

R

BỘ CÔNG NGHIỆP
TỔNG CÔNG TY HÓA CHẤT VIỆT NAM
VIỆN HÓA HỌC CÔNG NGHIỆP
2 – Phạm Ngũ Lão, Hà Nội

BÁO CÁO TỔNG KẾT KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

Đề tài:

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT
BỘT OXIT SẮT HOẠT TÍNH VÀ SÉT HỮU CƠ PHỤC
VỤ KHOAN THẨM DÒ KHAI THÁC DẦU KHÍ**

TS. Nguyễn Phiêu

**Cơ quan phối hợp: CÔNG TY DUNG DỊCH KHOAN
VÀ HÓA PHẨM DẦU KHÍ**

HÀ NỘI, 3 – 2005

Tài liệu này được chuẩn bị trên cơ sở kết quả thực hiện Đề tài độc lập cấp Nhà nước, mã số ĐTĐL-2003/02

5366

13/6/05

Danh sách những người thực hiện

Chủ nhiệm đề tài: TS. Nguyễn Phiêu

Những người thực hiện:

ThS. Hoàng Anh Tuấn	(Phần I)
---------------------	----------

ThS. Phùng Ngọc Bộ	—
--------------------	---

KS. Vũ Quang Dương	—
--------------------	---

KS. Nguyễn Xuân Hùng	—
----------------------	---

CNh. Mạc Văn Hoàn	—
-------------------	---

KTV. Phạm Thị Hường	—
---------------------	---

TS. Cao Anh Dũng	(Phần II)
------------------	-----------

ThS. Trần Xuân Phương	—
-----------------------	---

ThS. Nguyễn Lan Hương	—
-----------------------	---

KS. Lê Minh Sơn	—
-----------------	---

KS. Lê Anh Đào	—
----------------	---

KS. Thân Hoàng Cường	—
----------------------	---

KS. Hoàng Linh	—
----------------	---

KS. Phạm Lê Minh	—
------------------	---

KS. Bùi Lê Phương	—
-------------------	---

BÀI TÓM TẮT

Trong dung dịch khoan dầu khí cần những chất nền và phụ gia khác nhau. Đề tài *Nghiên cứu công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính và sét hữu cơ* là một trong những bước khởi đầu nhằm nghiên cứu sản xuất ở trong nước một số hóa chất thay thế hàng nhập ngoại.

Phần nghiên cứu công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính gồm các nội dung:

- Nghiên cứu điều chế Fe_3O_4 từ dung dịch FeCl_3 qua các khâu: kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bằng kiềm, khử nước của $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và nung khử oxit sắt bằng hydro; quá trình nghiên cứu chế độ công nghệ thích hợp cho từng khâu thông qua việc đánh giá khả năng phản ứng của sản phẩm (Fe_3O_4) với H_2S , đồng thời dùng các phương pháp phân tích: nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét và đo bề mặt riêng theo phương pháp BET để giải thích các kết quả thu được.
- Điều chế Fe_3O_4 trực tiếp từ dung dịch FeCl_2 theo phương pháp thủy phân - oxy hoá đồng thời và phương pháp kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_2$, sau đó sấy bột nhão (paste) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ đồng thời oxy hoá bằng oxy của không khí. Bước xử lý nhiệt tiếp theo thực hiện tương tự như quá trình điều chế Fe_3O_4 từ $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- Điều chế Fe_3O_4 từ bùn thải của sản xuất hydroxit nhôm và ống thép tráng kẽm.

So sánh các phương pháp nói trên, phương pháp kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ từ dung dịch FeCl_2 sau đó xử lý nhiệt trực tiếp $\text{Fe}(\text{OH})_2$ là khả thi nhất vì không cần chất oxy hoá là clo và sản phẩm lại có khả năng phản ứng với H_2S cao hơn.

Phương pháp này có thể áp dụng để điều chế sản phẩm Fe_3O_4 từ nước thải, bùn thải của các cơ sở mạ điện, sản xuất ống thép tráng kẽm.

Điểm mới của phương pháp này là:

- Không tiến hành oxy hoá $\text{Fe}(\text{OH})_2$ trong huyền phù mà oxy hoá $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ở dạng bột nhão kết hợp với quá trình sấy.
- Việc khử nước của hydroxit sắt được thực hiện ở áp suất thấp và nhiệt độ thấp nên oxit sắt thu được ở dạng vô định hình, như vậy sẽ thuận lợi cho quá trình khử bằng hydro và tạo sản phẩm Fe_3O_4 có bề mặt riêng lớn, độ xốp cao, khả năng phản ứng với H_2S tốt.

Những chỉ tiêu kỹ thuật đạt được đều cao hơn mẫu chào hàng của Singapore.

Dựa trên kết quả nghiên cứu, chúng tôi đã đề xuất sơ đồ công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính từ bùn thải của cơ sở sản xuất ống thép tráng kẽm và soạn thảo quy trình công nghệ, sơ bộ tính toán các chỉ tiêu tiêu hao nguyên liệu, năng lượng và xây dựng tiêu chuẩn chất lượng sản phẩm.

Phân nghiên cứu công nghệ sản xuất sét hữu cơ với các nội dung như sau:

- Khảo sát đánh giá chất lượng mẫu sét bentonit Di Linh (Lâm Đồng), Nha Mé (Bình Thuận).
- Nghiên cứu làm giàu sét bentonit.
- Tổng hợp sét hữu cơ với một số muối amin bậc 4 theo phương pháp ướt và phương pháp khô.
- Đánh giá tính chất lưu biến của dung dịch khoan gốc dầu.
- Kiểm định độ độc hại của sét hữu cơ.
- Đề xuất dây chuyền công nghệ và quy trình sản xuất sét hữu cơ ở quy mô pilot theo phương pháp ướt.

Kết quả đã tìm được các điều kiện tối ưu để tổng hợp sét hữu cơ theo phương pháp ướt từ sét Bình Thuận và Wyoming.

Sét Bình Thuận sau khi tuyển đáp ứng được yêu cầu làm nguyên liệu sản xuất sét hữu cơ theo phương pháp ươm để pha chế dung dịch khoan gốc dầu. Chất lượng sản phẩm đạt yêu cầu đã đăng ký.

Trên cơ sở đó đề tài đã đề xuất quy trình công nghệ làm giàu sét bentonit Bình Thuận và quy trình sản xuất sét hữu cơ theo phương pháp ươm từ sét Bình Thuận đã làm giàu.

Những điểm mới rút ra trong quá trình nghiên cứu là:

- Tìm được chất phân tán thích hợp cho quá trình làm giàu sét bentonit Bình Thuận làm tăng hàm lượng montmorillonit Na $30 \div 39\%$ so với trường hợp không dùng chất phân tán.
- Đã tìm được phụ gia để nâng cao khả năng tạo cấu trúc, tạo gel của sét hữu cơ trong dầu.

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU	1
NỘI DUNG BÁO CÁO	4
PHẦN I	4
NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT BỘT OXIT SẮT HOẠT TÍNH	4
Chương 1	4
TỔNG QUAN	4
1.1. Tầm quan trọng của việc xử lý H_2S trong khoan thăm dò, khai thác dầu khí	4
1.1.1. Tác hại của H_2S	4
1.1.2. Các biện pháp xử lý H_2S	5
1.1.3. Hiệu quả của việc sử dụng oxit sắt hoạt tính	6
1.1.3.1. Tính an toàn cao trong công nghệ và đối với môi trường	6
1.1.3.2. Tính hiệu quả về bảo vệ ăn mòn	6
1.1.3.3. Thuận tiện trong vận hành	6
1.1.3.4. Tính hiệu quả về kinh tế	7
1.1.4. Yêu cầu về xử lý H_2S trong khoan thăm dò, khai thác dầu khí ở nước ta	7
1.2. Tình hình nghiên cứu ở trong và ngoài nước	8
1.2.1. Tình hình nghiên cứu ở nước ngoài	8
1.2.1.1. Phương pháp chế tạo bột oxit sắt từ gang và thép	8
1.2.1.2. Phương pháp chế tạo bột oxit sắt từ muối sắt	10
1.2.2. Tình hình nghiên cứu ở trong nước	34
1.2.2.1 Một số đối tượng nghiên cứu	34
1.2.2.2. Các công trình đã nghiên cứu ở trong nước	35
Chương 2	39
ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	39
2.1. Lựa chọn đối tượng nghiên cứu	39
2.2. Nội dung nghiên cứu	39
2.3. Phương pháp nghiên cứu và kỹ thuật sử dụng	40
Chương 3	41
KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	41

3.1. Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính	41
3.1.1. Nghiên cứu kết tủa hydroxit sắt (III) từ dung dịch FeCl_3	41
3.1.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ FeCl_3 đến quá trình kết tủa hydroxit sắt (III).....	41
3.1.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình kết tủa hydroxit sắt (III).....	43
3.1.1.3. Ảnh hưởng của tốc độ nạp liệu đến quá trình kết tủa hydroxit sắt (III).....	44
3.1.1.4. So sánh ảnh hưởng của tác nhân kết tủa.....	45
3.1.2. Nghiên cứu quá trình khử nước của hydroxit sắt (III).....	46
3.1.2.1. Ảnh hưởng của áp suất trong quá trình khử nước đến hoạt tính của sản phẩm.....	46
3.1.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ khi khử nước của $\text{Fe}(\text{OH})_3$ đến chất lượng sản phẩm	48
3.1.2.3. Ảnh hưởng của thời gian khử nước đến chất lượng sản phẩm.....	49
3.1.3. Nghiên cứu nung khử Fe_2O_3 thành Fe_3O_4	51
3.1.3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình nung khử.....	51
3.1.3.2. Ảnh hưởng của lưu lượng H_2 đến quá trình nung khử Fe_2O_3	52
3.1.3.3. Ảnh hưởng của thời gian nung khử đến tính chất của Fe_3O_4	53
3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia đến quá trình điều chế Fe_3O_4.....	58
3.3. Nghiên cứu điều chế Fe_3O_4 không qua giai đoạn oxy hóa dung dịch FeCl_2.....	59
3.3.1. Điều chế Fe_3O_4 theo phương pháp thủy phân - oxy hóa đồng thời	59
3.2.1.2. Điều chế Fe_3O_4 bằng cách oxy hóa bột nhão (paste) $\text{Fe}(\text{OH})_2$	60
3.4. Nghiên cứu điều chế Fe_3O_4 từ bã thải bùn đỏ	65
3.4.1. Khảo sát thành phần của bã thải bùn đỏ.....	65
3.4.1.1. Xác định thành phần hóa học	65
3.4.1.2. Xác định thành phần khoáng.....	65
3.4.2. Nghiên cứu xử lý bùn đỏ bằng axit H_2SO_4	66
3.4.3. Nghiên cứu xử lý bùn đỏ bằng axit HCl	67
3.4.3.1. Xác định lượng axit HCl thích hợp để hòa tách bùn đỏ	67
3.4.3.2. Xác định nồng độ HCl thích hợp.....	68
3.4.3.3. Xác định nhiệt độ và thời gian hòa tách thích hợp.....	69
3.5. Nghiên cứu sử dụng bùn thải của nhà máy ống thép tráng kẽm	71
3.6. Mô phỏng sơ đồ công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính từ bùn thải sau tẩy gỉ thép	75
KẾT LUẬN	80

PHẦN II	81
----------------------	-----------

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT SÉT HỮU CƠ	81
---	-----------

Chương 1	81
-----------------------	-----------

TỔNG QUAN	81
------------------------	-----------

1.1. Khái quát về khoáng sét	81
1.1.1. Cấu trúc của khoáng sét	82
1.1.2. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc khoáng sét	86
1.1.2. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc khoáng sét	86
1.1.3. Sét Bentonit	88
1.1.3.1. Cấu trúc tinh thể và thành phần hoá học của Montmorillonit	88
1.1.3.2. Các tính chất của sét Bentonit	91
1.1.3.3. Ứng dụng của sét bentonit trong công nghiệp và nông nghiệp.....	95
1.1.3.3. Ứng dụng của sét bentonit trong công nghiệp và nông nghiệp.....	96
1.1.3.4. Nguồn khoáng sét Bentonit tại Việt Nam	96
1.2. Sét hữu cơ.....	98
1.2.1. Sự tương tác giữa khoáng sét với các hợp chất hữu cơ, cấu trúc của sét hữu cơ	99
1.2.2. Tính chất trương nở và tạo cấu trúc (gel thixotropic) của sét hữu cơ	104
1.2.2.1. Ảnh hưởng của dung môi đến sự tạo gel của sét hữu cơ	108
1.2.2.2. Ảnh hưởng của chất phân cực đến sự tạo gel của sét hữu cơ trong dung môi hữu cơ... ..	110
1.2.3. Biến tính sét hữu cơ	114
1.2.4. Các phương pháp sản xuất sét hữu cơ	118
1.2.4.1. Phương pháp ướt.....	119
1.2.4.2. Phương pháp khô.....	120
1.2.4.3. Nguyên liệu để sản xuất sét hữu cơ.....	122
1.2.5. Ứng dụng sét hữu cơ để pha dung dịch khoan.....	122
Chương 2	128
PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH GIÁ, NGUYÊN LIỆU VÀ CÁC HOÁ CHẤT SỬ DỤNG TRONG QUÁ TRÌNH	
NGHIÊN CỨU	128
2.1. Các phương pháp đánh giá.....	128
2.1.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD).....	128
2.1.2. Phương pháp nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (DTG).....	128
2.1.3. Phương pháp hấp phụ xanh methylen ($C_{16}H_{18}N_3SCl$)	129
2.1.4. Đo các tính chất lưu biến (PV, YP và độ bền Gel).....	129
2.2. Nguyên liệu và hoá chất.....	130
2.2.1. Sét bentonit sử dụng để nghiên cứu gồm.....	130
2.2.2. Các hoá chất	130
Chương 3	133
NỘI DUNG ĐÃ THỰC HIỆN	133

3.1. Làm giàu khoáng sét bentonit.....	133
3.1.1. Đánh giá chất lượng mẫu sét bentonit.....	133
3.1.2. Làm giàu sét bentonit.....	135
3.1.2.1. Làm giàu sét bentonit bằng phương pháp lọc ướ.....	135
3.1.2.2. Làm giàu sét bentonit bằng phương pháp cyclon thủy lực.....	140
3.2. Tổng hợp sét hữu cơ.....	147
3.2.1. Tổng hợp sét hữu cơ theo phương pháp ướ.....	147
3.2.1.1. Khảo sát các tính chất của sét hữu cơ ngoại.....	147
3.2.1.2. Khảo sát các điều kiện phản ứng trao đổi giữa huyền phù sét Wyoming với muối amin 2HT75 ảnh hưởng đến tính chất lưu biến của sét hữu cơ.....	153
3.2.1.3. Nghiên cứu tổng hợp sét hữu cơ cho dung dịch khoan gốc dầu từ sét Wyoming và sét Bình Thuận (đã làm giàu) với các muối amin bậc 4.....	160
3.2.1.4. Biến tính nâng cao khả năng tạo cấu trúc của sét hữu cơ.....	170
3.2.1.5. Khảo sát độ bền nhiệt của sét hữu cơ.....	177
3.2.1.6. Tính chất vật lý của các mẫu sét hữu cơ đã biến tính và cân bằng vật chất của phản ứng.....	178
3.2.2. Dây chuyền công nghệ và quy trình công nghệ sản xuất sét hữu cơ ở quy mô nhỏ theo phương pháp ướ.....	182
3.2.2. Dây chuyền công nghệ và quy trình công nghệ sản xuất sét hữu cơ ở quy mô nhỏ theo phương pháp ướ.....	183
3.2.2.1. Dây chuyền công nghệ sản xuất sét hữu cơ.....	183
3.2.2.2. Nguyên liệu sản xuất và cân bằng vật chất.....	183
3.2.2.3. Quy trình sản xuất.....	187
3.2.2.4. Kiểm tra chất lượng.....	188
3.2.3. Tổng hợp sét hữu cơ theo phương pháp khô.....	189
KẾT LUẬN.....	194
TỔNG QUÁT HÓA VÀ ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ THU ĐƯỢC.....	197
KẾT LUẬN CHUNG.....	200
KIẾN NGHỊ.....	201
LỜI CẢM ƠN.....	202
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	203
PHỤ LỤC A.....	208
PHƯƠNG PHÁP THỬ NGHIỆM VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ H₂S CỦA SẢN PHẨM.....	208

PHỤ LỤC B.....	212
CÁC PHIẾU PHÂN TÍCH.....	212

LỜI MỞ ĐẦU

Dung dịch khoan có vai trò rất quan trọng trong quá trình khoan thăm dò khai thác dầu khí với những chức năng chính sau: vận tải mùn khoan; giữ mùn khoan ở trạng thái lơ lửng; tạo lớp vỏ bùn trên thành giếng khoan; hạn chế sự xâm nhập của nước và khí vào giếng khoan; làm mát và bôi trơn mũi khoan, cần khoan...

Trong dung dịch khoan người ta phải bổ sung khoáng sét, chất tăng trọng lực, chất điều chỉnh pH, chất trám kín, dầu nhờn, lignosulfonat, tananh, chất diệt khuẩn, chất khử H_2S .

Khi khoan qua những địa tầng có nhiệt độ cao ($150 \div 160^\circ C$) hoặc có khí axit (CO_2 , H_2S) xuất hiện hay những vỉa sét nhạy cảm với nước, người ta phải dùng dung dịch khoan gốc dầu.

Vì vậy Bộ Khoa học và Công nghệ đã xét duyệt Đề tài *Nghiên cứu công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính và sét hữu cơ phục vụ khoan thăm dò khai thác dầu khí*.

Đề tài do Viện Hóa học Công nghiệp chủ trì, triển khai trong 24 tháng (từ tháng 1/2003 đến tháng 12/2004). Phần *Công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính* do Viện Hoá học Công nghiệp thực hiện, phần *Công nghệ sản xuất sét hữu cơ* do Công ty Dung dịch khoan và Hoá phẩm Dầu khí thực hiện.

Kinh phí từ ngân sách sự nghiệp khoa học là 1.350 triệu đồng.

Mục tiêu của Đề tài là:

- Hoàn thiện quy trình công nghệ chế tạo bột oxit sắt hoạt tính để xử lý khí H_2S xâm nhập vào giếng khoan và xây dựng quy trình công nghệ sản xuất sét hữu cơ dùng pha dung dịch khoan gốc dầu.
- Nghiên cứu sử dụng các nguồn nguyên liệu sẵn có ở trong nước để hạ giá thành sản phẩm.

- Nội dung nghiên cứu hoàn thiện quy trình công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính như sau:

- Tìm điều kiện tối ưu cho quá trình kết tủa hydroxit sắt (III); xác định ảnh hưởng của các thông số nồng độ, nhiệt độ, tốc độ nạp liệu và tác nhân kết tủa.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của các yếu tố nhiệt độ, áp suất và thời gian đến quá trình khử nước của $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của yếu tố nhiệt độ, thời gian lưu và lưu lượng khí hydro đến quá trình nung khử oxit sắt thành oxit sắt hoạt tính.
- Nghiên cứu phương pháp đánh giá khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm.
- Nghiên cứu sử dụng những nguồn phế thải công nghiệp chứa sắt như bùn đỏ của sản xuất hydroxit nhôm, bùn thải sau tẩy gỉ thép.
- Mô phỏng dây chuyền công nghệ, soạn thảo quy trình công nghệ và xây dựng chỉ tiêu chất lượng sản phẩm.

- Về công nghệ sản xuất sét hữu cơ gồm các nội dung sau:

- Khảo sát và đánh giá bổ sung về chất lượng khoáng sét Di Linh (Lâm Đồng), Nha Mé (Bình Thuận).
- Lựa chọn muối amim bậc 4 và alkyl naphtalensulfonat để tạo được sản phẩm có chất lượng cao và giá thành thấp.
- Nghiên cứu xác định các điều kiện tối ưu để chế tạo sét hữu cơ.
 - Chế độ làm sạch khoáng sét.
 - Phương pháp thực hiện phản ứng trao đổi cation.
 - Chế độ nhiệt.
 - Tỷ lệ hợp chất hữu cơ thích hợp.
 - Đánh giá ảnh hưởng của sản phẩm tới hệ sinh vật biển.
 - Đề xuất công nghệ sản xuất sét hữu cơ ở quy mô pilot.
 - Xây dựng chỉ tiêu công nghệ, đánh giá chất lượng sản phẩm.

Yêu cầu khoa học của đề tài:

- Sơ đồ công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính và sét hữu cơ.
- Đào tạo 2 thạc sỹ.

Yêu cầu kỹ thuật, chỉ tiêu chất lượng sản phẩm

Về bột oxit sắt hoạt tính

▪ Sản phẩm :	Bột oxit sắt hoạt tính
▪ Tỷ trọng, g/cm ³ :	4,5 – 4,6
▪ Kích thước hạt:	
1,5 – 50 µm, %:	100
2 – 20 µm, %:	90
▪ Bề mặt riêng, m ² /g:	10
▪ Khả năng phản ứng với H ₂ S, mg/g oxit sắt :	125

Về sét hữu cơ

▪ Pha chế dung dịch khoan gốc dầu:	
- Tỷ lệ dầu/nước:	80/20
- Hàm lượng sét hữu cơ:	28 – 30
- Tỷ trọng g/cm ³ :	1,25 – 1,30
- Độ hoạt tính pha nước:	0,75
▪ Độ nhớt dẻo, cP:	35
▪ Ứng suất trượt, lb/100 ft ² :	30
▪ Độ nhớt biểu kiến, cP:	50

Kinh phí thực hiện đề tài phân theo các khoản chi:

▪ Tổng số :	1.350,000	triệu đồng
▪ Thuê khoán chuyên môn :	401,000	triệu đồng
▪ Nguyên vật liệu, hoá chất :	204,704	triệu đồng
▪ Thiết bị :	576,000	triệu đồng
▪ Chi khác :	168,296	triệu đồng

NỘI DUNG BÁO CÁO

PHẦN I

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT BỘT OXIT SẮT HOẠT TÍNH

CHƯƠNG I

TỔNG QUAN

1.1. TẦM QUAN TRỌNG CỦA VIỆC XỬ LÝ H_2S TRONG KHOAN THĂM DÒ, KHAI THÁC DẦU KHÍ

1.1.1. Tác hại của H_2S

Trong quá trình khoan thăm dò và khai thác dầu khí, H_2S thâm nhập vào giếng khoan gây ảnh hưởng rất lớn đến quá trình công nghệ và hệ thống máy móc, thiết bị. Khí H_2S gây hiện tượng dòn hydro các ống khoan, gây ăn mòn ống, bơm, van và những thiết bị khác.

Trong môi trường không khí ứng suất giới hạn mỏi về ăn mòn của thép chế tạo thiết bị là 2039 kG/cm^2 , còn trong môi trường có khí H_2S giá trị đó chỉ còn 773 kG/cm^2 . Như vậy dưới tác động của H_2S ứng suất giới hạn mỏi của vật liệu giảm gần 3 lần so với trường hợp ở trong không khí.

Đối với môi trường làm việc, khí H_2S cũng rất độc hại. Khi tiếp xúc với không khí có hàm lượng H_2S $0,010 \div 0,015 \%$ trong thời gian 2 phút con người đã bị kích thích thị giác, tê liệt khứu giác; với hàm lượng H_2S $0,05 \div 0,06\%$ sẽ bị hôn mê, còn khi hàm lượng H_2S $0,06 \div 0,15 \%$ có thể dẫn đến tử vong.

Vì vậy trong dung dịch khoan dầu khí ngoài các chất phụ gia như khoáng sét, chất tăng trọng lực, chất điều chỉnh pH (NaOH), hợp chất canxi, dầu nhờn, chất trám kín, các chất thêm như lignosulfonat, ta nanh, chất diệt khuẩn... việc sử dụng các chất xử lý H_2S là rất quan trọng và cần thiết.

1.1.2. Các biện pháp xử lý H_2S

Trong công nghệ khoan dầu khí, để xử lý H_2S người ta có thể dùng hydroxit natri, cacbonat kẽm, cacbonat đồng.

Khi trung hoà H_2S bằng NaOH sẽ tạo thành hợp chất sunfua không bền, sẽ làm cho quá trình trở nên nguy hiểm hơn do khí H_2S khi thâm nhập sẽ làm giảm giá trị pH của môi trường, khi đó H_2S ở dạng liên kết được giải phóng sẽ bổ sung vào lượng khí mới thâm nhập làm tăng nồng độ H_2S trong pha lỏng. Dùng NaOH sẽ không có hiệu quả khi thải bỏ bùn khoan.

Cacbonat kẽm phản ứng với H_2S với tốc độ chậm nên khả năng sử dụng bị hạn chế khi phải xử lý với lượng lớn khí H_2S thâm nhập. Bên cạnh đó, cacbonat kẽm còn ảnh hưởng tới tính lưu biến của dung dịch khoan. Hiện tại người ta ít dùng cacbonat kẽm, trên thị trường chỉ còn sản phẩm của hãng MILGARD và SULFEX.

Cacbonat đồng phản ứng với H_2S tạo ra các hợp chất sunfua kết tủa trong ống làm gia tăng khả năng ăn mòn điện - hoá học.

Ngoài ra, khi sử dụng những hoá chất nói trên, việc kiểm tra để khống chế hàm lượng cần thiết của chúng trong dung dịch khoan mất nhiều thời gian. Khi hàm lượng khí H_2S biến đổi đột ngột, lượng chất phản ứng bổ sung vào dung dịch khoan có thể không kịp theo yêu cầu.

Ở Mỹ, từ giữa những năm 70 của thế kỷ trước người ta đã chế tạo ra bột oxit sắt hoạt tính để xử lý H_2S trong dung dịch khoan dầu khí [1].

Năm 1984 các nhà khoa học Mỹ đã công bố sáng chế về sử dụng bột oxit sắt hoạt tính trong dung dịch khoan [2].

Vào năm 1980, các nhà khoa học Cộng hoà LB Nga cũng đã giới thiệu chất ЖС-7 để trung hoà H_2S . Tuy nhiên các thông số kỹ thuật đạt được thấp hơn so với sáng chế của Mỹ [3].

Thời gian qua, chúng tôi nhận được mẫu oxit sắt hoạt tính (ironite sponge) do hãng IDF Singapore chào hàng để xử lý H_2S trong dung dịch khoan dầu khí. Mẫu có tính chất hoá lý như sau:

Khối lượng riêng:	4,5 ÷ 4,6 g/cm ³
Tính tan:	Không tan trong nước hoặc dầu
Thành phần cỡ hạt: 1,5 ÷ 50 µm:	100%
2,0 ÷ 20 µm:	90%
Bề mặt riêng:	5,7 m ² /g

1.1.3. Hiệu quả của việc sử dụng oxit sắt hoạt tính

1.1.3.1. Tính an toàn cao trong công nghệ và đối với môi trường

Trong dung dịch khoan dầu khí, những phần tử oxit sắt hoạt tính sẽ phản ứng với H₂S tạo thành các hợp chất sunfua bền có thành phần chính là FeS₂ và một lượng nhỏ Fe₃S₄ không mang từ tính. Vì vậy, sản phẩm của phản ứng dễ dàng tách ra khỏi dung dịch khoan. Khi phoi khoan và phần oxit sắt không mang từ tính được thải bỏ sẽ không gây ảnh hưởng đến môi trường [2].

Dùng bột oxit sắt sẽ không bị giới hạn về tỷ lượng với H₂S có trong dung dịch khoan, trong khi cacbonat kẽm hoặc một số hoá chất khác chỉ có thể bổ sung vào dung dịch khoan với liều lượng hạn chế. Vì vậy, khi cần thiết có thể sử dụng một lượng oxit sắt hoạt tính dư so với yêu cầu đã tính toán.

Để thu hồi bột oxit sắt, người ta cho dung dịch khoan đã sử dụng chứa phoi khoan qua máy tách từ, khi đó những sản phẩm của phản ứng và bột oxit sắt không phản ứng sẽ được thu lại. Bột oxit sắt không phản ứng sau khi tách được sử dụng lại trong dung dịch khoan cùng với lượng mới bổ sung theo tính toán tương đương với lượng sản phẩm phản ứng không mang từ tính đã bị tách lọc [2].

1.1.3.2. Tính hiệu quả về bảo vệ ăn mòn

Ngoài tác dụng xử lý H₂S, bột oxit sắt hoạt tính còn có tác dụng loại oxy và một số tác nhân ăn mòn khác. Vì vậy, so sánh với các hoá chất khác, bột oxit sắt có tính hiệu quả cao hơn trong việc bảo vệ ống khoan và đường ống, thiết bị... khỏi các quá trình ăn mòn, giảm thời gian ngừng việc để bảo trì, sửa chữa.

1.1.3.3. Thuận tiện trong vận hành

Bột oxit sắt hoạt tính có tỷ trọng cao (4,5÷ 4,6 g/cm³) nên việc pha chế dung dịch khoan tương tự như khi dùng bột barit.

Việc kiểm tra hàm lượng oxit sắt trong dung dịch khoan có thể thực hiện bằng nam châm, cho phép không chế, điều chỉnh lượng sử dụng nhanh chóng, chính xác và thuận tiện.

1.1.3.4. Tính hiệu quả về kinh tế

Hiệu quả sử dụng của oxit sắt cao gấp 4 lần so với cacbonat kẽm. Để liên kết H_2S chứa trong 350 lít dung dịch khoan với nồng độ trung bình 0,2 %, lượng oxit sắt cần sử dụng chỉ là 1 kg, nếu dùng cacbonat kẽm sẽ cần đến gần 4 kg [2].

Bên cạnh đó, bột oxit sắt không ảnh hưởng đến tính lưu biến của dung dịch khoan - vấn đề sẽ gặp phải khi sử dụng cacbonat kẽm, để giải quyết vấn đề này phải sử dụng thêm hoá chất gây tổn kém về kinh tế.

1.1.4. Yêu cầu về xử lý H_2S trong khoan thăm dò, khai thác dầu khí ở nước ta

Sự xuất hiện H_2S trong giếng khoan và khí đồng hành là mối quan tâm lớn của ngành Dầu khí Việt Nam [4].

Hầu hết các giếng bơm của mỏ Bạch Hổ có hàm lượng H_2S rất cao (đến 18,3÷32,0 mg/l) vượt quá tiêu chuẩn cho phép (13 mg/l). Các giếng hiện có hàm lượng H_2S cao vượt tiêu chuẩn cho phép là giếng số 22, 202, 14, 700, 1008, 914, 473, 456, 464, 455. Ở mỏ Rồng hàm lượng khí H_2S cũng cao tới 90-130 mg/l [5].

Một trong những giải pháp được tác giả đề xuất để bảo vệ cần ống là dùng các hoá chất diệt khuẩn, loại bỏ oxy, H_2S ở vùng cận đáy giếng bơm, giếng khai thác, trong hệ thống thu gom dầu khí và vùng vành xuyên giếng bơm [5].

Ngoài ra, theo dự báo ở thềm lục địa miền Trung nước ta có nhiều khả năng xuất hiện khí H_2S . Ở lô 119-CH-1X, lô 118-CV-1X nồng độ H_2S dao động từ 200 ppm đến 1.700 ppm. Để khoan ở những vùng này nhất định cần phải có chất xử lý H_2S . Mỗi giếng khoan cần dự phòng 7÷10 tấn bột oxit sắt hoạt tính với giá trung bình khoảng 1.000 USD/tấn.

Tuy vậy, hiện nay ở nước ta ngành Dầu khí mới chỉ dùng những hoá chất thông thường như NaOH, cacbonat kẽm nhập khẩu. Việc nghiên cứu sản xuất những tác nhân loại bỏ H_2S có hiệu quả như bột oxit sắt hoạt tính dùng trong ngành Dầu khí là vấn đề có ý nghĩa thực tiễn.

1.2. TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU Ở TRONG VÀ NGOÀI NƯỚC

Oxit sắt từ – magnetit $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ có màu đen chứa 31 % FeO và 69 % Fe_2O_3 , hàm lượng Fe là 72,4 %.

Magnetit ở dạng khoáng phụ thường gặp trong nham thạch macma, trầm tích và nham thạch biến chất. Ngoài ra, chúng còn được điều chế theo phương pháp nhiệt hóa hoặc hóa học.

Magnetit - ferrimagnetit ở nhiệt độ phòng có độ từ hoá $I = 4,8 \cdot 10^{-2}$ Tl hay 480 Gauss, ở nhiệt độ $550 \div 600^\circ\text{C}$ bị biến đổi thành paramagnetit.

Magnetit không bền hóa học và dễ bị oxy hóa bởi oxy của không khí. Người ta đã xác định rằng những phần tử magnetit có kích thước $0,5 \mu$ khi bảo quản trong không khí ở nhiệt độ phòng sau một năm bị oxy hóa khoảng 50 %, sau đó quá trình oxy hóa xảy ra rất chậm [6]. Khi oxy hóa 100 % Fe_3O_4 sẽ thu được $\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$ có màu nâu đỏ.

1.2.1. Tình hình nghiên cứu ở nước ngoài

Hiện nay đã có nhiều công trình nghiên cứu chế tạo bột oxit sắt từ các nguồn nguyên liệu khác nhau là gang, thép, muối chứa sắt, hydroxit sắt với những mục đích sử dụng cũng rất đa dạng.

1.2.1.1. Phương pháp chế tạo bột oxit sắt từ gang và thép

Theo sáng chế Mỹ số 4.008.775 [1] phương pháp chế tạo bột oxit sắt hoạt tính (ironite sponge) được mô tả như sau:

Gang chứa khoảng 3,5 % cacbon và một ít silicon cùng những khoáng khác đi kèm được nghiền thành bột, sau đó qua sàng 10 lỗ rồi được oxy hoá ở nhiệt độ khoảng 127°C đến 177°C dưới điều kiện chuyển hoá được khống chế để tạo thành dạng oxit Fe_3O_4 mà không bị oxy hoá tiếp đến Fe_2O_3 . Những chất ban đầu như cacbon, silicon và những nguyên tố đi kèm có trong gang sẽ cải thiện cấu trúc của những phần tử Fe_3O_4 làm cho chúng có độ rỗng xốp.

Khối vật liệu sau khi oxy hoá được làm tươi mà không cần nghiền mịn. Người ta bổ sung nước và kiềm (thường dùng NaOH) để được hỗn hợp gồm từ 50% đến 90 % khối lượng nước và pH khoảng 7. Nếu pH ban đầu của hỗn hợp nhỏ hơn 5,5 thì dùng amoniac

để trung hoà. Hỗn hợp đã trung hoà được khuấy cơ học thành bùn và lọc qua sàng 140 lỗ để loại những phần tử gang không phản ứng. Nước dư thừa cũng được tách ra khỏi bùn.

Vật liệu thu được chứa khoảng 50 % nước đem sấy ở nhiệt độ 127 °C đến khi còn 10 ÷ 20 % nước. Nếu sản phẩm bị đóng bánh cần được làm tơi để giữ được kích thước đã qua sàng.

Khi phân tích bột oxit sắt hoạt tính này bằng quang phổ phát xạ cho thấy chúng là hỗn hợp pha của các oxit sắt với thành phần chủ yếu là Fe_3O_4 . Ngoài ra, chúng thường chứa một lượng nhỏ những chất khác như Al (0,04 %), Ba (0,03 %), Ca (0,08 %), Cr (0,2 %), Cu (0,1 %), Mg (0,7 %), Mn (0,1 %), Mo (0,1 %), Ni (0,1 %), SiO_2 (2,0 %), Na (0,2 %), Ti (0,07 %), V (0,02 %)...

Phân tích bằng hiển vi điện tử quét thấy sản phẩm gồm những phần tử rỗng, xốp, có hình cầu... Dùng máy đo kích thước hạt thấy số phần tử có đường kính trung bình 1,5 ÷ 60 μm là 98 %.

Ở nhiệt độ phòng, oxit sắt này là vật liệu ferri-magnetic có điểm curi ở 575 °C và độ nhiễm từ bão hoà 480 Gauss/ cm^3 , độ từ dư khoảng 5 % so với độ nhiễm từ bão hoà, độ cứng vào khoảng 6 và tỷ trọng là 4,55 g/ cm^3 .

Sản phẩm này được giới thiệu sử dụng để xử lý H_2S trong khí khoan dầu rất hiệu quả.

Tuy vậy phương pháp này phải dùng nguyên liệu là gang, các công đoạn chế tạo ra sản phẩm cũng không đơn giản, đều phải nghiền đập, đảo trộn, sàng, thực hiện phản ứng oxy hóa có điều kiện và sấy ở nhiệt độ cao. Ngoài ra cũng cần đến kiểm để điều chỉnh pH.

Một phương pháp khác chế tạo bột oxit sắt dạng $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gồm các công đoạn (bằng sáng chế Nhật Bản số 11-92.148 ngày 06.04.1999) [7]:

- Người ta nung thép trong không khí ở nhiệt độ 900 ÷ 1.300 °C để tạo thành oxit sắt, sau đó được làm nguội nhanh bằng cách phun dung dịch xử lý (nước và dầu) lên bề mặt thép để làm bong lớp oxit sắt.
- Thu hồi và phân ly sản phẩm có trong dung dịch xử lý.

Sản phẩm này có từ tính cao chỉ dùng để làm nguyên liệu sản xuất băng từ như video, cassette...

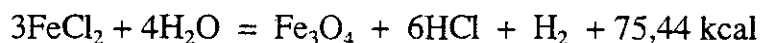
1.2.1.2. Phương pháp chế tạo bột oxit sắt từ muối sắt

Các muối sắt phổ biến là clorua sắt và sunfat sắt, thường là những chất thải của công nghiệp mạ điện, tráng phủ kẽm hay chất thải của công nghiệp sản xuất rutin từ quặng ilmenit bằng axit vô cơ.

Từ những muối sắt này đã được nghiên cứu xử lý theo những hướng sau:

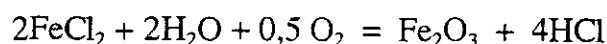
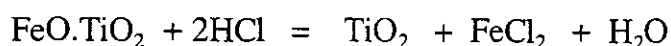
- Phương pháp xử lý nhiệt.

Dung dịch sau tẩy gỉ thép bằng HCl nếu xử lý theo phương pháp thủy phân bằng hơi nước sẽ thu được Fe_3O_4 và HCl tuần hoàn lại cho quá trình tẩy gỉ. Phản ứng xảy ra như sau:

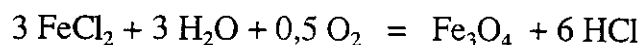


Nhiệt độ thích hợp từ 450 đến 650 °C. Ở nhiệt độ 650 °C tốc độ thủy phân rất lớn, phản ứng xảy ra hoàn toàn sau 15÷20 phút [8].

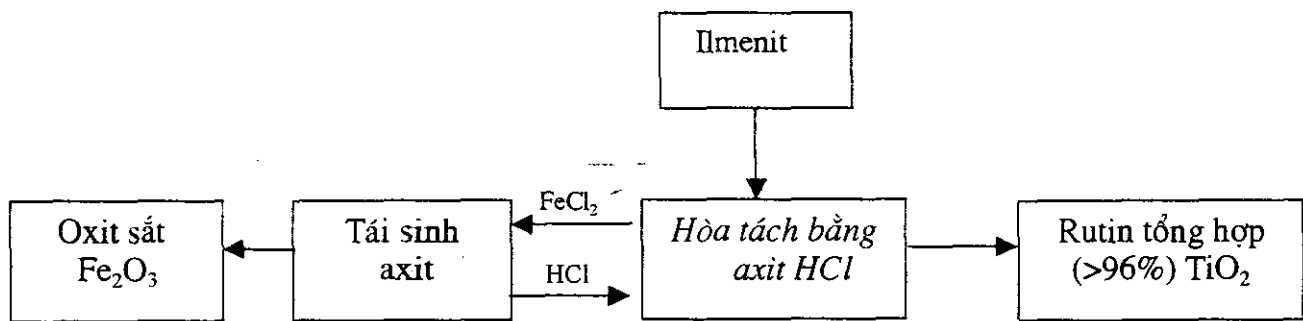
Cũng tương tự như vậy, khi xử lý dung dịch FeCl_2 trong quá trình hòa tan quặng ilmenit bằng HCl cũng thu được Fe_3O_4 (hoặc Fe_2O_3) và HCl [9]. Quá trình nhiệt thủy phân được tiến hành ở 800 °C:



Khi nhiệt thủy phân trong lò có đệm chất lỏng cũng ở nhiệt độ 800 °C sẽ xảy ra phản ứng:



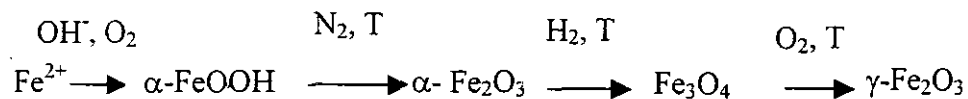
Quá trình này được mô tả theo sơ đồ



Tuy nhiên những sản phẩm Fe_3O_4 này không có độ xốp, khả năng phản ứng với H_2S thấp.

- Phương pháp sản xuất bột mẫu oxit sắt

Các phương pháp sản xuất bột mẫu, nhất là bột mẫu từ tính đều dựa theo sơ đồ sau [10, 11]:



Các công trình nghiên cứu đều tập trung vào khâu điều chế $\alpha\text{-FeOOH}$ và xử lý nhiệt các sản phẩm trung gian.

Khi điều chế $\alpha\text{-FeOOH}$ khâu quyết định tính chất của bột mẫu người ta đã nghiên cứu sự phụ thuộc của môi trường, các chất kiềm dùng để kết tủa, nhiệt độ phản ứng, tốc độ sục oxy (không khí) vào huyền phù đến thành phần pha và hình thái của sản phẩm oxy hóa hydroxit sắt (II).

