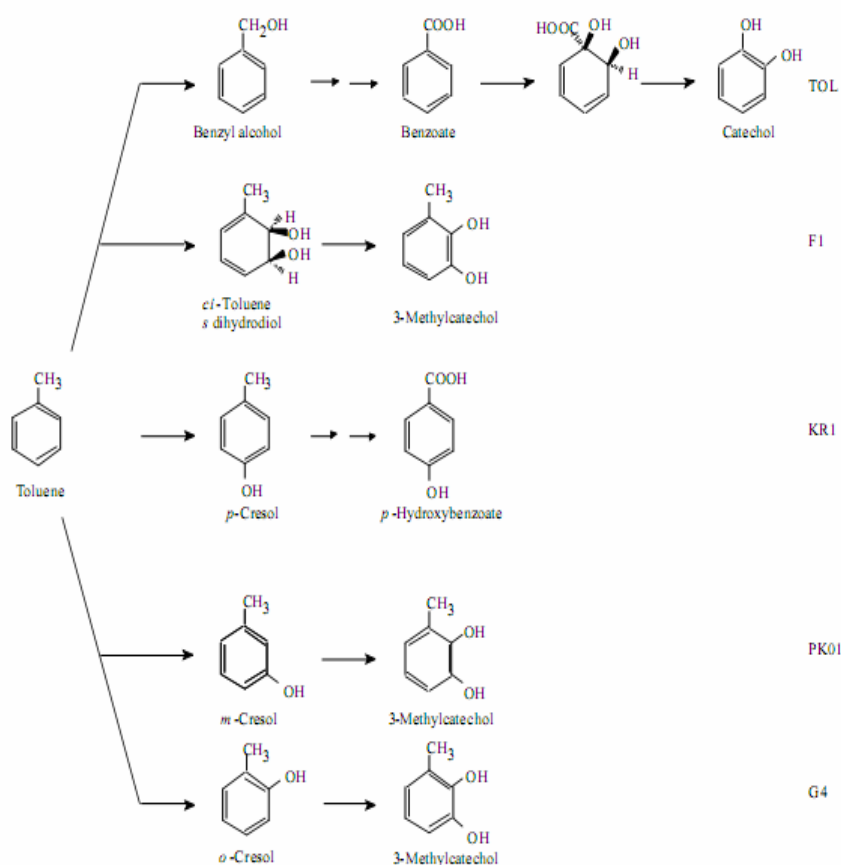
Có vô số con đường cho sự phân hủy của catabolic của các hợp chất thơm. Ví dụ, toluen được phân hủy bởi các vi khuẩn khác nhau với năm con đường:

Trên con đường mã hóa bởi plasmid TOL, toluen là liên xuống cấp đến rượu benzyl, benzaldehyde và benzoat, đó là tiếp tục chuyển đến trung gian chu trình TCA.

