

NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ DUNG DỊCH KHOAN GỐC NƯỚC TỪ BENTONIT CỔ ĐỊNH, THANH HÓA

Vương Thanh Huyền, Phan Thị Tố Nga,

Lê Tuấn Cường, Nguyễn Thanh Huyền, Phạm Thanh Huyền

Bộ môn CN Hữu cơ - Hóa dầu; Viện kỹ thuật Hóa học - Đại học Bách Khoa Hà Nội

Nhận bài ngày 31/10/2013, chấp nhận đăng ngày 18/12/2013

TÓM TẮT

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu đánh giá chất lượng của sét bentonit Cổ Định, ứng dụng trong chế tạo dung dịch khoan gốc nước. Ảnh hưởng của một số thành phần chính khi pha chế dung dịch khoan đến độ nhớt, tính lưu biến, độ thải nước, phương pháp xử lý sét... đã được khảo sát. Kết quả cho thấy chất lượng bentonit Cổ Định không đồng đều, thành phần tương đối phức tạp và chứa hàm lượng montmorillonite trung bình có khả năng sử dụng chế tạo dung dịch khoan gốc nước.

Từ khóa: Dung dịch khoan gốc nước, bentonit.

ABSTRACT

The paper presents the results of the characterization of Co Dinh bentonite and its application for water based drilling fluid. Influence of the main components on the viscosity, yield point/plastic viscosity ratio, filtration volume, clay treatment method... were studied. The results showed that the quality of Co Dinh bentonite was not uniform. It had complicated composition and contained medium montmorillonite content that could be used to prepare water based drilling fluid.

Keywords: Water based drilling fluid, bentonite.

1. Giới thiệu

Bentonit là một loại khoáng sét quý, có cấu trúc lớp, tương đối xốp, độ nhớt cao, khả năng trương nở tốt, có khả năng hấp thụ/hấp phụ và trao đổi ion... Bentonite có thành phần chính là montmorillonite (MMT). Công thức đơn giản nhất của MMT là $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$. Tuy nhiên, trong thực tế thành phần hóa học của MMT còn có sự xuất hiện của các nguyên tố khác như Fe, Zn, Mg, Na, Ca, K,... trong đó tỷ lệ $Al_2O_3:SiO_2$ thay đổi từ 1:2 đến 3:4. Ngoài thành phần chính là MMT, trong bentonit còn chứa một số khoáng sét khác như hectorit, saponit, beidelit, nontronit,... và một số khoáng phi sét như canxit, pirít, manhetit, một số muối kim loại kiềm khác và hợp chất hữu cơ...

Bentonit được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp như làm dung dịch khoan (chủ yếu là dung dịch khoan cọc nhồi), chất hấp phụ (sử dụng tẩy màu, làm chất hút ẩm...) hay ứng dụng trong nông nghiệp như làm phân bón tổng hợp... [1]. Trong dung dịch khoan, bentonit là thành phần chính được sử dụng nhằm nâng cao khả năng làm sạch đáy giếng khoan (tăng khả năng tải bùn khoan), tăng tốc độ khoan và tuổi thọ của mũi khoan (do nâng cao hiệu ứng thủy lực và bồi trơn), ngăn cản sự mất nước khi khoan qua các lớp đất đá xốp, tạo nên một lớp vỏ sét mỏng và áp lực

thủy tĩnh làm giảm đến mức tối thiểu ảnh hưởng của quá trình khoan đến các thành tạo lỗ khoan, giảm giá thành giếng khoan [2,3]. Vấn đề nâng cao các chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật khi thi công các giếng khoan gắn liền với việc hoàn thiện không ngừng quy trình pha chế dung dịch khoan. Do vậy việc tận dụng bentonit Cổ Định, một thành phần thái khi khai thác quặng cromit, ứng dụng làm dung dịch khoan sẽ góp phần xử lý chất thải, sử dụng hiệu quả nguồn tài nguyên của đất nước.

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu đánh giá chất lượng của sét bentonit Cổ Định, ứng dụng trong chế tạo dung dịch khoan gốc nước. Ảnh hưởng của phương pháp xử lý sét và một số thành phần chính khi pha chế dung dịch khoan đến độ nhớt, tính lưu biến, độ thải nước... sẽ được khảo sát.