Trong khâu xử lý nhiệt của sản phẩm trung gian tác giả đã nghiên cứu khá kỹ vào chế độ khử nước của $\alpha\text{-FeOOH}$ thành $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, khử $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thành Fe_3O_4 bằng hydro và chế độ oxy hóa Fe_3O_4 thành $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Đồng thời cũng đã nghiên cứu dùng những chất biến tính vô cơ và hữu cơ bổ sung vào quá trình điều chế để thu được sản phẩm có chất lượng cao nhất.

Cụ thể, trong công trình nghiên cứu [11] đã thu được những dạng bột mẫu oxit sắt có độ phân tán và chất lượng cao từ sunfat sắt qua giai đoạn điều chế gotit $\alpha\text{-FeOOH}$ (bột

màu vàng) theo phương pháp kết tủa bằng KOH ở pH ≥ 13 và bằng Na_2CO_3 ở pH > 8 . Tác giả đã nghiên cứu thay đổi chế độ nhiệt độ và tốc độ sục không khí vào huyền phù trong khi giữ nguyên tỷ lệ thể tích của tác nhân kết tủa/ FeSO_4 ($n = 2$) và tốc độ khuấy trộn là 200 vòng/phút.

Quá trình khử nước của $\alpha\text{-FeOOH}$ được tiến hành trong dòng nitơ ở 300 °C để thu được $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (bột màu đỏ) sau đó khử bằng hydro ở 380 °C đến Fe_3O_4 (bột màu đen); cuối cùng oxy hóa Fe_3O_4 trong không khí ở 200 °C để thu được $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (đỏ nâu). Lượng tiêu hao khí ở các giai đoạn tương ứng là: nitơ - 30, hydro - 25, không khí - 60 (ml/phút.gam).

Bột màu đã được đánh giá về sắc thái, độ phủ Y (g/m^2) và độ thấm dầu M (g/100g).

Kết quả thu được ghi trên bảng 1.

Bảng 1. Tính chất của bột màu thu được

Số TN	Bột màu				Điều kiện điều chế		
	Vàng	Đỏ	Đen	Đỏ nâu	Tác nhân kết tủa	T, °C	W, l/h.l dd
1	17,7/68	15,1/51	11,5/39	16,3/41	KOH	20	206
2	14,3/44	10,9/39	9,0/39	10,1/46	KOH	20	100
3	16,9/53	8,3/33	10,0/42	12,6/39	KOH	20	206
4	15,0/50	7,9/34	12,5/37	14,1/42	KOH	20	750
5	16,4/49	7,8/39	9,8/29	12,3/39	KOH	45	206
6	17,4/56	14,2/49			Na_2CO_3	20	206
7	19,7/61	18,7/48			KOH	20	206

Tử số : Y - Độ phủ g/m^2 ;

Mẫu số: M - Độ thấm dầu g/100g ;

W : Tốc độ sục không khí, lít/h.lít dung dịch;

Tác giả đã nhận thấy rằng những tinh thể gotit $\alpha\text{-FeOOH}$ có dạng hình kim và được bảo toàn trong suốt quá trình biến đổi khi xử lý nhiệt.

Khi tăng tốc độ sục không khí (W) vào huyền phù thấy có ảnh hưởng rõ rệt đến tính chất của tất cả các dạng bột mẫu. Đối với bột mẫu vàng cần tốc độ W nhỏ nhất, còn đối với bột mẫu đỏ cần tốc độ W lớn nhất. Đối với bột mẫu đen và đỏ nâu muốn có độ phủ lớn cần W nhỏ nhất, nhưng để có độ thấm dầu tốt thì lại cần W lớn nhất.

Nâng cao nhiệt độ khi điều chế gotit và giảm tốc độ sục không khí nhận thấy sản phẩm có màu thâm hơn, theo tác giả do kích thước của các phần tử tăng lên nên có sự chuyển dịch độ hấp thụ mẫu cực đại sang vùng sóng dài.

Tác giả đã đi đến kết luận: Khi điều chế gotit để sản xuất bột mẫu có thể dùng Na_2CO_3 và cả NaOH. Việc chọn các thông số để điều chế gotit cho phép điều chỉnh các tính chất cơ bản của bột mẫu.

Trong công trình nghiên cứu cấu trúc tinh thể và sắc thái của bột mẫu oxit sắt đỏ [13] tác giả đã dùng muối FeCl_2 và FeSO_4 , tác nhân kết tủa là NaOH và Na_2CO_3 với các nhiệt độ kết tủa khác nhau là nhiệt độ phòng, 50°C , 65°C và 80°C . Kết quả ghi trên bảng 2.

Bảng 2. Cấu trúc tinh thể và sắc thái màu của bột mẫu oxit sắt đỏ

ST T	Hệ kết tủa	Nhiệt độ, $^\circ\text{C}$	Sự biến đổi tinh thể	Sắc thái màu	
				ISC 445	bayers 220
1	$\text{FeSO}_4 + \text{NaOH}$	nhiệt độ phòng	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	không đạt	đạt
2	- nt -	65	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	- nt -	- nt -
3	$\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$	nhiệt độ phòng	$\alpha\text{-FeOOH}$	đạt	không đạt
4	- nt -	50	$\alpha\text{-FeOOH}$	- nt -	- nt -
5	- nt -	65	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$	không đạt	- nt -
6	- nt -	80	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$	- nt -	- nt -
7	$\text{FeCl}_2 + \text{NaOH}$	nhiệt độ phòng	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \alpha\text{-FeOOH}$	- nt -	- nt -
8	- nt -	80	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	- nt -	đạt

Từ kết quả thu được tác giả đã kết luận: Mẫu đỏ sáng (ISC 445) thu được khi dùng α -FeOOH là nguyên liệu ban đầu để nung, sắc thái sẫm (bayers 220) thu được khi nguyên liệu ban đầu ở dạng γ -Fe₂O₃ hoặc Fe₃O₄, còn khi tồn tại của hai dạng α -FeOOH và γ -Fe₂O₃ thì không thích hợp. Do đó cần lựa chọn điều kiện tiến hành kết tủa và oxy hóa để thu được dạng tinh thể cần thiết.

Tác giả cũng đã giải thích về sự tăng sắc thái mẫu trong trường hợp thành phần pha đơn là do những khuyết tinh thể, những khuyết tật này sẽ tăng do sự biến đổi tinh thể ban đầu.

Những kết luận này sẽ được sáng tỏ hơn bởi những công trình nghiên cứu về ảnh hưởng của những điều kiện điều chế đến tính chất từ của bột mẫu oxit sắt.

Trong công trình nghiên cứu quá trình tạo thành α -FeOOH khi oxy hóa FeCl₂ ở môi trường trung tính và kiềm yếu [13], tác giả đã quan sát kỹ ảnh hưởng của những thông số khi oxy hóa (nhiệt độ, pH, nồng độ chất tham gia phản ứng...) đến tốc độ của quá trình, thành phần pha và hình thái của sản phẩm tạo thành.

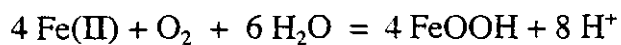
Hydroxit sắt (II) được điều chế từ dung dịch FeCl₂ với tác nhân kết tủa là dung dịch kiềm (NH₄OH, NaOH, KOH và Na₂CO₃) với những tỷ lệ 2 OH/Fe(II) (ký hiệu là R) khác nhau ($0,4 < R < 1,0$), duy trì huyền phù thu được ở nhiệt độ $6 \div 40$ °C (trong bình điều nhiệt), sau đó oxy hóa bằng cách sục không khí với lưu lượng $70 \div 600$ l/h.

Tiến trình oxy hóa được kiểm tra bằng phương pháp phân tích hóa học hàm lượng Fe(II) và Fe tổng trong mẫu, đo giá trị pH và độ nhớt, xác định lượng oxy bị hấp thụ. Quá trình oxy hóa được kết thúc khi giá trị pH của huyền phù thay đổi mạnh ở mức $5,5 \div 6$.

Sản phẩm oxy hóa đã được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X để đánh giá mức độ kết tinh, chụp ảnh SEM và đo bề mặt riêng theo phương pháp BET.

Trong quá trình nghiên cứu, tác giả nhận thấy khi bổ sung dung dịch kiềm vào dung dịch FeCl₂ sẽ tạo thành huyền phù hydroxit trắng xanh. Khi bị oxy hóa, sắc thái bị biến đổi đến xanh đen, tiếp theo chuyển thành màu vàng da cam (vàng hoặc xám phụ thuộc vào điều kiện).

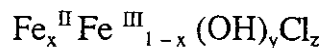
Sự thay đổi tính chất của huyền phù Fe(OH)₂ theo tiến trình oxy hóa được biểu diễn trên hình 1 và tuân theo phương trình phản ứng sau:



Quá trình oxy hóa đồng thời tách ra ion H^+ dẫn đến giảm giá trị pH, nhưng sự thay đổi giá trị pH trong hệ có nét đặc trưng phức tạp. Lượng oxy bị hấp thụ và độ nhớt của hệ thay đổi với cực trị. Tác giả cho rằng sự oxy hóa Fe(OH)_2 là quá trình phức tạp và có thể xảy ra theo vài giai đoạn. Đặc điểm này tương tự với tất cả những hệ đã được nghiên cứu, không phụ thuộc vào dạng tác nhân kết tủa và điều kiện oxy hóa, ngoại trừ sự oxy hóa hình thành cacbonat sắt khi dùng tác nhân kết tủa là Na_2CO_3 .

Đặc trưng cơ bản của quá trình oxy hóa Fe(OH)_2 trong điều kiện nghiên cứu là xảy ra sự giảm đột ngột của pH, tương ứng với giá trị gần như không đổi của mức độ oxy hóa.

Ngoài ra, tác giả cũng đã nhận thấy rằng, sản phẩm cuối cùng của sự oxy hóa chứa Fe(III) chỉ xuất hiện sau khi pH giảm đột ngột. Điều đó cho phép giả thiết rằng, quá trình oxy hóa hydroxit sắt (II) xảy ra với sự tạo thành hợp chất trung gian, theo số liệu phân tích hóa học có thành phần như sau:



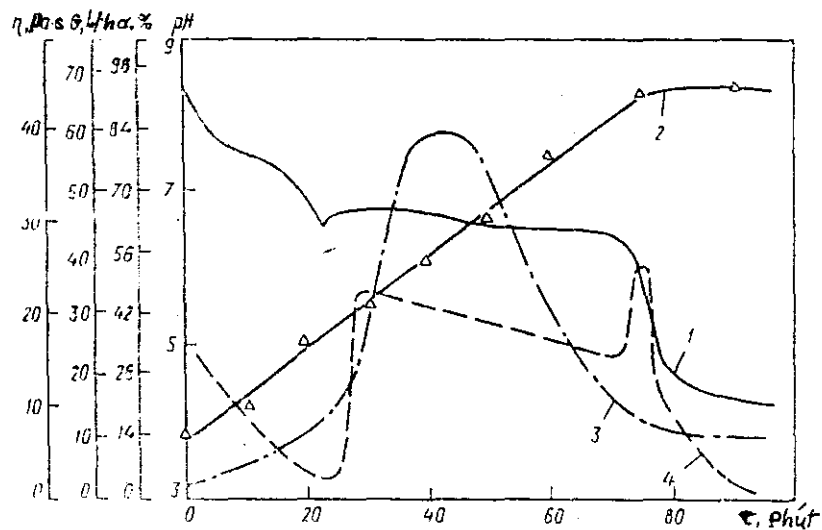
$$x = 0,55 - 0,65$$

$$y = 2,2 - 2,5$$

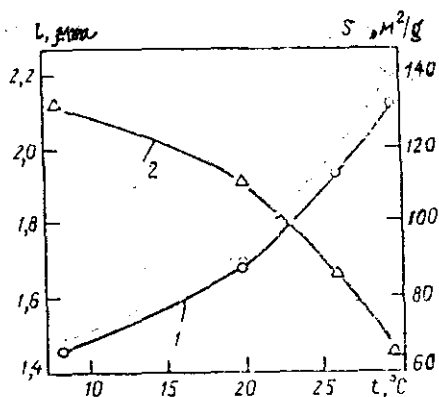
$$z = 0,15 - 0,35$$

Để làm rõ cơ chế của quá trình, tác giả đã theo dõi động học của quá trình oxy hóa ở những giá trị khác nhau của pH (hoặc R) (thí nghiệm 1 ÷ 4), nhiệt độ (thí nghiệm 5 ÷ 7), hàm lượng Fe(II) trong huyền phù oxy hóa (thí nghiệm 8 ÷ 11) và tốc độ sục không khí (thí nghiệm 12 ÷ 13). Từ những số liệu thu được ghi trên bảng 3 thấy rằng, sự oxy hóa Fe(OH)_2 phụ thuộc vào tốc độ sục không khí và độ nhớt của hệ; còn giá trị pH, nhiệt độ và nồng độ Fe(OH)_2 thực tế không thể hiện ảnh hưởng đến tốc độ của quá trình.

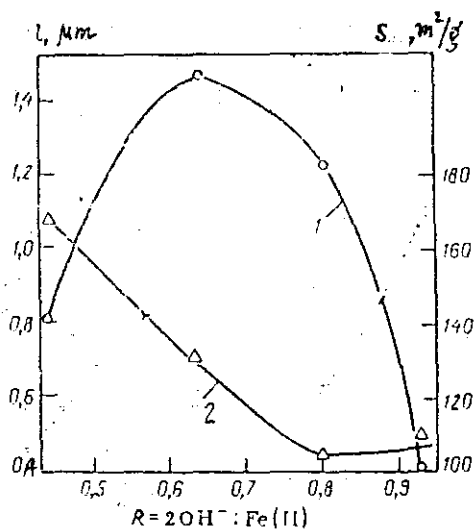
Điều đó chỉ ra rằng, yếu tố làm chậm quá trình oxy hóa hydroxit sắt (II) không phải là phản ứng hóa học mà là sự khuếch tán oxy hòa tan đến bề mặt phân chia pha rắn – lỏng, nơi xảy ra quá trình oxy hóa. Kết luận này cũng tương tự như khi nghiên cứu oxy hóa hydroxit sắt (II) trong huyền phù chứa ion sunfat.



Hình 1. Sự thay đổi tính chất của huyền phù $\text{Fe}(\text{OH})_2$ trong quá trình oxy hoá ở nhiệt độ 8°C (nồng độ $\text{Fe}(\text{II}) = 57,69 \text{ g/l}$, W không khí = 140 l/h)
1 – pH, 2 – Mức độ oxy hoá α
3 – Độ nhớt η , 4 – Lượng oxy hấp thụ G .



Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hình thái của $\gamma\text{-FeOOH}$.
1 – Kích thước tinh thể (L)
2 – Bề mặt riêng (S)



Hình 3. Ảnh hưởng của R đến hình thái của $\gamma\text{-FeOOH}$
1 – Kích thước tinh thể (L)
2 – Bề mặt riêng (S)

Theo số liệu chụp kính hiển vi điện tử quét thấy rằng, hợp thể (agregate) hydroxit sắt (II) hình cầu được tạo thành trước tiên. Trong tiến trình oxy hóa chúng chuyển thành những phần tử dạng γ -oxyhydroxit hình kim, gồm những sợi riêng biệt. Tác giả cũng đã xác định rằng, ở nhiệt độ cao sẽ tạo thành những phần tử lớn hơn (hình 2), cấu trúc tinh thể rõ rệt hơn. Đồng thời khi tăng nhiệt độ làm giảm bề mặt riêng của các mẫu, do sự lớn lên của tinh thể. Ngoài ra, nhiệt độ ảnh hưởng rõ rệt đến thành phần pha của sản phẩm tạo thành. Khi nhiệt độ giảm đến 6 °C dẫn đến xuất hiện pha vô định hình ở dạng γ -oxyhydroxit, nâng cao nhiệt độ hơn 30 °C sẽ tạo thành α -oxyhydroxit, và trên 40 °C – magnetit.

Bảng 3. Sự thay đổi tốc độ oxy hóa $Fe(OH)_2$ phụ thuộc vào điều kiện tiến hành quá trình

Số TN	Nồng độ Fe(II), g/l	R	pH	T, °C	W, l/h	Tốc độ oxy hóa, g Fe(II)/l.h
1	59,7	0,44	7,05	8	140	21,3
2	58,4	0,64	7,80	8	140	24,1
3	55,7	0,81	8,75	8	140	25,0
4	53,5	0,94	9,08	8	140	22,3
5	46,0	0,66	8,10	8	140	24,8
6	46,7	0,67	7,65	20	140	21,9
7	43,6	0,67	6,54	30	140	24,0
8	19,8	0,76	7,45	26	140	25,3
9	35,3	0,74	7,60	24	140	27,2
10	44,1	0,75	7,72	26	140	26,0
11	57,3	0,70	7,70	26	140	27,0
12	46,8	0,75	7,59	25	70	12,2
13	45,9	0,74	7,63	26	540	89,2/44,2*

(*) Tử số : Số liệu tương ứng giai đoạn đầu;

Mẫu số : Sau khi tăng độ nhớt;

Tăng nồng độ Fe(II) trong huyền phù oxy hóa sẽ thúc đẩy sự hình thành γ -oxyhydroxit kết tinh rõ và lớn hơn, khi đó bề mặt riêng của những phần tử thu được thay đổi không đáng kể.

Trên hình 3 thấy rõ sự phụ thuộc hình thái của những tinh thể tạo thành vào giá trị R (pH huyền phù).

Đường cong biểu diễn kích thước tinh thể và bề mặt riêng cho thấy khi tăng pH của huyền phù dẫn tới tạo thành các tinh thể đặc xít hơn. Khi $R > 0,8$ ($\text{pH} > 8,5$) tạo thành α -oxyhydroxit có cấu tạo tinh thể hoàn thiện hơn. Tiếp tục tăng giá trị R (trên $0,9 \div 0,95$) sẽ tạo thành hỗn hợp α -oxyhydroxit và magnetit.

Tác giả cũng đã xác nhận rằng khi thay ion NH_4^+ bằng ion Na^+ hoặc K^+ trong tác nhân kết tủa dẫn tới thu được tinh thể nhỏ. Nhưng khi thay thế ion hydroxyl bằng cacbonat gây ảnh hưởng rõ rệt đến kích thước và tính dị hướng của sản phẩm tạo thành.

Cuối cùng, tác giả đã kết luận: thành phần pha và hình thái của sản phẩm oxy hóa hydroxit sắt (II) chủ yếu phụ thuộc vào điều kiện của quá trình và trước tiên vào chỉ số pH và nhiệt độ. Tốc độ khuếch tán oxy hòa tan tới bề mặt bị oxy hóa quyết định quá trình oxy hóa.

Một công trình nghiên cứu khác về điều chế α -oxyhydroxit sắt bằng cách oxy hóa hợp chất sắt (II) trong môi trường kiềm mạnh đã làm sáng tỏ hơn về ảnh hưởng các thông số của quá trình (nhiệt độ, nồng độ, tốc độ oxy hóa) đến hình thái của sản phẩm [14].

Hydroxit sắt (II) thu được từ phản ứng của dung dịch FeSO_4 với NaOH hoặc KOH ở nhiệt độ $20 \div 60^\circ\text{C}$ và oxy hóa huyền phù bằng cách sục không khí. Chất lượng bột α - FeOOH (sau khi sấy khô) được đánh giá theo sản phẩm cuối cùng là $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bằng cách khử $\alpha\text{-FeOOH}$ bằng hydro ẩm ở 350°C trong thời gian 1h để chuyển thành Fe_3O_4 , sau đó oxy hóa Fe_3O_4 trong không khí ở 250°C .

Sản phẩm cũng được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X, hiển vi điện tử quét (SEM), đo bề mặt riêng theo phương pháp BET và đo tính chất từ của Fe_3O_4 và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gồm lực kháng từ (H_c), độ từ dư (B_r), độ nhiễm từ bão hòa (B_s), hệ số góc ($K = B_r/B_s$).

Tác giả nhận thấy rằng, ở $\text{pH} \geq 12$ khi trộn các tác nhân phản ứng trước tiên tạo thành huyền phù xanh sáng $\text{Fe}(\text{OH})_2$ với kích thước $200 \div 300 \text{ nm}$. Sự thay đổi tính chất của huyền phù $\text{Fe}(\text{OH})_2$ trong quá trình oxy hóa biểu diễn trên hình 4.

Quá trình oxy hóa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ trong môi trường kiềm mạnh thực tế xảy ra ở giá trị pH ổn định (khoảng $12,5 \div 13,5$) và thế oxy hóa khử eH trong khoảng $-800 \div -900 \text{ mV}$. Tốc độ quá trình oxy hóa không đổi trong suốt thời gian oxy hóa đến khi mức độ oxy hóa đạt 80-90% và thực tế lượng (tiêu hao) oxy không thay đổi, nhưng độ nhớt của huyền phù tăng trong suốt quá trình oxy hóa. Khi eH tăng đột biến từ $(-800 \div -900 \text{ mV})$ lên $(-100 \div -150 \text{ mV})$ cùng với sự giảm hấp thụ oxy là lúc quá trình oxy hóa kết thúc.

Tác giả nhận thấy rằng, oxy hóa huyền phù $\text{Fe}(\text{OH})_2$ trong trường hợp này sẽ tức thời tạo thành những phân tử $\alpha\text{-FeOOH}$ hình kim, khối lượng và kích thước của chúng tăng dần dần trong suốt quá trình. Những tinh thể $\alpha\text{-FeOOH}$ có dạng phiến dị hướng, là tập hợp những tinh thể riêng biệt thành chùm dọc theo chiều dài (hình 5).

Từ hình 5 cho thấy rằng những tinh thể $\alpha\text{-FeOOH}$ thu được trong môi trường kiềm mạnh khác với môi trường trung tính hoặc kiềm yếu là có tính dị hướng lớn (tỷ số hình dạng l/d từ 7 đến 13) và thực tế không có tinh thể dạng nhánh, mặc dù chiều dài của các phân tử tương đối lớn (một số trường hợp đến 2.000 nm), chiều rộng của chúng không vượt quá $100 \div 150 \text{ nm}$, chiều dày khoảng $10 \div 40 \text{ nm}$.

Nghiên cứu động học của quá trình oxy hóa, tác giả cũng thấy rằng tốc độ oxy hóa chỉ phụ thuộc tốc độ sục không khí và thực tế không phụ thuộc vào nồng độ $\text{Fe}(\text{II})$ và độ kiềm dư. Tác giả đã đưa ra phương trình tính tốc độ quá trình oxy hóa:

$$V = K \cdot e^{-E/RT} \cdot W^n.$$

Trong đó: V - Tốc độ oxy hóa huyền phù $\text{Fe}(\text{OH})_2$;

K - Hằng số tốc độ;

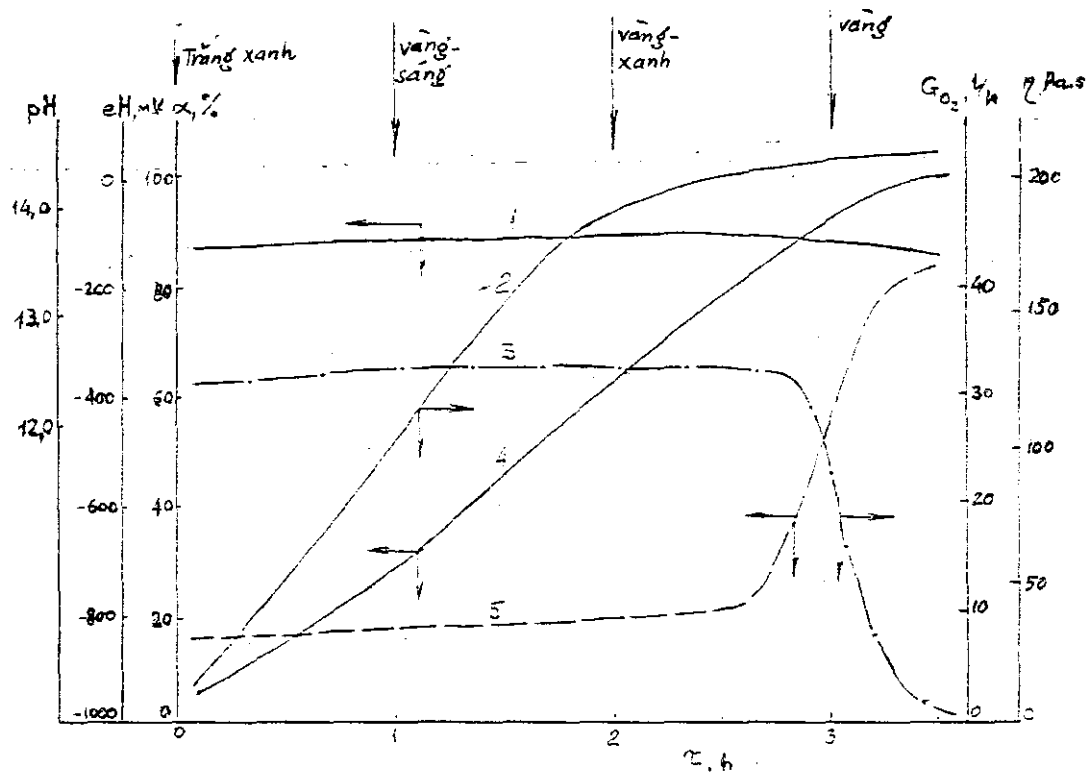
W - Tốc độ sục không khí vào khối phản ứng;

E - Năng lượng hoạt hóa của quá trình oxy hóa;

R - Hằng số khí;

T - Nhiệt độ;

n - Chỉ số mức độ ($0,4 \div 1,0$);



Hình 4. Sự thay đổi tính chất của huyền phù trong quá trình oxy hóa
 1 – pH; 2 – Độ nhớt; 3 – Độ hấp thụ oxy;
 4 – Mức độ oxy hóa; 5 – Thế oxy hóa khử



Hình 5. Ảnh chụp những phần tử α -FeOOH thu được khi oxy hoá $\text{Fe}(\text{OH})_2$ trong môi trường kiềm mạnh ở nhiệt độ 40°C
 Nồng độ $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – $0,25 \text{ kmol/m}^3$
 Nồng độ kiềm NaOH – $0,5 \text{ kmol/m}^3$

Trên cơ sở tính toán tác giả cũng đã khẳng định rằng, quá trình oxy hóa bị giới hạn không phải bởi giai đoạn hóa học mà do sự khuếch tán oxy hòa tan tới bề mặt phân chia pha rắn/lỏng, nơi xảy ra oxy hóa.

Khi tăng tốc độ oxy hóa dẫn tới tăng bề mặt riêng (bảng 4).

Bảng 4. Ảnh hưởng của tốc độ oxy hoá đến các thông số của phần tử α -FeOOH

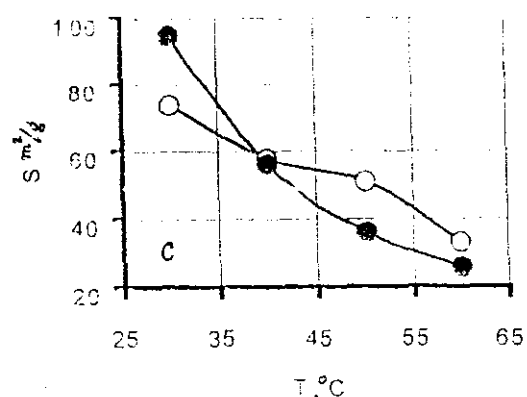
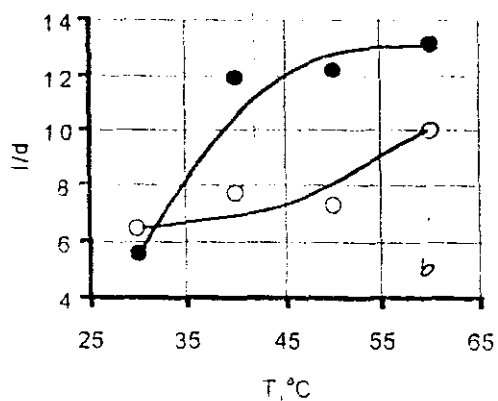
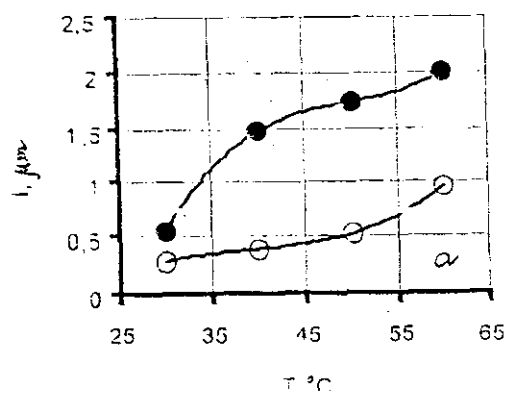
STT	Tốc độ oxy hóa kg/m ³ .h	Thời gian oxy hóa, phút	Chiều dài, nm	Tỷ số hình dạng	Bề mặt riêng, m ² /g
1	136,6	15	190	9	66
2	31,2	90	330	9	66
3	13,4	152	810	9	46
4	81,5* 4,9**	200	520	9	69

(*) Tốc độ giai đoạn đầu đến khi mức độ oxy hóa đạt 60%;

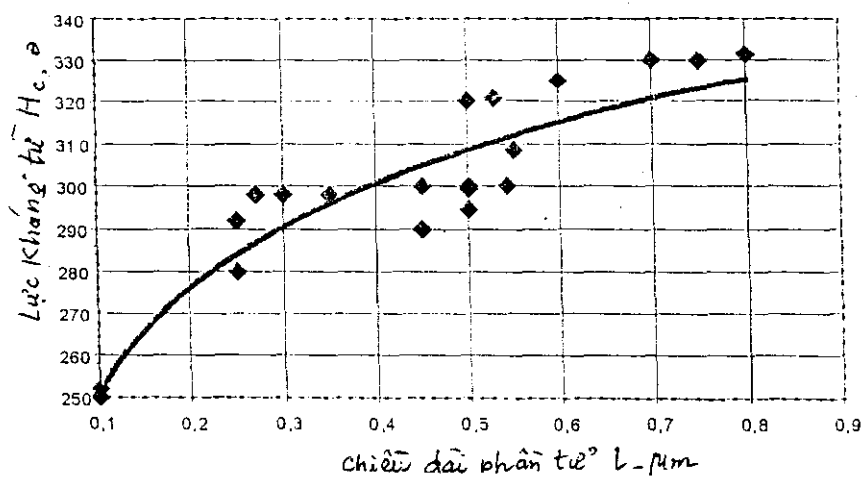
(**) Tốc độ giai đoạn cuối – từ 60 đến 100%;

Từ bảng 4 thấy rằng tốc độ oxy hóa là yếu tố quyết định chứ không phải là thời gian của quá trình oxy hóa. Nhiệt độ và độ kiềm dư ít ảnh hưởng đến tốc độ của quá trình nhưng thể hiện khá rõ đến thành phần pha và hình thái của tinh thể tạo thành (hình 6).

Khi tăng nhiệt độ và độ kiềm dư dẫn tới tạo thành những tinh thể α -FeOOH lớn hơn, các tinh thể dị hướng hơn và kết tinh tốt hơn. Sự tăng nồng độ của pha bị oxy hóa cũng dẫn tới tạo thành những tinh thể lớn hơn và có bề mặt riêng nhỏ hơn, khi đó mức độ đa phân tán của chúng tăng lên. Tác giả đã giải thích rằng, sự tăng nồng độ Fe(OH)₂ dẫn tới tăng độ nhớt của huyền phù, gây khó khăn cho quá trình chuyển khối (cụ thể là sự khuếch tán oxy tới bề mặt bị oxy hóa), khi đó làm thay đổi động học của quá trình và dạng phương trình tính tốc độ oxy hóa. Chỉ số n ở thừa số Wⁿ giảm từ 1 đến 0,4 khi tăng nồng độ Fe(OH)₂ đến 0,4 - 0,5 kmol/m³. Khi nâng cao tiếp nồng độ Fe(OH)₂ hơn 0,5 - 0,6 kmol/m³ sẽ tạo thành Fe₃O₄ cùng với những tinh thể α -FeOOH hình kim.



Hình 6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến chiều dài (a), tỷ số hình dạng (b) và bề mặt riêng (c) của tinh thể $\alpha\text{-FeOOH}$ thu được khi độ kiềm dư khác nhau (o – 0,5 M NaOH, ● – 2,0 M NaOH)



Hình 7. Sự phụ thuộc lực kháng từ của bột $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ từ tính vào kích thước những phân tử $\alpha\text{-FeOOH}$ ban đầu

Tác giả nhận thấy rằng khi oxy hóa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ trong môi trường kiềm mạnh, việc rửa sạch kết tủa dễ dàng hơn so với trong môi trường trung tính hoặc môi trường kiềm yếu, do đó bột $\alpha\text{-FeOOH}$ và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ chứa lượng ion sunfat ít hơn. Tác giả cũng giải thích rằng, trong môi trường kiềm yếu có thể tạo thành muối sunfat sắt bazơ ít tan, chúng lẫn vào cấu trúc những phần tử $\alpha\text{-FeOOH}$ đang lớn lên. Hàm lượng ion sunfat nhỏ hơn cho phép tránh được hiện tượng bị thiêu kết của $\alpha\text{-FeOOH}$ ở nhiệt độ cao trong giai đoạn xử lý nhiệt sau này. Ngoài ra, bột sắt từ thu được trong môi trường kiềm mạnh không những có thông số từ cao hơn mà còn có giá trị pH của dung dịch chiết bằng nước cao hơn (bảng 5). Điều này thuận lợi cho những nhà sản xuất khi chọn thành phần đơn pha chế sơn phero.

Bảng 5. Các thông số của bột từ tính $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ thu được theo phương pháp kiềm và axit

Dạng bột	Tính chất hóa lý					Tính chất từ			
	pH	SO_4^{2-} , %	S, m^2/g	M, $\text{g}/100\text{g}$	ρ , kg/m^3	H_c , kA/m	B_s , $\text{A}\cdot\text{m}^2/\text{kg}$	E_r , Am^2/kg	K
P ² kiềm (PTN)	7,50	0,12	26	160	500	26,34	71,1	41,0	0,553
P ² kiềm (công nghiệp)	7,90	0,30	25	150	500	255,55	69,1	40,1	0,580
P ² axit (PTN)	4,67	0,29	23	148	500	23,08	73,6	41,6	0,575
P ² axit (công nghiệp)	4,16	0,33	21	143	500	22,28	70,5	40,6	0,566

S : Bề mặt riêng, m^2/g ;

M : Độ thấm dầu, $\text{g}/100\text{g}$;

ρ : Tỷ trọng, kg/m^3 ;

Từ kết quả thu được tác giả đã kết luận: khi oxy hóa hợp chất sắt (II) trong môi trường kiềm mạnh ($\text{pH} \geq 12$) thu được tinh thể $\alpha\text{-FeOOH}$ dị hướng hơn. Tốc độ quá trình oxy hóa cũng không phụ thuộc vào nồng độ Fe^{2+} và OH^- mà chủ yếu phụ thuộc vào tốc độ sục không khí, giai đoạn giới hạn của quá trình oxy hóa là giai đoạn khuếch tán oxy hòa tan tới bề mặt bị oxy hóa. Những thông số của quá trình oxy hóa đã ảnh hưởng đến tính

chất hóa lý của α -FeOOH (như thành phần pha, kích thước tinh thể, tỷ số hình dạng, mức độ kết tinh, bề mặt riêng).

Quá trình xử lý nhiệt những mẫu α -FeOOH này để tạo thành γ -Fe₂O₃ từ tính cũng đã được tác giả nghiên cứu kỹ về biến đổi hoàn toàn cấu trúc tinh thể α -FeOOH trong khi vẫn giữ được tính dị hướng [6].

Tác giả đã dùng bột α -FeOOH có tỷ số hình dạng $l/d = 10$ để khử bằng hydro ẩm (khử nước được tiến hành cùng với khử bằng hydro) ở 350 °C trong thời gian 1 h để tạo thành Fe₃O₄, sau đó oxy hóa Fe₃O₄ trong không khí ở 250 °C để thu được γ -Fe₂O₃. Trong quá trình nghiên cứu cũng tiến hành khử nước của α -FeOOH trước, sau đó mới khử bằng hydro. Dùng hydro ẩm cho phép ổn định quá trình điều chế Fe₃O₄ trong khoảng nhiệt độ rộng 320 ÷ 450 °C và tránh khử quá Fe₃O₄ đến sắt kim loại.

Mẫu sản phẩm γ -Fe₂O₃ cũng được đánh giá tính chất từ như: lực kháng từ (H_c), độ nhiễm từ bão hòa (B_s), độ từ dư (B_r), hệ số góc K (B_r/B_s) và tích số $H_c \cdot B_r$.

Từ những kết quả thu được thấy rằng, tính chất từ của bột sắt từ liên quan chặt chẽ đến kích thước tối ưu của bột α -FeOOH và điều kiện xử lý nhiệt. Thông số quan trọng nhất đối với bột từ tính là lực kháng từ, chứng tỏ độ bền của bột đã nhiễm từ với sự biến đổi từ hóa ngược.

Khi tăng kích thước của phần tử α -FeOOH từ 0,1 đến 0,8 μ m sẽ tăng lực kháng từ của γ -Fe₂O₃ (hình 7). Ngoài ra, tỷ số hình dạng của những phần tử dị hướng cũng phản ánh giá trị lực kháng từ của bột từ tính. Trong trường hợp phần tử là một miền từ thì lực kháng từ là cực đại.

Theo lý thuyết, kích thước miền từ của phần tử γ -Fe₂O₃ từ 30 đến 100 nm. Kết quả thu được của tác giả chỉ gần với một miền từ, giá trị của miền từ vừa khớp với chiều dày của phần tử (80 nm). Để ứng dụng vào audio - video và lưu giữ số liệu kích thước chung của phần tử là thông số quan trọng nhất và phải có giá trị nhỏ nhất.

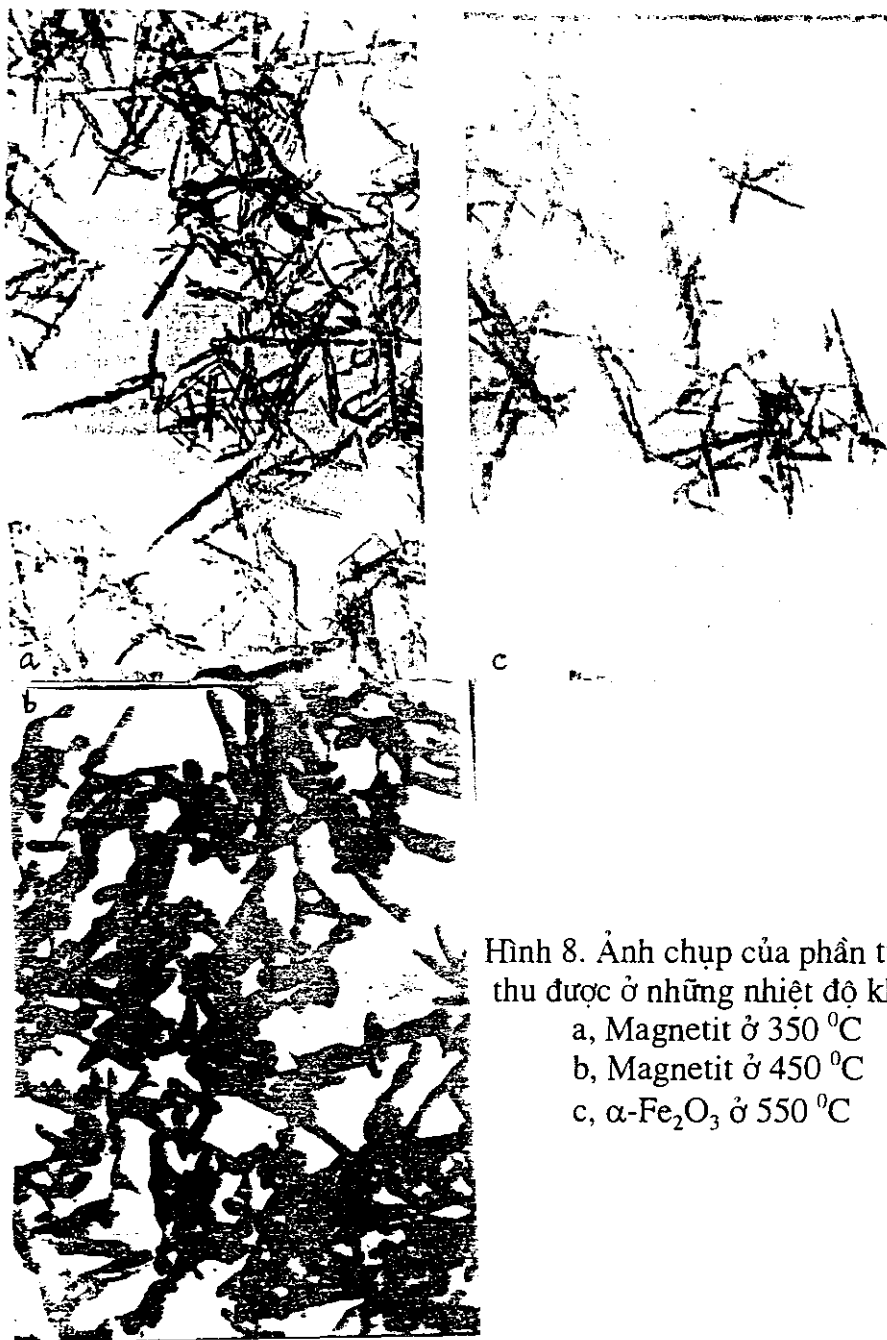
Để tìm chế độ xử lý nhiệt tối ưu tác giả đã chọn bột α -FeOOH có chiều dài phần từ 0,8 μm . Khi xử lý nhiệt đã quan tâm đến những thông số sau:

- Nhiệt độ khử nước (T_n) và nhiệt độ khử bằng hydro (T_H);
- Thời gian khử nước (τ_n) và khử bằng hydro (τ_H);
- Nồng độ hơi nước trong hydro (C_{H_2O});

Tác giả đã nhận thấy rằng, giai đoạn khử α -FeOOH quyết định tất cả các những đặc tính cơ bản của bột từ tính. Quá trình khử cần tiến hành ở nhiệt độ thấp nhất có thể, nếu không sẽ mất dạng hình kim của bột từ tính và giảm đáng kể lực kháng từ, độ từ dư (hình 8a,b). Những nguyên tử trong cấu trúc của magnetit linh động đáng kể hơn so với trong α -Fe₂O₃ và ở nhiệt độ cao những phần tử có khuynh hướng tới dạng hình cầu, trong khi đó những phần tử α -Fe₂O₃ bền đến 550-600 °C (hình 8c). Magnetit điều chế từ α -Fe₂O₃ này có tính chất từ, điều này khẳng định những phần tử đã bảo toàn được dạng ban đầu.