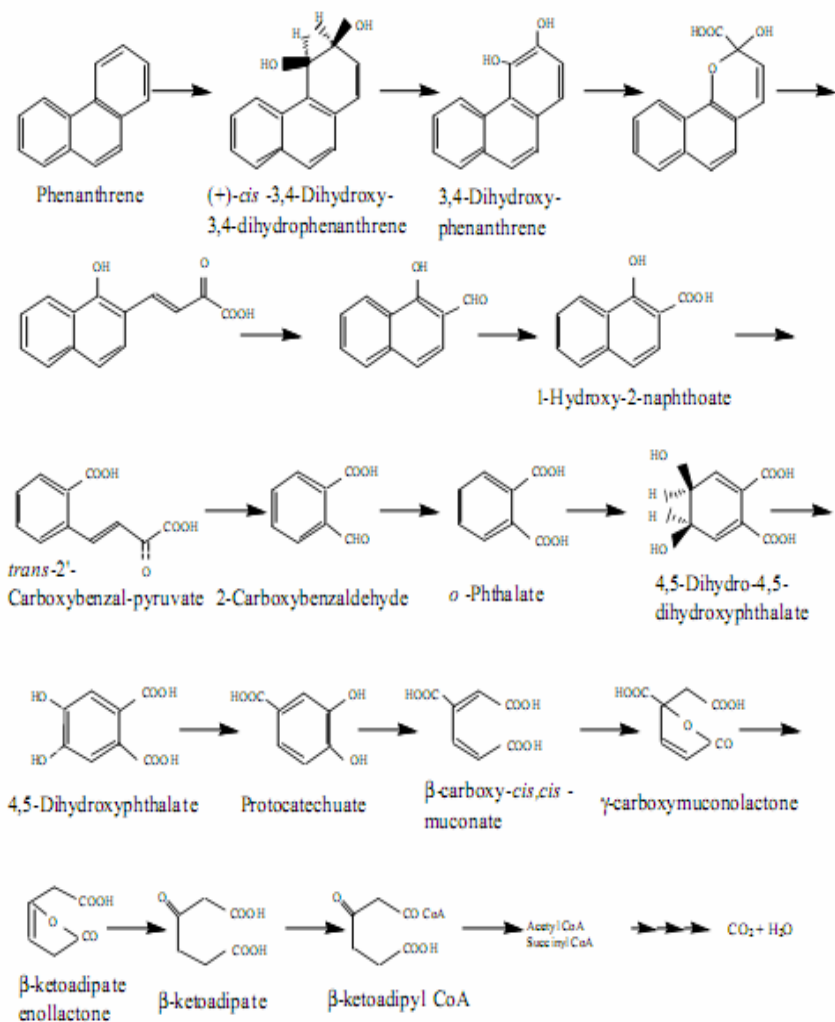
Bước đầu tiên của toluen suy thoái với *P. putida* F1 là phần chèn hai nhóm hydroxyl vào toluen, tạo thành cis-toluen dihydrodiol. Đây là trung gian sau đó chuyển sang 3-methylcatechol.

Với *KR1 mendocina Pseudomonas*, toluen được chuyển đổi bởi toluen 4-monooxygenase tạo ra p-cresol, tiếp theo là sự hình thành p-hydroxybenzoate thông qua quá trình oxy hóa của chuỗi phụ methyl.

Với *pickettii Pseudomonas* PKO1, toluene là bị ôxi hóa bởi toluen 3-monooxygenase tạo m-cresol, sau đó tiếp tục bị ôxi hóa thành 3-methylcatechol bởi monooxygenase khác. Với G4 cepacia Bukholderia, toluen được chuyển hoá thành o-cresol bởi toluen 2 -- monooxygenase, trung gian này đang được chuyển bằng monooxygenase khác tạo 3-methylcatechol.



Hình 27: Sự phân hủy của Toluene với 5 con đường là *P. putida* (TOL), *P. putida* F1, *P. mendocina* KR1, *P. pickettii* PKO1, và G4 cepacia B



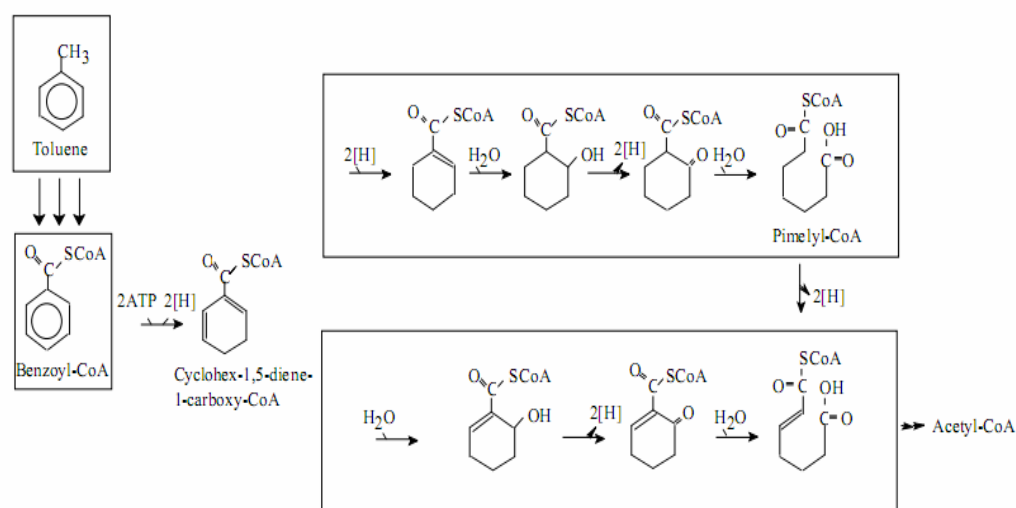
Hình 28: Sự phân hủy của Phenanthrene.