2. Vật liệu và phương pháp thí nghiệm

Bentonit của Công Ty CP Khai Thác Khoáng Sản Tân Thành Hưng, Xã Tân Ninh, Triệu Sơn, Thanh Hóa, lấy từ các bãi thái A, B, C của quá trình khai thác mỏ Cromit Cổ Định - Thanh Hoá được ký hiệu tương ứng là mẫu A, B, C.

Phương pháp nhiễu xạ tia X được ứng dụng để nghiên cứu cấu trúc của sét. Giảm đồ XRD được ghi trên máy D8

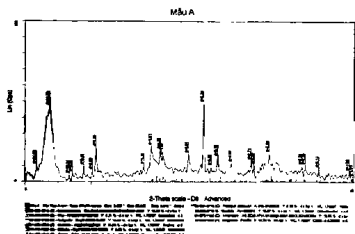
Advance Brucker (CHLB Đức), ống phát tia Cu K α , $\lambda = 1,54064 \text{ \AA}$, góc quét 2 θ thay đổi từ $0,5 + 40^\circ$, tốc độ $0,01^\circ/\text{s}$. Giản đồ phân tích nhiệt TG/DSC của bentonite được ghi trên máy Labsys TG/DSC SETARAM (Pháp), nhiệt độ khảo sát từ $25^\circ\text{C} + 800^\circ\text{C}$, tốc độ nung nhiệt: $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ trong không khí. Giản đồ XRD và TG/DSC được phân tích tại Trung tâm Phân tích thí nghiệm Địa chất.

Bentonit Cổ Định được phơi khô, đập, nghiền nhỏ đến kích thước $< 2 \mu\text{m}$. Sau đó được trộn đều với Na_2CO_3 và nước theo tỉ lệ xác định, ủ trong 1-3 ngày, sau đó thêm CMC và nước. Đã tiến hành điều chế các mẫu dung dịch khoan với các thành phần khác nhau. Chất lượng sản phẩm được đánh giá thông qua các thông số độ nhớt Fann V300, V600 (số đo tương ứng với số vòng quay 300 v/p và 600 v/p của nhớt kế Fann) và tính toán PV, YP, YP/PV, độ thải nước, pH...

3. Kết quả nghiên cứu

3.1 Đánh giá chất lượng sét bentonit Cổ Định qua giản đồ nhiễu xạ tia X và phân tích nhiệt TG/DSC

Thành phần và hàm lượng khoáng vật theo phương pháp XRD (tính toán dựa trên đường chuẩn xác định tại Trung tâm Phân tích thí nghiệm Địa chất) được trình bày trong bảng 1 và hình 1.



Hình 1. Giản đồ XRD của sét bentonit Cổ Định thu được tại bãi A (mẫu A)

Bảng 1. Thành phần khoáng vật (%) của các mẫu nghiên cứu theo phương pháp XRD

TT	Ký hiệu mẫu	Thành phần khoáng vật (%)								
		Mont	Illit	Antigorit	Clorit	Thạch anh	Fel-spat	Gotit	Tal	Khoáng vật khác
1	Mẫu A	36 - 38	ít	14 - 16	4 - 6	14 - 16	3 - 5	11 - 13	ít	Am,Hê,Magn
2	Mẫu B	24 - 26	ít	14 - 16	4 - 6	16 - 18	3 - 5	10 - 12	4 - 6	5% Am,Hê, Magn
3	Mẫu C	35 - 37	ít	14 - 16	4 - 6	16 - 18	3 - 5	14 - 16	ít	5% Am,Magn

Hình 1 cho thấy trong mẫu A có khoáng Montmorillonit tại các đỉnh đặc trưng ở $2\theta = 6,94; 19,81; 35,92$, điều này phù hợp với các tài liệu [4]. Giản đồ XRD của các mẫu bãi B và C (không đưa ra ở đây) cũng cho các pic tương tự, chỉ khác về cường độ. Số liệu trong bảng 1 cho thấy lượng mont của mẫu A và C cao hơn so với mẫu B, mẫu A chứa 36 - 38% MMT, mẫu C chứa 35 - 37% MMT, trong khi đó mẫu B chỉ chứa 24 - 26% MMT. Ngoài thành phần chính là MMT, trên giản đồ XRD còn thấy xuất hiện pic đặc trưng cho các khoáng khác như Illit, Antigorit, Clorit, Thạch anh, Felspat, Gotit....