Bảng 6. Ảnh hưởng của chế độ nung α -FeOOH đến tính chất từ của γ -Fe₂O₃

Số TT	Các thông số xử lý nhiệt					Đặc tính của sản phẩm				
	$T_n, ^\circ\text{C}$	τ_n, h	$T_H, ^\circ\text{C}$	τ_H, h	$C_{H_2O}, \%$	$H_c, \text{kA/m}$	$B_s, \text{Am}^2/\text{kg}$	$B_r, \text{Am}^2/\text{kg}$	K	$H_c \cdot B_r$
1	500	1	350	1	8	26,5	70,9	39,4	0,54	1044
2	500	1	320	1	8	29,1	67,6	37,7	0,55	1097
3	500	0,5	320	3	8	26,9	71,1	41,0	0,55	1086
4	500	0,5	350	1	8	25,5	69,5	38,4	0,55	968
5	500	0,5	320	3	8	24,5	71,7	39,0	0,54	955
6	500	-	320	1	0	25,6	74,2	41,9	0,56	1073
7	-	-	320	1	8	30,5	38,9	21,9	0,56	667
8	-	-	320	1	8	26,1	54,7	32,0	0,58	835
9	-	1	350	1,5	0	24,8	72,5	39,1	0,54	969
10	400	1	320	1,5	8	26,1	73,4	42,8	0,58	1117
11	500	-	320	1,5	8	26,5	73,3	42,8	0,58	1134



Hình 8. Ảnh chụp của phần tử oxit sắt
thu được ở những nhiệt độ khác nhau
a, Magnetit ở 350 °C
b, Magnetit ở 450 °C
c, α -Fe₂O₃ ở 550 °C

Đặc tính từ của $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ điều chế trong những điều kiện khác nhau về khử nước và khử bằng hydro được biểu thị trên bảng 6. Từ những số liệu này cho thấy thông số H_c và B_r có thể thay đổi ngược nhau.

Để chọn chế độ xử lý nhiệt tối ưu tác giả đã đánh giá tính chất của bột $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ theo tích số của lực kháng từ với độ từ dư ($H_c \cdot B_r$).

Từ bảng 6 thấy rằng, nhiệt độ khử nước tối ưu là 500°C , nâng nhiệt độ từ 500 đến 550°C làm giảm lực kháng từ từ $26,5$ xuống $24,5 \div 25,6$ kA/m. Giảm nhiệt độ từ 550 xuống 400°C cũng làm giảm lực kháng từ nhưng ở mức độ nhỏ hơn, từ $26,5$ xuống $26,1$ kA/m.

Nếu không tiến hành quá trình khử nước sơ bộ ở nhiệt độ thấp sẽ không dẫn tới hình thành cấu trúc cần thiết và độ nhiễm từ bão hòa của bột rất thấp (thí nghiệm 7, 8, 9), chế độ này gọi là chế độ kết hợp khử nước và khử bằng hydro.

Tác giả cũng nhận thấy rằng sử dụng hydro ẩm và áp dụng chế độ khử nước và khử bằng hydro riêng biệt cho phép nâng cao chất lượng của bột từ tính.

Đối với quá trình khử bằng hydro, khi giảm nhiệt độ từ 350°C xuống 320°C và giảm thời gian từ 3h xuống 1 h thì lực kháng từ sẽ tăng, nhưng chế độ này rất bị giới hạn và có thể dẫn tới không khử hoàn toàn $\alpha\text{-FeOOH}$. Khi đó độ nhiễm từ bão hòa và cả độ từ dư cũng giảm đáng kể, sản phẩm thu được có chất lượng thấp.

Như vậy điều kiện tối ưu để điều chế $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ là: nhiệt độ khử nước 500°C , nhiệt độ khử bằng hydro 320°C , thời gian khử bằng hydro 1,5 h. Khi nghiên cứu quá trình oxy hóa γ -oxit sắt, tác giả nhận thấy rằng $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có cấu trúc tương tự Fe_3O_4 , nếu oxy hóa magnetit xảy ra ở nhiệt độ dưới 400°C thì thu được $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có từ tính cao. Dạng $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ từ tính tương đối bền nhiệt và giữ được tính chất từ khi bị nung nóng đến 500°C , còn trong khoảng $500 \div 550^\circ\text{C}$ thì $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sẽ chuyển thành dạng $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ màu đỏ không có từ tính.

Đặc điểm của bột từ tính điều chế trong môi trường kiềm mạnh là có nhiệt độ chuyển pha $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sang pha $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cao và dung dịch nước chiết có tính kiềm.

Tính chất quan trọng của bột màu từ tính là khả năng khử kết tụ, tính chất này đặc biệt quan trọng để sản xuất sơn từ tính.

Đối với các loại bột màu này, trước giai đoạn xử lý nhiệt, người ta thường bổ sung các loại phụ gia vô cơ như các muối Co, Ni hoặc phụ gia hữu cơ là những chất hoạt động bề mặt hợp chất cơ photpho-silic $C_{12}H_{30}O_6PNSi$, polyphot $C_{14}H_{29}(C_2H_4O)_{20}PO_3H$ và gafac RE 610 $C_{45}H_{93}PO_{19}$ [6].

Để sử dụng chất thải trong công nghiệp mạ điện chứa các tạp chất Co, Ni, các tác giả [11] đã nghiên cứu ảnh hưởng của những ion này đến tính chất của sản phẩm $\gamma-Fe_2O_3$.

Từ kết quả thực nghiệm ghi trên bảng 7 thấy rằng, đối với mẫu $\gamma-Fe_2O_3$ điều chế từ dung dịch không loại Fe(III) nhưng chứa muối Co, Ni; tác nhân kết tủa là NaOH thấy giá trị H_c và hệ số K cao, phù hợp với tiêu chuẩn công nghiệp, nhưng giá trị B_r và B_s lại nhỏ hơn 2 lần so với tiêu chuẩn. Nếu dùng chất khử để khử hết Fe(III) có trong dung dịch ban đầu sẽ thu được giá trị B_r và B_s cao, đạt tiêu chuẩn, nhưng khi đó giá trị H_c lại thấp dưới yêu cầu.

Bảng 7. Ảnh hưởng của Co, Ni, Fe(III) đến tính chất từ của $\gamma-Fe_2O_3$

Số mẫu	Chất bổ sung	Nhiệt độ điều chế gotit, °C	H_c	B_r	B_s	K
7	Fe(III), Co(II), Ni(II)	55	308	317	598	0,53
8	Co(II), Ni(II)	55	196	633	1.807	0,35
1	Co(II), Ni(II)	20	203	635	1.703	0,37
6	Không có chất bổ sung	20	257	681	1.680	0,41
Công nghiệp			250-300	800-1.000	1.600-2.000	0,5

Khi thay tác nhân kết tủa NaOH bằng Na_2CO_3 với tỷ lệ Na_2CO_3 : sunfat bằng 3 : 1 thu được sản phẩm $\gamma-Fe_2O_3$ đạt các chỉ tiêu so với tiêu chuẩn.

Trên cơ sở kết quả nghiên cứu tác giả đã đi đến kết luận: có thể dùng dung dịch thải của công nghệ mạ điện để sản xuất bột màu oxit sắt có đặc tính từ đạt tiêu chuẩn mà không cần phải loại bỏ các ion Co(II), Ni(II).

Ngoài ra, các tác giả còn nghiên cứu các phương pháp bổ sung ion Co(II) trong quá trình điều chế $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ như phương pháp đồng kết tủa với $\alpha\text{-FeOOH}$, phương pháp tẩm vào bột $\alpha\text{-FeOOH}$ và tẩm vào bột $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Kết quả thí nghiệm thấy rằng với phương pháp đồng kết tủa giá trị H_c giảm chút ít, nhưng giá trị B_r và B_s lại tăng, nếu tẩm bổ sung thêm ion Co vào mẫu đồng kết tủa hoặc tẩm muối Co vào $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ đều làm tăng tất cả các chỉ tiêu về tính chất từ của sản phẩm.

Trong công trình nghiên cứu khác [6], tác giả bổ sung KOH (đến 2 %) lên bề mặt $\alpha\text{-FeOOH}$ sau đó xử lý nhiệt đã thu được dạng $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bền. Phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X thấy tồn tại pherit kali trong cấu trúc của phân tử $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, điều này làm cho $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ổn định đến 700°C và vẫn giữ được tính chất từ.

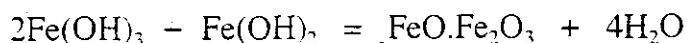
Đối với chất phụ gia hữu cơ tác giả đã nghiên cứu quá trình biến tính bán thành phẩm $\alpha\text{-FeOOH}$ bằng cách trộn bột nhão (paste) $\alpha\text{-FeOOH}$ với dung dịch nước chất hoạt động bề mặt, hàm lượng nước trong bột nhão là 60 %. Lượng chất hoạt động bề mặt bổ sung là 0,75 % so với bột. Các bước điều chế $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ biến tính được tiến hành như đã mô tả trên đây, chỉ khác ở khâu khử nước của bột $\alpha\text{-FeOOH}$ được thực hiện trong môi trường nitơ.

Kết quả thu được cho thấy, khi biến tính bột $\alpha\text{-FeOOH}$ làm tăng lực kháng từ lên 5,8 %. Hiệu quả của chất biến tính được xếp theo thứ tự cơ photpho-silic > polyphot > gafac. Tác dụng của chất biến tính đến độ nhiễm từ nói chung là âm. Độ từ dư (B_r) trung bình giảm 3,5 %. Tác dụng âm đến độ nhiễm từ của các chất biến tính có thể xếp theo thứ tự Gafac > Polyphot > cơ photpho-silic. Nhưng tổng lợi ích của chất biến tính đến tích số $H_c.B_r$ là 3,7 %.

Sau khi nghiên cứu kỹ lưỡng tác giả đã rút ra kết luận: điều kiện xử lý nhiệt của bột biến tính là: nhiệt độ khử nước – 500°C , nhiệt độ khử bằng hydro – 320°C , thời gian khử bằng hydro – 3 h. Lực kháng từ của sản phẩm $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ điều chế từ huyền phù $\text{Fe}(\text{OH})_2$ trong môi trường kiềm mạnh tăng trung bình lên 10 % so với trường hợp điều chế trong môi trường trung tính hoặc kiềm yếu.

Những tài liệu trên đây về sản xuất bột mẫu sắt nói chung và bột mẫu từ tính tuy không trùng với mục đích của đề tài nhưng đã cho khái niệm tương đối đầy đủ về cơ chế của quá trình điều chế bột Fe_3O_4 và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ từ tính ở các điều kiện khác nhau.

Ngoài các phương pháp đã nêu, oxit sắt từ (Fe_3O_4) cũng có thể được điều chế trực tiếp từ hydroxit sắt (II) không qua các giai đoạn như trên, chỉ cần oxy hóa hydroxit sắt (II); chất oxy hóa có thể là oxy hoặc oxy trong không khí. Khi đó hydroxit sắt (III) hình thành sẽ tác dụng với hydroxit sắt (II) chưa bị oxy hóa [9]:



Trong công trình nghiên cứu [16] các tác giả đã dùng oxyhydroxit sắt(III) tác dụng với hydroxit sắt(II) với tỷ lệ 2/ (1÷1.5) ở 200 ÷ 300 °C, nồng độ ion sunfat trong huyền phù là 0,025 ÷ 1 mol/l còn nồng độ ion OH^- là 0,1 ÷ 10 mol/l.

Tuy nhiên bột oxit sắt từ này cũng không xốp, bề mặt riêng dưới 6 m²/g, được dùng để hấp thụ sóng điện từ [16].

Phương pháp chế tạo xúc tác oxit sắt

Phương pháp chế tạo xúc tác oxit sắt có hoạt tính cao đã công bố [16] gồm các công đoạn:

Thủy phân muối sunfat sắt (III) bằng amoniac ở pH = 4,5 và nhiệt độ 60 °C, lọc và rửa kết tủa, sấy khô ở nhiệt độ 100 – 110 °C và nung ở nhiệt độ 400 °C trong 2 h, sau đó hoạt hóa bằng hydro dưới 600 °C.

Quá trình nghiên cứu điều chế xúc tác oxit sắt được tiến hành theo hai phương pháp:

- Phương pháp thứ nhất (mẫu 1) thực hiện bằng cách thủy phân sunfat sắt (III) bằng amoniac ở pH = 4,5 và nhiệt độ 60 °C. Mẫu được làm khô ký hiệu là Fe(III)AD, mẫu nung ký hiệu là Fe(III)C.
- Phương pháp thứ hai (mẫu 2) được thực hiện bằng cách thủy phân oxy hóa sunfat sắt (II) bằng amoniac ở pH = 4,5 cũng ở nhiệt độ 60 °C, mẫu khô ký hiệu là Fe(II)AD, mẫu nung ký hiệu là Fe(II)C.

So sánh mẫu 1 và mẫu 2 thấy rằng, mẫu 1 có bề mặt riêng lớn hơn khi sấy và nung, ngay cả khi được khử bằng hydro, cũng có bề mặt riêng lớn hơn (bảng 8).

Số liệu chụp hiển vi điện tử truyền quang (TEM) thấy rằng mẫu Fe(II)AD là α -FeOOH đặc trưng với sự phân bố hạt khá rõ ràng, mẫu Fe(II)C cũng cho thấy sự phân bố

cỡ hạt tương tự như vậy. Những tinh thể thực tế thì nhỏ hơn nhiều so với các lăng trụ tạo ra ban đầu, nhưng chúng vẫn có tính định hướng cao.

Bảng 8. Tính chất lý hóa của các mẫu

Mẫu	Bề mặt riêng m ² /g		Tỷ trọng g.cm ⁻³	Khử theo lập trình nhiệt		Hoạt tính khử (mmol I ₂ .gat ⁻¹ _{Fe})
	Sau khi nung	Sau khử bằng H ₂		α-pic (%)	β-pic (%)	
1-Fe(III)	130	14	3,75	22	78	9,1 ± 0,1
2-Fe(II)	80	6	4,00	11	89	6,8 ± 0,1

Còn mẫu Fe(III)AD thể hiện ở dạng vô định hình và thực tế là tập hợp các tinh thể nhỏ với đường kính 5 ÷ 6 nm. Mẫu Fe(III)C cũng có dạng như vậy, chỉ khác là tinh thể hơi lớn hơn một chút (hình 9).

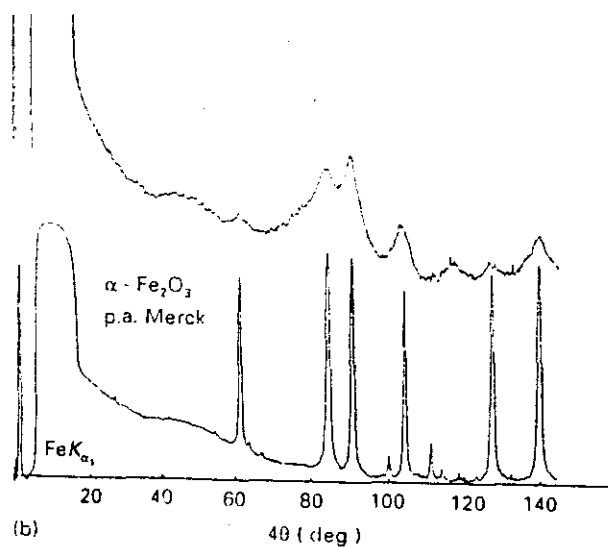
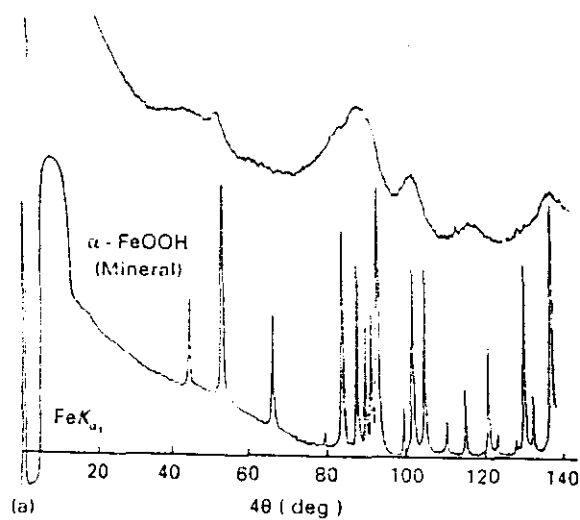
Khi phân tích bằng nhiễu xạ tia X cũng xác nhận kết quả như trên. Mẫu Fe(II)AD là α-FeOOH và Fe(II)C là α-Fe₂O₃ (hình 10).

Kích thước tinh thể của α-Fe₂O₃ trong phạm vi 200 ÷ 280 nm.

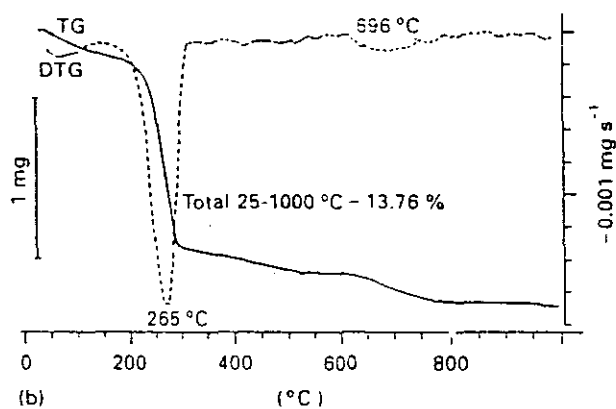
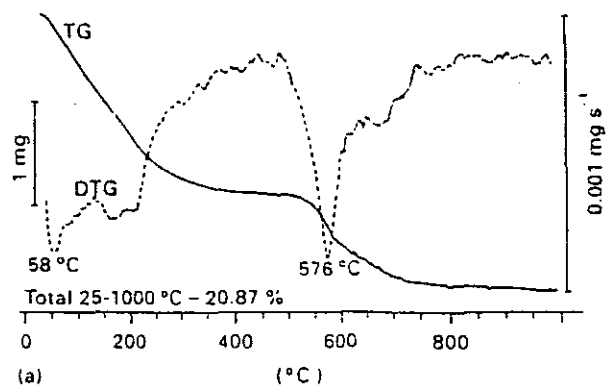
Khi so sánh đường TG của các mẫu thấy rằng α-Fe₂O₃ được tạo ra từ mẫu 2 tuy có một lượng nhỏ nước nhưng rất khó giải phóng, còn α-Fe₂O₃ tạo ra từ mẫu 1, lượng nước dễ dàng được giải phóng (hình 11).



Hình 9. Ảnh SEM của các mẫu
a – Fe(II)AD, b – Fe(II)C
c – Fe(III)AD, d – Fe(III)C



Hình 10. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của các mẫu
a – Fe(III)AD, b – Fe(III)C



Hình 11: Đường DTG của các mẫu
a – Fe(III)AD, b – Fe(II)AD

Quá trình khử bằng hydro theo lập trình nhiệt của các mẫu (bảng 8) chỉ ra hai pic khử, pic α tương ứng với quá trình khử Fe_2O_3 thành Fe_3O_4 và pic β tương ứng với quá trình khử Fe_3O_4 đến Fe^0 .

Đối với mẫu 1 pic α có diện tích rộng gấp đôi so với mẫu 2.

Hoạt tính và khả năng phản ứng của các nhóm hydroxyl trong các mẫu đã được đánh giá bằng phương pháp hóa học dựa vào phản ứng của I_2 trong dung môi hữu cơ trong môi trường trơ. Giá trị ghi trên bảng 8 cho thấy rằng hoạt tính của mẫu 1 cao hơn mẫu 2.

Tuy sản phẩm sau hoạt hóa có bề mặt riêng $14 \text{ m}^2/\text{g}$ nhưng phần Fe_3O_4 chiếm khoảng 22 %, Fe^0 khoảng 75 %, do vậy sản phẩm này cũng không thích hợp đối với dung dịch khoan.

1.2.2. Tình hình nghiên cứu ở trong nước

1.2.2.1 Một số đối tượng nghiên cứu

Quặng magnetit thiên nhiên

Ở Cao Bằng có 8 tụ khoáng kiểu nguồn gốc skarn, thành phần khoáng vật chủ yếu là magnetit, hàm lượng Fe cao, trung bình đạt 55-70 %. Quặng có chất lượng cao và ổn định. Trữ lượng mỗi tụ khoáng từ 1 đến 20 triệu tấn [17].

Kiểu quặng magnetit nguồn gốc nhiệt dịch có ở vùng Lào Cai, Trại Cau (Thái Nguyên), Thanh Sơn (Phú Thọ).

Mỏ Trại Cau gồm nhiều khu (có trữ lượng 11 triệu tấn). Hiện đã đánh giá được 22 thân quặng. Thành phần khoáng vật chủ yếu cũng là magnetit. Hàm lượng Fe trung bình đạt $59 \div 62 \%$.

Phoi sắt

Phoi sắt là nguồn phế thải của các cơ sở gia công cơ khí. Trước đây giá thu mua thường rất rẻ, nhưng ngày nay do tái sử dụng để nấu lại thép nên giá cả ngày một tăng cao. Hiện tại giá thu mua phoi sắt tại cơ sở gia công cơ khí đã lên tới 2.500-3.000đ/kg.

Bã thải của công nghiệp nhôm

Dây chuyền sản xuất hydroxit nhôm của Công ty Hóa chất Cơ bản Miền Nam đang hoạt động với công suất 11.000 T/năm từ nguyên liệu đầu là quặng bôxít Lâm Đồng.

Quá trình sản xuất theo phương pháp Bayer phải thải ra một lượng lớn chất thải gọi là bùn đỏ. Cứ sản xuất 1 tấn hydroxit nhôm sẽ phải thải khoảng 1 tấn bùn đỏ. Thành phần chủ yếu của bùn đỏ là Fe_2O_3 và Al_2O_3 . Hiện chưa có giải pháp hữu hiệu nào để xử lý loại chất thải này.

Dự kiến trong thời gian tới, khi sản xuất phát triển, nhà máy mới sẽ đặt tại Lâm Đồng, lượng bùn đỏ này phải hoàn thổ ở nơi đã khai thác quặng bôxít [18].

Dung dịch sau tẩy gỉ thép

Ở các cơ sở mạ điện, tráng phủ kẽm thường dùng axit sunfuric hoặc clohydric để tẩy gỉ thép. Chất thải của quá trình này là các muối sunfat hoặc clorua sắt.

Khi mạ điện, sơn khung xe đạp, xe máy thường dùng axit sunfuric để tẩy gỉ. Còn các cơ sở sản xuất thép tráng kẽm dùng axit clohydric để tẩy gỉ. Hiện tại mới chỉ có chất thải khi mạ điện của Công ty Hóa chất 121 (Phú Thọ) được sử dụng để sản xuất sunfat sắt (II) cung cấp cho nhà máy tuyển quặng apatit Lào Cai, số còn lại hầu như bị thải bỏ.

Ở Miền Bắc có ba nhà máy sản xuất ống thép tráng kẽm lớn là Công ty thép Việt Đức (Vĩnh Phúc), Hòa Phát (Hưng Yên) và ViNapipe (Hải Phòng).

Sản lượng của các công ty này như sau:

Công ty thép Việt Đức:	30.000 T/n
Công ty Hòa Phát:	36.000 T/n
Công ty ViNapipe:	15.000 T/n

Trong quá trình tẩy gỉ, các ống thép được tẩy rửa dầu mỡ bằng NaOH, sau đó loại bỏ oxit sắt bằng HCl. Trung bình khi sản xuất 1 tấn ống thép tráng kẽm sẽ thải ra môi trường 4 kg Fe dưới dạng FeCl_2 .

Khi hàm lượng FeCl_2 trong dung dịch tẩy gỉ ở bể xử lý đạt khoảng 15 ÷ 17 % người ta sẽ thải bỏ.

1.2.2.2. Các công trình đã nghiên cứu ở trong nước

Công trình nghiên cứu sản xuất bột oxit sắt từ thay thế hàng nhập khẩu dùng trong tuyển than của Viện Khoa học Công nghệ Mỏ đã được nhận giải thưởng VIFOTEC năm 2001 [19]. Các tác giả đã dùng nguyên liệu đầu là quặng magnetit thiên nhiên.

Giải pháp của công trình nghiên cứu nói trên chủ yếu là tuyển chọn loại quặng có hàm lượng Fe_3O_4 cao rồi nghiền mịn.

Sản phẩm này có khả năng phản ứng với H_2S thấp (chỉ đạt 16 mg/g), không thích hợp với mục tiêu của đề tài.

Công trình nghiên cứu điều chế oxit sắt để xử lý H_2S trong khí đồng hành đã được tiến hành tại Công ty Dung dịch khoan và Hóa phẩm Dầu khí [20].

Vật liệu hấp phụ H_2S được sản xuất từ bùn $\text{Fe}(\text{OH})_3$ của nhà máy nước, chất mang là nhựa xốp, có các thông số sau:

Kích thước hạt:	$2 \div 5 \text{ mm}$
Độ xốp:	$0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$
Bề mặt riêng:	$113,8 \text{ m}^2/\text{g}$
Khối lượng riêng:	$0,92 \text{ g/cm}^3$

Trong điều kiện phòng thí nghiệm khi hàm lượng H_2S là 1.800 ppm, khả năng hấp phụ H_2S của vật liệu là $182 \div 200 \text{ mg H}_2\text{S/g}$.

Tuy nhiên vật liệu này mới chỉ được thử nghiệm đánh giá tại giếng 80 giàn VI mỏ Bạch Hổ. Khi hàm lượng H_2S trong khí đồng hành là 12 ppm lượng khí H_2S bị hấp phụ chỉ đạt 110 mg/g.

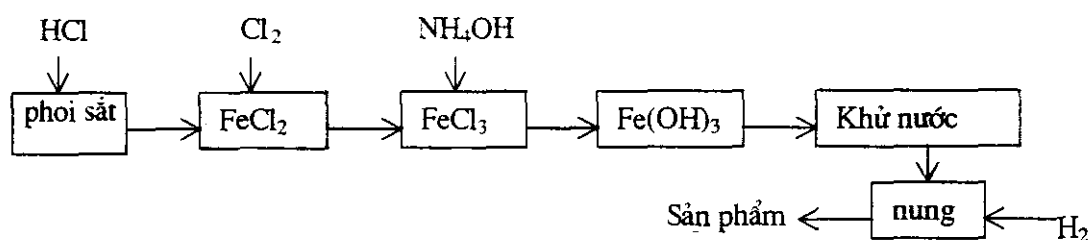
Hiện đã có một số công trình nghiên cứu về sử dụng bùn đỏ sản xuất bột màu hay làm nguyên liệu để điều chế zeolit nhưng chưa áp dụng được vào sản xuất [21].

Viện Hoá học Công nghiệp cũng đã nghiên cứu điều chế bột oxit sắt hoạt tính dùng để xử lý H_2S trong dung dịch khoan [22].

Quy trình điều chế bột oxit sắt hoạt tính gồm các giai đoạn chính sau:

- Dùng phoi sắt điều chế FeCl_2 sau khi oxy hóa rồi kết tủa thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
- Khử nước của $\text{Fe}(\text{OH})_3$ để thu oxit sắt dạng vô định hình.
- Điều chế oxit sắt hoạt tính.

Sơ đồ điều chế oxit sắt hoạt tính như sau:



Giai đoạn điều chế hydroxit sắt (III) đã dùng phoi sắt, axit HCl và Cl_2 để thu được FeCl_3 , sau đó dùng amoniac kết tủa thành Fe(OH)_3 .

Giai đoạn điều chế oxit sắt dạng vô định hình đã dựa vào nguyên lý công nghệ như sau:

Quá trình khử nước của hydroxit sắt để thu oxit sắt dạng vô định hình được thực hiện ở áp suất thấp. Với những giá trị nhất định về áp suất và nhiệt độ quá trình khử nước sẽ xảy ra mà không hình thành tinh thể $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Với điều kiện thực tế hiện có, các tác giả đã chọn điều kiện áp suất khoảng 360 mmHg và nhiệt độ 280°C để thu được oxit sắt vô định hình.

Ở giai đoạn nung khử oxit sắt vô định hình thành oxit sắt hoạt tính, các tác giả cũng mới chỉ chọn một chế độ nhiệt độ nung và thời gian nung, do vậy kết quả thu được mẫu mới chỉ đạt một số thông số như sau:

Kích thước hạt: 1,5 - 50 μm , %: 53/100*

2,0 - 20 μm , %: 25/90*

Tỷ trọng, (g/cm^3): 4,55

Độ hấp phụ H_2S , (mg/g): 112/125*

(*) mẫu số là chỉ số cần đạt theo sản phẩm của Singapore.

Tóm lại, qua phân tổng quan nêu trên chúng tôi thấy rằng đối tượng nghiên cứu là bột oxit sắt hoạt tính có những tính chất hoàn toàn khác với bột mẫu từ tính, mặc dù phương pháp điều chế về cơ bản không khác nhau nhiều.

Những điểm khác nhau là: bột oxit sắt hoạt tính dạng hình cầu, có bề mặt riêng và độ xốp lớn, độ nhiễm từ bão hòa thấp; còn bột mẫu từ tính lại có dạng hình kim, kết tinh đặc xít, từ tính càng cao càng tốt.

Ngoài ra, nguồn nguyên liệu để điều chế bột oxit sắt hoạt tính của chúng tôi cũng khác với các sáng chế của Mỹ và Nhật Bản.

Do vậy, cần nghiên cứu những kỹ thuật điều chế khác với những tài liệu đã công bố.

CHƯƠNG 2

ĐỐI TƯỢNG, NỘI DUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. LỰA CHỌN ĐỐI TƯỢNG NGHIÊN CỨU

Ở nước ta các nguồn chất thải chứa sắt như bùn đỏ, bùn thải của các cơ sở mạ điện, tráng kẽm hiện đang là vấn đề nan giải trong xử lý môi trường. Do vậy việc nghiên cứu sản xuất bột oxit hoạt tính Fe_3O_4 để xử lý H_2S trong khí khoan dầu khí từ những chất thải này sẽ có ý nghĩa rất lớn.

Tuy nhiên để sử dụng những nguồn nguyên liệu này cần phải nghiên cứu được quy trình công nghệ điều chế bột oxit hoạt tính từ các muối sắt như FeCl_3 và FeCl_2 . Dựa trên những kết quả nghiên cứu về chế độ công nghệ mà lựa chọn những thông số kỹ thuật thích hợp để ứng dụng vào từng đối tượng cụ thể.

2.2. NỘI DUNG NGHIÊN CỨU

Nhằm hoàn thiện quy trình công nghệ điều chế oxit hoạt tính trước đây [22] nay nội dung nghiên cứu được mở rộng như sau:

- Nghiên cứu điều kiện thích hợp để kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ từ FeCl_3 như nồng độ FeCl_3 , tác nhân kết tủa, nhiệt độ phản ứng, tốc độ nạp liệu...
- Nghiên cứu chế độ khử nước của $\text{Fe}(\text{OH})_3$ như áp suất, nhiệt độ, thời gian để thu được oxit sắt dạng vô định hình.
- Nghiên cứu chế độ nung khử oxit sắt dạng vô định hình thành oxit sắt Fe_3O_4 hoạt tính.
- Nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia đến quá trình điều chế oxit sắt Fe_3O_4 hoạt tính.
- Nghiên cứu sử dụng bùn đỏ, bùn thải sau tẩy gỉ thép làm nguyên liệu điều chế oxit sắt Fe_3O_4 hoạt tính.

Ngoài ra, còn nghiên cứu những phương pháp mới để có thể sử dụng trực tiếp dung dịch FeCl_2 sau tẩy gỉ thép như:

- Nghiên cứu thủy phân – oxy hóa đồng thời dung dịch FeCl_2 .

- Nghiên cứu kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ và xử lý nhiệt trực tiếp bùn nhão (paste) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ thành Fe_3O_4 .

So sánh lựa chọn phương pháp tối ưu, đề xuất sơ đồ công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính từ bùn thải sau tẩy gỉ thép, soạn thảo quy trình công nghệ sản xuất và chỉ tiêu chất lượng sản phẩm.

2.3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU VÀ KỸ THUẬT SỬ DỤNG

Phương pháp đánh giá ảnh hưởng của các yếu tố động học trong từng công đoạn chủ yếu dựa vào kết quả xác định khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm Fe_3O_4 . Ngoài ra, còn dùng các phương pháp phân tích hiện đại như phân tích nhiễu xạ tia X để xác định thành phần pha, hiển vi điện tử quét (SEM), đo bề mặt riêng theo phương pháp BET, đo độ nhiễm từ bão hòa, tỷ trọng và xác định kích thước hạt của sản phẩm.

Ngoài ra, chúng tôi đã nghiên cứu và đề xuất phương pháp đánh giá khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm Fe_3O_4 (phương pháp này được trình bày kỹ ở phần phụ lục A).

CHƯƠNG 3

KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. NGHIÊN CỨU HOÀN THIÊN CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT BỘT OXIT SẮT HOẠT TÍNH

3.1.1. Nghiên cứu kết tủa hydroxit sắt (III) từ dung dịch FeCl_3

Để nghiên cứu kết tủa hydroxit sắt (III) từ dung dịch FeCl_3 , thí nghiệm tuân theo các bước như sau:

- Dung dịch FeCl_2 được oxy hóa bằng clo để chuyển thành FeCl_3 , sau đó tạo kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ từ FeCl_3 bằng các tác nhân kết tủa là NH_4OH hoặc NaOH ;
- Lọc, rửa và sấy kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ở 105°C đến khối lượng không đổi;
- Kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ được khử nước ở nhiệt độ 240°C , áp suất 210 mmHg trong thời gian 2 h; sản phẩm trung gian thu được là Fe_2O_3 vô định hình;
- Nung chuyển hóa Fe_2O_3 vô định hình bằng H_2 với lưu lượng 60 ml/phút.g Fe_2O_3 ở nhiệt độ 350°C trong thời gian 1h;
- Đánh giá khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm Fe_3O_4 đồng thời so sánh với mẫu chào hàng của Singapore.

3.1.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ FeCl_3 đến quá trình kết tủa hydroxit sắt (III)

Để xác định ảnh hưởng của nồng độ FeCl_3 đến quá trình kết tủa hydroxit sắt (III) dung dịch FeCl_3 được sử dụng với các nồng độ khác nhau, tác nhân kết tủa dùng NH_4OH hoặc NaOH .

Điều kiện thí nghiệm như sau:

Nhiệt độ, $^\circ\text{C}$:	30
Thời gian phản ứng, phút:	60
pH sau phản ứng:	6
Nồng độ tác nhân kết tủa:	
- NH_4OH , %:	14
- NaOH , %:	10
Nồng độ FeCl_3 , g/l:	12, 18, 30, 60

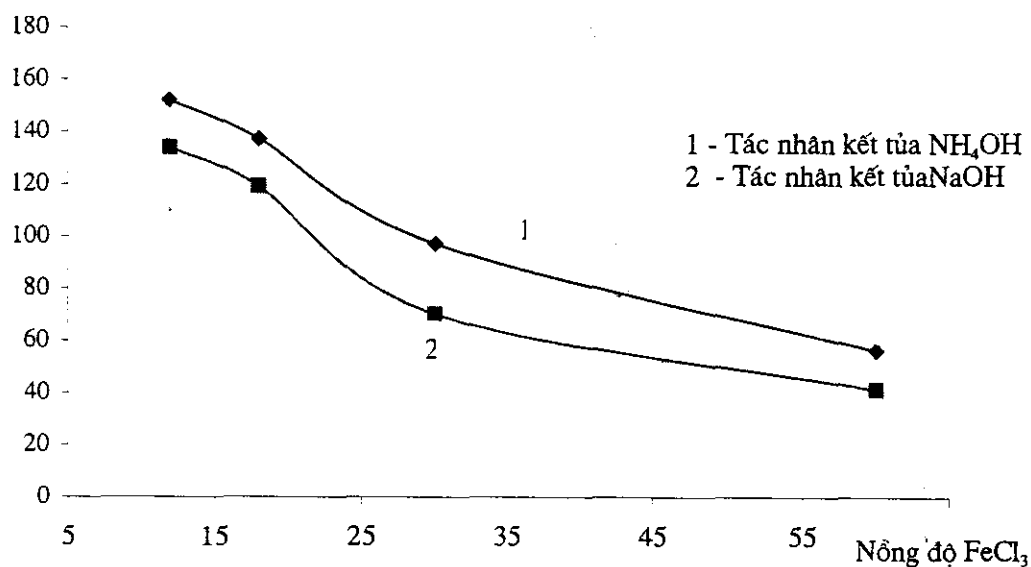
Tốc độ khuấy trộn, vòng/phút: 200

Kết quả thí nghiệm ghi trên bảng 9 và được biểu thị trên hình 13.

Bảng 9. Ảnh hưởng của nồng độ $FeCl_3$ đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

STT	Nồng độ $FeCl_3$, g/l	Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g	
		Tác nhân kết tủa NH_4OH	Tác nhân kết tủa $NaOH$
1	12	152	134
2	18	137	122
3	30	97	70
4	60	56	41

Khả năng phản ứng H_2S mmg/g



Hình 13. Ảnh hưởng của nồng độ $FeCl_3$ đến khả năng khả năng hấp phụ H_2S của sản phẩm

Nhận xét:

Kết quả nghiên cứu cho thấy ở cùng điều kiện thí nghiệm khi nồng độ của dung dịch $FeCl_3$ thấp, $Fe(OH)_3$ thu được ở dạng gel nên sản phẩm cuối cùng có khả năng phản ứng với H_2S cao. Điều này hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu đã được công bố [23].

Tuy nhiên, khi nồng độ FeCl_3 thấp sẽ phải cần thể tích thiết bị lớn, để thu được sản phẩm có khả năng phản ứng với H_2S là 125 mg/g khi dùng tác nhân kết tủa là NH_4OH cần dung dịch FeCl_3 có nồng độ 20 g/l. Khi dùng tác nhân kết tủa là NaOH nồng độ FeCl_3 thích hợp là 17 g/l.

3.1.1.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình kết tủa hydroxit sắt (III)

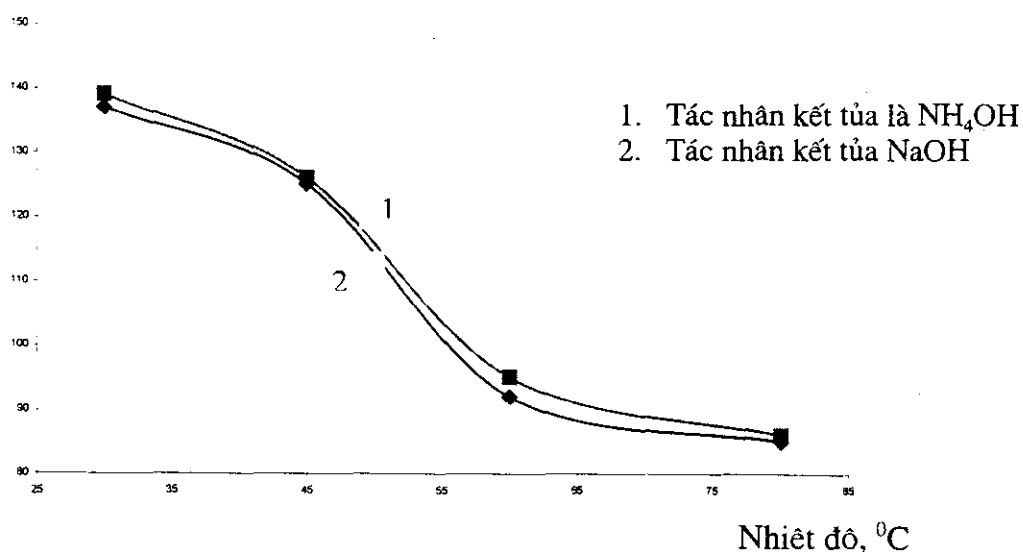
Để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến quá trình kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và chất lượng sản phẩm, phản ứng được tiến hành ở các nhiệt độ 30, 45, 60 và 80 $^{\circ}\text{C}$. Dung dịch FeCl_3 có nồng độ 17 g/l khi dùng tác nhân kết tủa là NaOH và 20 g/l khi dùng tác nhân kết tủa NH_4OH . Các điều kiện công nghệ khác vẫn giữ nguyên.

Kết quả được ghi trên bảng 10 và biểu thị trên hình 14.