Asphaltenes và nhựa đường: Rất khó để phân hủy vì chúng rất phức tạp, các hợp chất này không hoặc chậm phân hủy

Các thành phần dầu khí bị mắc kẹt trong biển trầm tích có xu hướng vẫn tồn tại trong điều kiện yếm khí. Tuy nhiên, các nghiên cứu sinh thái đã chứng minh rằng hydrocarbon nhất định có thể bị ôxi hóa trong điều kiện kỵ khí khi một trong hai điều kiện giảm nitrat, giảm sulfat, metan được tạo ra, Fe (III) giảm, cùng với quá trình oxy hóa dầu khí. Nhiều hydrocarbon, như ankan, anken và hydrocarbon thơm như benzen, toluen, xylenes, ethyl- và propylbenzenes, trimethylbenzenes, naphtalene, phenanthrene và acenaphthene, được biết đến là được anaerobically

xuống cấp. Con đường cho sự phân hủy của ankan và anken là chưa rõ ràng. Vi khuẩn kỵ khí HD-1 mọc trên CO₂ trong sự hiện diện của H₂ hoặc tetradecane.

Nhiều con đường cho sự phân hủy kỵ khí toluen. Tất cả những con đường biến đổi các cơ chất ban đầu vào chung trung gian, benzoyl-coenzyme A (CoA). Với chủng VSV *Thauera* sp. T1, các quá trình oxy hóa của toluene là khởi xướng bởi sự hình thành benzylsuccinate từ toluen và fumarate. Sau khi sự hình thành của benzyl-CoA, tiếp tục tạo cyclohex-1,5-diene-1-carboxyl-CoA. Với *R. palustris*, cyclohex-1,5-diene-1-carboxyl-CoA tạo thành cyclohex-1-ene-1-carboxyl-CoA, trong khi với *Thauera aromatica*, nó lại ngậm nước đến 6-hydroxycyclohex-1-ene-1-carboxyl-CoA. Sản phẩm cuối cùng của quá trình là Acetyl-CoA.



Hình 29: Sự phân hủy kỵ khí của Toluene.

Một số tuyến đường được đề xuất cho sự chuyển đổi của toluen để benzoyl-CoA. Sau khi chuyển đổi của benzoyl-CoA thành cyclohex-1,5-diene-1-carboxyl-CoA, sản phẩm này được xử lý 2 cách khác nhau với hai loại vi khuẩn khác nhau, *R. palustris* và *aromatica* *Thauera*

Tóm lại sự phân hủy hydratcacbon được xếp theo thứ tự sau: n – alkan > alkan mạch nhánh > hợp chất mạch vòng có trọng lượng phân tử thấp > alkan mạch vòng.

Các nhà khoa học đã tìm ra những VSV có khả năng phân hủy dầu mỏ:

- Vi khuẩn: *Achromobacter*; *Aeromonas*; *Alcaligenes*; *Arthrobacter*; *Bacillus*; *Beneckea*; *Brevebacterium*; *Coryneforms*; *Erwinia*; *Flavobacterium*; *Klebsiella*;

Lactobacillus; Leucothrix; Moraxella; Nocardia; Peptococcus; Pseudomonas; Sarcina; Spherotilus; Spirillum; Streptomyces; Vibrio; Xanthomyces.

- Xạ khuẩn: Streptomyces Sp; Actinomyces Sp
- Nấm: Allescheria; Aspergillus; Aureobasidium; Botrytis; Candida; Cephaiosporium; Cladosporium; Cunninghamella; Debaromyces; Fusarium; Gonytrichum; Hansenula; Helminthosporium; Mucor; Oidiodendrum; Paecylomyces; Phialophora; Penicillium; Rhodosporidium; Rhodotorula; Saccharomyces; Saccharomycopsis; Scopulariopsis; Sporobolomyces; Torulopsis; Trichoderma; Trichosporon.

❖ Một số yếu tố ảnh hưởng đến VSV:

Vi khuẩn phát triển phụ thuộc vào chất dinh dưỡng. Các chất dinh dưỡng là các khối cơ bản để vi khuẩn sống và cho phép vi khuẩn tạo ra các enzym cần thiết để phá vỡ các hydrocarbon. Mặc dù nhu cầu dinh dưỡng khác nhau giữa các vi sinh vật. Nhưng tất cả chúng sẽ cần nitơ, photpho và carbon. Sự sống còn của các vi sinh vật phụ thuộc vào việc có thể đáp ứng nhu cầu dinh dưỡng của nó hay không.