Kết quả chỉ ra trên hình 1 và bảng 1 cho thấy thành phần khoáng vật của 3 mẫu bentonit Cổ Định tương đối phức tạp gồm có hàm lượng MMT nằm dao động trong khoảng 24 - 38%, ngoài ra còn có một số khoáng khác với hàm lượng lớn là antigorit 14 - 16%, clorit 4 - 6%, thạch anh 14 - 18%, gotit 10 - 16%, feldspat 3 - 5% và một lượng nhỏ illit, tal....

Theo tác giả Chu Văn Lam, Phạm Hoà [5], hàm lượng MMT của bentonit Cổ định nằm trong khoảng 35 - 44%, như vậy chất lượng bentonit Cổ Định không ổn định, bị thay đổi theo khu vực lấy mẫu, theo thời gian khai thác.

Nếu so sánh hàm lượng MMT trong bentonit Cổ Định với các mỏ khác thì nhận thấy bentonit Cổ Định có hàm lượng MMT trung bình. Bentonit Wyoming có hàm lượng MMT cao nhất (chứa khoảng 78 - 90% MMT), hàm lượng này là 20 - 25% MMT đối với bentonit Tuy Phong - Bình Thuận [6].

Phương pháp phân tích nhiệt TG/DSC cũng được sử dụng để nghiên cứu thành phần khoáng trong sét bentonit Cổ Định, các kết quả được trình bày trong bảng 2.

Kết quả phân tích nhiệt ở bảng 2 hoàn toàn phù hợp với kết quả phân tích XRD.

Như vậy, hàm lượng MMT của bentonite Cổ Định không lớn, đây là sản phẩm thu được ở bãi thải cromit Cổ Định nên bị lẫn rất nhiều tạp chất khác, việc làm giàu bentonite Cổ Định gặp khó khăn, nên bentonite Cổ Định

Bảng 2. Thành phần khoáng vật (%) của các mẫu nghiên cứu theo phương pháp phân tích nhiệt

NO	Ký hiệu mẫu	Thành phần khoáng vật và hàm lượng (%)				
		Gorit	Monmorilonit	Clorit	Illit	Antigorit
1	Mẫu A	12	37	5	5	15
2	Mẫu B	10	24	5	ít	15
3	Mẫu C	15	37	5	ít	14

Bảng 3. Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng CMC (mẫu được xử lý bằng phương pháp khô với 4% Na₂CO₃)

CMC(%)	V300	V600	PV	YP	YP/PV	pH	Độ thái nước (ml)
0	31	33	2	29	14,5	10	21
1,5	24	29	5	19	3,8	10	13,4
1,8	25	31	6	19	3,2	10	13
2	25	30	5	20	4	10	13

chưa được ứng dụng nhiều trong lĩnh vực xúc tác. Trong lĩnh vực hấp phụ, sét bentonite Cổ Định chủ yếu được ứng dụng trong lĩnh vực xử lý nước thải. Với thành phần MMT cao nhất 36-38% (xác định theo XRD), 37% xác định theo (TG-DSC), bentonite Cổ định bãi A sẽ được lựa chọn để chế tạo dung dịch khoan cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2. Nghiên cứu chế tạo dung dịch khoan gốc nước

3.2.1. Ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân tăng độ nhớt

CMC là sản phẩm nhân tạo, khi tan trong nước tạo dung dịch nhớt, đặc, hòa tan tốt trong nước. Nó làm giảm độ thái nước, giãn cách khoảng V600 và V300 của dung

dịch đất sét Tùy theo thành phần khoáng vật và muối, nó bảo vệ tốt dung dịch sét khỏi bị ngưng kết do muối gây ra. Vì vậy CMC rất phù hợp khi khoan qua đất đá có muối.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân tăng độ nhớt được trình bày trong bảng 3.

Yêu cầu của dung dịch khoan thường được đánh giá dựa theo tiêu chuẩn OCMA (Oil Companies Materials Association) [7]. Tiêu chuẩn này do Ủy ban Dung dịch khoan và Xi măng (DFCC) của OCMA biên soạn. Một số yêu cầu quan trọng nhất đối với bentonit sử dụng trong dung dịch khoan được liệt kê trong bảng 4.