Bảng 10. Ảnh hưởng của nhiệt độ khi kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

STT	Nhiệt độ phản ứng, $^{\circ}\text{C}$	Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g	
		Tác nhân kết tủa NaOH	Tác nhân kết tủa NH_4OH
1	30	137	139
2	45	125	126
3	60	92	95
4	80	85	86

Khả năng phản
ứng với H_2S , mg/g



Hình 14. Ảnh hưởng của nhiệt độ quá trình kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

Nhân xét:

Khi nhiệt độ của phản ứng kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tăng thì khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm giảm. Điều này có thể được giải thích bởi nhiệt độ tăng dẫn đến tốc độ phản ứng tăng làm cho cấu trúc của sản phẩm bị thay đổi. Nhiệt độ phản ứng thích hợp là ở điều kiện nhiệt độ thường. Trong trường hợp này, do nồng độ chất phản ứng thấp nên nhiệt độ của khối phản ứng tăng không đáng kể.

3.1.1.3. Ảnh hưởng của tốc độ nạp liệu đến quá trình kết tủa hydroxit sắt (III)

Khi khảo sát ảnh hưởng của tốc độ nạp liệu đến quá trình kết tủa hydroxit sắt (III), thời gian bổ sung dung dịch kiềm thay đổi từ 10 đến 60 phút để đạt được tốc độ nạp liệu khác nhau. Các thông số công nghệ khác không thay đổi.

Kết quả thu được ghi trên bảng 11 (a,b) và được biểu thị trên hình 15.

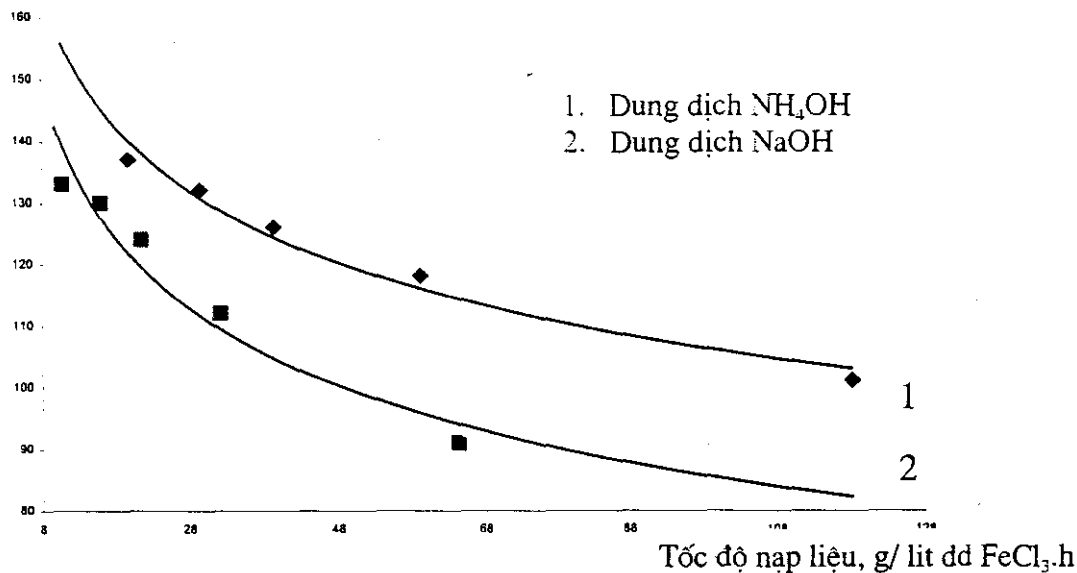
Bảng 11(a). Ảnh hưởng của tốc độ nạp liệu dung dịch NH_4OH đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

STT	Tốc độ nạp liệu g NH_4OH /lit dd FeCl_3 .h	Khả năng phản ứng với H_2S ,mg/g Fe_3O_4
1	118,07	101
2	59,04	118
3	39,36	126
4	29,52	132
5	19,68	137

Bảng 11 (b). Ảnh hưởng của tốc độ nạp liệu dung dịch NaOH đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

Số TT	Tốc độ nạp liệu g NaOH /lit dd FeCl_3 .h	Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g Fe_3O_4
1	64,24	91
2	32,14	112
3	21,43	124
4	16,07	130
5	10,71	133

Khả năng phản ứng với
 H_2S , mg/g Fe_3O_4



Hình 15. Ảnh hưởng của tốc độ nạp liệu đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

Nhận xét:

Khi tốc độ nạp liệu càng nhỏ thì phản ứng xảy ra càng chậm và $Fe(OH)_3$ hình thành ở dạng gel, khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm càng lớn. Có thể giải thích khi tốc độ nạp liệu nhỏ (phản ứng xảy ra chậm) ảnh hưởng tốt đến tính chất của sản phẩm.

Tuy nhiên, trong điều kiện sản xuất cần nạp liệu với tốc độ vừa phải, tốc độ thích hợp đối với tác nhân kết tủa NH_4OH là 39 g/l.h, khi dùng $NaOH$ là 21 g/l.h.

3.1.1.4. So sánh ảnh hưởng của tác nhân kết tủa

Từ các kết quả thu được cho thấy khi dùng tác nhân kết tủa là NH_4OH sản phẩm có khả năng phản ứng với H_2S cao hơn khi dùng $NaOH$. Điều này có thể giải thích bởi NH_4OH là chất kiềm yếu hơn $NaOH$ nên phản ứng xảy ra với tốc độ nhỏ hơn, do đó tính chất của sản phẩm tốt hơn. Tuy nhiên, việc sử dụng NH_4OH làm tác nhân kết tủa $Fe(OH)_3$ không phù hợp với sản xuất công nghiệp vì chi phí hóa chất cao, liên quan đến giá thành sản phẩm.

Như vậy, có thể kết luận rằng điều kiện thích hợp để kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ từ dung dịch FeCl_3 là:

Tác nhân kết tủa sử dụng:	NH_4OH	NaOH
Nồng độ tác nhân kết tủa, % k.l	14	10
Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$:	30	30
Nồng độ dung dịch FeCl_3 , g/l:	20	17
Tốc độ nạp liệu, g/l.h:	39	21

Với những điều kiện nêu trên, sản phẩm oxit sắt (Fe_3O_4) có khả năng phản ứng với H_2S tương đương với mẫu chào hàng là 125 mg/g.

3.1.2. Nghiên cứu quá trình khử nước của hidroxit sắt (III)

Quá trình khử nước của $\text{Fe}(\text{OH})_3$ được tiến hành trong lò nung ống. Nhiệt độ và áp suất trong lò được điều chỉnh và thiết lập với các giá trị khác nhau, tùy theo yêu cầu của thí nghiệm.

Việc đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ và áp suất đến quá trình khử nước của $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dựa trên khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm sau khi nung khử bằng H_2 . Ngoài ra, cũng được đánh giá bằng các phương pháp phân tích hiện đại như phương pháp nhiễu xạ tia X để xác định thành phần pha, phương pháp BET xác định bề mặt riêng và độ xốp.

3.1.2.1. Ảnh hưởng của áp suất trong quá trình khử nước đến hoạt tính của sản phẩm

Tiến trình thí nghiệm như sau:

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hình thành sau khi kết tủa từ dung dịch FeCl_3 17 % bằng dung dịch NaOH 10 % được khử nước trong thiết bị lò nung ống ở nhiệt độ 240°C trong thời gian 2 h;
- Áp suất quá trình khử nước thiết lập tại các giá trị 760, 360, 210, 80 mm Hg.
- Mẫu sau khi khử nước được nung khử trong dòng H_2 với lưu lượng 60 ml/phút. g Fe_2O_3 ở nhiệt độ 350°C trong thời gian 1h.
- Sản phẩm Fe_3O_4 được đánh giá khả năng phản ứng với H_2S .

Kết quả nghiên cứu được ghi trên bảng 12 và biểu thị trên hình 16

Bảng 12. Ảnh hưởng của áp suất khử nước của $Fe(OH)_3$ đến khả năng phản ứng với H_2S và bề mặt riêng của sản phẩm

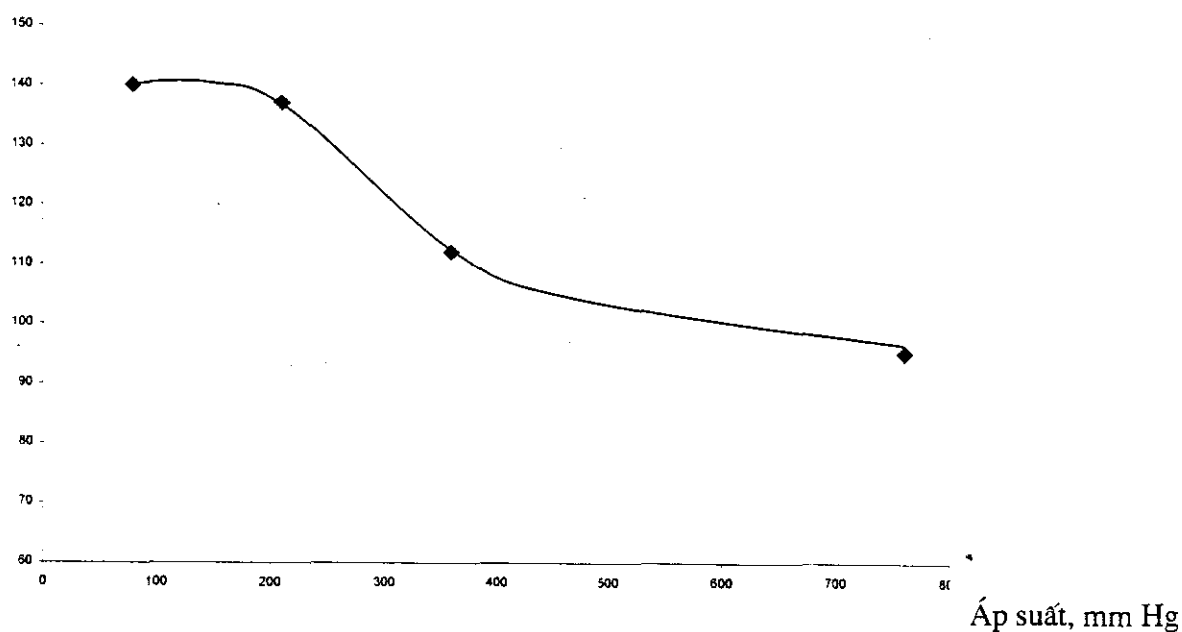
Số TT	Áp suất khi khử nước, mmHg	Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g Fe_3O_4	Bề mặt riêng m^2/g Fe_3O_4
1	760	95	-
2	360	112	6,9 *
3	210	137	27,9 **
4	80	140	31,2 ***

* Phiếu phân tích: Bảng B.2 ở phần phụ lục B

** Phiếu phân tích: Bảng B.3 ở phần phụ lục B

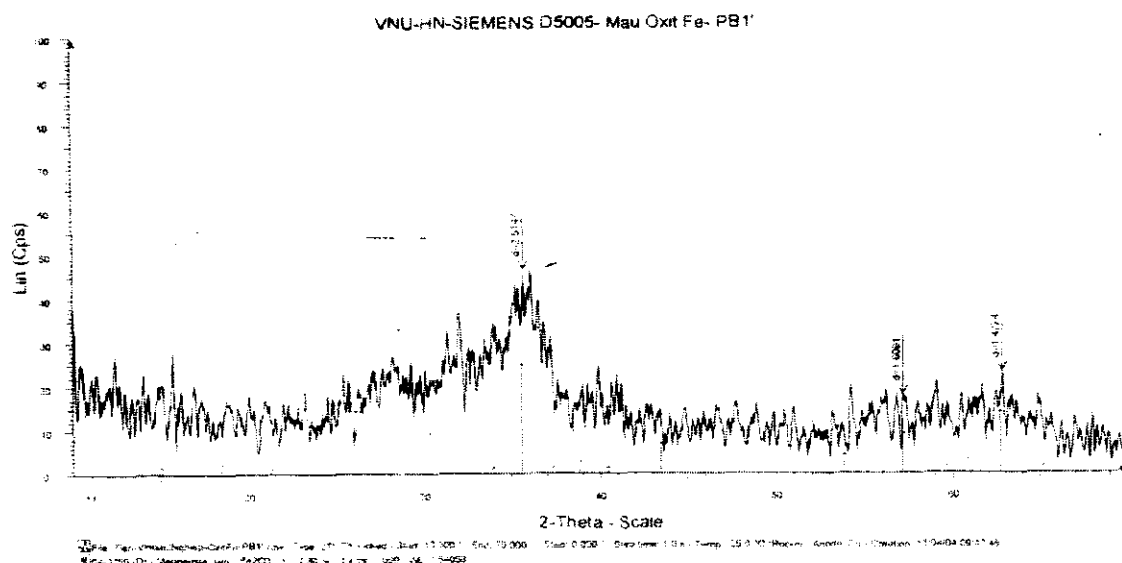
*** Phiếu phân tích: Bảng B.4 ở phần phụ lục B

Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g Fe_3O_4



Hình 16. Ảnh hưởng của áp suất khử nước của $Fe(OH)_3$ đến khả năng phản ứng với H_2S

Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X (hình 17) cho thấy oxit sắt (III) thu được sau khi khử nước ở áp suất thấp hoàn toàn ở dạng vô định hình. Kết quả phân tích theo phương pháp BET cho thấy khi khử nước ở 80 mmHg, bề mặt riêng của mẫu oxit sắt đạt tới 150 m^2/g (Phiếu phân tích: Bảng B.1 ở phần phụ lục B) và sản phẩm Fe_3O_4 có bề mặt riêng 31,2 m^2/g .



Phân tích nhiễu xạ tia X xác định dạng và định hình của oxit sắt (Fe_2O_3).

Hình 17. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu oxit sắt khi khử nước $Fe(OH)_3$ ở áp suất 80 mmHg.

Nhận xét:

Áp suất thích hợp trong quá trình khử nước $Fe(OH)_3$ ở nhiệt độ $240^\circ C$ là 210 mmHg.

3.1.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ khi khử nước của $Fe(OH)_3$ đến chất lượng sản phẩm

Tiến trình thí nghiệm:

- $Fe(OH)_3$ hình thành sau khi kết tủa từ dung dịch $FeCl_3$ 17 % bằng dung dịch $NaOH$ 10 % được khử nước trong thiết bị lò nung ống ở áp suất 210 mm Hg trong thời gian 2 h;
- Nhiệt độ quá trình khử nước thiết lập tại các giá trị 200, 240, 260, 300 $^\circ C$;
- Mẫu sau khi khử nước được nung khử trong dòng H_2 với lưu lượng 60 ml/phút.g Fe_2O_3 ở nhiệt độ $350^\circ C$ trong 1h.
- Sản phẩm Fe_3O_4 được đánh giá khả năng phản ứng với H_2S .

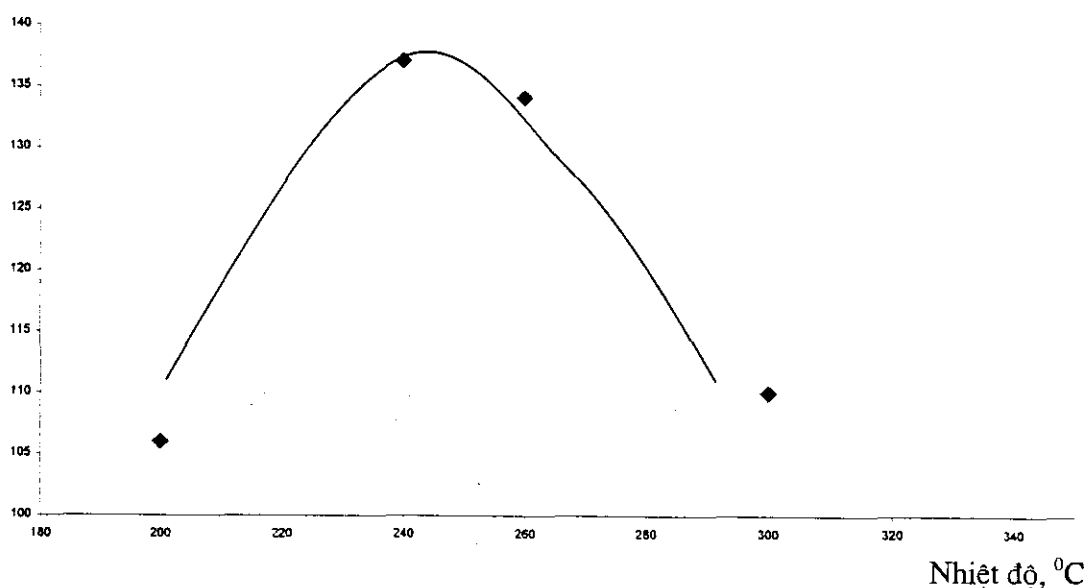
Kết quả nghiên cứu được ghi trên bảng 13 và biểu diễn trên hình 18.

Bảng 13. Ảnh hưởng của nhiệt độ khử nước đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

STT	Nhiệt độ, $^{\circ}C$	Khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm, mg/g Fe_3O_4
1	200	106
2	240	137
3	260	134
4	300	110

Như vậy, ở áp suất 210 mmHg, nhiệt độ thích hợp cho quá trình khử nước của $Fe(OH)_3$ là $240^{\circ}C$. Ở nhiệt độ $300^{\circ}C$, có thể một phần oxit sắt đã bị kết tinh.

Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g



Hình 18. Ảnh hưởng của nhiệt độ khử nước đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

3.1.2.3. Ảnh hưởng của thời gian khử nước đến chất lượng sản phẩm

Tiến trình thí nghiệm:

- $Fe(OH)_3$ hình thành sau khi kết tủa từ dung dịch $FeCl_3$ 17 % bằng dung dịch $NaOH$ 10 % được khử nước trong thiết bị lò nung ống ở áp suất 210 mm Hg và nhiệt độ $240^{\circ}C$;

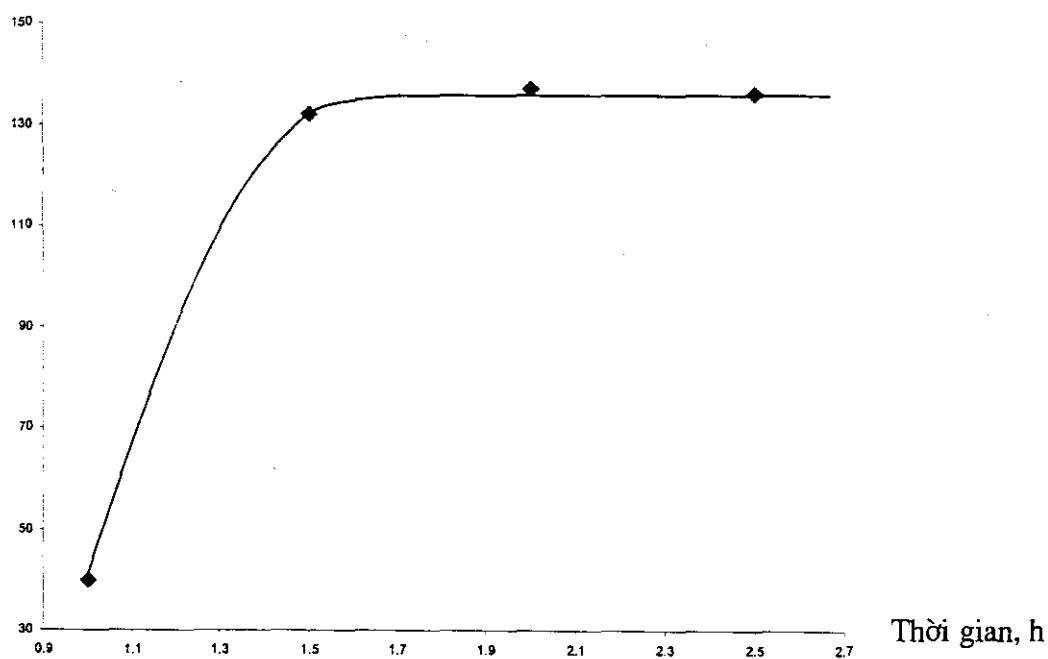
- Thời gian lưu của mẫu trong thiết bị được thiết lập tại các giá trị 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 h;
- Mẫu sau khi khử nước được nung khử trong dòng H_2 với lưu lượng 60 ml/phút.g Fe_2O_3 ở nhiệt độ $350\text{ }^{\circ}C$ trong thời gian 1h.
- Sản phẩm Fe_3O_4 được đánh giá khả năng phản ứng với H_2S .

Kết quả nghiên cứu được ghi trên bảng 14 và biểu diễn trên hình 19.

Bảng 14. Ảnh hưởng của thời gian khử nước đến khả năng phản ứng với H_2S

Số TT	Thời gian khử nước, h	Khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm, mg/g
1	1,0	40
2	1,5	132
3	2,0	137
4	2,5	136

Khả năng phản ứng với
 H_2S , mg/g Fe_3O_4



Hình 19. Ảnh hưởng của thời gian khử nước đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

Nhân xét:

Khi thời gian khử nước tăng thì khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm cũng tăng, thời gian thích hợp là thời gian để mẫu có khả năng phản ứng với H_2S cao. Cụ thể ở $240^\circ C$ thời gian thích hợp là 2 h.

Tóm lại, điều kiện thích hợp cho quá trình khử nước của hydroxit sắt (III) là:

Áp suất, mmHg:	210
Nhiệt độ, $^\circ C$:	240
Thời gian, h:	2

Với điều kiện nêu trên, oxit sắt (III) thu được hoàn toàn ở dạng vô định hình, có bề mặt riêng lớn và sản phẩm Fe_3O_4 có khả năng phản ứng với H_2S cao.

3.1.3. Nghiên cứu nung khử Fe_2O_3 thành Fe_3O_4

Quá trình nung khử Fe_2O_3 thành Fe_3O_4 được tiến hành ở lò nung ống trong dòng khí H_2 . Nhiệt độ nung và lưu lượng khí H_2 được điều chỉnh theo yêu cầu.

Sản phẩm sau khi nung khử được đánh giá khả năng phản ứng với H_2S , xác định cấu trúc, bề mặt riêng, kích thước hạt và chụp hiển vi điện tử quét (SEM).

3.1.3.1. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình nung khử

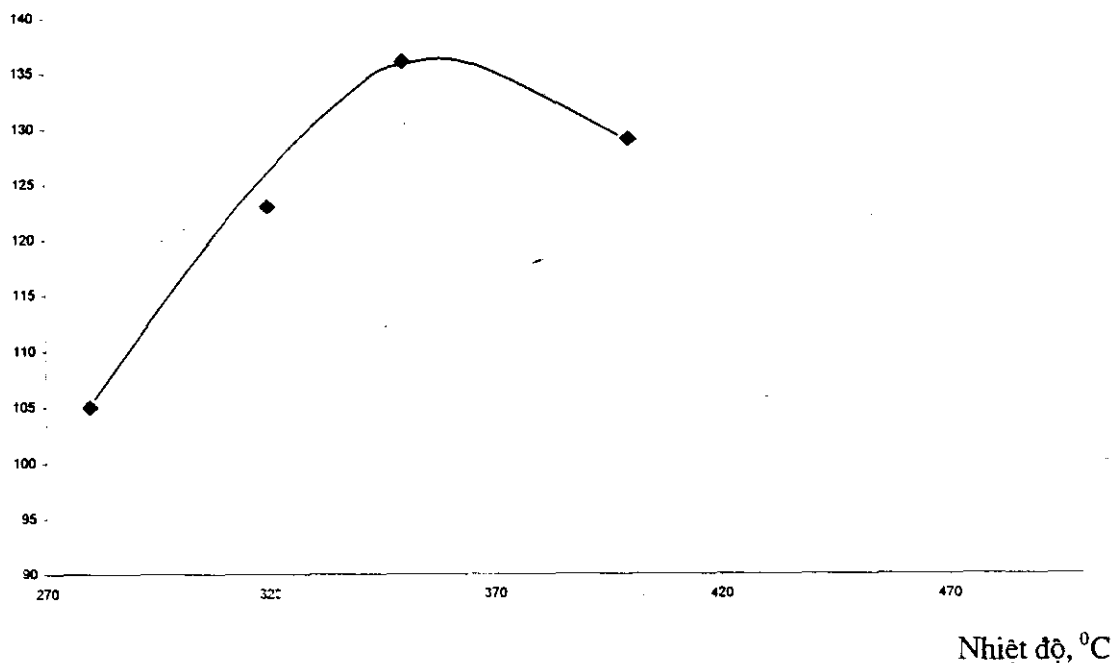
Quá trình nung khử được tiến hành với lưu lượng H_2 không thay đổi 60 ml/phút.g Fe_2O_3 , trong thời gian 1 h. Nhiệt độ thay đổi lần lượt là 280, 320, 350, $400^\circ C$.

Kết quả thu được ghi trong bảng 15 và biểu diễn trên hình 20.

Bảng 15. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình khử

Số TT	Nhiệt độ, $^\circ C$	Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g Fe_3O_4
1	280	105
2	320	123
3	350	137
4	400	129

Khả năng phản ứng với
 H_2S , mg/g



Hình 20. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung khử đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

Nhận xét:

Kết quả nghiên cứu cho thấy nhiệt độ thích hợp của quá trình khử là 350 °C.

3.1.3.2. Ảnh hưởng của lưu lượng H_2 đến quá trình nung khử Fe_2O_3

Quá trình nung khử Fe_2O_3 được tiến hành trong lò nung ống ở nhiệt độ 350 °C trong thời gian 1 h. Lưu lượng H_2 thay đổi ở các mức 40, 60, 80, 100, 130, 200ml/phút.g Fe_2O_3 .

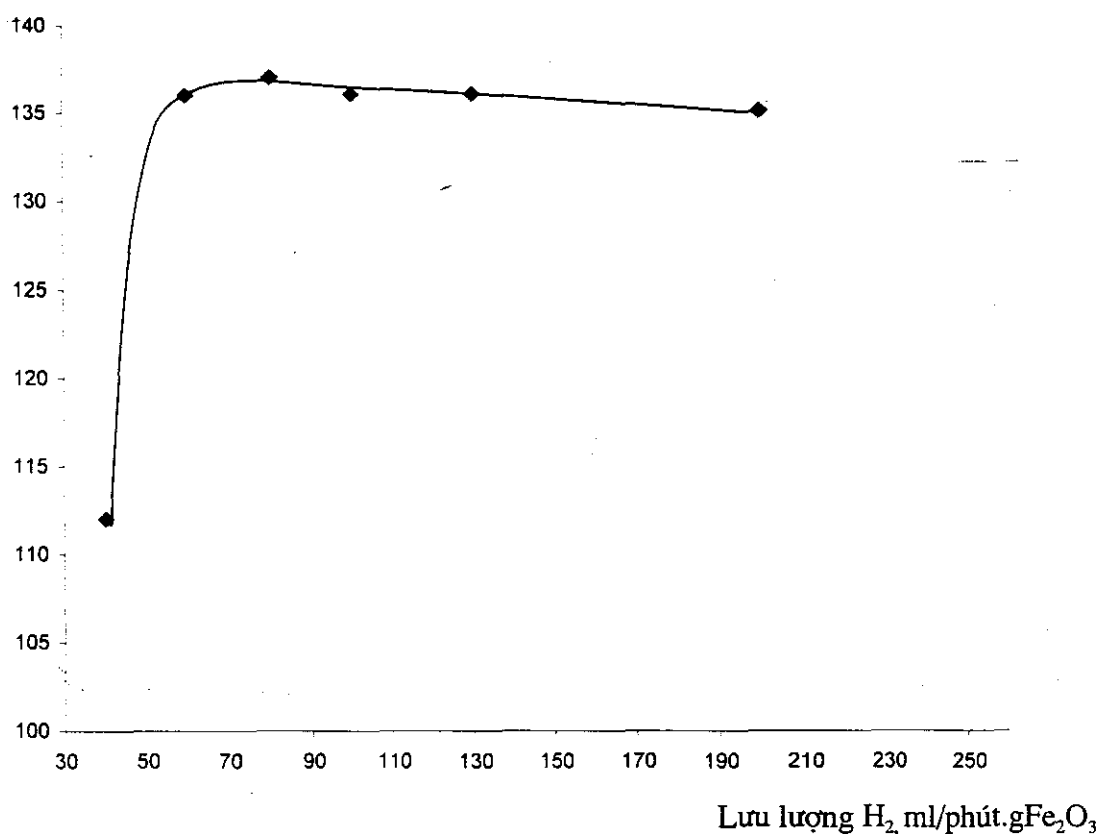
Sản phẩm được đánh giá khả năng phản ứng với H_2S

Kết quả nghiên cứu được ghi trên bảng 16 và biểu diễn trên hình 21.

Bảng 16. Ảnh hưởng của lưu lượng H_2 đến quá trình khử

STT	Lưu lượng H_2 ml/phút.g Fe_2O_3	Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g Fe_3O_4
1	40	112
2	60	137
3	80	136
4	100	137
5	130	137
6	200	136

Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g Fe_3O_4



Hình 21. Ảnh hưởng của lưu lượng H_2 đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

Từ số liệu thu được thấy rằng khi lưu lượng H_2 lớn hơn 60 ml/phút.g Fe_2O_3 hầu như không ảnh hưởng đến quá trình nung khử Fe_2O_3 và tính chất của sản phẩm Fe_3O_4 .

3.1.3.3. Ảnh hưởng của thời gian nung khử đến tính chất của Fe_3O_4

Mẫu Fe_2O_3 dùng nghiên cứu nung khử là mẫu được điều chế ở điều kiện thích hợp đã nêu, cụ thể: khử nước ở 240 °C, áp suất 210 mmHg trong thời gian 2 h.

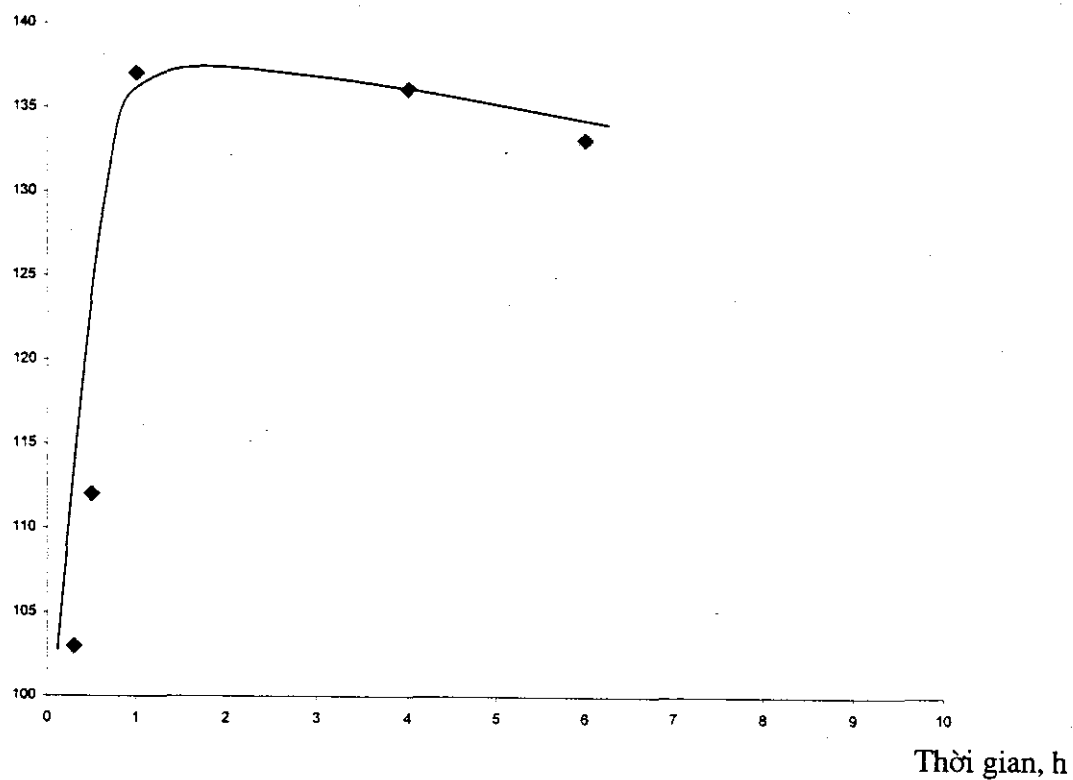
Quá trình nung khử Fe_2O_3 được tiến hành trong lò nung ống ở nhiệt độ 350 °C trong thời gian 1 h với lưu lượng H_2 là 60 ml/phút.g Fe_2O_3 , thời gian nung thay đổi ở các mức 0,3; 0,5; 1,0; 4,0; 6,0 h

Kết quả thu được ghi trên bảng 17 và biểu diễn trên hình 22.

Bảng 17. Ảnh hưởng của thời gian nung khử đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

STT	Thời gian, h	Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g Fe_3O_4
1	0,3	103
2	0,5	112
3	1,0	137
4	4,0	135
5	6,0	133

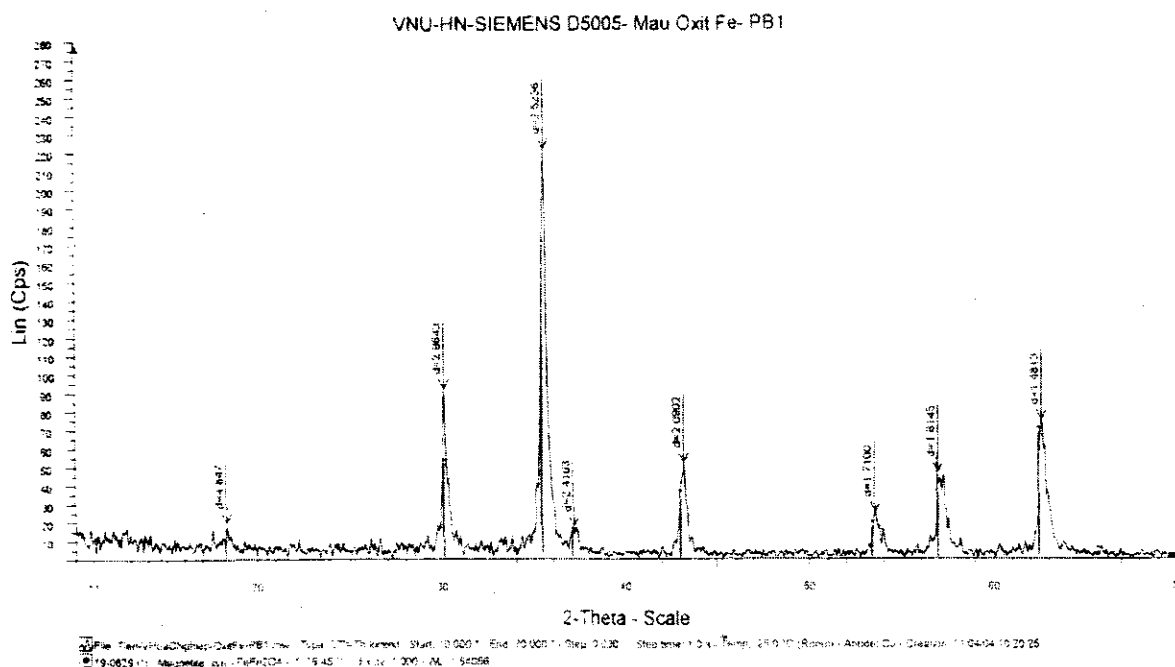
Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g



Hình 22. Ảnh hưởng của thời gian khử đến khả năng phản ứng H_2S của sản phẩm

Nhân xét:

Quá trình khử Fe_2O_3 thành Fe_3O_4 bằng H_2 xảy ra rất nhanh, sau 20 phút sản phẩm đã có khả năng phản ứng với H_2S tốt. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cho thấy sản phẩm có thành phần pha là magnetit (hình 22). Theo các phương pháp điều chế Fe_3O_4 thông thường cần thời gian nung khử tới 4-5 h. Điều này có thể giải thích bởi Fe_2O_3 ở dạng vô định hình nên có bề mặt riêng lớn và quá trình khử xảy ra dễ dàng hơn.



Hình 23. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu sản phẩm sau thời gian khử bằng H_2

Nếu kéo dài thời gian khử thì khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm có xu hướng giảm đi nguyên nhân có thể do thời gian nung khử dài, mức độ kết tinh tăng lên làm thay đổi tính chất của sản phẩm.

Như vậy, điều kiện thích hợp cho quá trình khử Fe_2O_3 thành Fe_3O_4 là:

- | | |
|--|-----|
| - Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$: | 350 |
| - Thời gian, h: | 1 |
| - Lưu lượng H_2 , ml/phút.g Fe_2O_3 : | 60 |

Sau khi đánh giá khả năng phản ứng với H_2S của mẫu Fe_3O_4 , sản phẩm phản ứng dạng hỗn hợp các sunfua sắt đã được phân tích thành phần bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (hình 24). Kết quả cho thấy, ngoài pyrite (FeS_2) còn có các dạng khác như: marcasite (FeS_2), smythite (Fe_9S_{11}), iron sunfide (FeS).

Tóm lại điều kiện thích hợp để điều chế Fe_3O_4 từ dung dịch FeCl_3 là:

Tác nhân kết tủa:	NH_4OH	NaOH
-------------------	------------------------	---------------

*** Giai đoạn kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$:**

Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$:	30	30
Nồng độ FeCl_3 , g/l:	20	17
Nồng độ tác nhân kết tủa, % k.l:	14	10
Tốc độ nạp liệu, g/l.h:	39	21
pH khi kết thúc phản ứng:	6	6

*** Giai đoạn khử nước:**

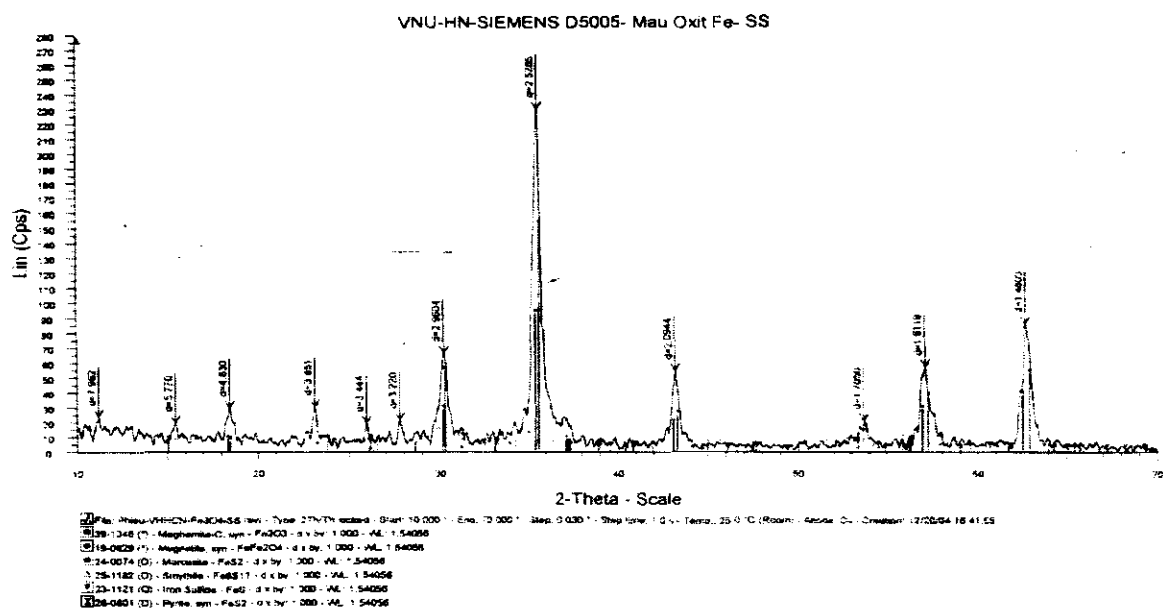
Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$:	240
Áp suất, mm Hg:	210
Thời gian, h:	2

*** Giai đoạn khử bằng H_2 :**

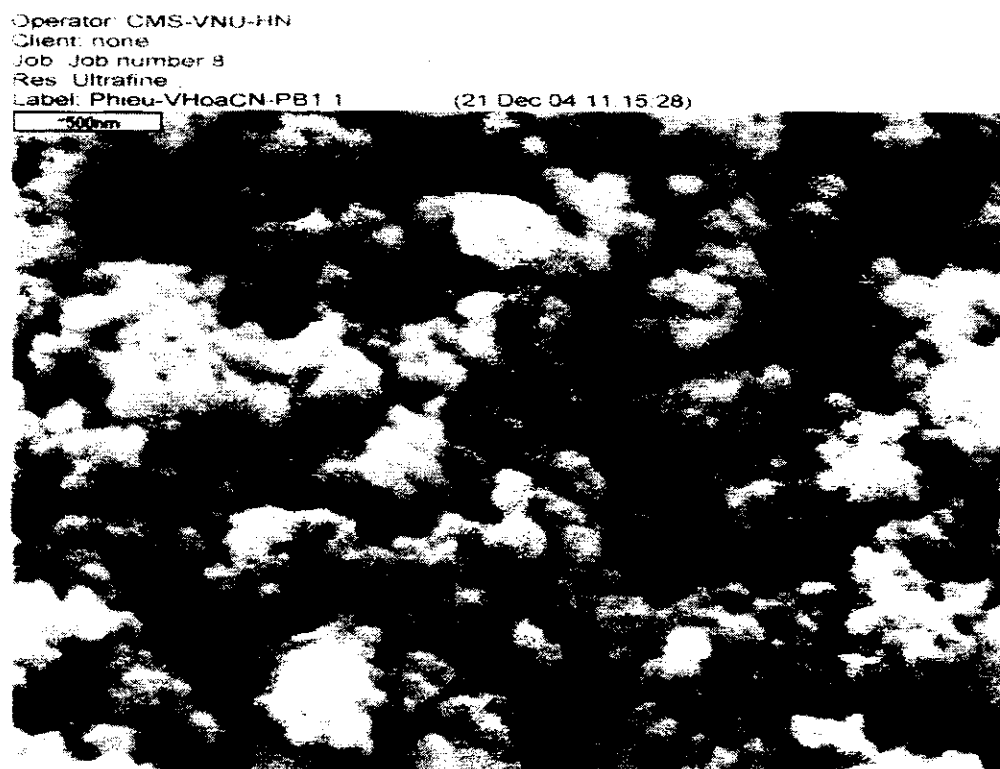
Nhiệt độ, $^{\circ}\text{C}$:	350
Lưu lượng H_2 , ml/phút.g Fe_2O_3 :	60
Thời gian khử, h:	1

Nhân xét:

Oxit sắt Fe_3O_4 điều chế từ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ theo quy trình nêu trên có dạng hình cầu (ảnh SEM, hình 25), bề mặt riêng lớn, độ xốp cao (bề mặt của mao quản đạt tới $5 \text{ m}^2/\text{g}$), đạt yêu cầu về khả năng phản ứng với H_2S . Tuy nhiên, tốc độ phản ứng với H_2S cao nên phản ứng nhanh chóng đạt tới trạng thái cân bằng (chỉ sau khoảng 30 phút) và tổng lượng H_2S phản ứng mới chỉ đạt đến mức 140 mg/g Fe_3O_4 .