Carbon

Carbon là nguyên tố cấu trúc cơ bản nhất của VSV và là cần thiết với số lượng lớn hơn các yếu tố khác, cacbon: nitơ là 10:01 và cacbon : phospho là 30:1. Trong phân hủy của dầu, có rất nhiều các-bon cho vi sinh vật do cấu trúc của các phân tử dầu.

Nitơ

Nitơ được tìm thấy trong các protein, enzym, các thành phần tế bào, và axit nucleic của vi sinh vật. Vi sinh vật phải được cung cấp nitơ vì không có nó, chuyển hóa vi sinh vật sẽ bị thay đổi. Hầu hết các vi sinh vật cố định đòi hỏi các hình thức nitơ, chẳng hạn như nitơ amin hữu cơ, các ion amoni, hoặc các ion nitrat. Những hình thức khác của nitơ có thể khan hiếm trong môi trường nhất định, gây ra nitơ để trở thành một yếu tố hạn chế trong sự phát triển của quần thể vi khuẩn.

Photpho

Photpho là cần thiết trong các màng tế bào (bao gồm phospholipids), ATP nguồn năng lượng (trong tế bào) và liên kết với nhau các axit nucleic. Việc bổ sung thêm nitơ và photpho sẽ tăng cường khả năng hoạt động phân giải dầu của VSV.

Cùng với các chất dinh dưỡng, vi khuẩn cần một số điều kiện để sinh sống. Bởi vì vi khuẩn phát triển và hoạt động của enzyme bị ảnh hưởng bởi các yếu tố sau:

Oxy

Quá trình phân hủy dầu chủ yếu là một quá trình oxy hóa. Vi khuẩn tạo ra enzyme sẽ xúc tác quá trình chèn oxy vào các phân tử hydrocarbon để sau đó có thể được tiêu thụ bằng cách chuyển hóa tế bào. Bởi vì điều này, ôxy là một trong những yêu cầu quan trọng nhất cho các quá trình phân hủy dầu. Các nguồn chính cung cấp oxy là ôxy trong không khí.

Theo lý thuyết cho thấy mỗi gam oxy có thể bị ôxi hóa 3.5g dầu.

Nước

Nước là cần thiết bởi vì sinh vật vì nó chiếm một tỷ lệ lớn trong tế bào chất của tế bào. Nước cũng rất quan trọng bởi vì hầu hết các phản ứng enzym diễn ra trong dung dịch. Nước này cũng cần thiết cho vận tải của hầu hết các vật liệu vào và ra khỏi tế bào.

Nồng độ chất ô nhiễm

Nồng độ các chất ô nhiễm là một yếu tố quan trọng. Nếu nồng độ hydrocarbon xăng dầu quá cao thì nó sẽ làm giảm lượng oxy, nước và các chất dinh dưỡng có sẵn cho các vi khuẩn.

Nói chung, sự đa dạng của những vi sinh vật phân giải hydrocarbon tương quan với mức độ ô nhiễm hiện tại.

Một số yếu tố khác

Bao gồm cả áp lực, độ mặn, và pH, cũng có thể có tác động quan trọng đến quá trình phân hủy dầu của VSV.

❖ Một số chế phẩm sinh học

Chế phẩm enretech-1:

Enretech-1 có 2 công dụng: là chất thấm dầu và đồng thời phân hủy sinh học dầu. Sản phẩm có chứa các loại vi sinh tồn tại sẵn có trong tự nhiên. Khi có nguồn thức ăn là các hydrocarbon và độ ẩm thích hợp, các vi sinh này sẽ phát triển nhanh chóng về lượng và "ăn" dầu, chuyển hóa các chất độc hại thành vô hại. Vi sinh chỉ tồn tại và phát triển trong xơ bông của Enretech-1, không thể nuôi cấy phát triển ở

môi trường ngoài "chủ" của chúng. Sản phẩm được sản xuất từ nguồn nguyên liệu tận dụng lại trong công nghiệp chế biến bông.



Hình 30. Sản phẩm Sản phẩm enretech-1.