Bảng 4. Các yêu cầu kỹ thuật về bentonit sử dụng trong dung dịch khoan

Thông số	Đơn vị	Theo OCMA
Độ nhớt tại 600 v/ph (V600)	cP	30, min
Tỉ số YP/PV		6, max
Độ ẩm	% khối lượng	15 max
Độ thái nước	ml	15 max

Độ nhớt dẻo: $PV = V600 - V300$ (cP)

Ứng suất trượt: $YP = V300 - PV$ (lb/100m²)

Khi sử dụng 4% Na_2CO_3 các anion của Na_2CO_3 được coi là kết hợp đủ với các cation của khoáng vật sét vừa được giải phóng. Độ nhớt V600 của mẫu bentonit hoạt hoá 4% Na_2CO_3 đạt trên 30, tuy nhiên các giá trị độ thái nước vẫn cao so với tiêu chuẩn. Khi thêm CMC vào thì làm giãn khoảng cách V600 và V300 đồng thời độ thái nước giảm đạt tiêu chuẩn nhỏ hơn 15ml. Khi tăng hàm lượng CMC, ứng suất trượt tĩnh có xu hướng giảm xuống, trong khi đó tỉ số YP/PV đều đạt giá trị <6.

Dung dịch có ứng suất trượt tĩnh lớn sẽ được dùng làm nước rửa khi khoan qua đất đá có áp lực vỉa thấp, nhiều lỗ hổng và khe nứt, khi đó hiện tượng mất nước rửa sẽ bị hạn chế. Điều này là do mạng lưới cấu trúc của dung dịch càng bền (ứng suất trượt tĩnh càng lớn) thì khả năng từng phân tử sét hoặc nước tách ra khỏi khối dung dịch để đi vào các khe nứt, lỗ hổng khó hơn và khả năng của dung dịch giữ những hạt chất làm nặng ở trạng thái lơ lửng tốt hơn [8].

Trong thành phần hoá phẩm khoan, CMC là thành phần đắt tiền nhất, vì vậy hàm lượng CMC càng dùng ít càng tốt để giảm giá thành sản phẩm. Khi hàm lượng CMC $\geq 1,8\%$, V600 đều ≥ 30 CP, độ thái nước giảm còn <15ml.

Từ các kết quả nghiên cứu trên đã chọn nồng độ CMC 1,8% cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.2.2. Ảnh hưởng của hàm lượng Na_2CO_3

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Na_2CO_3 được trình bày trong bảng 5.

Độ nhớt V600 tăng khi tăng hàm lượng Na_2CO_3 và đạt cực đại tại hàm lượng 4,5%. Tiếp tục tăng hàm lượng Na_2CO_3 lên 5% độ nhớt giảm. Khi sử dụng Na_2CO_3 từ

4% - 5%, độ nhớt mới đạt giá trị >30 đáp ứng yêu cầu cho dung dịch khoan. Điều này có thể giải thích như sau:

Khi sử dụng Na_2CO_3 , các anion của Na_2CO_3 sẽ kết hợp với các cation của khoáng vật sét vừa được giải phóng. Nếu hàm lượng Na_2CO_3 bé (<3%), nồng độ các anion của Na_2CO_3 không đủ để kết hợp với các cation vừa được giải phóng của khoáng vật sét, nhưng khi hàm lượng Na_2CO_3 lớn ($\geq 4\%$), bản thân Na_2CO_3 cũng phân ly ra cation, và do vậy cation cũng sẽ ảnh hưởng đến tính keo của dung dịch.

Từ kết quả bảng 5, lựa chọn 4% Na_2CO_3 , 1,8% CMC là hàm lượng tối ưu đối với phương pháp xử lý khô.

3.2.3. Ảnh hưởng của phương pháp xử lý sét

Theo phương pháp xử lý khô, sét được trộn với Na_2CO_3 và phun sương, ủ mẫu trong một ngày, trộn với CMC. Theo phương pháp xử lý dẻo, sét được trộn với dung dịch Na_2CO_3 lượng vừa đủ, ủ một ngày, phơi khô rồi đem trộn với CMC.

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ nước/sét trong bảng 6.

V600 của mẫu xử lý theo phương pháp dẻo lớn hơn của mẫu theo phương pháp khô, hơn nữa pH theo phương pháp dẻo bằng 9, theo phương pháp khô bằng 10, chứng tỏ rằng Na_2CO_3 đã tương tác với bentonit theo phương pháp dẻo tốt hơn. Như vậy, với cùng hợp phần "bentonite; 1,8% CMC; 4% Na_2CO_3 " mẫu chế tạo theo phương pháp dẻo có chất lượng tốt hơn hẳn. Do có sự tương tác của bentonit với Na_2CO_3 , mức độ hydrat hoá của sét tăng lên do sự thay đổi bản chất của các ion hấp phụ (Na^+).