Hình 24. Giải độ nhiễu xạ tia X của mẫu sản phẩm sau khi phản ứng với H_2S



Hình 25. Ảnh SEM của mẫu sản phẩm điều chế từ $Fe(OH)_3$

3.2. NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PHỤ GIA ĐẾN QUÁ TRÌNH ĐIỀU CHẾ Fe_3O_4

Như đã trình bày ở trên, khi khử nước hydroxit sắt (III) dưới áp suất thấp sẽ tạo ra oxit sắt ở dạng vô định hình nên sau khi nung khử bằng hydro sẽ thu được sản phẩm có độ xốp lớn và hoạt tính cao. Đây là một giải pháp mới và hữu hiệu. Tuy nhiên, để tìm những hướng nghiên cứu mới chúng tôi đã dùng một số chất hữu cơ bổ sung vào quá trình tạo hydroxit sắt (III) hoặc trực tiếp vào hydroxit sắt (III) trước khi xử lý nhiệt.

Chất phụ gia là axit hữu cơ được bổ sung vào khi kết tủa hydroxit sắt (III) và được tính theo phần trăm so với lượng bột khô.

Polydimethyl siloxan không tan trong nước được pha trong axeton rồi tẩm vào bột hydroxit sắt đã sấy khô.

Quá trình khử nước của hydroxit sắt (III) điều chế từ dung dịch FeCl_3 không thực hiện ở áp suất thấp mà nung ở áp suất thường với nhiệt độ 400°C , sau đó được khử bằng hydro với lưu lượng H_2 là 60 ml/phút. gFe_2O_3 ở nhiệt độ 350°C trong thời gian 1 h. Sản phẩm được đánh giá khả năng phản ứng với H_2S , có đối chứng với mẫu không bổ sung phụ gia.

Kết quả nghiên cứu được ghi trên bảng 18.

Bảng 18. Khả năng phản ứng với H_2S của các mẫu khi bổ sung phụ gia

Số TT	Loại phụ gia	Lượng bổ sung, %	Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g		
			Sau 30 phút	Sau 40 phút	Thời gian đạt cân bằng, phút
1	Axit maleic	0,5	115	143	40
		1,0	125	152	40
2	Polydimethyl siloxan	0,75	85	105	40
3	Đối chứng	0	95	112	40

Từ kết quả thu được thấy rằng, các phụ gia được sử dụng có ảnh hưởng khác nhau đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm. Axit maleic có ảnh hưởng tốt, có tác dụng

nâng cao khả năng phản ứng với H_2S của Fe_3O_4 . Điều này có thể do axit maleic làm hạn chế sự lớn lên của các phần tử hydroxit sắt. Khi tăng lượng axit maleic từ 0,5 đến 1,0 % khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm chỉ tăng được 6 %. Phụ gia polydimethyl siloxan lại làm giảm khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm. Polydimethyl siloxan làm cho sản phẩm vón lại, có thể đã làm bít các lỗ mao quản của phần tử oxit sắt.

Như vậy nếu điều chế Fe_3O_4 theo phương pháp kết tủa hydroxit sắt (III) từ dung dịch $FeCl_3$ có thể dùng phụ gia là axit maleic để nâng cao khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm mà không cần khử nước của $Fe(OH)_3$ ở áp suất thấp, nhưng khi đó lại phải nung ở nhiệt độ 400 °C.

3.3. NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ Fe_3O_4 KHÔNG QUA GIAI ĐOẠN OXY HÓA DUNG DỊCH $FeCl_2$

Ngoài quy trình điều chế Fe_3O_4 từ dung dịch $FeCl_2$ qua giai đoạn oxy hóa thành $FeCl_3$ như trên, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu điều chế Fe_3O_4 từ dung dịch $FeCl_2$ theo một số phương pháp sau:

3.3.1. Điều chế Fe_3O_4 theo phương pháp thủy phân - oxy hóa đồng thời

Trong các công trình nghiên cứu thủy phân oxy hóa dung dịch $FeCl_2$ [13,14] bằng kiềm, sau khi kết tủa được $Fe(OH)_2$ các tác giả mới sục oxy không khí để oxy hóa thành huyền phù oxyhydroxit sắt. Chúng tôi đã tiến hành oxy hóa ngay trong quá trình kết tủa bằng cách sục không khí vào khối phản ứng.

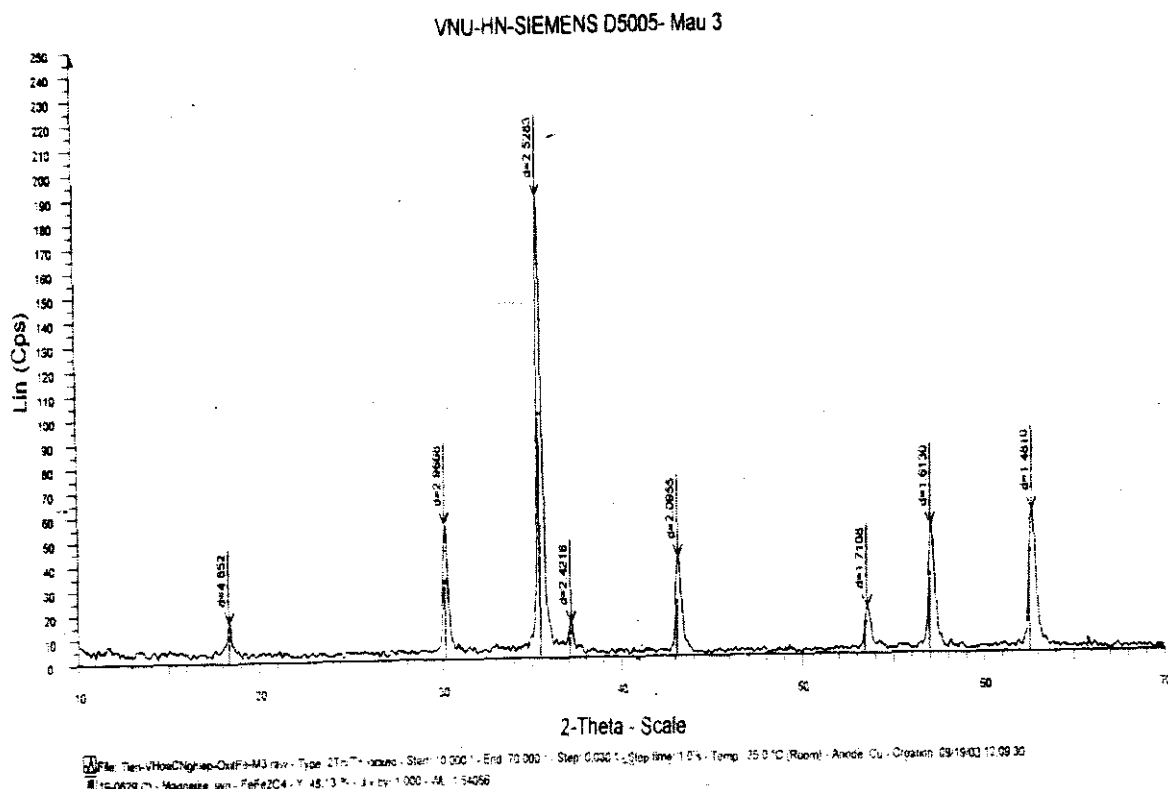
Quá trình thí nghiệm đã được tiến hành với các điều kiện như sau:

Nồng độ dung dịch $FeCl_2$, g/l:	100
Nồng độ dung dịch NaOH, % kl:	10
pH:	12
Nhiệt độ, °C:	75
Tốc độ sục không khí, ml/phút:	500

Thời gian sục không khí khoảng 4h (khi không còn $Fe(II)$), kết tủa được lọc rửa, sấy khô và phân tích xác định cấu trúc, đo bề mặt riêng theo phương pháp BET, đánh giá khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm.

Kết quả cho thấy sản phẩm là Fe_3O_4 (hình 26) có bề mặt riêng lớn, đạt 12,43 m²/g (Phiếu phân tích: Bảng B.6 ở phụ lục B); tuy nhiên khả năng phản ứng với H_2S thấp, chỉ

đạt 43 mg/g; kết quả này chứng tỏ độ xốp của sản phẩm không cao, tương tự kết quả của phương pháp đã nêu [16].



Hình 26. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu sản phẩm điều chế theo phương pháp thủy phân đồng thời oxy hóa

3.2.1.2. Điều chế Fe_3O_4 bằng cách oxy hóa bột nhão (paste) $Fe(OH)_2$

Khác với các công trình nghiên cứu thủy phân - oxy hóa dung dịch $FeCl_2$ đã nêu [12, 13], chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu điều chế Fe_3O_4 bằng cách xử lý nhiệt trực tiếp bột nhão $Fe(OH)_2$.

Bột nhão $Fe(OH)_2$ thu được do thủy phân dung dịch $FeCl_2$ bằng NaOH, sau khi lọc rửa và sấy khô được chia làm 2 phần (mẫu). Mẫu 1 được khử nước ở áp suất thấp và khử bằng hydro; mẫu 2 nung ở $400^\circ C$, áp suất thường trong 2 h rồi khử bằng hydro.

Điều kiện thí nghiệm như sau:

Giai đoạn kết tủa $Fe(OH)_2$:

Nồng độ dung dịch $FeCl_2$, g/l:	275
Nồng độ NaOH, % kl:	10

pH khi kết thúc phản ứng: 6

Giai đoạn khử nước của $Fe(OH)_2$:

Nhiệt độ, °C: 240

Thời gian, h: 2

Áp suất, mmHg: 210

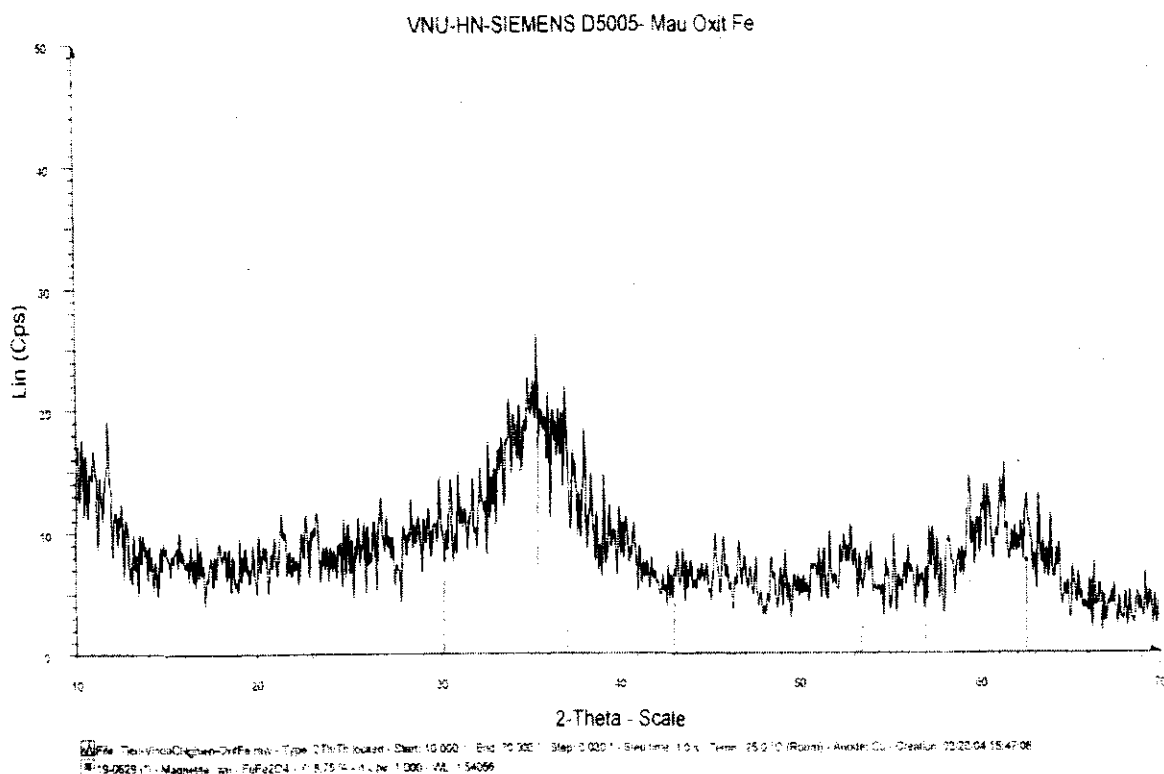
Giai đoạn khử bằng H_2 :

Nhiệt độ, °C: 350

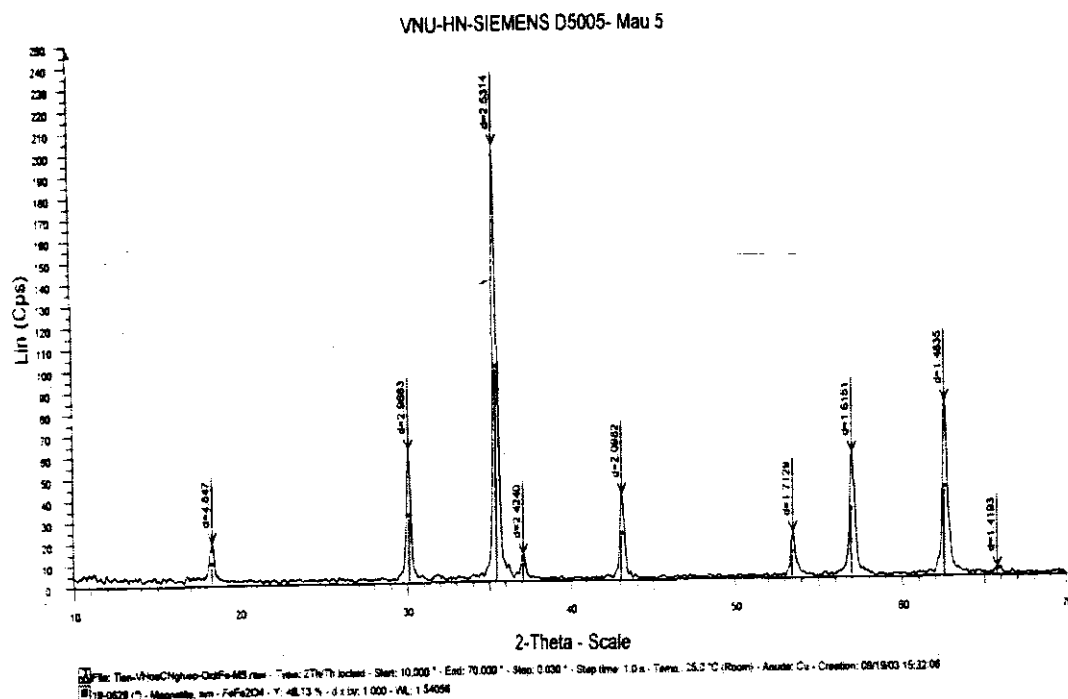
Thời gian, h: 1

Lưu lượng H_2 , ml/phút.g Fe_2O_3 : 60

Mẫu oxit sắt sau khi sấy và khử bằng hydro (mẫu 1) đã được xác định thành phần pha. Kết quả phân tích theo phương pháp nhiễu xạ tia X cho thấy oxit sắt sau khi sấy ở dạng vô định hình, có mầm tinh thể magnetit (hình 27), còn sau khi khử bằng hydro hoàn toàn ở dạng kết tinh magnetit (hình 28).



Hình 27. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu sau khi sấy bột nhão $Fe(OH)_2$



Hình 28. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu Fe_3O_4 thu được khi khử nước của hydroxit sắt ở áp suất 210 mmHg

Còn mẫu 2, khi nung ở 400°C thu được $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có màu đỏ, sau khi khử bằng hydro cũng thu được Fe_3O_4 .

Các mẫu sản phẩm được đánh giá khả năng phản ứng với H_2S . Kết quả thu được ghi trên bảng 19.

Bảng 19. Khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

Mẫu	Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g			Thời gian đạt tới cân bằng, phút
	Sau 30 phút	Sau 60 phút	Đến khi cân bằng	
M_1	60	102	369	400
M_2	55	112	123	90

Kết quả nghiên cứu cho thấy mẫu 2 được khử nước ở áp suất thường sau đó khử bằng H_2 cũng có khả năng phản ứng với H_2S nhưng chưa đạt yêu cầu, còn đối với mẫu 1 được khử nước ở áp suất thấp, sau đó khử bằng H_2 cho kết quả cao nhất. Sau thời gian 400 phút mới đạt được trạng thái cân bằng, khi đó lượng H_2S đã phản ứng - 369 mg/g.

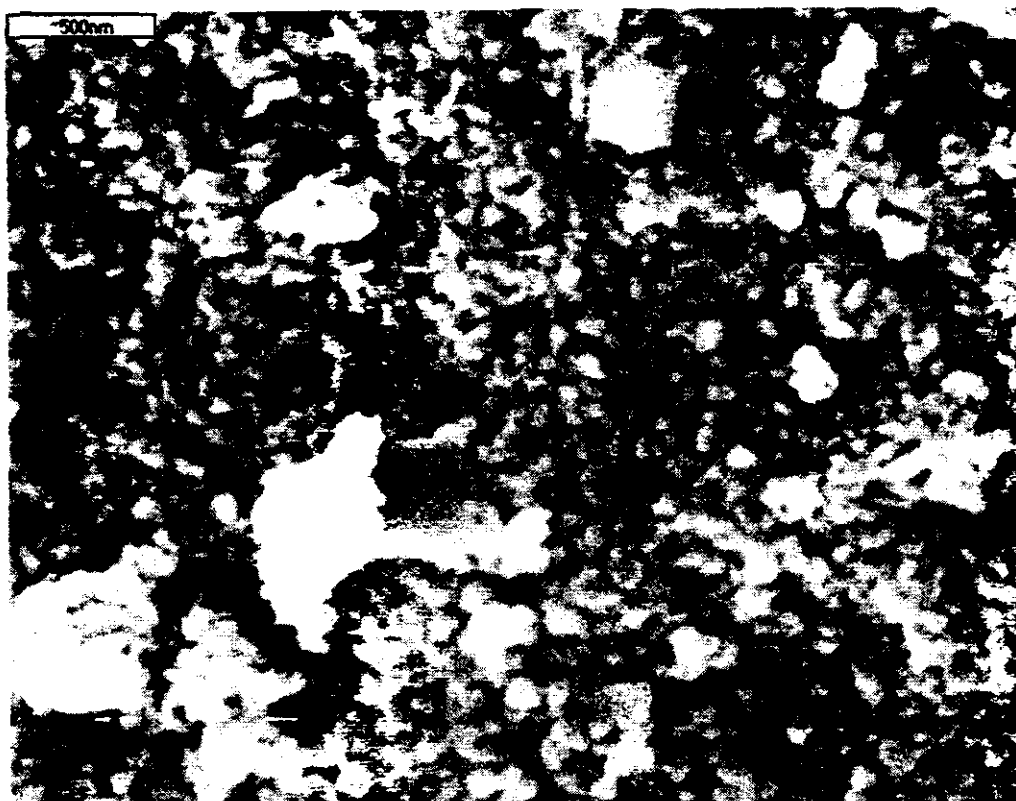
Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ FeCl_2 ban đầu đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm, chúng tôi đã sử dụng dung dịch FeCl_2 ở các nồng độ khác nhau: 75g/l (mẫu M_3), 150 g/l (M_4) và 300 g/l (M_5) để kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ trong khi vẫn giữ nguyên các điều kiện thí nghiệm khác. Kết quả thu được ghi trên bảng 20.

Bảng 20. Ảnh hưởng của nồng độ FeCl_2 khi kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ đến khả năng phản ứng với H_2S của sản phẩm

Mẫu	Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g.			Thời gian đạt tới cân bằng, phút
	Sau 30 phút	Sau 60 phút	Đến khi cân bằng	
M_3	94	129	129	60
M_4	95	135	212	120
M_5	75	130	448	520

Kết quả thu được cho thấy khi nồng độ dung dịch FeCl_2 ban đầu cao, sản phẩm thu được có khả năng phản ứng với H_2S cao hơn. Điều này khác với trường hợp kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ từ dung dịch FeCl_3 . Có thể giải thích hiện tượng này như sau:

Khi điều chế Fe_3O_4 hoạt tính từ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ cần kết tủa hydroxit sắt ở dạng gel. Muốn vậy, để phản ứng xảy ra từ từ các tác nhân kết tủa phải có nồng độ thấp, tốc độ nạp liệu chậm. Còn khi điều chế Fe_3O_4 từ $\text{Fe}(\text{OH})_2$, trong trường hợp này hydroxit sắt (II) lại có chiều hướng hình thành tinh thể. Nếu nồng độ các chất tham gia phản ứng lớn, phản ứng xảy ra nhanh sẽ thu được các phần tử có kích thước nhỏ (ảnh SEM - hình 29).



Hình 29. Ảnh SEM của mẫu sản phẩm điều chế từ $\text{Fe}(\text{OH})_2$

Như vậy, so với phương pháp điều chế oxit sắt hoạt tính bằng cách oxy hóa dung dịch FeCl_2 thành FeCl_3 rồi mới kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$, phương pháp xử lý nhiệt trực tiếp $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kết hợp với oxy hóa bằng oxy của không khí trong khi sấy cho sản phẩm có khả năng phản ứng với H_2S cao hơn. Ngoài ra, theo phương pháp này không cần thiết bị và các chất oxy hóa đắt tiền như clo để chuyển FeCl_2 thành FeCl_3 .

Tóm lại, điều kiện công nghệ điều chế oxit sắt Fe_3O_4 hoạt tính từ dung dịch FeCl_2 như sau:

- Giai đoạn kết tủa:
 - Nồng độ dung dịch FeCl_2 , g/l: 75 - 300
 - Nồng độ dung dịch NaOH , %kl: 10
 - Nhiệt độ kết tủa: nhiệt độ phòng
 - pH khi kết thúc phản ứng: 6

- Giai đoạn khử nước:
 - Nhiệt độ khử nước, °C: 240
 - Áp suất khử nước, mm Hg: 210
 - Thời gian khử nước, h: 2
- Giai đoạn khử:
 - Nhiệt độ khử bằng hydro, °C: 350
 - Thời gian khử, h: 1
 - Lưu lượng H₂, ml/phút.g Fe₂O₃: 60

3.4. NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ Fe₃O₄ TỪ BÃ THẢI BÙN ĐỎ

3.4.1. Khảo sát thành phần của bã thải bùn đỏ

3.4.1.1. Xác định thành phần hóa học

Mẫu bùn đỏ do nhà máy Hóa chất Tân Bình cung cấp đã được phân tích xác định thành phần hóa học, số liệu phân tích ghi trên bảng 21.

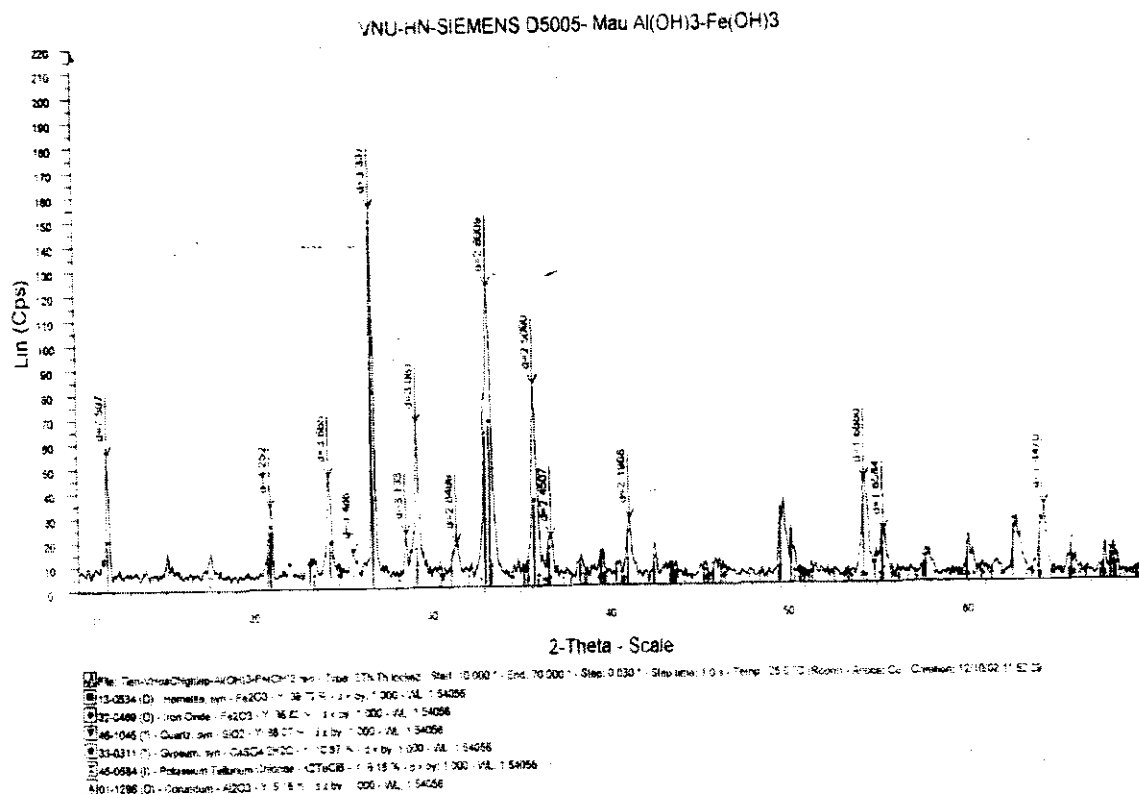
Bảng 21. Thành phần hóa học của bã thải bùn đỏ, %kl

4,86	22,68	45,72	6,74	0,14	0,23	0,09	0,19	0,18	2,14	0,15	1,56	15,56
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	MnO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O	MKN

MKN: Lượng mất khi nung

3.4.1.2. Xác định thành phần khoáng

Ngoài số liệu về phân tích hóa học, mẫu bùn đỏ cũng được xác định thành phần khoáng nhờ phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X (hình 30) cho thấy bã thải bùn đỏ chủ yếu gồm hematit Fe₂O₃, oxit nhôm ở dạng corundum và các tạp chất khác như SiO₂, K₂TiCl₆, CaSO₄.2H₂O. Gips hình thành là do nước thải của xường H₂SO₄ chảy chung vào nguồn thải.



Hình 30. Giảm đồ nhiễu xạ tia X của mẫu bùn đỏ

3.4.2. Nghiên cứu xử lý bùn đỏ bằng axit H_2SO_4

Mục đích nghiên cứu của chúng tôi là tách nhôm khỏi bùn đỏ để thu được oxit sắt sau đó sẽ xử lý tiếp theo hướng của đề tài.

Dựa trên cơ sở những kết quả nghiên cứu tách nhôm và silic khỏi bùn đỏ đã công bố [21], chúng tôi đã tiến hành xử lý mẫu bùn đỏ bằng axit H_2SO_4 nồng độ 45 % ở nhiệt độ thường, tỷ lệ rắn/lỏng bằng 1:3, thời gian hòa tách 1 h.

Sau khi hòa tách, lượng bã còn lại được lọc rửa, sấy khô rồi xác định hàm lượng Al_2O_3 , SiO_2 và Fe_2O_3 . Tính hiệu suất hòa tách của một số hợp chất chính trong bùn đỏ. Kết quả ghi trên bảng 22.

Bảng 22. Thành phần hóa học của bùn đỏ sau khi hòa tách bằng H_2SO_4

Hợp chất Hạng mục	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2
Thành phần, %	55,60	14,32	2,65
Hiệu suất hòa tách, %	0,5	50,86	46,35

Như vậy, trong quá trình hòa tách với điều kiện như trên, oxit sắt hòa tan với lượng không đáng kể, oxit nhôm bị hòa tan khoảng 50 % và silic – 46 %.

Bã bùn đỏ sau hòa tách nhôm và silic được nung ở $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ dưới áp suất 210 mmHg trong thời gian 2 h, sau đó nung khử trong dòng H_2 với lưu lượng 60 ml/phút.g. Fe_2O_3 ở nhiệt độ 350°C trong thời gian 1h rồi xác định khả năng phản ứng với H_2S . Kết quả ghi trên bảng 23.

Bảng 23. Khả năng phản ứng với H_2S của oxit sắt điều chế từ bùn đỏ

Tên vật liệu	Khả năng phản ứng với H_2S , mg/g
Bùn đỏ	72
Quặng magnetit thiên nhiên	16

Kết quả cho thấy khả năng phản ứng của oxit sắt điều chế từ bùn đỏ với H_2S thấp, chưa đạt yêu cầu mong muốn. Có thể việc nung mẫu dưới áp suất thấp không làm thay đổi nhiều về cấu trúc tinh thể cũng như tính chất vật lý (bề mặt riêng, độ xốp) của Fe_2O_3 .

3.4.3. Nghiên cứu xử lý bùn đỏ bằng axit HCl

Với mục đích sử dụng bùn đỏ như một nguyên liệu chứa sắt chúng tôi đã tiến hành hòa tan bùn đỏ bằng HCl để thu được $FeCl_3$, sau đó kết tủa thành $Fe(OH)_3$ rồi chế biến tiếp thành Fe_3O_4 .

3.4.3.1. Xác định lượng axit HCl thích hợp để hòa tách bùn đỏ

Thí nghiệm được tiến hành ở $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ với nồng độ HCl là 20 %, thời gian phản ứng 60 phút. Lượng axit HCl lấy từ 100 % đến 200 % so với lượng hợp thức để hòa tan Fe_2O_3 và

Al_2O_3 . Sau khi rửa pha rắn, sấy khô và phân tích hàm lượng sắt rồi tính hiệu suất hòa tách. Kết quả thu được ghi trên bảng 24 và biểu thị trên hình 31.

Bảng 24. Ảnh hưởng của lượng HCl đến hiệu suất tách sắt

STT	Lượng axit, % so với hợp thức	Hiệu suất tách sắt, %
1	100	67,0
2	120	71,5
3	160	96,3
4	200	98,4

Nhân xét:

Khi lượng axit HCl tăng đã làm tăng hiệu suất tách sắt, nhưng khi quá dư HCl sẽ gây phức tạp cho việc xử lý nước lọc sau này, nên để đảm bảo tỷ lệ rắn:lỏng vừa phải chúng tôi chọn lượng axit HCl là 160 % so với lượng hợp thức để hòa tách sắt.

3.4.3.2. Xác định nồng độ HCl thích hợp

Để xác định nồng độ HCl thích hợp đã tiến hành thí nghiệm ở nhiệt độ $90^{\circ}C$, lượng axit lấy với lượng 160 % so với lượng hợp thức, thời gian 60 phút. Nồng độ axit HCl thay đổi từ 10 ÷ 25 %. Kết quả thí nghiệm ghi trên bảng 25 và biểu thị trên hình 31.

Bảng 25. Ảnh hưởng của nồng độ HCl đến hiệu suất tách sắt

STT	Nồng độ HCl, %	Hiệu suất tách sắt, %
1	10	44,5
2	15	71,2
3	20	96,3
4	25	98,5

Nhân xét:

Khi nồng độ axit HCl tăng thì hiệu suất tách sắt cũng tăng, nhưng ở nồng độ trên 20 % làm cho HCl bay hơi nhiều, sẽ gây khó khăn cho việc chế tạo thiết bị. Vì vậy nồng độ HCl 20 % được coi là thích hợp.

3.4.3.3. Xác định nhiệt độ và thời gian hòa tách thích hợp

Trong thí nghiệm đã lấy nồng độ axit HCl là 20 %, lượng axit là 160 % so với lượng hợp thức. Nhiệt độ thay đổi từ 30 đến 90 °C và thời gian thay đổi từ 15 phút đến 120 phút.

Kết quả ghi trên bảng 26 và biểu diễn trên hình 31.

Bảng 26. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian đến hiệu suất tách sắt

STT	Nhiệt độ, °C	Thời gian, phút	Hiệu suất tách sắt, %
1	30	60	26,3
2	-	90	26,7
3	-	120	28,2
4	50	60	42,2
5	-	90	46,6
6	-	120	54,2
7	70	60	72,1
8	-	90	81,3
9	-	120	87,4
10	90	15	79,2
11	-	20	84,1
12	-	30	91,2
13	-	45	93,6
14	-	60	96,3
15	-	90	97,2

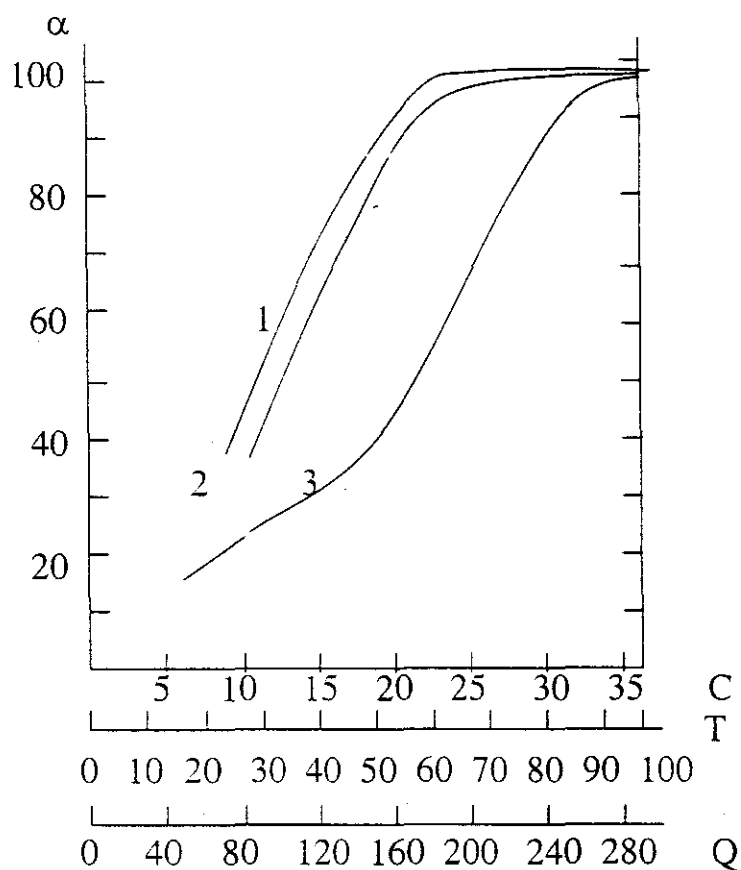
Nhận xét:

Khi nhiệt độ và thời gian hòa tách tăng đều dẫn đến tăng hiệu suất hòa tách sắt. Ở 90 °C hiệu suất tách sắt đạt giá trị cao hơn cả, nhưng tăng thời gian đến 90 phút hiệu suất tách sắt cũng chỉ đạt 97,2 %. Do vậy nhiệt độ và thời gian thích hợp để hòa tách là 90 °C và 60 phút.

Tóm lại: Điều kiện thích hợp để hòa tách sắt từ bùn đỏ bằng axit HCl là:

Nhiệt độ, °C:	90
Nồng độ axit HCl, %kl:	20
Lượng axit, % so với hợp thức:	160
Thời gian, phút:	60

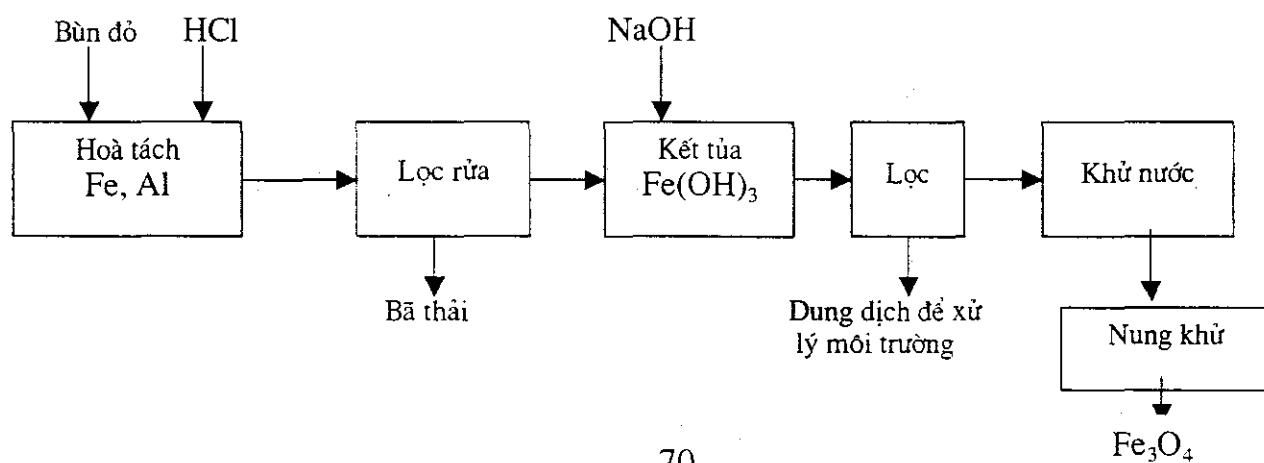
Ở điều kiện này hiệu suất tách sắt đạt 96,3 %, hiệu suất tách nhôm đạt 97,8%.



Hình 31. Sự phụ thuộc hiệu suất tách sắt (α) vào nồng độ HCl (C , %),
nhiệt độ (T , $^\circ\text{C}$) và lượng axit (Q , % so với hợp thức)

1 - Phụ thuộc vào lượng axit; 2 - Phụ thuộc vào nồng độ axit; 3 - Phụ thuộc vào nhiệt độ

Dung dịch sau khi hòa tách được dùng để kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và điều chế oxit sắt hoạt tính (Fe_3O_4) theo sơ đồ sau:



Quá trình kết tủa được tiến hành đến pH = 5 để hạn chế kết tủa $\text{Al}(\text{OH})_3$, hydroxit sắt thu được có thành phần như sau:

- Hàm lượng Fe_2O_3 , %:	51,87
- Hàm lượng Al_2O_3 , %:	20,27

Sau đó tiến hành khử nước ở nhiệt độ 240°C , áp suất 210 mm Hg và nung khử trong dòng H_2 ở 350°C với lưu lượng 60 ml/phút. gFe_2O_3 .

Sản phẩm thu được đã đánh giá khả năng phản ứng với H_2S , kết quả cho thấy 1 g mẫu phản ứng được 81mg H_2S .

Tuy kết quả có cao hơn so với mẫu Fe_3O_4 thu được từ bùn đỏ khi dùng axit H_2SO_4 để tách nhôm, nhưng vẫn chưa đạt yêu cầu.

Tóm lại, hướng nghiên cứu sử dụng bã thải bùn đỏ để điều chế oxit sắt hoạt tính làm chất phản ứng với H_2S khi khoan dầu khí là chưa khả thi, do chi phí nhiều hoá chất mà kết quả thu được vẫn chưa đạt yêu cầu; mặt khác cần tìm giải pháp tách riêng $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và $\text{Al}(\text{OH})_3$.

3.5. NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG BÙN THẢI CỦA NHÀ MÁY ỐNG THÉP TRÁNG KẼM

Trong quá trình sản xuất, các ống thép được tẩy rửa dầu mỡ và loại bỏ oxit sắt trên bề mặt bằng axit HCl. Quy trình tẩy rửa và xử lý chất thải của Công ty Hoà phát như sau:

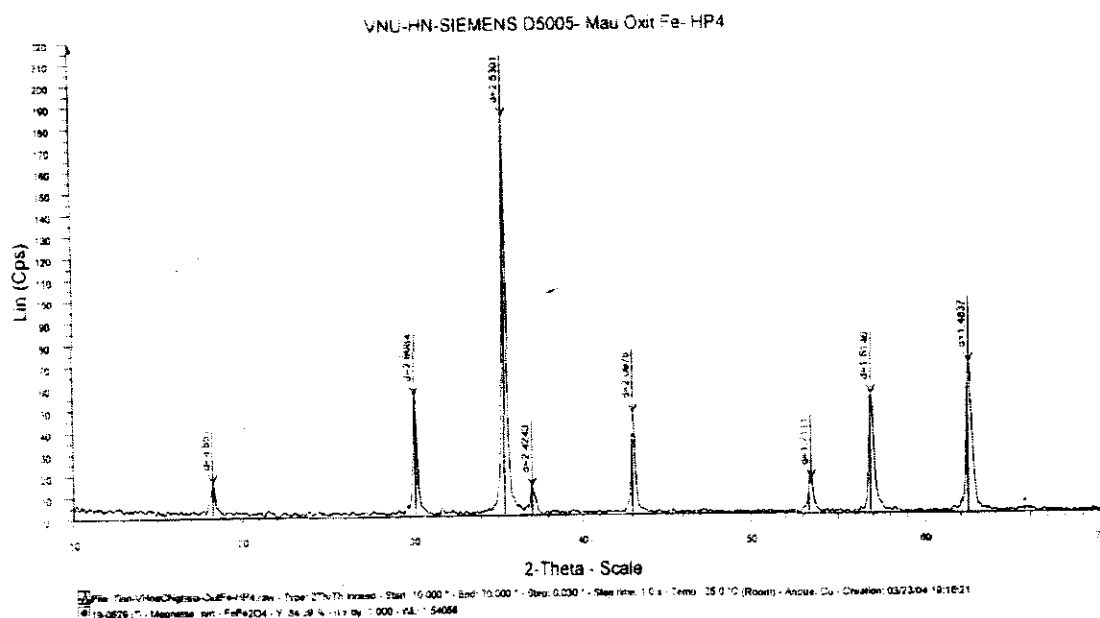
Ống thép được ngâm vào bể chứa NaOH để tẩy dầu mỡ, sau đó nhúng qua bể nước sạch rồi lần lượt qua bể axit HCl đặc (có nồng độ $16 \div 17\%$) và bể axit HCl loãng, mỗi bể có dung tích 10 m^3 , cuối cùng được rửa bằng nước sạch và đem đi tráng kẽm (theo sơ đồ sau):

Kết quả thu được ghi trên bảng 28

Bảng 28. Khả năng phản ứng với H_2S của các mẫu

Sở dĩ mẫu M_1 và M_2 có khả năng phản ứng với H_2S thấp là do trong bùn thải còn chứa lượng kẽm khá lớn (từ 10 đến 28 %). Trên giản đồ nhiễu xạ tia X cũng phản ánh rõ điều này (hình 32 và 33).