Đặc tính

- Hấp thụ nhanh các hợp chất hydrocarbon ở mọi dạng nguyên, nhũ tương từng phần hay bị phân tán. Khả năng hấp thụ gấp 2-6 lần trọng lượng bản thân.
- Cô lập các chất lỏng mà nó hấp thụ, không nhả lại môi trường, do đó không phát sinh nguồn ô nhiễm thứ hai.
- Phân hủy hydrocarbon bằng vi sinh tự nhiên có sẵn trong các xơ bông của Enretech-1.
- Không độc hại đối với sức khỏe con người, động thực vật và môi trường.
- Hỗn hợp Enretech-1 & dầu bị hấp thụ là chất thải thông thường, có thể chôn lấp như chất thải không nguy hại do đạt các tiêu chuẩn an toàn của Bộ môi trường Mỹ (USA EPA TCLP 1311, 9095A & 9096).
- Đơn giản và an toàn khi sử dụng, không cần chuyên gia hay huấn luyện đặc biệt.

Phạm vi sử dụng

Enretech-1 được sử dụng cho ứng cứu khẩn cấp các sự cố tràn dầu trên đất, xử lý tại chỗ đất cát bị nhiễm dầu.

Khi việc thu gom dầu tràn bằng các biện pháp cơ học (phao vây, bơm hút, tấm thấm...) không thể thực hiện được ở trên/trong đất, bờ sông, bờ biển, các dải đá... bị nhiễm dầu thì Enretech-1 là giải pháp xử lý hiệu quả kinh tế nhất và triệt để nhất.



Hình 31. Xử lý cát nhiễm dầu do sự cố tràn dầu từ ngoài biển tấp vào.

Hướng dẫn sử dụng

Cất miệng bao, rắc bột Enretech-1 phủ lên toàn bộ bề mặt có dầu tràn vãi. Trộn Enretech-1 với đất bị nhiễm dầu càng đều càng tốt (khoảng 2 bao/1m³ đất ô nhiễm).

Các xơ bông của Enretech-1 sẽ hấp thụ hydrocarbon ngay khi tiếp xúc. Khả năng kết bao rất mạnh là đặc tính ưu việt giúp cố định dầu trong các xơ bông, loại trừ nguy cơ dầu lan rộng hay ngấm sâu xuống đất, nhũ tương trong nước hay phát tán vào không khí.

Quá trình phân hủy sinh học dầu (đã bị cô lập) bởi vi sinh Enretech diễn ra ngay sau đó. 70 - 80% lượng dầu hấp thụ bị phân hủy sau 2 tháng. Trong điều kiện thích hợp, 80% hydrocarbon bị phân hủy sau 30 ngày. Vi sinh Enretech phát triển tốt nhất khi đất ô nhiễm dầu ở điều kiện nhiệt độ 25-30°C, độ ẩm 40%, pH 6-8. Khi nhiệt độ dưới 15°C hay trên 40°C, vi sinh ngừng hoạt động và phát triển.

Thời gian hydrocarbon bị phân hủy hoàn toàn nhanh hơn rất nhiều so với thời gian xơ bông Enretech tự phân hủy nên không gây nguy hại cho môi trường.

Đối với việc xử lý tầng đất nhiễm dầu có độ sâu tới 0,5 mét, có thể trộn đều Enretech-1 với đất bằng máy bừa. Nếu sâu hơn nữa thì phải sử dụng các thiết bị đào đất đến hết tầng ô nhiễm để trộn hoặc đánh luống.

Các sự cố ô nhiễm dầu có thể rất khác nhau, do vậy cần tư vấn của Đại lý bán hàng để xác định đúng lượng chất thấm sử dụng và cách xử lý. Giữ sản phẩm khô ráo trước khi sử dụng.

III. Kết luận:

Công nghệ sinh học là một khái niệm hoàn toàn mới xuất hiện vào đầu thế kỉ XX. Tuy nhiên các ứng dụng của nó thì rất lớn và đã được ứng dụng rộng rãi trong hầu hết các lĩnh vực của đời sống sinh hoạt và sản xuất của con người như: nông nghiệp, thực phẩm, y tế, môi trường...

Trong lĩnh vực môi trường hiện nay, việc ứng dụng công nghệ sinh học được coi là giải pháp tối ưu nhất. Xử lý rác thải, khí thải, nước thải... đặc biệt là việc ứng dụng công nghệ sinh học trong xử lý dầu tràn biển đang được nghiên cứu và quan tâm hàng đầu.