Bảng 5. Khảo sát hàm lượng Na_2CO_3
(mẫu được xử lý bằng phương pháp khô với 1,8% CMC)

Na_2CO_3 (%)	V300	V600	PV	YP	YP/PV	pH	Độ thái nước (ml)
2,5	15	18	3	12	4	9	14,6
3	14	19	5	9	1,8	9	14,4
3,5	18	23	5	13	2,6	10	13,2
4	26	31	6	19	3,17	10	13,2
4,5	36	40	4	32	8	10	13,2
5	36	39	3	33	11	10	13

Bảng 6. Khảo sát ảnh hưởng phương pháp xử lý (4% Na₂CO₃, 1,8% CMC)

Phương pháp	H ₂ O	Bent (g)	Na ₂ CO ₃ (%)	CMC (%)	V300	V600	PV	YP	YP/PV	pH
PP khô	Phun sương	22,5	4	1,8	25	31	6	19	3,17	10
PP Đẻo	100	22,5	4	1,8	29	35	6	23	3,83	9

Khi hoạt hoá sét bằng Na₂CO₃ theo phương pháp khô, do không có sự tương tác hoá học và hấp phụ, cũng như không có sự tạo thành liên kết cơ học do kết quả của tương tác này, vì vậy hoạt hoá theo phương pháp khô cho chất lượng sản phẩm thấp hơn. Với phương pháp hoạt hoá dẻo, lượng Na₂CO₃ cần thiết được hoà tan trong lượng nước đủ để đưa sét về trạng thái dẻo, điều này đảm bảo cho sự xảy ra phản ứng tương tác hoá học và hấp phụ của Na₂CO₃ với sét bentonit.

4. Kết luận

- Hàm lượng Montmorillonit của mỏ bentonit: Cổ Định từ 24 + 38%, chất lượng không ổn định, còn lẫn nhiều tạp chất... Bentonit Cổ Định bãi A với hàm lượng Montmorillonit cao nhất đạt 37 - 38% có thể sử dụng để điều chế dung dịch khoan.

- Nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng Na₂CO₃ và chất tăng độ nhớt CMC nhận thấy khi điều chế theo phương pháp xử lý khô làm lượng tối ưu là 4% Na₂CO₃ và 1,8% CMC. Sản phẩm thu được đáp ứng được yêu cầu đối với dung dịch khoan

- Đã nghiên cứu ảnh hưởng của phương pháp xử lý sét đến chất lượng dung dịch khoan, mẫu xử lý theo phương pháp dẻo cho chất lượng tốt hơn./

[5]. Chu Văn Lam, Phạm Hào (1999), "Hoạt hóa khô sét Cổ Định", Trung tâm Công nghệ - Viện nghiên cứu Địa chất và Khoáng sản; Tuyến tập báo cáo Hội nghị Khoa học Kỹ thuật Mỏ toàn quốc lần thứ XII- 8/1999. Tr. 1-2

[6]. Bùi Văn Thắng (2011), "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu Bentonite biến tính, Ứng dụng hấp phụ Photpho trong nước", Đề tài khoa học và công nghệ cấp Bộ Giáo dục và Đào tạo, Mã số B2010-20-23.

[7]. Inglethorpe, s D Jt Morgan, D J, Highley, D E & Bloodwoith, A J(1993), "Industrial Minerals Laboratory Manual Bentonite" BGS Technical Report WG/93/20 Subject index: industrial minerals, bentonite, laboratory techniques

[8]. Đỗ Hữu Minh Triết, Báo cáo kỹ thuật "Dung dịch khoan và xi măng" - Trường Đại học Bách Khoa TP HCM, Khoa Kỹ thuật Địa chất và Dầu khí.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Phạm Thị Hà Thanh(2010), "Bentonite Tài nguyên, công nghệ, chế biến và ứng dụng ở Việt Nam", Tạp chí Khoa học và công nghệ. Đại học Thái Nguyên, Tập 65 (3), tr. 1.

[2] Tạ Đình Vinh (1990), "Nghiên cứu sử dụng sét bentonit Việt Nam để pha chế dung dịch khoan". Luận án phó Tiến sĩ khoa học.

[3]. H.C.H Darley George R.Glay (1988) "Composition and properties of drilling and completion fluid", Gulf Professional Publishing.

[4]. Steve J. Chipera and David L. Bish (2001), Baseline studies of the clay minerals source clays: powder X-ray diffraction analyses. Clays and Clay Minerals, Vol 49, No 5, 398-409