73



Hình 33. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu sản phẩm điều chế từ bùn Hoà Phát
(tạp chất kẽm 0,6 %)

Do vậy, nếu chỉ với mục đích điều chế oxit sắt hoạt tính cần có giải pháp tách riêng nguồn thải để đỡ chi phí hóa chất tách loại kẽm. Cụ thể cần đề xuất: khi xử lý những lò hàng phế phẩm sẽ tập trung nước thải vào bể chứa riêng để thu hồi kẽm, còn khi sản xuất bình thường, nước thải và bùn thải chỉ chứa sắt, lượng tạp chất kẽm không đáng kể. Loại bùn thải này được dùng làm nguyên liệu để sản xuất bột oxit sắt hoạt tính.

Theo chế độ công nghệ đã nghiên cứu ở trên, sản phẩm có những tính chất sau:

Chỉ tiêu:	Mẫu từ bùn Hòa Phát	Mẫu của Singapore
Khối lượng riêng, g/cm ³ :	4,1	4,5
Kích thước hạt, µm:	< 50 *	-
Bề mặt riêng, m ² /g:	> 13,7 **	5,7 ***
Khả năng phản ứng với H ₂ S, mg/g:	>125	125

* Phiếu phân tích cỡ hạt: bảng B.8 ở phần phụ lục B

** Phiếu phân tích: bảng B.9 ở phần phụ lục B

*** Phiếu phân tích : bảng B.5 ở phần phụ lục B

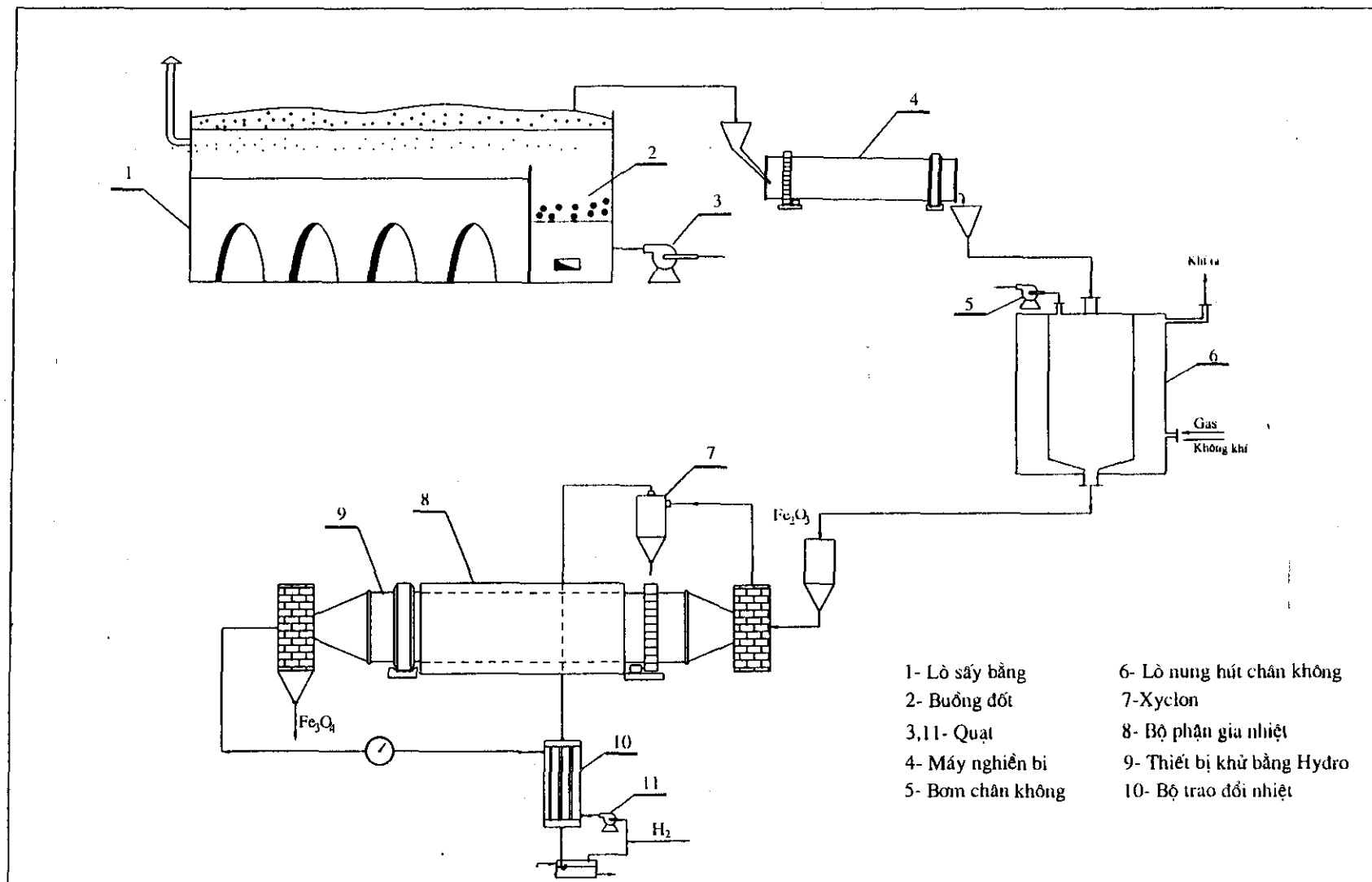
So với mẫu sản phẩm của Singapore, những chỉ tiêu chính như bề mặt riêng và khả năng phản ứng với H_2S đều hơn hẳn, nhưng tỷ trọng nhỏ hơn do xuất phát từ nguồn nguyên liệu và phương pháp điều chế khác nhau.

Ngoài ra, chúng tôi còn đo độ nhiễm từ bão hòa của sản phẩm (phiếu phân tích: hình B.1, B.2 ở phần phụ lục B). Kết quả cho thấy độ nhiễm từ bão hòa của sản phẩm điều chế từ bùn thải của Công ty Ống thép Hòa Phát tương đương với mẫu chào của Singapo.

3.6. MÔ PHỎNG SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT BỘT OXIT SẮT HOẠT TÍNH TỪ BÙN THẢI SAU TẨY GỈ THÉP

Dựa trên kết quả nghiên cứu điều chế bột oxit sắt hoạt tính từ bùn thải sau tẩy gỉ của Công ty Ống thép Hoà Phát chúng tôi đề xuất sơ đồ công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính dùng để xử lý khí H_2S khi khoan dầu với quy mô pilot 500 tấn/năm (Hình 34).

Bùn thải được sấy trong lò bằng đốt than đến độ ẩm nhỏ hơn 1 %, sau đó được nghiền đến kích thước nhỏ hơn 0,05 mm. Tiếp theo vật liệu được chuyển vào lò nung hút chân không để khử nước. Lò nung hút chân không có dạng hình ống gồm 2 lớp. Ống trong bằng thép không gỉ có đường kính trong là 400 mm, chiều cao 2.500 mm. Lớp ngoài xây bằng gạch chịu nhiệt, đường kính trong là 600 mm. Vật liệu trong lò được gia nhiệt bằng khí nóng do đốt gas đi từ dưới lên trong vành khăn. Lò làm việc theo chế độ gián đoạn.



Hình 34. Sơ đồ công nghệ sản xuất Fe_3O_4 từ bùn thải của quá trình tẩy gỉ thép

Sau khi ra khỏi lò nung hút chân không oxit sắt được hệ thống vít xoắn chuyển vào lò nung khử bằng hydro. Lò nung khử là lò quay cũng bằng thép không gỉ, chiều dài 4.000 mm, đường kính trong 400 mm, có lớp áo gia nhiệt bằng điện.

Khí hydro được liên tục tuần hoàn nhờ quạt đẩy với áp suất 1,35 at. Sau khi ra khỏi lò được hút qua bộ phận tách nước và làm nguội, đồng thời để hâm nóng hydro trước khi vào lò. Lượng khí hydro tiêu hao trong quá trình khử được bổ sung thường xuyên bằng lượng hydro mới.

Khi quá trình khử đạt yêu cầu sẽ ngừng cấp nhiệt nhưng lượng hydro vẫn được tuần hoàn để làm nguội sản phẩm. Giai đoạn này khí hydro từ lò ra chủ yếu được trao đổi nhiệt với nước ở bể làm lạnh.

Khi nhiệt độ sản phẩm đạt 50 °C được tháo ra để đóng bao.

Chế độ vận hành công nghệ:

Giai đoạn sấy:

Độ ẩm vật liệu vào, %:	60 - 65
Độ ẩm vật liệu ra, %:	< 1
Nhiệt độ vật liệu, °C:	105 - 110

Giai đoạn khử nước;

Nhiệt độ vật liệu, °C:	240 - 260
Áp suất đỉnh lò, mmHg:	210
Nhiệt độ khí cháy ở đáy lò, °C:	250 - 280
Thời gian lưu 1 mẻ liệu, h:	2

Giai đoạn khử bằng hydro:

Nhiệt độ vật liệu khi khử, °C:	340 - 350
Áp suất hydro, at:	1,35
Thời gian lưu 1 mẻ liệu, h:	1
Nhiệt độ vật liệu khi làm nguội, °C:	50

Danh mục các thiết bị chính cho dây chuyền pilot 500T/n

S TT	Tên thiết bị	Số lượng	Đặc tính kỹ thuật
1	Lò sấy bằng	1	Năng suất: 200 kg/h Buồng đốt than và đường dẫn khí nóng: Gạch chịu nhiệt Sàn sấy: thép tấm. S sàn: 3 m ² . Quạt N = 0,5 kW.
2	Máy nghiền bi	1	Năng suất: 200 kg/h. Động cơ giảm tốc N = 4,5 kW
3	Lò nung hút chân không	1	Năng suất: 300 kg/mẻ. φ = 400 mm, h = 2.500 mm Lớp trong: thép không gỉ. Lớp ngoài: gạch chịu nhiệt. Quạt hút N = 2,8 kW.
4	Lò nung khử	1	Năng suất: 300 kg/mẻ. Thép không gỉ. φ = 400 mm, L = 4.000 mm. Gia nhiệt bằng điện: 33 kW Động cơ giảm tốc N = 3 kW. Quạt N = 1,2 kW

Dự tính giá thành sản phẩm

1. Khấu hao thiết bị

- Tổng chi phí đầu tư cho thiết bị: 2.000.000.000 đồng
- Thời gian khấu hao: 10 năm.
- Sản lượng: 500 Tấn/năm.
- Chi phí khấu hao cho 1 tấn sản phẩm là: $= \frac{2000000000}{10.500} = 400.000$ đồng

2. Chi phí nhân công

- Lao động trực tiếp làm việc ở các khâu sản xuất là: 9 người.
- Lao động kỹ thuật 1 người (tính bằng 2 lao động trực tiếp).

- Số ngày làm việc trong năm: 300 ngày.
- Lượng sản phẩm sản xuất trong 1 ngày: $\frac{500}{300} = 1,67$ tấn.
- Giá trị 1 ngày công (kể cả bảo hiểm xã hội, bồi dưỡng độc hại): 80.000 đồng.
- Chi phí nhân công cho 1 tấn sản phẩm là: $\frac{80.000 \times 11}{1,67} = 527.000$ đồng.

3. Chi phí nguyên, nhiên vật liệu

STT	Tên chủng loại	Đơn vị	Số lượng	Đơn giá, đồng	Thành tiền, đồng	Ghi chú
1	Bùn thải	Tấn	2,9	100.000	290.000	Vận chuyển
2	Than	kg	270	4.000	1.080.000	
3	Điện	kWh	300	1.700	510.000	
4	Gas	kg	38,7	12.000	464.400	
5	Hydro	kg	4,2	40.000	168.000	
6	Nước	m ³	3	6.000	18.000	Làm lạnh khí hydro
Tổng cộng					2.530.400	

4. Giá thành xuất xưởng cho một tấn sản phẩm

STT	Khoản mục	Chi phí (đồng)
1	Khấu hao thiết bị	400.000
2	Nhân công	527.000
3	Nguyên, nhiên vật liệu	2.530.400
Tổng cộng		3.457.400

Chỉ tiêu chất lượng sản phẩm:

Tính tan:	không tan trong nước và dầu
Khối lượng riêng, g/cm ³ :	4,1
Kích thước hạt, 1,5 ÷ 50,0 μm	100%
2,0 ÷ 20,0 μm	90
Bề mặt riêng, m ² /g:	> 10
Khả năng phản ứng với H ₂ S, mg/g:	> 125

Các chỉ tiêu nêu trên sẽ được hiệu chỉnh phù hợp sau khi được triển khai sản xuất thử nghiệm dài ngày ở quy mô pilot.

KẾT LUẬN

Đề tài đã triển khai nghiên cứu điều chế bột oxit sắt hoạt tính để xử lý H_2S khi khoan dầu theo các nội dung sau:

- Nghiên cứu phương pháp điều chế Fe_3O_4 từ dung dịch FeCl_3 .
- Nghiên cứu phương pháp điều chế Fe_3O_4 trực tiếp từ dung dịch FeCl_2
- Nghiên cứu dùng bã thải bùn đỏ của công nghiệp sản xuất nhôm làm nguyên liệu đầu để sản xuất oxit sắt hoạt tính.
- Nghiên cứu dùng bùn thải hydroxit sắt (II) của cơ sở sản xuất ống thép mạ kẽm làm nguyên liệu.

So sánh các phương pháp điều chế Fe_3O_4 nói trên thấy rằng phương pháp dùng FeCl_2 kết tủa thành $\text{Fe}(\text{OH})_2$ sau đó xử lý nhiệt trực tiếp có nhiều ưu điểm do không cần chất oxy hoá là clo, sản phẩm lại có khả năng phản ứng với H_2S cao hơn.

Điểm mới của phương pháp này là: không qua bước chuyển kết tủa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ thành $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và quá trình khử nước của hydroxit sắt được thực hiện dưới áp suất thấp, nhờ đó sản phẩm có bề mặt riêng lớn, độ xốp cao và khả năng phản ứng với H_2S cao

Phương pháp này hoàn toàn áp dụng được cho việc sản xuất bột oxit sắt hoạt tính từ bùn thải, nước thải của các cơ sở mạ điện, sản xuất ống thép tráng kẽm hay chất thải của sản xuất bột màu titan trên cơ sở phân giải quặng ilmenit bằng axit vô cơ. Sản phẩm thu được có nhiều chỉ tiêu chính cao hơn mẫu chào hàng của Singapore.

Dựa trên kết quả nghiên cứu, chúng tôi đã đề xuất sơ đồ công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính ở quy mô pilot năng suất 500 T/n, gồm các thiết bị chính, tính toán chỉ tiêu tiêu hao nguyên vật liệu. Khi được triển khai sản xuất thử nghiệm dài ngày, các chỉ tiêu kinh tế - kỹ thuật sẽ được hiệu chỉnh chính xác hơn.

Mẫu sản phẩm hiện đang được giới thiệu với ngành Công nghiệp Dầu khí để phát triển tiếp.

PHẦN II

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT SÉT HỮU CƠ

CHƯƠNG 1

TỔNG QUAN

1.1. KHÁI QUÁT VỀ KHOÁNG SÉT

Khoáng sét tồn tại trong tự nhiên ở dạng các lớp mỏng, có kích thước nhỏ hơn $2\text{ }\mu\text{m}$, có tính dẻo và dễ phân tán trong nước. Chúng liên kết với nhau bằng lực Van der Waals. Bằng các phương pháp nghiên cứu cấu trúc người ta biết được khoáng sét là một loại Alumino silicat được cấu tạo từ các tứ diện ôxit silic (SiO_4) liên kết với các mạng bát diện (MeO_6) trong đó Me có thể là Al hoặc Mg. Tất cả các khoáng sét đều chứa hai nguyên tố chính là Si và Al, ngoài ra còn có các nguyên tố khác như Fe, Mg và một lượng nhỏ Na, K, Ca.

Tính chất đặc trưng của khoáng sét là khả năng trương nở khi hấp phụ nước cũng như các chất phân cực (glycol, glycerin). Do vậy khoáng sét được phân chia làm hai loại: trương nở và không trương nở. Sét trương nở có tên gọi chung là Smectite. Ngoài ra khoáng sét còn khác biệt nhau về khoảng cách cơ bản d_{001} (basal spacing). Dựa vào các đặc điểm trên người ta phân loại khoáng sét theo bảng 29 [24]:

Bảng 29: Phân loại khoáng sét

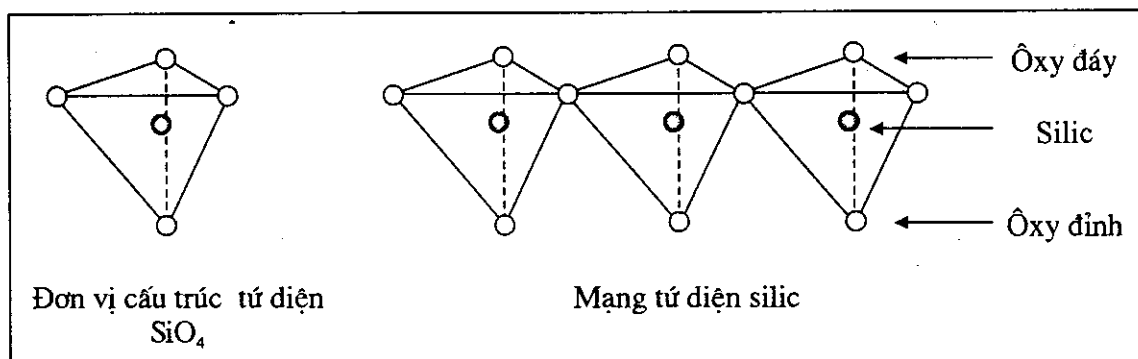
Sét trương nở	Thành phần chính	d_{001} (*)	Sét không trương nở	Thành phần chính	d_{001} (*)
Smectites			Illit	K, Al (Fe, Mg lượng nhỏ)	10
Beidellit	Al	17	Glauconit	K, Fe^{2+} , Fe^{3+}	10
Montmorillonit(**)	Al (Mg, Fe^{2+} lượng nhỏ)	17	Celadonit	K, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg, Al	10
Nontronit	Fe^{3+}	17	Clorit	Mg, Fe, Al	14
Saponit	Mg, Al	17	Berthierin	Fe^{2+} , Al, (Mg lượng nhỏ)	7
Vermiculit	Mg, Fe^{2+} , Al (Fe^{3+} lượng nhỏ)	15,5	Kaolinit	Al	7
			Halloysit	Al	10,2
			Sepiolit	Mg, Al	12,4
			Palygorskit	Mg, Al	10,5
			Talc	Mg, Fe^{2+}	9,6

(*) : Khoáng sét bão hoà glycol. (**) : Montmorillonit có nhiều Mg có tên gọi là Hectorite

1.1.1. Cấu trúc của khoáng sét

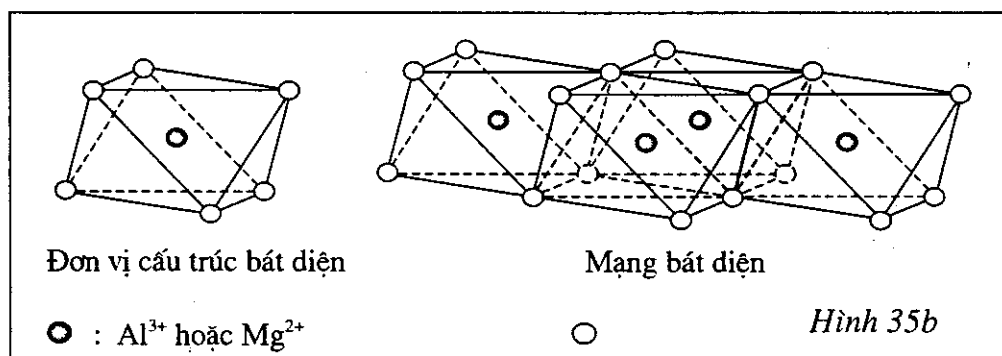
Khoáng sét tự nhiên có cấu trúc lớp. Các lớp của khoáng sét được tạo ra từ hai đơn vị cấu trúc cơ bản là tứ diện SiO_4 (Hình 35a) và bát diện MeO_6 (Hình 35b) trong đó Me có thể là Al, Fe, Mg...

Trong tứ diện oxit silíc, bốn nguyên tử Oxy bao quanh một nguyên tử silic nằm ở tâm. Silic có thể bị thay thế bởi nhôm và đôi khi có thể bằng Fe^{3+} . Tất cả các anion trong tứ diện đều là oxy. Các nguyên tử Si trong tứ diện liên kết với nhau qua một nguyên tử oxy gộp chung (gọi là nguyên tử oxy gộp chung) tạo thành mạng tứ diện. Các nguyên tử oxy gộp chung nằm trên một mặt phẳng được gọi là oxy đáy. Các nguyên tử oxy ở cuối mạng tứ diện gọi là oxy đỉnh (hình 35a).



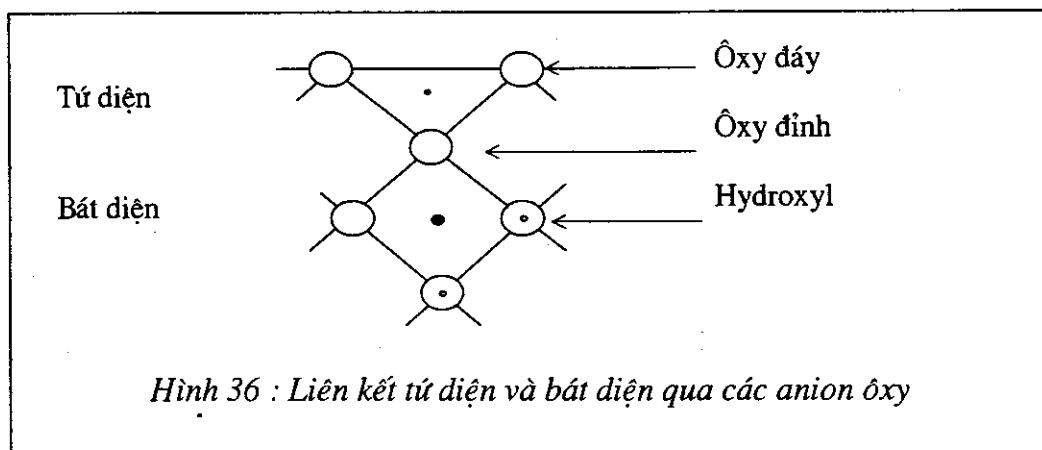
Hình 35a

Trong đơn vị cấu trúc bát diện, các cation nằm giữa thường là Al, Mg, Fe^{2+} , đôi khi có thể là Fe^{3+} , Ti, Ni, Zn, Cr.... Các cation này liên kết với 6 nguyên tử oxy hay nhóm hydroxyl nằm ở đỉnh. Các cation trong các đơn vị bát diện liên kết với nhau qua các anion gộp chung (O^{2-} hoặc OH^-) tạo thành mạng bát diện (hình 35b).



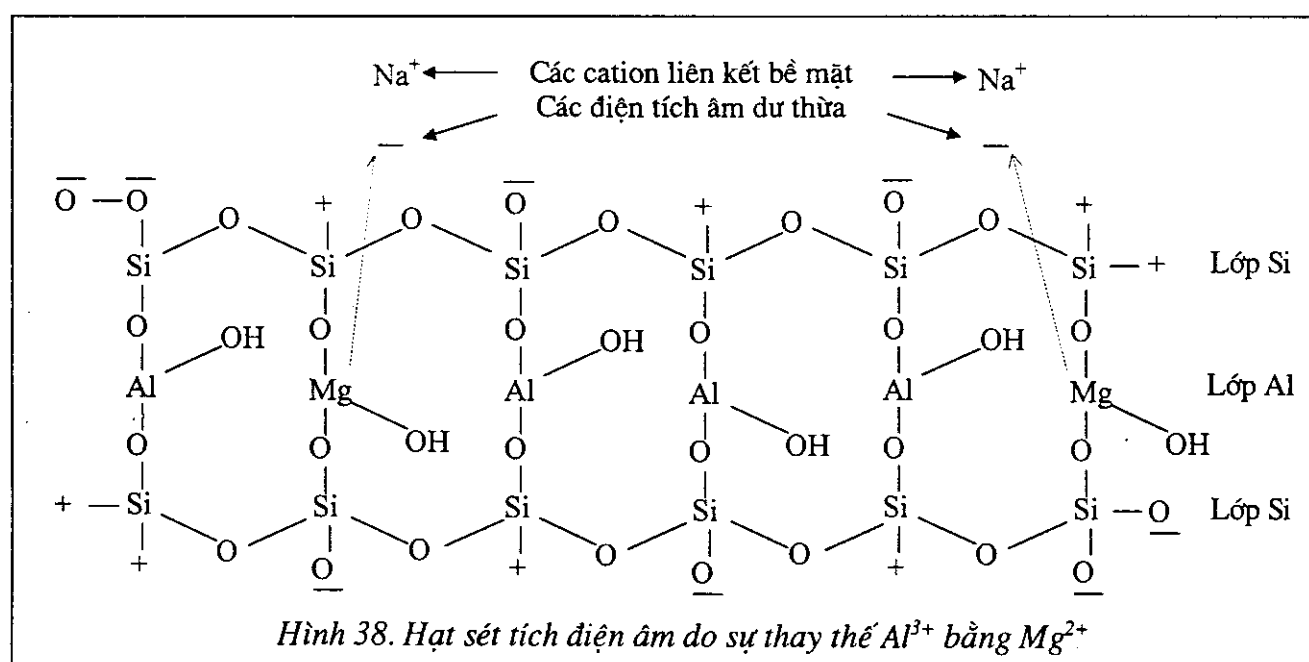
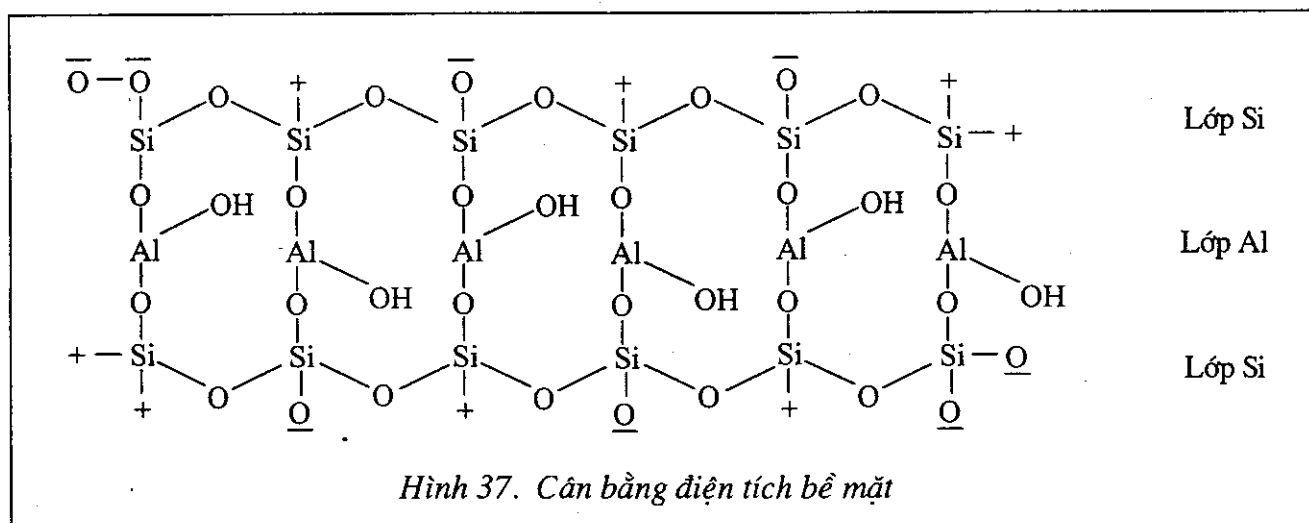
Hình 35b

Các đơn vị cấu trúc trong các mạng bát diện và mạng tứ diện liên kết với nhau theo một trật tự nhất định, theo đó cation trong bát diện liên kết với cation tứ diện qua các nguyên tử oxy đỉnh (hình 36).



Các mạng tứ diện và bát diện có thể kết hợp với nhau theo kiểu 1:1 (1 mạng tứ diện liên kết với 1 mạng bát diện) hoặc 2:1 (lớp bát diện xen giữa hai lớp tứ diện) hoặc 2:1+1 (có thêm một lớp bát diện xen giữa) để tạo thành những khoáng sét khác nhau. Trong cùng một cấu trúc có hai dạng: diocta và triocta. Đối với dạng diocta thì trong mạng bát diện cứ ba vị trí tâm bát diện thì có 2 vị trí là ion kim loại hoá trị 3 (thường là Al^{3+}), còn một vị trí bỏ trống. Trong khi đó dạng triocta mỗi vị trí tâm bát diện đều bị chiếm giữ bởi một ion kim loại hoá trị 2 (Mg^{2+}). Montmorillonit có cấu trúc diocta 2:1.

Sự kết hợp lý tưởng của mạng tứ diện và bát diện cho cấu trúc cân bằng về điện tích. Tuy nhiên trong thực tế một phần cation trong tâm tứ diện hoặc bát diện bị thay thế bằng cation có hoá trị nhỏ hơn, vì thế tạo ra điện tích âm trên bề mặt [25]. Sự thay thế này gọi là thay thế đồng hình. Ví dụ Silic trong tứ diện bị thay thế bằng sắt hay trong bát diện nhôm bị thay thế bằng magie. Điện tích âm trên bề mặt sẽ được trung hòa bằng các cation Ca^{2+} , Na^+ , K^+ . Các cation này có thể bị thay thế bằng các cation khác, vì vậy được gọi là cation trao đổi (xem hình 37, 38). Nhờ vào tính chất này mà một số khoáng sét có khả năng phản ứng hoá học cao.



Cấu trúc và tính chất của một số khoáng sét được trình bày ở các bảng 30, 31 [26]:

Bảng 30. Cấu trúc và tính chất của một số khoáng sét

Tính chất	Cao lanh	Mica	Mont*	Attap*	Chlorite
Kiểu lớp	1:1	2:1	2:1	2:1	2:1+1
Cấu trúc tinh thể	lớp	lớp	lớp	lớp	lớp
Kích thước hạt (μ)	0,5 - 5	$\geq 0,5$	0,1 - 2	0,1 - 1	0,1 - 5
Diện tích bề mặt BET-N2-m ² /g	15 - 25	50 - 110	30 - 80	200	140
Dung lượng trao đổi cation meq/100g	3 - 15	10 - 40	80 - 150	15 - 25	10 - 40
Độ nhớt trong nước	thấp	thấp	cao	cao	thấp
Ảnh hưởng của muối	keo tụ	keo tụ	keo tụ	keo tụ ít hoặc không	keo tụ

*Mont**: Montmorillonite

*Attap**: Attapulgate

Bảng 31. Cấu trúc và tính chất của một số khoáng sét

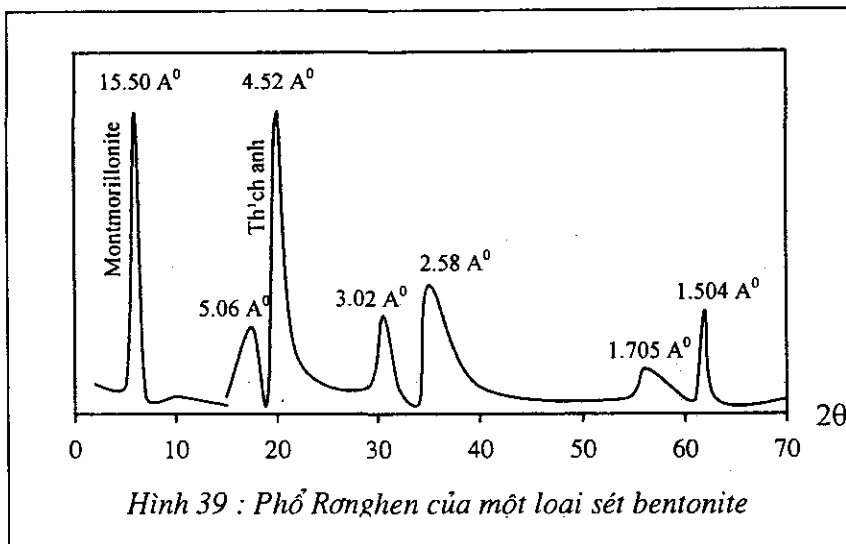
Nhóm	Cấu trúc	Diện tích bề mặt (μ Culong/cm ²)	Cation trao đổi	Khoảng cách cơ bản d_{001} (Å ⁰)	Tính trương nở
Kaolinite	1:1 lớp	không	không	7,2	không
Talc	2:1 lớp	không	không	9,3	không
Smectite	2:1 lớp	0,3 - 0,6 (*)	Na ⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺	11 - 15	có
Vermiculite	2:1 lớp	1,0 - 4,0	K ⁺ , Mg ²⁺	14 - 15	có
Illite	2:1 lớp	1,3 - 2,0	K ⁺	10	không
Mica	2:1 lớp	2,0 (*)	K ⁺	10	không
Chlorite	2:2 lớp	thay đổi	khoáng Bruxit	14	không
Sepiolite	2:1 chuỗi	không	không	12	không
Palygorskite	2:1 chuỗi	nhỏ	không	10,5	không

(*) Có tài liệu cho rằng diện tích bề mặt của Smectite có thể từ 0,2 đến 0,9 và đối với Mica là 0,9 đến 1,0

1.1.2. Các phương pháp nghiên cứu cấu trúc khoáng sét

Có thể dùng các phương pháp như nhiễu xạ Ronghen (XRD), phân tích nhiệt trọng lượng (TG), phân tích nhiệt vi sai (DTA), quang phổ hồng ngoại (IR) và hiển vi điện tử (SEM, TEM) để nghiên cứu cấu trúc của khoáng sét [24].

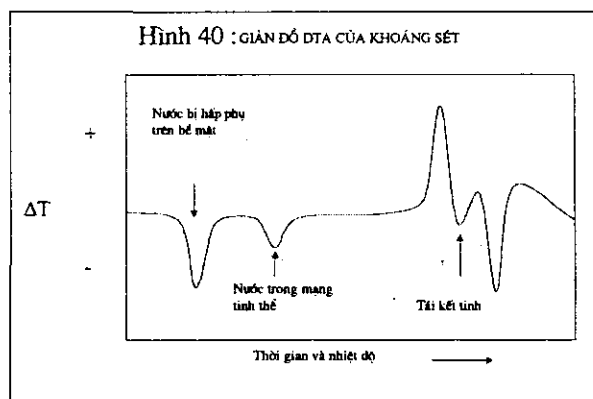
- Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD): Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD) cho biết khoảng cách cơ bản (d_{001}) giữa các tinh thể sét. Ví dụ bằng phương pháp XRD ta có thể biết d_{001} của Montmorillonit ở trạng



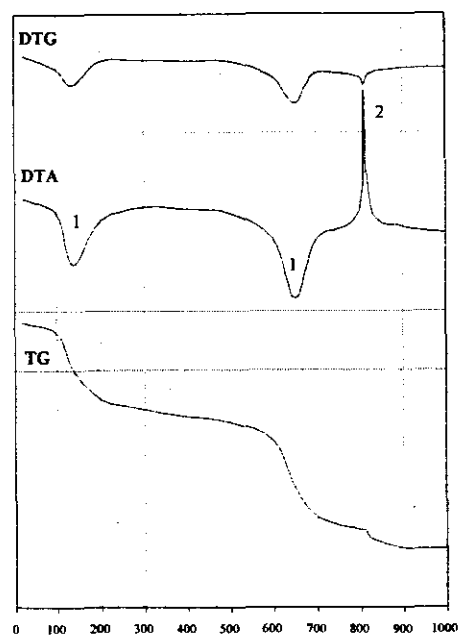
thái khan (nung ở 200 °C) là 9,6 Å⁰, ở trạng thái ẩm (trong không khí) là 15 Å⁰ và khi bão hoà glycol có giá trị 17 Å⁰, d_{001} của kaolanh 7,01 Å⁰, của thạch anh 4,25 Å⁰, của feldpat 3,2 Å⁰. Ngoài ra bằng phương pháp này cũng có thể xác định gần đúng thành phần khoáng vật.

- Phân tích nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (TG):

Phương pháp nhiệt vi sai (DTA) là phương pháp rất phổ biến để nghiên cứu sự biến đổi pha cũng như các phản ứng hoá học xảy ra trong quá trình gia nhiệt vật chất (với tốc độ tăng nhiệt đều đặn). Sự biến đổi này được ghi nhận bằng các hiệu ứng nhiệt (toả nhiệt hoặc thu nhiệt) xảy ra trong quá trình gia nhiệt. Đồ thị biểu thị sự biến đổi này gọi là giản đồ DTA. Mỗi một chất đều có giản đồ DTA đặc trưng riêng của mình.



Tại nhiệt độ mà có hiệu ứng nhiệt xảy ra người ta quan sát thấy sự thay đổi trọng lượng chủ yếu là do mất nước đã bị hấp phụ từ trên bề mặt hoặc trong cấu trúc hoặc do phân huỷ một phần cấu trúc. Phép đo sự thay đổi trọng lượng vật chất trong quá trình gia nhiệt gọi là phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng TG. Trong thực tế người ta thường tiến hành đo TG và DTA đồng thời. Có 3 hiệu ứng thu nhiệt đặc trưng cho montmorillonit (mont) trong quá trình gia nhiệt. Hiệu ứng thu nhiệt thứ nhất xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 110 – 220 °C tương ứng với quá trình tách nước vật lý ở khoảng giữa các lớp



Hình 41. Giản đồ phân tích nhiệt
1 – Hiệu ứng thu nhiệt
2 – Hiệu ứng tỏa nhiệt

cấu trúc và trên bề mặt của hạt sét. Hiệu ứng thứ hai xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 500 – 720 °C tương ứng với quá trình phá vỡ liên kết của các nhóm hydroxyl trong mạng cấu trúc, dẫn đến sự mất nước hóa học trong mont. Hiệu ứng thứ ba đặc trưng nhất trong montmorillonit xảy ra trong khoảng nhiệt độ từ 700 – 900 °C, ở nhiệt độ này mạng tinh thể của montmorillonit bị phá hủy hoàn toàn. Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ thì montmorillonit sẽ bị thiêu kết và nóng chảy ở 1200 – 1300 °C.

- Phân tích hồng ngoại (IR): Phương pháp IR (thường được sử dụng sau khi đã có kết quả phân tích Rơnghen) dùng để phân tích các đặc điểm và các liên kết giữa các nguyên tử trong mạng lưới tinh thể khoáng sét. Theo một số tác giả, trong dải bước sóng hồng ngoại từ 400 đến 4000 cm^{-1} cho biết những dao động liên kết trong mạng cấu trúc của montmorillonit. Đám phổ hấp thụ của dao động biến dạng Si-O⁻ trong tứ diện SiO₄ nằm trong khoảng 420 đến 470 cm^{-1} . Đám phổ đặc trưng cho liên kết Al-O trong bát diện nằm trong vùng 815 cm^{-1} . Nhóm OH⁻ trong mạng lưới được đặc trưng bằng đám phổ nằm trong vùng 3600 cm^{-1} .

- Phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM):

Bằng phương pháp hiển vi điện tử ta biết được sự phân bố và sắp xếp các hạt khoáng sét. Phương pháp này có thể xác định nhanh chóng cấu trúc và hình dạng các hạt sét trong không gian ba chiều.

1.1.3. Sét Bentonit

Bentonit là khoáng sét gọi theo tên của mỏ sét “Benton” ở Mỹ, có thành phần chính là montmorillonit với công thức hóa học tổng quát $(OH)_4Al_4Si_8O_{20} \cdot nH_2O$. Ngoài montmorillonit, trong bentonit còn có một số khoáng khác như kaolinit, Clorit, mica, canxit, thạch anh, các muối kiềm...