Tràn dầu hiện đang là một thảm họa của môi trường, gây ảnh hưởng đến hệ sinh thái, môi trường và con người, đòi hỏi con người phải tìm ra những giải pháp để ngăn chặn và xử lý kịp thời. Ngoài những phương pháp cơ học và hóa học đang được sử dụng, xử lý dầu tràn bằng công nghệ sinh học cũng đang được ứng dụng rộng rãi và mang lại hiệu quả cao. Hiện nay các chế phẩm sinh học xử lý dầu tràn được nghiên cứu và ứng dụng khá nhiều.

Việc áp dụng công nghệ sinh học trong vấn đề xử lý dầu tràn biển mang lại hiệu quả rõ rệt. Một bãi biển bị hư hại do tràn dầu có thể được khôi phục hoàn toàn từ 2-5 năm khi được làm sạch bằng công nghệ sinh học, nếu không nó sẽ mất mười năm hoặc nhiều hơn để có thể khôi phục được.

Công nghệ sinh học không chỉ được sử dụng để làm sạch môi trường biển sau khi tràn dầu mà nó còn sử dụng để khôi phục lại môi trường ban đầu. Công nghệ sinh học là một công nghệ với hứa hẹn rất lớn cho tương lai. Nó đang được áp dụng trong một số lĩnh vực tương đối mới, nhưng nó có khả năng tiết kiệm tiền bạc, thời gian, khôi phục hoàn toàn hệ sinh thái, phá hủy chất ô nhiễm, tạo ra nhiều đột phá trong tương lai. Các sản phẩm mới của công nghệ sinh học được sáng tạo cụ thể phù hợp với môi trường bị ô nhiễm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO**Một số trang web:**

1. <http://74.125.155.132/scholar?q=cache:YdYYDZQ1KNQJ:scholar.google.com/&hl=vi>
2. <http://www.mms.gov/tarprojects/160.htm>
3. <http://www.black-tides.com/uk/response/response-at-sea/recovery-at-sea.php>
4. http://74.125.153.132/search?q=cache:gtnEZW7ea80J:www.ohmsett.com/Ask_Dr_Skimmer_and_Boomer/Student_Page_301.pdf+cleanup+oil+spill+mechanical&cd=7&hl=vi&ct=clnk&gl=vn
5. http://www.ceoe.udel.edu/oilspill/cleanup.html&ei=Q33iSoq2H4jVkAXitOTJAQ&sa=X&oi=translate&ct=result&resnum=6&ved=0CCEQ7gEwBQ&prev=/search%3Fq%3Dcleanup%2Boil%2Bspill%2Bdispersants%26hl%3Dvi%26rlz%3D1T4GGLL_vjVN344VN344
6. http://www.amsa.gov.au/Marine_Environment_Protection/National_plan/General_Information/Dispersants_Information/FAQ_Oil_Spills_Dispersants.asp&prev=/search%3Fq%3DUsing%2Boil%2Bspill%2Bdispersants%2Bon
7. http://books.google.com.vn/books?id=b1ycNCepLicC&printsec=frontcover&dq=chemical+oil+spill+treatment&source=gb_s_similarbooks_s&cad=1#v=onepage&q=chemical%20oil%20spill%20treatment&f=false
8. <http://74.125.153.132/search?q=cache:GiHWT7DXiUYJ:documents.plant.wur.nl/imares/dispersants/08sintef.pdf+Oil+Spill+Dispersants&cd=4&hl=vi&ct=clnk&gl=vn>
9. http://www.google.com.vn/search?sourceid=navclient&hl=vi&ie=UTF-8&rlz=1T4GGLL_vjVN344VN344&q=Using+sorbents+to+soak+up+the+oil+near+the+spill+source
10. http://www.adriatech.com/eng/prodotti_divisioneambiente.php
11. http://www.sqs.com.vn/index_vn.htm

Một số sách:

Đinh Thị Ngo, 2008. *Giáo trình Hoá Học Dầu Mỏ Và Khí*. Nhà xuất bản Khoa Học Kỹ Thuật, 1-35.

Peter Lane, 1995. *The use of chemicals in oil spill response*. Conference publication : English, 157.