Trong thành phần hóa học của montmorillonit ngoài hai nguyên tố kim loại chính là Silic và nhôm còn có các nguyên tố khác như Fe, Ca, Mg, Ti, K, Na. Tỷ lệ $Al_2O_3 : SiO_2$ của montmorillonit nằm trong khoảng 1:2 đến 1:4. Trong thực tế người ta chia bentonit thành hai loại :

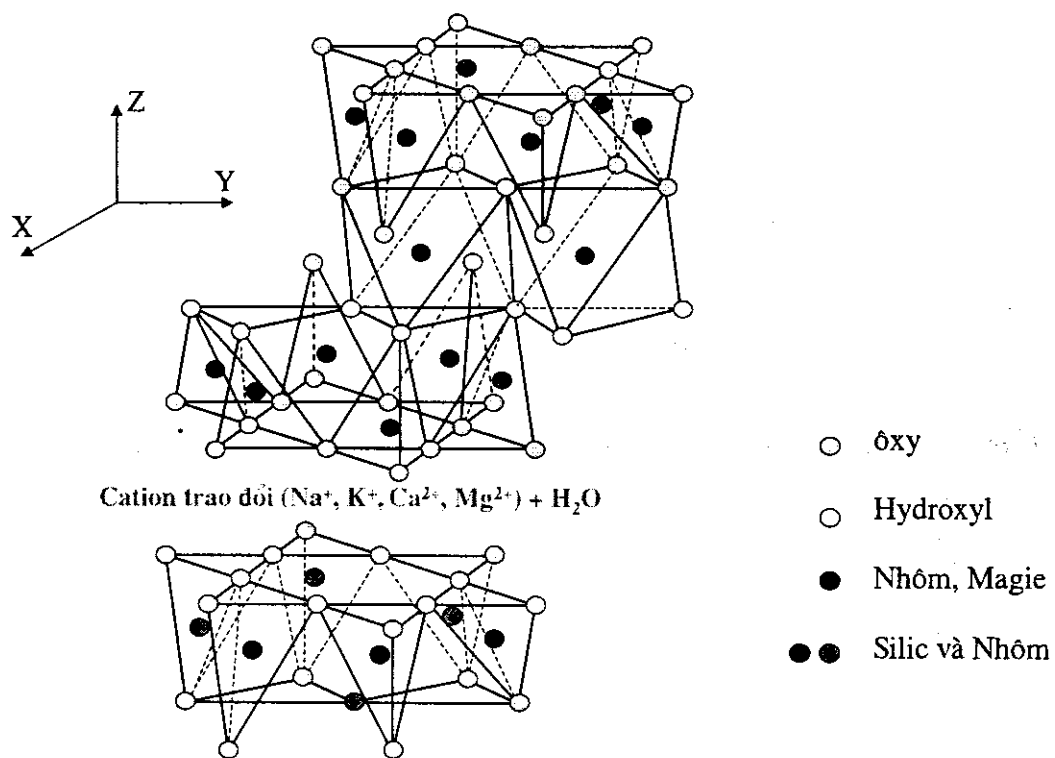
- Bentonit trương nở có thành phần chính là montmorillonit Na, còn gọi là Bentonit.Na. Khi bão hoà nước thể tích của Bentonit.Na có thể tăng 20 lần.
- Bentonit không trương nở có thành phần chính là montmorillonit Ca, còn gọi là bentonit.Ca.

1.1.3.1. Cấu trúc tinh thể và thành phần hoá học của Montmorillonit

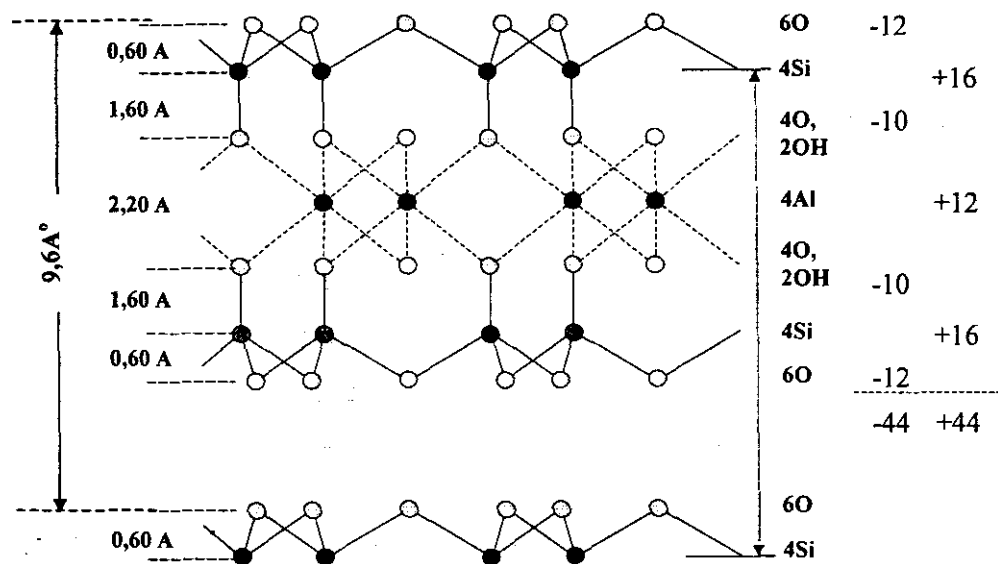
Montmorillonit là aluminosilicat tự nhiên có cấu trúc lớp 2:1 dạng diocta. Cấu trúc tinh thể của montmorillonit được cấu tạo từ hai mạng tứ diện kết với một mạng bát diện ở giữa. Giữa các lớp cấu trúc là các cation trao đổi và nước hydrat. Trong mạng cấu trúc của montmorillonit thường xảy ra sự thay thế của các cation. Ở mạng bát diện Al^{3+} bị thay thế bằng Mg^{2+} , còn ở mạng tứ diện Si^{4+} bị thay thế bởi Al^{3+} hoặc Fe^{3+} . Lượng Si^{4+} được thay thế bằng Al^{3+} không vượt quá 15%. Sự thay thế trên được gọi là sự thay thế đồng hình. Sự thay thế đồng hình làm cho bề mặt tinh thể montmorillonit xuất hiện điện tích âm. Các điện tích âm này được trung hoà bằng các cation (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ ...) nằm giữa hai phiến sét. Các cation này dễ bị hydrat hoá khi tiếp xúc với nước và dễ dàng được thay thế bằng các cation khác. Mô hình cấu trúc montmorillonit được trình bày trên hình 42, 43 [26, 27].

Chiều dày của một lớp cấu trúc (d_{001}) là $9,6 \text{ \AA}$ (đối với sét khô). Khi hấp phụ nước thì chiều dày của lớp cấu trúc khoảng $15 - 20 \text{ \AA}$. Chiều dày này có thể tăng đến $40 \text{ \AA}$

khi các cation trao đổi được thay thế bởi các ion vô cơ phân cực, các phức cơ kim, các polyme vô cơ, các phân tử hữu cơ, các phân tử oligome...

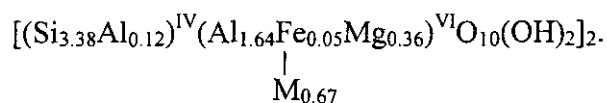


Hình 42 : Sơ đồ cấu trúc không gian của Montmorillonit



Hình 43. Sự sắp xếp các nguyên tử trong một đơn vị cấu trúc của Montmorillonit

Công thức hoá học đại diện cho montmorillonit có dung lượng trao đổi cation (CEC) từ 70 đến 100 meq/100g sét khô:



M_i : cation trao đổi hoá trị 1, IV và VI : số phối trí của tứ diện và bát diện.

Thành phần hoá học của một số mẫu bentonit nước ngoài được trình bày ở bảng sau.

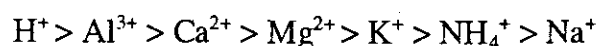
Bảng 32. Thành phần % oxit của khoáng sét, %t

Mẫu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MKN
1	53,53	13,5	0	2,04	1,29	5,78	0,98	0,48	3,52	18,75
2	60,95	12,99	0,04	3,55	1,4	2,92	0,53	0,18	2,15	13,88
3	42,48	14,24	0,22	2,69	1,17	2,98	0,27	1,68	15,64	18,21
4	46,3	19,08	0,03	1,86	3,25	3,35	0,41	0,76	4,74	19,48
5	47,31	19,29	0,04	1,15	3,41	3,06	0,44	0,86	5,37	18,62
6	57,79	15,15	0,03	3,48	1,4	3,13	0,99	0,32	2,1	14,05

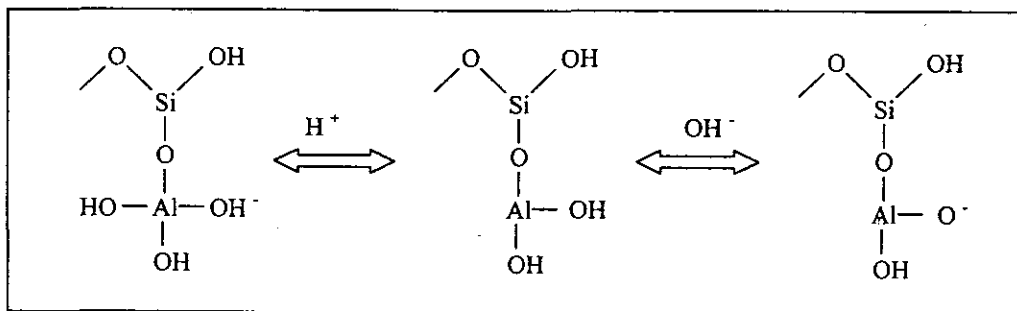
1.1.3.2. Các tính chất của sét Bentonit

1. Tính chất trao đổi ion

Trong mạng cấu trúc của mont, thường xảy ra sự thay thế đồng hình của các cation. Ở mạng tứ diện cation hóa trị bốn Si^{4+} bị thay thế bởi Al^{3+} hoặc Fe^{3+} còn mạng bát diện Al^{3+} cũng có thể bị thay thế bởi Mg^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Li^{+} ... Sự thay thế cation hoá trị cao bằng các cation hoá trị thấp hơn gây ra sự thiếu hụt điện tích dương trong cấu trúc tứ diện và bát diện tạo ra điện tích âm trên bề mặt phiến sét. Điện tích âm này được trung hoà bởi các cation hấp phụ trên bề mặt các phiến sét. Đối với bentonit sự thay thế đồng hình chủ yếu xảy ra trong lớp bát diện giữa hai lớp tứ diện của phiến sét. Liên kết của cation với bề mặt phiến sét là liên kết tương đối yếu, vì vậy các cation này dễ dàng di chuyển trên bề mặt và trao đổi với các cation khác. Khả năng trao đổi cation của bentonit phụ thuộc vào hóa trị và bán kính ion của các cation trao đổi. Cation có hóa trị nhỏ và bán kính ion nhỏ thì dễ bị trao đổi hơn. Ở cùng nồng độ khả năng thay thế của các cation theo trật tự sau [26]:

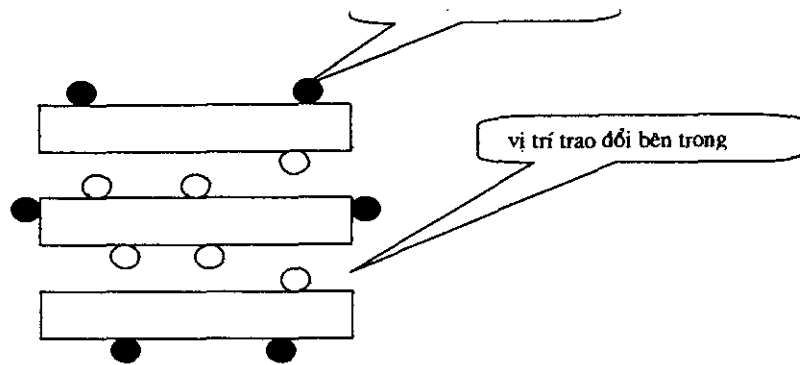


Ngoài ra, do sự gãy vỡ các phiến sét, ở các cạnh bên mới hình thành xuất hiện một vài nhóm mới của cấu trúc silic mang tính axit yếu hoặc một vài nhóm có cấu trúc aluminat mang tính bazơ yếu. Điện tích trên các cạnh mới hình thành phụ thuộc pH môi trường trong đó phiến sét tồn tại (xem hình 44).



Hình 44: Sự tích điện cạnh bên của phiến sét phụ thuộc vào pH

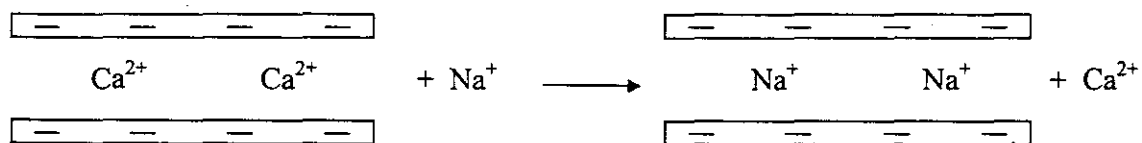
Bằng một số phương pháp, người ta xác định được tổng số các cation trao đổi trên một đơn vị trọng lượng sét. Giá trị đó được gọi là dung lượng trao đổi cation (CEC), được tính bằng mili đương lượng gam (meq) / 100g sét khô.



Hình 45. Các vị trí trao đổi cation trên hạt sét (vị trí trao đổi này cũng giống như vị trí hấp phụ và hấp thụ của nước trong khoáng sét trương nở)

Dung lượng trao đổi của sét bao gồm hai phần: Dung lượng trao đổi cation trên bề mặt và dung lượng trao đổi cation bên trong (hình 45). Thông tin về CEC cho ta biết số lượng ion bị hấp phụ nằm giữa hai lớp của cấu trúc và số tâm hấp phụ bề mặt. CEC trên bề mặt của các phiến sét thông thường là khoảng 5 – 10 meq, trong khi đó ở giữa các lớp cấu trúc thay đổi trong khoảng từ 40 – 120 meq. Người ta cũng có thể phân loại sét dựa vào dung lượng trao đổi ion: sét kaolinite có CEC thấp (khoảng 10 meq) và sét Illite và Chlorite có CEC từ 10 – 40 meq, đối với Montmorillonit từ 70 – 120 meq/100g. Một trong những phương pháp phổ biến để xác định dung lượng trao đổi cation của sét bentonit là phương pháp xanh methylen $C_{16}H_{18}N_3SCl_3 \cdot H_2O$ (Theo tiêu chuẩn API-13B).

Do khả năng dễ dàng trao đổi cation nên khoáng sét có rất nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau. Ví dụ sự trao đổi ion Ca^{2+} với Na^+ đã chuyển bentonit Ca kém trương nở thành bentonit Na trương nở tốt, ứng dụng để pha chế dung dịch khoan gốc nước



Hoặc trao đổi với các cation amin bậc 4 trên bề mặt sét để tạo thành sét hữu cơ làm thay đổi cơ bản tính chất cơ bản của sét từ tính ưa nước chuyển thành ưa dầu. Do vậy sét hữu cơ được ứng dụng để pha dung dịch khoan gốc dầu, làm phụ gia chế tạo vật liệu nanocomposite, làm vật liệu xử lý môi trường...

2. Tính chất trương nở

Trương nở là một trong những tính chất đặc trưng của khoáng sét. Khi tiếp xúc với nước hoặc trong môi trường không khí ẩm sét bị trương nở, thể tích có thể tăng lên từ 15

đến 20 lần so với thể tích ban đầu. Trong quá trình trương nở, nước xâm nhập vào và bị giữ lại trong khoảng không gian giữa hai phiến sét. Lượng nước này (nước hấp phụ) phụ thuộc vào khả năng hydrat hóa của các cation. Khả năng hydrat hoá của các cation tăng theo thứ tự sau:

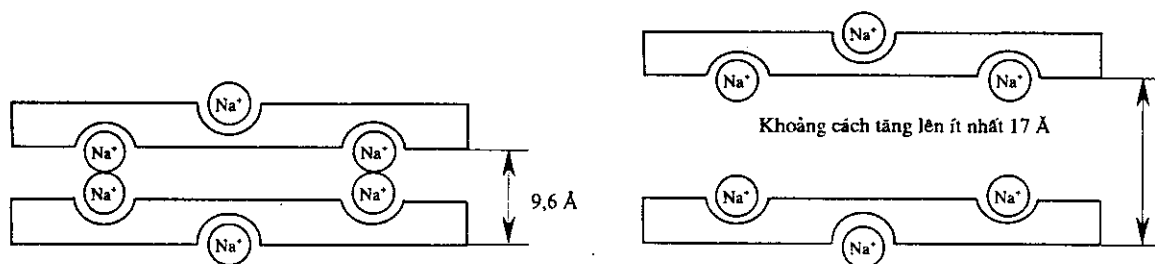


Kích thước và hình dạng của các cation nằm ở lớp giữa cũng ảnh hưởng đến sự hydrat hoá và trương nở sét. Các cation có bán kính hydrat hoá lớn sẽ làm cho khoảng cách giữa hai phiến sét rộng ra, tạo điều kiện cho sự trương nở sét [26].

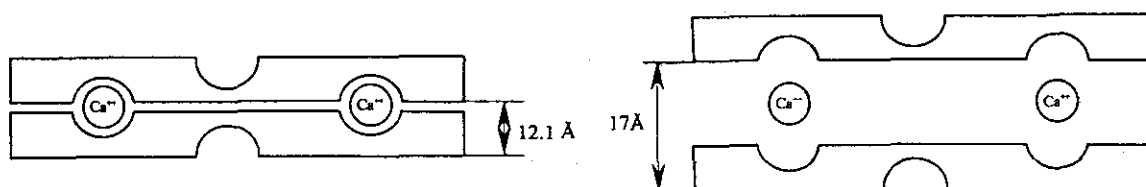
Bảng 33. Đường kính hydrat hoá của các cation kim loại

Cation	Đường kính ion ($\text{\AA}^0$)	Đường kính hydrat hoá ($\text{\AA}^0$)	Cation	Đường kính ion ($\text{\AA}^0$)	Đường kính hydrat hoá ($\text{\AA}^0$)
Li^+	1,56	14,6	Mg^{2+}	1,30	21,6
Na^+	1,90	11,2	Ca^{2+}	1,98	19,2
K^+	2,66	7,6	Al^{3+}	1,00	18,0
NH_4^+	2,86	5,0			

Ngoài ra sự liên kết của các cation kim loại với điện tích trên bề mặt phiến sét cũng có ảnh hưởng đến sự trương nở. Ví dụ ion Na^+ chỉ liên kết với một tâm tích điện âm trên một phiến sét, do vậy khi bị hydrat hóa, các phiến sét dễ dàng tách rời nhau. Trái lại cation Ca^{2+} liên kết với hai tâm tích điện âm trên hai phiến sét làm cho các phiến sét liên kết với nhau chặt chẽ hơn. Điều này làm hạn chế sự trương nở của bentonit Ca. Trong môi trường nước, do sự trương nở, d_{001} của bentonit Na có thể tăng từ $9,6\text{\AA}$ đến ít nhất là $17\text{\AA}$ (hình 46). Còn d_{001} của bentonit Ca chỉ tăng từ $12,1\text{\AA}$ đến $17\text{\AA}$ (hình 47). Trong môi trường kiềm bentonit.Na bị hydrat hóa mạnh hơn, d_{001} có thể tăng tới $40\text{\AA}$, vì vậy huyền phù bentonit Na rất bền vững.



Hình 46. Sự hydrat hóa của Montmorillonit Na



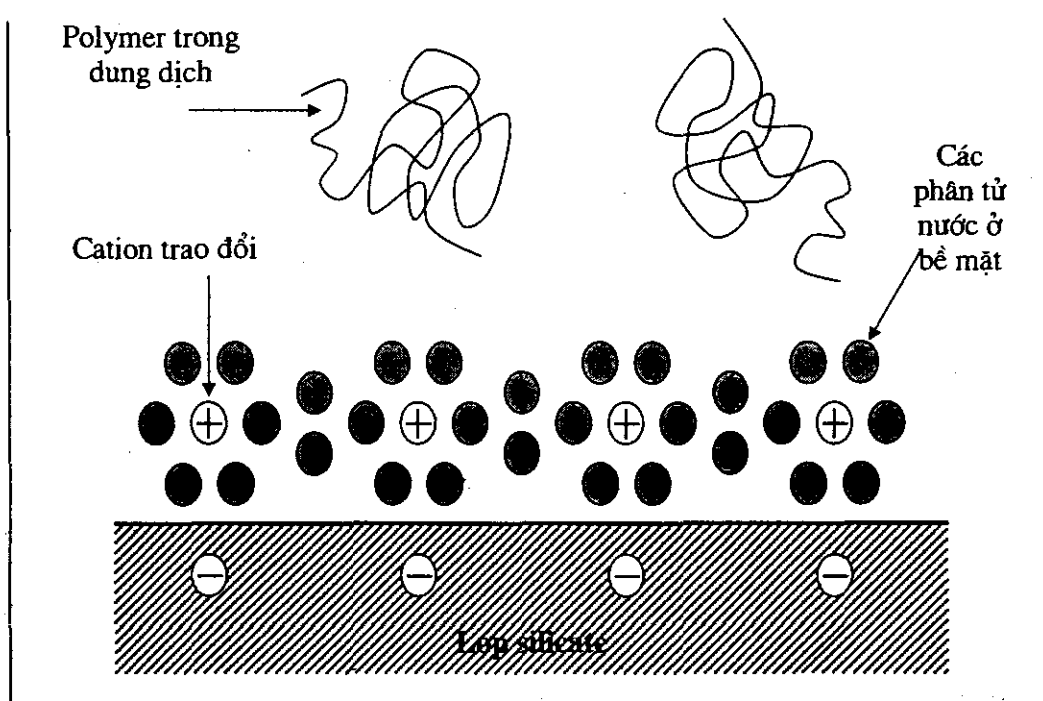
Hình 47. Sự hydrat hóa của Montmorillonit Ca

3. Tính chất hấp phụ

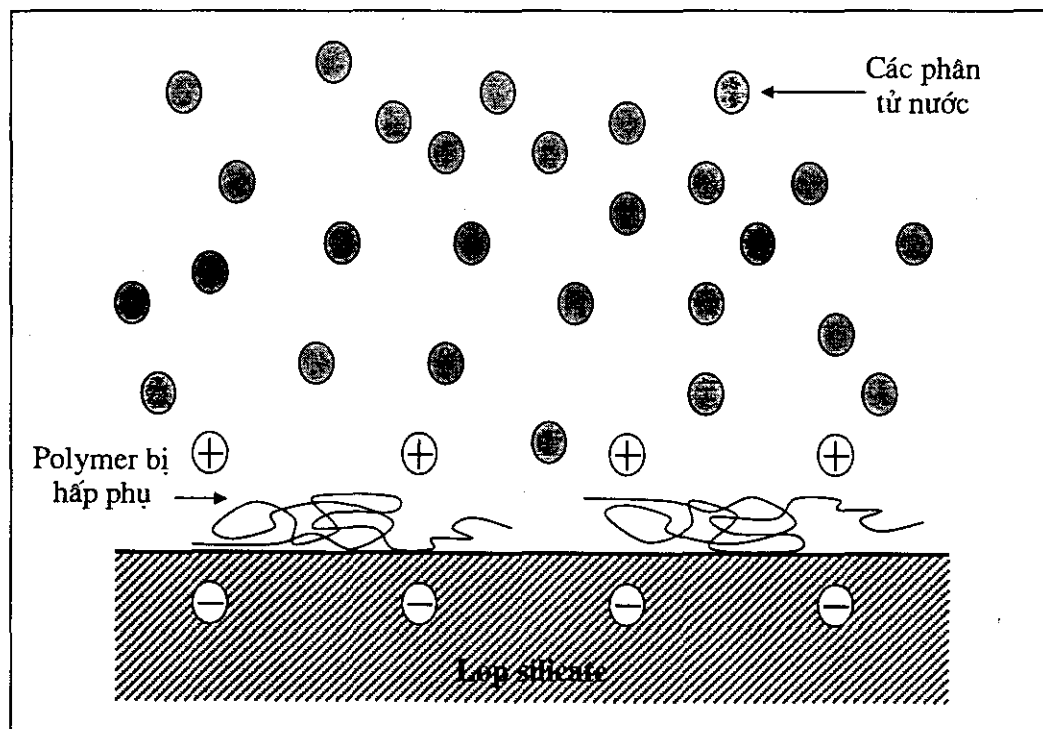
Tính chất hấp phụ của bentonit được quyết định bởi tính chất bề mặt và cấu trúc lớp của chúng. Theo tính toán, diện tích bề mặt của bentonit vào khoảng 200 - 760 m²/g trong khi diện tích bề mặt của cao lanh chỉ là 15 - 20 m²/g, của silicagel khoảng 300 - 600 m²/g. Diện tích bề mặt của bentonit gồm diện tích bề mặt ngoài và diện tích bề mặt trong. Diện tích bề mặt trong được xác định bởi bề mặt của khoảng không gian giữa các lớp trong cấu trúc tinh thể. Bề mặt ngoài phụ thuộc vào kích thước hạt. Hạt càng nhỏ thì diện tích bề mặt ngoài càng lớn, do đó khả năng hấp phụ càng cao. Quá trình hấp phụ xảy ra ở cả bề mặt trong lẫn bề mặt ngoài của bentonit [27].

Sự hấp phụ ở bề mặt trong của bentonit chỉ xảy ra khi chất bị hấp phụ là chất hữu cơ ở dạng cation hoặc chất hữu cơ phân cực. Đối với các chất hữu cơ ở dạng cation thì bentonit hấp phụ chúng theo cơ chế trao đổi cation. Sự hấp phụ trao đổi này phụ thuộc vào điện tích, hình dạng, kích thước của cation trao đổi và dung lượng trao đổi cation của khoáng sét. Các chất hữu cơ phân cực có kích thước và khối lượng nhỏ bị hấp phụ bằng cách liên kết trực tiếp với các cation trao đổi nằm giữa các lớp hoặc liên kết với các cation đó qua cầu H₂O. Còn các chất hữu cơ phân cực có kích thước và khối lượng phân tử lớn, liên kết trực tiếp với oxy đáy của tứ diện trong mạng lưới tinh thể bằng lực Van der Waals.

Đối với các chất hữu cơ không phân cực, các chất polymer và chất cao phân tử thì sự hấp phụ chỉ xảy ra trên bề mặt ngoài của bentonit (hình 48 và 49).

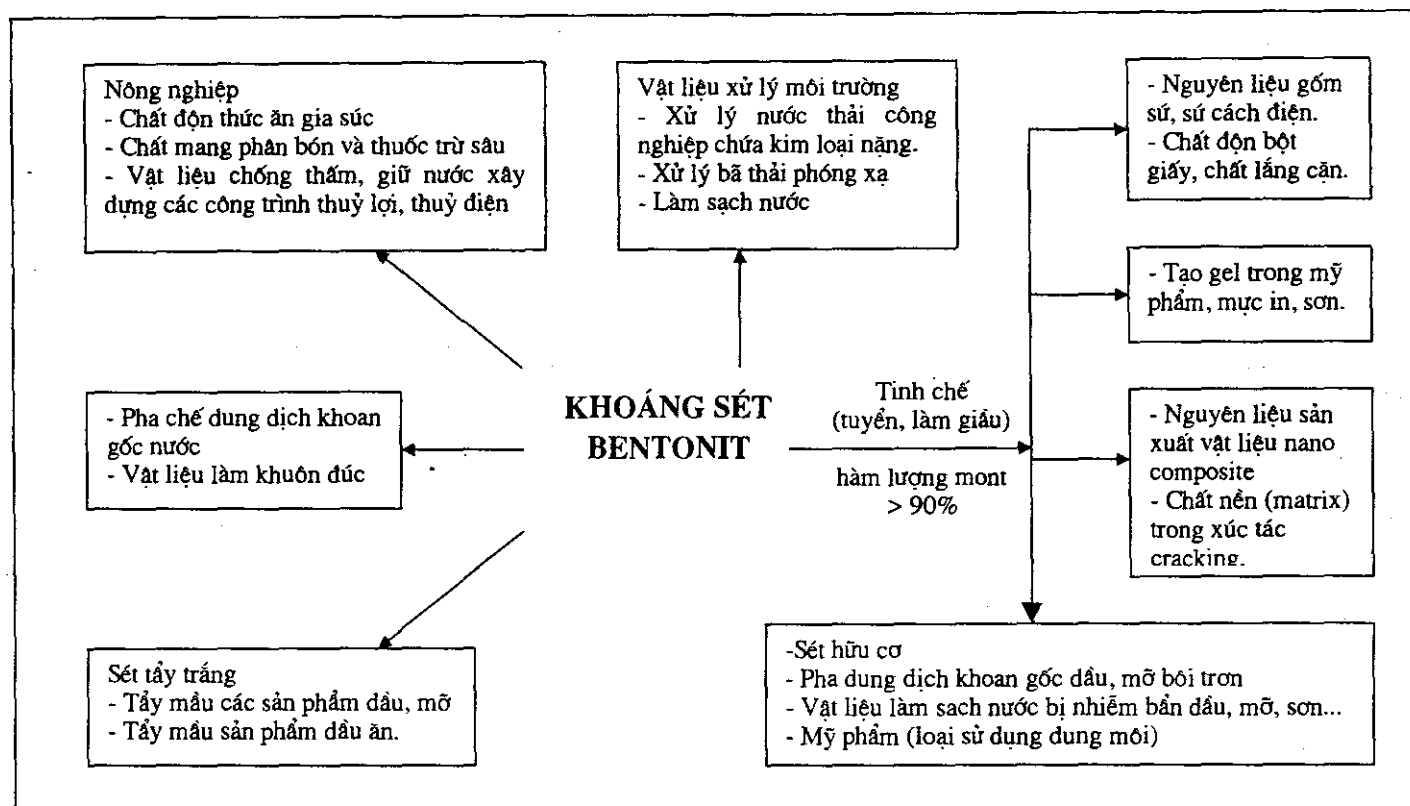


Hình 48



Hình 49

1.1.3.3. Ứng dụng của sét bentonit trong công nghiệp và nông nghiệp



Hình 50. Ứng dụng của khoáng sét bentonit

1.1.3.4. Nguồn khoáng sét Bentonit tại Việt Nam

Từ các kết quả nghiên cứu địa chất cho thấy Việt Nam có nguồn khoáng sét khá phong phú, phân bố ở các vùng như thung lũng Sông Ba (tỉnh Phú Yên), Di Linh Bảo Lộc (tỉnh Lâm Đồng), Gia Qui (tỉnh Bà Rịa Vũng tàu), Tuy Phong (tỉnh Bình Thuận) ... Tuy nhiên hiện nay chỉ có mỏ Tam bố Di Linh Lâm đồng (đã được khai thác hơn 10 năm nay) và Tuy Phong (tỉnh Bình Thuận) có trữ lượng lớn có thể khai thác công nghiệp.

1. Mỏ sét Tam Bố – Di Linh (Lâm Đồng)

Mỏ sét Tam Bố 1 - Di Linh có diện tích phân bố khoảng 2,4 km² trên cao nguyên Di Linh (Lâm Đồng). Nguồn sét này là sản phẩm phong hóa từ vật liệu tro, tro núi lửa, thủy tinh núi lửa được lắng đọng trong môi trường nước. Sét có màu xám xanh, xanh lục, vàng phớt xanh hoặc phớt nâu. Thành phần chính của sét Di Linh là montmorillonit canxi chiếm khoảng 35% ÷ 40 %, ngoài ra còn chứa các tạp chất như kaolinit, canxit, dolomit,

hydromica, vermiculit. Trữ lượng sét của mỏ này khoảng gần 100 triệu tấn [28]. Kết quả phân tích thành phần hóa học sét Di Linh được ghi trong bảng 34.

Bảng 34: Thành phần hóa học mẫu sét mỏ Tam Bó – Di Linh

Hàm lượng các ôxit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃
% Trọng lượng	43,70	15,27	6,37	5,04	4,42	1,10	1,16	2,86	6,83

Dung lượng trao đổi cation trung bình khoảng 40 meq/100g sét khô. Cation trao đổi chủ yếu là Ca²⁺ và Mg²⁺, do đó sét Tam Bó – Di Linh là sét thuộc loại montmorillonit Ca – Mg có hệ số trương nở thấp.

2. Mỏ sét Tuy Phong – tỉnh Bình Thuận

Bình Thuận được đặc trưng bởi khí hậu khô nóng, lượng mưa ít và là nơi phân bố rộng rãi đá magma giàu kiềm (giàu Na và K), với những đặc điểm trên sét bentonit tạo thành bởi hai quá trình thủy phân và quá trình hấp phụ trao đổi cation. Trữ lượng có thể khai thác được ở Nha Mé khoảng 42 triệu tấn, còn ở thung lũng Vĩnh Hảo khoảng 33 triệu tấn [29]. Hàm lượng Montmorillonit.Na trong sét Bình Thuận khá thấp, khoảng từ 12% ÷ 20%. Tạp chất chủ yếu trong khoáng sét là canxit, thạch anh vi tinh thể, phenspate, cao lanh...Thành phần hóa học của bentonit ở mỏ Tuy Phong được trình bày trong bảng 35.

Bảng 35. Thành phần hóa học mẫu sét nguyên khai mỏ Tuy Phong

Hàm lượng các Oxit	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CO ₂
%	68,45	9,26	2,1	0,49	0,48	5,8	1,51	1,26	1,87	3,31

Từ các kết quả khảo sát địa chất nêu trên, chúng tôi nhận thấy rằng: Sét bentonit Tuy Phong Bình Thuận thích hợp làm nguyên liệu để sản xuất sét hữu cơ vì các lý do sau:

Bentonit Tuy Phong - Bình Thuận là bentonit natri trương nở nên không phải qua bước chuyển hóa biến betonit canxi thành betonit natri.

Hàm lượng oxit sắt trong sét Bình Thuận thấp (3%).

Tuy nhiên, trước khi sử dụng cần phải tiến hành làm giàu (tuyển) nâng cao hàm lượng montmorillonit natri trong khoáng sét Bình Thuận

1.2. SÉT HỮU CƠ

Sét hữu cơ hay còn gọi là sét ưa dầu (organophilic clay) là sản phẩm của phản ứng trao đổi ion giữa sét montmorillonit hoặc hectorit có các cation trao đổi Na^+ , Ca^{++} nằm ở giữa các lớp sét với các cation hữu cơ, chủ yếu là cation của các hợp chất amin. Liên kết của các cation hợp chất amin (amin bậc 1, bậc 2, bậc 3, bậc 4) với lớp silicat của montmorillonit, hectorit... tạo thành một tập hợp hữu cơ - vô cơ có các tính chất đặc biệt [30, 31, 32, 33].

Khác với sét thông thường, sét hữu cơ không phân tán trong nước nhưng phân tán, trương nở và tạo gel trong các dung môi hữu cơ. Nhờ vào tính chất này sét hữu cơ được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Trong công nghiệp dầu khí, sét hữu cơ được dùng làm chất tạo gel pha dung dịch khoan gốc dầu, dung dịch Paker, chất làm sạch dầu trong nhũ tương dầu nước [34, 35]. Ngoài ra sét hữu cơ còn được sử dụng làm phụ gia sản xuất mỡ bôi trơn, khuôn đúc, sơn dầu, mực, mỹ phẩm, chất chống thấm và vật liệu làm sạch môi trường [36]. Gần đây sét hữu cơ còn được sử dụng làm phụ gia cho các Polymer, resin và plastic với mục đích tăng độ bền cơ học, tính chịu nhiệt của vật. Các vật liệu mới này được gọi là vật liệu nanocomposite và được sử dụng nhiều trong các lĩnh vực sản xuất ô tô, tàu biển, máy bay...

Để đáp ứng các nhu cầu kể trên, hàng năm ở nước ngoài sản xuất khoảng 50.000 đến 60.000 tấn sét hữu cơ. Hiện nay ở nước ta nhu cầu sét hữu cơ còn rất khiêm tốn, khoảng 1000 tấn/năm. Sản phẩm sét hữu cơ bán trên thị trường có các tên thương mại Benton 34, Bara Gel, Claytone, VG-HT, VG-Plus... Gần đây Trung Quốc cũng đưa ra thị trường các sản phẩm BS-1C và JF-38 được giới thiệu là những chất tạo gel rất tốt trong môi trường dầu.

Trong phạm vi đề tài này chúng tôi tập trung nghiên cứu công nghệ sản xuất sét hữu cơ từ nguồn bentonit Việt Nam và bentonit Wyoming (rất phổ biến trên thị trường Việt Nam) thay thế các sét hữu cơ nhập ngoại để pha chế dung dịch khoan gốc dầu và một số ứng dụng khác trong ngành Dầu khí.

1.2.1. Sự tương tác giữa khoáng sét với các hợp chất hữu cơ, cấu trúc của sét hữu cơ

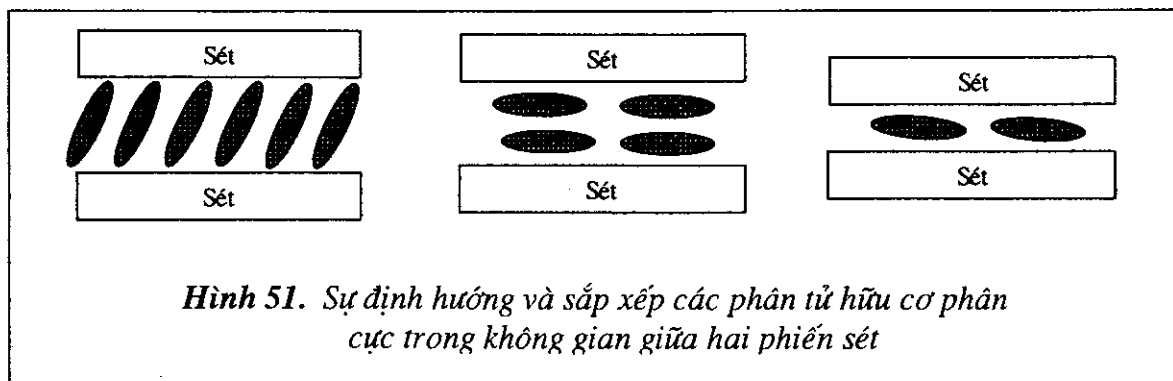
Sự tương tác giữa các hợp chất hữu cơ với các khoáng sét trương nở như Montmorillonit, hectorite... đã được Jordan nghiên cứu từ năm 1949 [37] tiếp theo đã có rất nhiều công trình có liên quan được công bố [38, 39, 40, 41]. Bản chất của sự tương tác này là hấp phụ vật lý các chất hữu cơ phân cực và hấp phụ trao đổi các cation hữu cơ và anion hữu cơ trên bề mặt trong và góc cạnh của phiến sét. Tuy nhiên sự hấp phụ các anion hữu cơ lên các trung tâm điện tích dương phân bố ở bề mặt cạnh và góc phiến sét thường rất nhỏ nên ít được xem xét [42].

Sự hấp phụ các chất hữu cơ phân cực như rượu bậc thấp, glycol và các amin trên bề mặt phiến sét cũng tương tự như hấp phụ nước cùng ở một mức năng lượng hấp phụ như nhau. Vì vậy các hợp chất hữu cơ phân cực khi tiếp xúc với khoáng sét sẽ dễ dàng đẩy và chiếm chỗ các phân tử nước nằm ở khoảng không gian giữa hai phiến sét.

Các phân tử phân cực liên kết yếu với ôxy bề mặt của đỉnh tứ diện SiO_4 nằm trong đơn vị cấu trúc sét bằng lực Van der Waals. Do vậy các phân tử hữu cơ phân cực trên bề mặt phiến sét rất linh động và dễ dàng bị thay thế bằng các phân tử khác.

Sự sắp xếp bố trí các phân tử hữu cơ trong khoảng không gian giữa hai phiến sét phụ thuộc vào độ phân cực của chất hữu cơ. Phân tử có độ phân cực mạnh thì nằm song song, còn phân tử ít phân cực hoặc không có mạch hydro cacbon dài thì nằm vuông góc với bề mặt phiến sét [43]. Tuy nhiên đối với mạch hydro cacbon quá dài thì các phân tử hữu cơ sẽ nằm nghiêng một góc 70° so với bề mặt phiến sét. Đối với các phân tử hữu cơ có mạch iso hoặc có vòng thơm cho đến nay người ta vẫn chưa biết được chúng bố trí, sắp xếp như thế nào trong khoảng không gian giữa hai lớp sét.

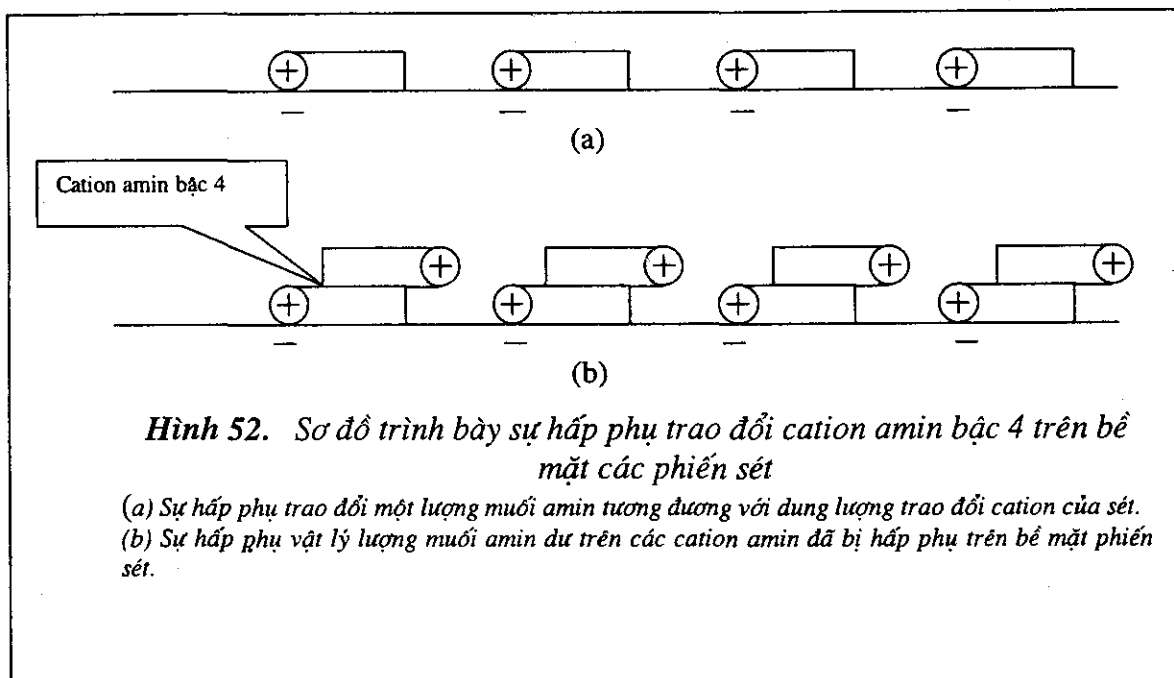
Các phân tử hữu cơ trong khoảng không gian giữa hai lớp sét có thể bị xếp thành lớp đơn hoặc lớp kép tùy thuộc vào số nguyên tử cacbon trong mạch hydro cacbon. Mạch hydro cacbon có $nC < 13$ thì phân tử hữu cơ chỉ che phủ phiến sét bằng lớp đơn phân tử, $14 < nC \leq 18$ thì các phân tử hữu cơ xếp thành hai lớp, nếu $nC > 18$ thì sắp xếp theo kiểu cấu trúc giả 3 lớp (pseudo trimolecular structure) [44]. Có thể minh họa sự định hướng và sắp xếp các phân tử hữu cơ phân cực trong không gian giữa hai phiến sét theo sơ đồ sau.



Sau khi hấp phụ các phân tử hữu cơ, khoảng cách bề mặt giữa hai phiến sét (d_{001}) tăng lên, đồng thời bề mặt trở nên ưa dầu. Vì vậy sét không trương nở và phân tán trong nước. Người ta ứng dụng tính chất này để keo tụ huyền phù sét bằng các chất hữu cơ phân cực.

Khác với chất hữu cơ phân cực, cation hữu cơ thay thế các cation vô cơ nằm ở giữa hai phiến sét và liên kết chặt chẽ với bề mặt phiến sét. Sự tương tác này được gọi là hấp phụ trao đổi. Nguyên tử nitơ của cation amin gắn chặt vào bề mặt phiến sét còn đuôi hydro cacbon sẽ thay thế vị trí các phân tử nước đã bị hấp phụ từ trước và nằm song song hoặc vuông góc với bề mặt sét. Lượng cation hữu cơ trao đổi có thể lớn hơn dung lượng trao đổi cation của sét. Với hợp chất amin bậc 4 có 3 nhóm methyl và 1 nhóm hydro cacbon mạch dài thì montmorillonit có thể hấp phụ một lượng lớn cation hữu cơ bằng 2,5 lần dung lượng trao đổi cation của sét. Khi đó lượng amin bậc 4 dư bị hấp phụ vật lý bởi lực Van der Waals lên trên các cation hữu cơ đã bị hấp phụ từ trước. Theo B.K.G.Theng [45] các cation amin bậc 4 bị giữ trên bề mặt sét bằng liên kết giữa nguyên tử hydro của cation amin với oxy đỉnh trên tứ diện SiO_4 của phiến sét. Với mạch hydro cacbon có $nC \leq 8$ thì lượng amin bị hấp phụ tương đương với dung lượng trao đổi cation của khoáng sét. Còn $nC > 8$ thì lượng amin bị hấp phụ sẽ lớn hơn dung lượng trao đổi cation của sét. Khi đó các cation amin bị hấp phụ sẽ sắp xếp thành hai lớp.

Sơ đồ dưới đây trình bày khả năng trao đổi các cation hữu cơ với khoáng sét.



Sự có mặt các phân tử hữu cơ trong không gian giữa hai phiến sét đã làm thay đổi khoảng cách cơ bản d_{001} . Sự thay đổi này phụ thuộc vào chiều dài mạch hydrocarbon trong hợp chất amin. Nếu chất hữu cơ là amin mạch thẳng có số nguyên tử cacbon $nC < 13$ thì d_{001} là $13,6 \text{ \AA}$. Còn $13 < nC < 18$ thì d_{001} là $17,6 \text{ \AA}$ (d_{001} của sét khô khoảng $9,6 \text{ \AA}$).

Qui luật này đã được Jordan phát hiện khi nghiên cứu phản ứng trao đổi cation giữa sét bentonit với các muối amin. Ngoài ra ông cũng tìm được sự tương quan giữa tỷ lệ bề mặt phiến sét bị che phủ bằng các hợp chất amin với số lớp phân tử amin sắp xếp trong không gian giữa hai phiến sét, khi bề mặt phiến sét bị che phủ hơn 50% thì các phân tử amin bắt đầu sắp xếp thành hai lớp. Các số liệu trình bày ở bảng 36 chỉ ra mối quan hệ giữa chiều dài mạch cacbon, số lớp cation hữu cơ, diện tích che phủ và d_{001} .

Bảng 36. Ảnh hưởng của độ dài mạch alkyl đến khoảng cách lớp giữa d_{001}

Chiều dài mạch cacbon	d_{001} (nm)	Số lớp amin	Diện tích sét bị che phủ bởi amin	
			(nm ²)	(%)
0	0,96	-	-	-
3	1,35	1	0,38	23
4	1,34	1	0,44	27
8	1,33	1	0,69	42
10	1,36	1	0,81	49
12	1,74	2	0,94	57
14	1,74	2	1,06	64
16	1,75	2	1,19	72
18	1,76	2	1,31	79

B.K.G. Theng và D.J.Greeland [45] cũng tìm thấy qui luật trên, ngoài ra còn tìm thấy sự phụ thuộc của d_{001} vào lượng hợp chất amin bị hấp phụ trên bề mặt phiến sét. Kết quả nghiên cứu của các ông được trình bày ở bảng 37.

Bảng 37. Sự phụ thuộc của d_{001} của sét hữu cơ vào lượng amin bị hấp phụ

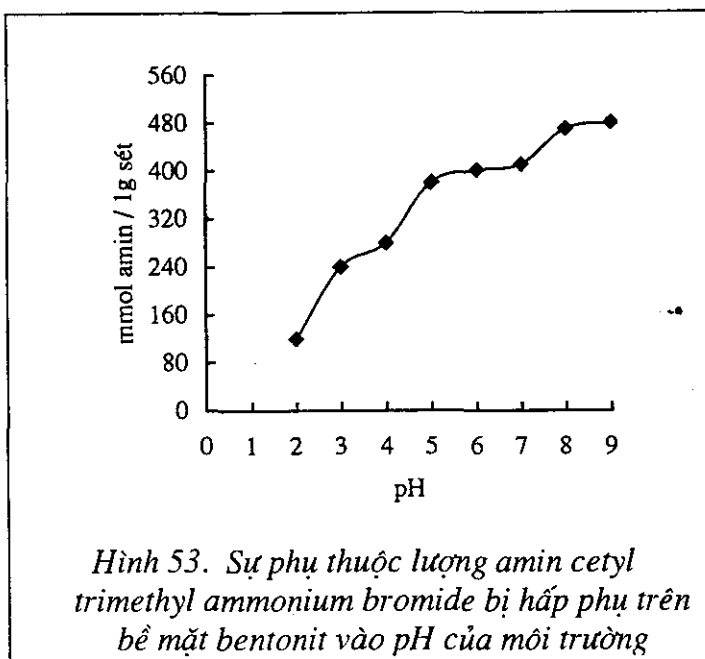
Tetra-n-propylammonium		Tetra-n-butylammonium	
Lượng bị hấp phụ (meq/100g sét)	d_{001} (Å ⁰)	Lượng bị hấp phụ (meq/100g sét)	d_{001} (Å ⁰)
0	12,0	14	12,8
16	12,8	20	13,3
23	13,8	35	14,0
58	14,0	54	14,7
72	14,2	65	14,7
88	14,5	84	15,5

Khi nghiên cứu hấp phụ và khử hấp phụ hàng loạt muối amin như cetyl piridin bromide, cetyl trimethyl ammonium bromide, dodecyl piridin bromide trên bentonit, W.U.Malik, S.K.Srivastava [39] đã tìm thấy qui luật sau :

- Lượng cation amin bị hấp phụ trên bề mặt không bị giới hạn bởi dung lượng trao đổi ion của bentonit.

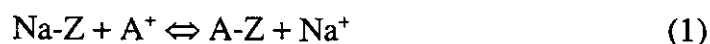
- Ái lực hấp phụ của bentonit đối với các muối amin tăng tỷ lệ theo kích thước của cation hữu cơ nhờ việc tăng lực Van der Waals giữa bề mặt sét và phân tử amin.

Đồng thời các tác giả cũng nhận thấy cation hữu cơ có kích thước càng lớn và cấu trúc công kênh thì càng khó bị khử hấp phụ ra khỏi bề mặt bentonit. Vì vậy sét hữu cơ tạo thành trên cơ sở trao đổi các muối amin bậc 4 (đặc biệt cation amin bậc 4 có $14 < nC \leq 18$) rất bền vững dưới tác dụng của các dung môi và nhiệt.



Sự hấp phụ các muối amin trên bề mặt bentonit tăng theo nhiệt độ và pH của môi trường. Ở pH cao (9 ÷ 10) thì các trung tâm tích điện dương phân bố trên góc cạnh phiến sét chuyển dần thành điện tích âm. Do đó sự hấp phụ cation hữu cơ trên góc cạnh phiến sét cũng xảy ra.

Việc nghiên cứu động học trao đổi cation amin bậc 4 (A^+) với ion Na^+ hoặc Ca^{2+} có trong dung dịch và trên bề mặt khoáng sét (Z) đã được B.K.G.Theng đề cập. Sự trao đổi giữa cation amin với ion Na^+ được thể hiện bằng phương trình (1) :



Hằng số cân bằng K được xác định bằng phương trình sau:

$$K = \frac{N_{A-Z} m_{Na} \int_A \gamma_{Na}}{N_{Na-Z} m_A \int_{Na} \gamma_A} = K_s \frac{\int_A \gamma_{Na}}{\int_{Na} \gamma_A}$$

Trong đó :

N_{A-Z}, N_{Na-Z} : Phân tương đương của các cation (equivalent fractions) trong sét ở trạng thái cân bằng với dung dịch có nồng độ mol m_A, m_{Na} .

f_A, f_{Na} : Hệ số hoạt động của cation amin và Na^+ trong sét.

γ_A, γ_{Na} : Hệ số hoạt động của cation amin và Na^+ trong dung dịch.

K_S : Hệ số trao đổi chọn lọc.

Dựa vào công thức trên và các số liệu thí nghiệm tác giả đã tính được hằng số cân bằng K của montmorillonit Na và montmorillonit Ca đối với các cation amin bậc 4.

Bảng 38. Hệ số hấp phụ trao đổi của montmorillonit

Cation hữu cơ	Ka	
	Mont.Na	Mont.Ca
Mono-methylammonium	2,0	$1,9 \times 10^{-4}$
Mono-ethylammonium	2,2	$2,5 \times 10^{-4}$
Mono-n-propylammonium	2,4	$7,2 \times 10^{-4}$
Mono-n-butylammonium	3,1	$10,5 \times 10^{-4}$
Tetra-methylammonium	7,7	$90,1 \times 10^{-4}$
Tetra-ethylammonium	8,0	$19,2 \times 10^{-4}$
Tetra-n-propylammonium	8,3	$7,2 \times 10^{-4}$
Tetra-n-butylammonium	13,2	$24,02 \times 10^{-2}$

Từ bảng trên nhận thấy hằng số cân bằng của phản ứng trao đổi cation của montmorillonit Na lớn hơn rất nhiều so với montmorillonit Ca. Vì vậy để sản xuất được sét hữu cơ thì cần phải chuyển hoá montmorillonit Ca thành montmorillonit Na, sau đó mới thực hiện phản ứng trao đổi với cation amin bậc 4.

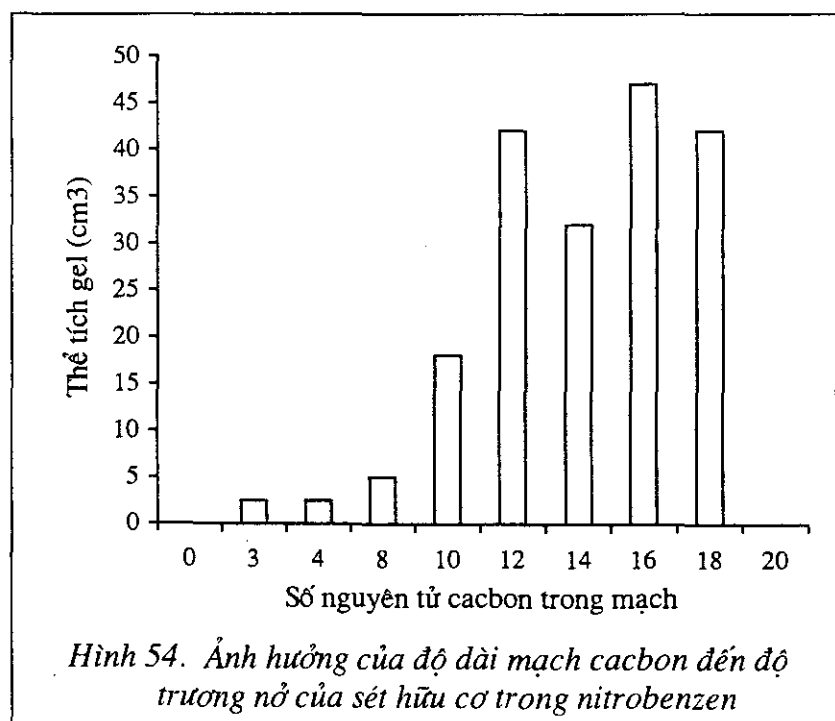
1.2.2. Tính chất trương nở và tạo cấu trúc (gel thixotropic) của sét hữu cơ

Một trong những tính chất quan trọng của sét hữu cơ là tính ưa dầu, khả năng trương nở, phân tán và tạo cấu trúc trong dung môi hữu cơ. Nhờ có các tính chất này mà sét hữu cơ được sử dụng trong nhiều lĩnh vực làm chất tạo cấu trúc, tác nhân làm đặc (thickening agent) trong mỡ bôi trơn, sơn dầu, mỹ phẩm, dung dịch khoan gốc dầu, sản xuất vật liệu nanocomposite...

Chất lượng của sét hữu cơ được đánh giá bằng thể tích trương nở, thể tích sa lắng (cm^3/g hoặc ml/g) của chúng trong các dung môi hữu cơ và tính chất lưu biến thông qua giá trị độ nhớt (η) và ứng suất trượt Bingham (τ_B) của sét hữu cơ trong dung môi. Các giá trị này càng lớn thì sét hữu cơ càng tốt.

Cơ chế trương nở và tạo cấu trúc của các hợp chất sét hữu cơ lần đầu tiên được Jordan nghiên cứu vào năm 1949-1950 và tiếp sau đó là một loạt các tác giả khác như Willians (1954), Damerall và Milberger (1956), Vold và Phansakar (1962), Lagaly (1987), Melberg (1990), Vasily N, Moraru (2002)... Các tác giả đều thống nhất cho rằng điều kiện cần thiết để sét hữu cơ có thể tạo được cấu trúc gel trong dầu và hydro cacbon là tính trương nở nội phân tử (intracrystalline swelling) và độ phân tán trong các dung môi.

Jordan là người đầu tiên đã tìm thấy sự phụ thuộc thể tích trương nở của các sét hữu cơ trong nitrobenzen vào chiều dài mạch hydro cacbon của amin bậc 4. Sét chỉ trương nở với mạch hydro cacbon có $nC > 10$ và khi đó tương đương với 50% bề mặt phiến sét bị che phủ. Tại điểm này sét mới bắt đầu trương nở đáng kể trong dung môi hữu cơ. Độ trương nở cực đại (gần $50 \text{ cm}^3/\text{g}$) tương ứng với mạch hydrocacbon $nC = 18$ (xem biểu đồ hình 54).



Cũng trong thời gian này Eners.A và Hauser [41] tiến hành nghiên cứu phản ứng trao đổi hàng loạt hợp chất amin với khoáng sét trương nở. Tác giả đã quan sát thấy chỉ từ decyl amin ($nC = 10$) sét hữu cơ mới trương nở đáng kể trong nitrobenzen (36ml/g), dodecyl amin ($nC = 12$) có độ trương nở 40 ml/g và octa decyl bentonit ($nC = 18$) có độ trương nở 50 ml/g. Ngoài ra các tác giả cũng thấy độ trương nở của sét hữu cơ không tăng tuyến tính theo lượng amin bị hấp phụ trên bề mặt sét. Độ trương nở cực đại (65,3 ml/g) khi lượng amin được trao đổi là 100 meq.

Bảng 39: Ảnh hưởng của lượng amin đến khả năng trương nở của sét hữu cơ

Amin/bentonit (meq/100g)	50	75	100	125	150	200	300
Độ trương nở trong nitrobenzen (ml/g)	27,3	43,0	65,3	47,5	30,0	20,5	15,5

Nhiều năm sau Vasily. N và Moraru [41] khi nghiên cứu tính chất của hàng loạt sét hữu cơ trong các dung môi khác nhau cũng đã tìm thấy qui luật tương tự về sự phụ thuộc của độ hoà tan, độ trương nở, tính tạo gel và khoảng cách d_{001} vào cấu trúc hoá học của muối amin bậc 4. Các tác giả đã nhận thấy montmorillonit chứa các cation như dimethyl diocta decyl amonium, octa decyl benzyl dimethyl amonium có d_{001} lớn nhất ($d_{001} = 23,5 \text{ \AA} \div 25,2 \text{ \AA}$), dễ phân tán, trương nở trong các dung môi hữu cơ và có khả năng tạo gel cao. Còn sét hữu cơ chứa cation mạch ngắn thì không trương nở và tạo gel (xem bảng 40).

Bảng 40: Các đặc trưng của sét hữu cơ phụ thuộc vào cấu trúc của ion Alkyl amoni

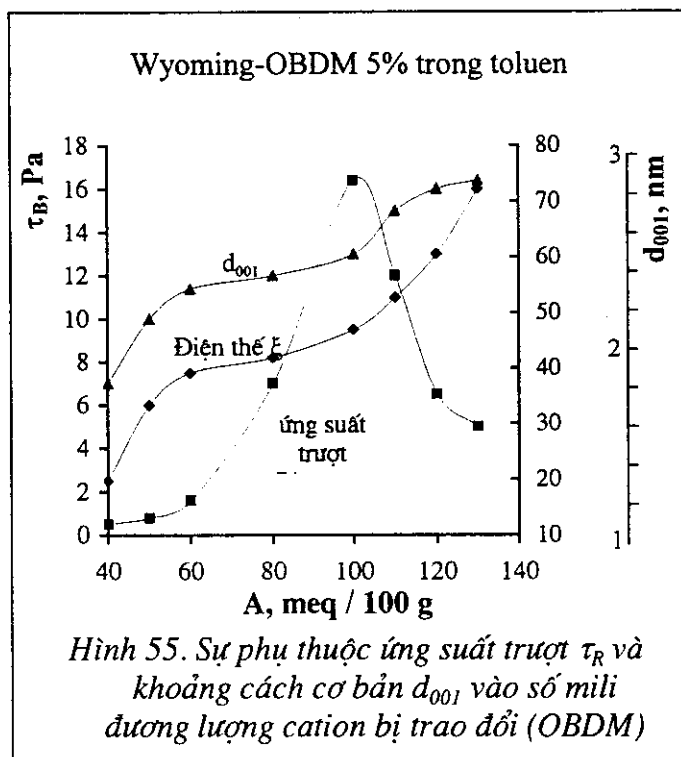
Alkyl amonium ion ^(a)	Kí hiệu	d_{001} (nm)	Thể tích trương nở trong Toluen (cm ³ /g)	ứng suất trượt $\times 10(\text{Pa})$ (10% sét trong toluen)
Sét Wyoming chưa trao đổi	Na	1,21	0,3	0
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+$	TMA	1,38	0,5	0
$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_3]^+$	HDA	1,64	6,0	3,0
$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^+$	HTDA	1,68	4,2	2,5
$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}[(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3)_3]^+$	HTBA	1,92	27	15,8
$[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]^+$	OBDM	2,35	32,5	18
$[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2]^+$	DMDO	2,52	gel	85

Ghi chú : (a) lượng cation hữu cơ trong sét 90meq/100g sét.

Từ bảng trên nhận thấy sét hữu cơ chỉ trương nở và tạo cấu trúc khi cation hữu cơ thay thế có mạch hydro cacbon với $nC \geq 16$, và đạt giá trị cực đại khi $nC = 18$. Ngoài ra

sự có mặt cacbua hydro không no và các vòng thơm trong amin cũng làm tăng d_{001} , τ_B và thể tích trương nở. Các nghiên cứu đã chỉ ra khả năng tạo cấu trúc (tạo gel thixotropic) thông qua giá trị ứng suất trượt τ_B phụ thuộc rất nhiều vào mức độ bề mặt sét được biến tính (hình 55).

Giá trị τ_B đạt được cực đại tương ứng với lượng amin phủ trên bề mặt phiến sét gần 100 meq/100g sét. Tiếp tục đưa thêm lượng amin vào bề mặt sét thì τ_B giảm, trái lại d_{001} và điện thế zeta (ξ) cũng tăng (điện thế ξ phản ảnh độ bền của hệ keo, khi ξ giảm thì hệ keo có xu hướng bị keo tụ). Từ số lượng amin bậc 4 bị hấp phụ (tương ứng với τ_B cực đại) có thể tính được phần diện tích bề mặt sét bị che phủ.



Mức độ che phủ bề mặt bởi các cation alkyl amoni được tính theo công thức :

$$\theta = (a \times \omega \times N_A) / (n \times S_{ac})$$

a: độ hấp phụ cation hữu cơ của sét (milimol .g⁻¹)

ω : diện tích bề mặt riêng của các cation hữu cơ khi được xếp phẳng (m²)

N_A : số Avôgađrô

n: số lớp được hấp phụ

S_{ac} : diện tích bề mặt riêng của montmorillonit – Na (520 m²/g) được tính theo phương pháp hấp phụ xanh metylen.

Đối với montmorillonit – OBDM [C₁₈H₃₇N(CH₃)₂CH₂C₆H₅]⁺ (a = 0,9 mmol/g, $\omega = 165$ A^{o2}, n = 2) thì mức độ che phủ là :

$$\theta = (6,02 \times 0,9 \times 165) / (2 \times 520) = 894 / 1040 \approx 0,86$$

Kết quả trên đã chỉ ra rằng cường độ gel cực đại (τ_B) nhận được khi hầu hết các trung tâm điện tích âm của sét được phủ bởi các cation amin bậc 4. T.R.Jones [46] cũng nhận thấy điều này khi nghiên cứu độ nhớt của sét hữu cơ với hàm lượng amin trong sét khác nhau.

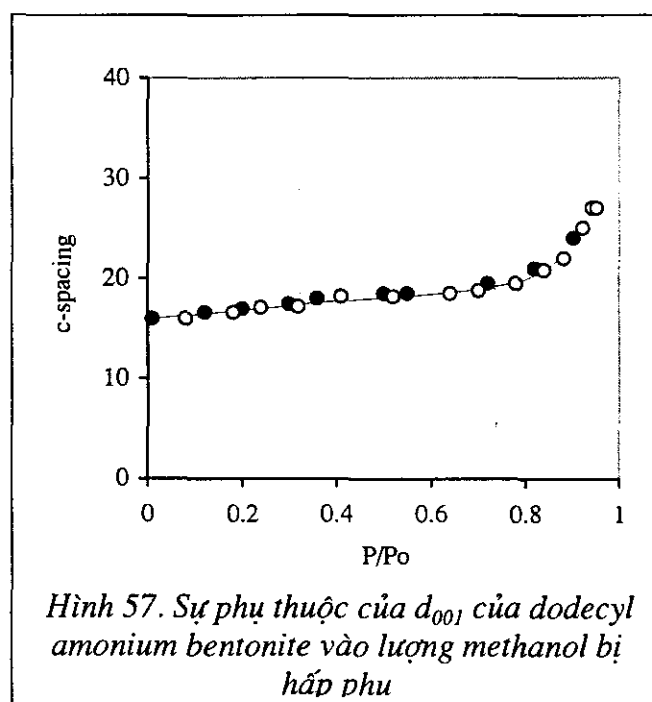
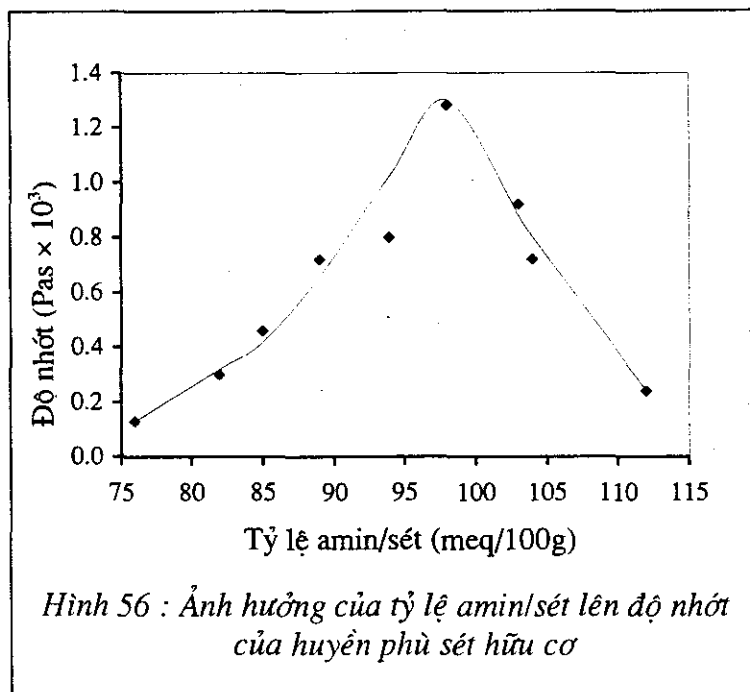
Từ sự phân tích trên có thể rút ra kết luận: khả năng tạo cấu trúc (thể hiện bằng độ nhớt, độ trương nở, ứng suất trượt) của sét hữu cơ trong dung môi lớn nhất khi cation amin có mạch hydro cacbon dài ($n=18$) hoặc có nhóm phenyl và lượng amin đưa vào tương đương với dung lượng trao đổi cation của sét.

1.2.2.1. Ảnh hưởng của dung môi đến sự tạo gel của sét hữu cơ

Khả năng tạo gel của sét hữu cơ trong dung môi không những chỉ phụ thuộc vào cấu trúc của cation amin, lượng cation amin trao đổi trong sét mà còn phụ thuộc rất nhiều vào bản chất của dung môi.

Bằng thực nghiệm người ta biết được quá trình tạo gel của sét hữu cơ trong dung môi xảy ra theo thứ tự sau:

Thấm ướt $\rightarrow$ trương nở $\rightarrow$ phân tán $\rightarrow$ tạo gel



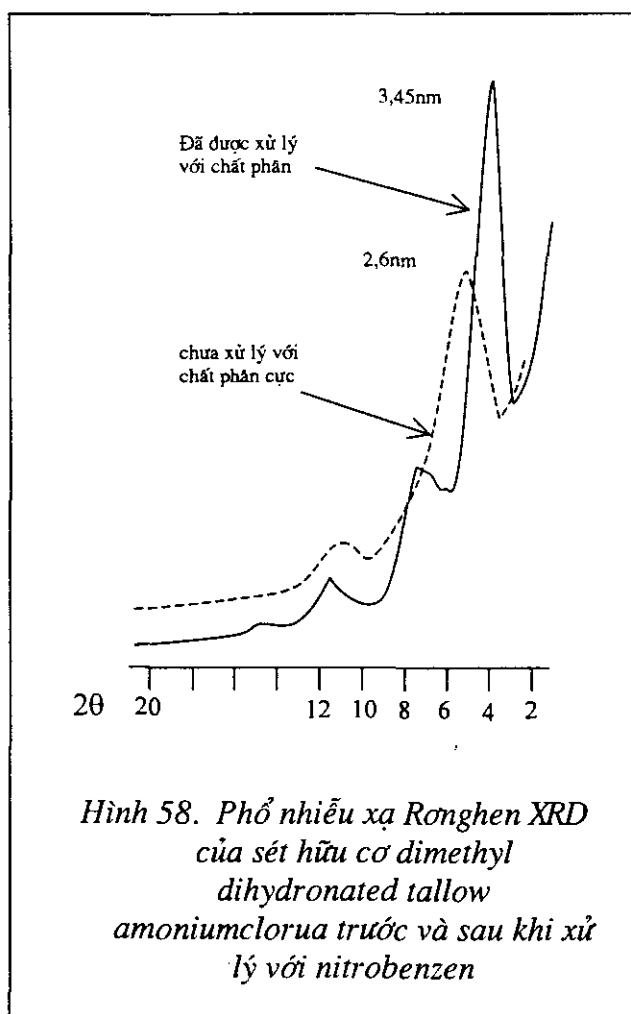
Như vậy điều kiện đầu tiên để sét hữu cơ có thể tạo gel trong một dung môi nào đấy là phải bị thấm ướt bởi dung môi đó. Kết quả nghiên cứu của nhiều tác giả đã chỉ ra rằng dung môi không phân cực hầu như không thấm ướt và làm trương nở không đáng kể sét hữu cơ. Ngược lại trong các dung môi phân cực như toluen, xylen, nitrobenzen... sét hữu cơ bị thấm ướt và trương nở rất mạnh. Điều này được giải thích bằng sự hấp phụ của phần nhân thơm của dung môi lên bề mặt phiến sét và khi đó nhân thơm hoạt động như một tác nhân xúc tiến phân cực (polar activator) làm cho khoảng cách d_{001} tăng, do đó sét hữu cơ trương nở [47]. W.H.Slabaugh [48] khi nghiên cứu sự hấp phụ hàng loạt dung môi như methanol, ethanol, 1-propanol-n-heptan, ethylacetate và nitromethane lên dodecyl ammonium bentonit đã nhận thấy:

- d_{001} tăng dần theo lượng dung môi bị hấp phụ (xem hình 57).

- Độ tăng d_{001} của dodecyl ammonium bentonit cao nhất trong nitromethan và ethylacetate (chất phân cực) và hầu như không thay đổi trong n-heptan (chất không phân cực). Tác giả đã đề nghị cơ chế trương nở của sét hữu cơ trong dung môi gồm hai bước :

- Bước đầu phân tử dung môi hấp phụ lên bề mặt ngoài, góc, cạnh và bề mặt trong của phiến sét tại vị trí chưa có cation amin che phủ. Trong giai đoạn này d_{001} tăng không đáng kể.

- Bước hai chỉ xảy ra với các dung môi phân cực, khi đó phân hydrocacbon của cation amin nằm trên bề mặt phiến sét bị solvat hoá bằng các phân tử dung môi phân cực. Kết quả này làm cho d_{001} của sét hữu cơ tăng lên rõ rệt.



Những kết luận này cũng được T.R.Jones [46] xác nhận (xem hình 58). Khoảng cách d_{001} của sét hữu cơ dimethyl dihydrogenated tallow ammonium clorua (DMDHT) là $26 \text{ \AA}$ sau khi được xử lý với nitrobenzen đã tăng lên đến $34,5 \text{ \AA}$.

Vasily.N và Moraru [49] cũng đã tìm thấy mối quan hệ giữa ứng suất trượt, độ trương nở và d_{001} của sét hữu cơ DMDO với độ thấm ướt của dung môi (xem bảng 41).

Bảng 41 : Tính chất lưu biến của huyền phù 5% DMDO bentonit trong các dung môi

Dung môi hữu cơ	ε	ξ (mV)	V (cm ³ /g)	d_{001} (nm)	r_{cp} (μm)	τ (Pa)
Cyclohexan	2,02	+ 175	3,0	2,42	10,0	0,0
Benzen	2,27	+ 90	22,0	3,10	4,0	1,5
Toluen	2,38	+ 76	30,0	3,20	4,0	3,8
p-Xylen	2,28	+ 70	28,0	3,00	3,8	5,0
o-Xylen	2,57	+ 60	43,0	3,40	3,5	7,8
Anilin	6,89	+ 55	4,0	2,55	12,0	0,0
Clorobenzen	5,62	- 23	72,0	3,70	1,5	23,0
Benzonitrin	25,2	- 47	85,0	4,20	0,5	37,5
Nitrobenzen	34,8	- 62	(gel)	4,80	0,2	42,0

Ghi chú : ε - độ thấm ướt của các dung môi, ξ - điện thế của lớp điện tích kép.

V - độ trương nở, r_{cp} - đường kính của hạt sét hữu cơ trong hệ phân tán

Từ bảng trên ta thấy cùng với sự tăng độ phân cực của dung môi (tăng ε) thì độ trương nở của sét hữu cơ (V), d_{001} và τ đều tăng theo, nhưng kích thước hạt trong hệ phân tán giảm dần. Như vậy ở một khía cạnh nào đó có thể xem dung môi phân cực có tác dụng cơ học chia cắt các hạt sét thành những hạt nhỏ hơn.

1.2.2.2. Ảnh hưởng của chất phân cực đến sự tạo gel của sét hữu cơ trong dung môi hữu cơ

Sét hữu cơ dễ dàng phân tán trong nhiều dung môi nhưng sự tạo gel chỉ xảy ra khi có mặt ít nhất một chất phân cực trong hệ phân tán. Điều này có thể hiểu là trong dung môi không phân cực như n-Hecxan hoặc n-Parafin, sét hữu cơ chỉ phân tán mà không tạo gel. Trong trường hợp như vậy muốn có gel nhất thiết phải thêm một lượng nhỏ các chất phân cực mạnh vào hệ thống phân tán như methanol, propanol, ethylen cacbonate, propylen cacbonate, nước...

Về ảnh hưởng này đã được nhiều nhà nghiên cứu chú ý đến (Jordan 1950, Mc.Atee 1963, Slabaugh & Hanson 1969 và gần đây là Vasili.N & Moraru 2001). Các tác giả đều nhận thấy các chất phân cực có vai trò gần như một chất xúc tác cho sự phân tán các hạt sét hữu cơ trong dung môi không phân cực. Moraru đã nghiên cứu ảnh hưởng các tính chất của chất phân cực đến tính lưu biến (ứng suất trượt) của hệ phân tán của sét hữu cơ OBDM montmorillonit trong benzen (xem bảng 42).

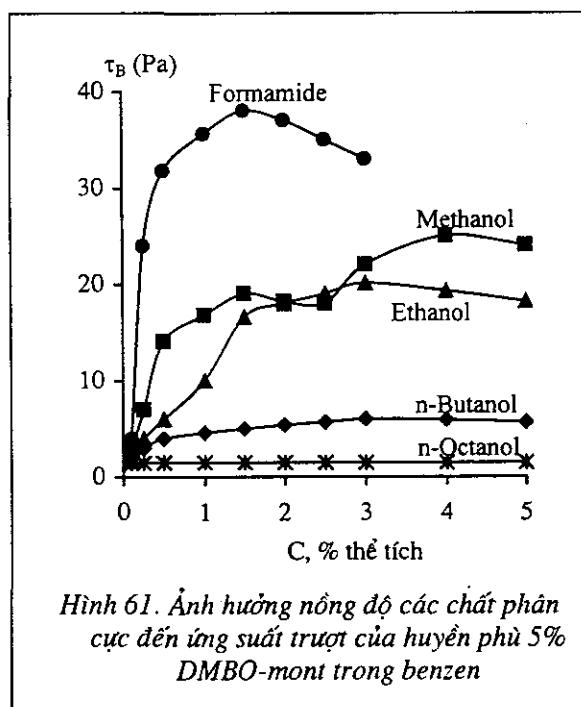
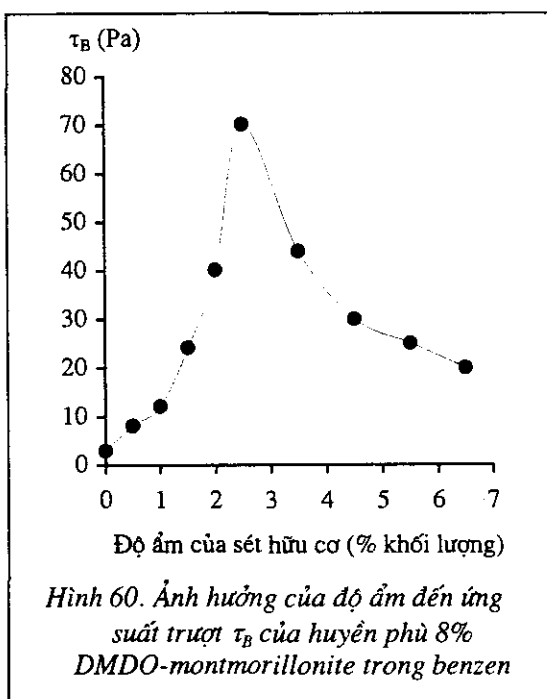
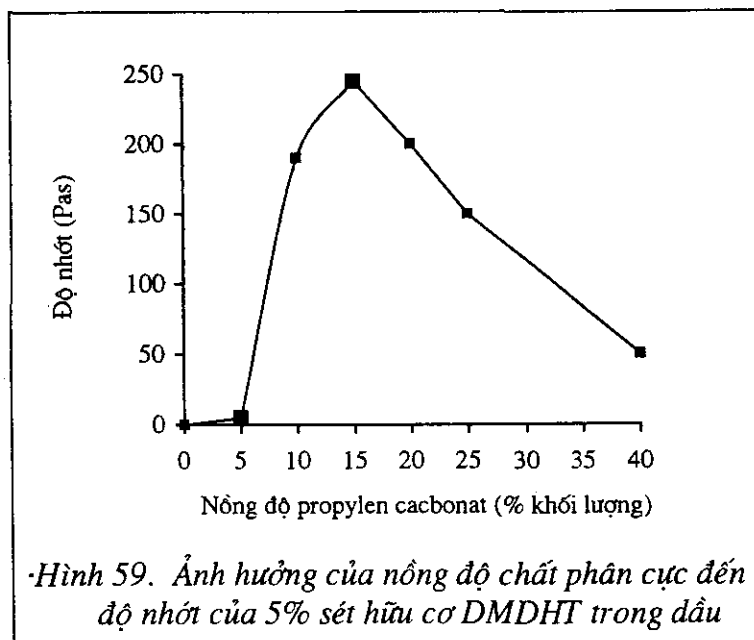
Bảng 42 : Tính chất của các dung môi phân cực và ứng suất trượt của huyền phù 5% OBDM montmorillonit trong benzen với 0,5% chất phân cực

Chất phân cực	Độ thấm ướt ε ở 25°C	Mômen lưỡng cực μ (D)	Ứng suất trượt τ_B (Pa)	
			0.5% chất phân cực (τ_B^1)	Nồng độ tối ưu chất phân cực (τ_B^2)
Formamide	110	3,70	31,0	38,5
Methanol	32,6	1,65	13,2	25,0
Ethanol	24,3	1,70	7,0	20,0
n-Buthanol	17,1	1,70	3,6	7,0
n-Octanol	9,85	1,62	0,6	1,5
Dimethyl sulfoxide	45,0	3,96	27,0	42,0
Dimethylacetamide	38,9	3,79	23,0	36,0
Acetonitrile	37,5	3,50	19,0	38,0
Dimethylformamide	36,7	3,40	12,1	31,0
Acetone	20,7	2,70	5,0	12,5
Buthylacetate	4,87	1,83	6,4	7,0

Ghi chú : OBDM là $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]^+$

Từ các số liệu trong bảng nhận thấy chất phân cực có momen lưỡng cực và độ thấm ướt càng lớn càng làm tăng ứng suất trượt của hệ phân tán sét hữu cơ trong benzen. Ví dụ, tương ứng với dimethyl sulfoxide có momen lưỡng cực lớn nhất là 3.96D thì ứng suất trượt của hệ phân tán τ_B^1 27Pa và τ_B^2 42Pa, trong khi đấy methanol có momen lưỡng cực thấp nhất 1.65D thì ứng suất trượt của hệ phân tán τ_B^1 13.2Pa và τ_B^2 25Pa.

Nồng độ chất phân cực có ảnh hưởng mạnh đến độ nhớt và ứng suất trượt của hệ phân tán sét hữu cơ. Cùng với việc tăng nồng độ chất phân cực, giá trị độ nhớt của ứng suất trượt đạt đến giá trị cực đại và sau đó giảm mạnh (xem đồ thị hình 59)



Trong trường hợp chất phân cực là rượu thì ảnh hưởng của chúng đến tính chất lưu biến của sét hữu cơ trong benzen giảm theo chiều dài của mạch hydro cacbon. Cùng một lượng rượu thêm vào (4%), methanol (C_1) có hiệu quả lớn nhất trong việc làm tăng giá trị τ_B , còn n-octanol (C_8) có hiệu quả thấp nhất.

Cũng như dung môi phân cực, nước có vai trò rất lớn đến sự tạo gel của sét hữu cơ trong dầu. Sự có mặt của nước làm tăng độ thấm nước của môi trường phân tán (nước + dầu) lên hạt sét hữu cơ làm tăng khả năng phân tán của các phần tử sét. Các nghiên cứu của Moraru [49] đã tìm thấy sét hữu cơ với độ ẩm 2% ÷ 3% (theo trọng lượng) có khả năng tạo cấu trúc lớn nhất trong hydrocacbon (xem đồ thị hình 60). Độ ẩm thấp quá hoặc cao quá đều làm giảm khả năng tạo cấu trúc của sét hữu cơ. Sét hữu cơ mất nước hoàn toàn khi nung ở nhiệt độ 180 °C ÷ 200 °C sẽ không tạo được gel trong dầu. Ảnh hưởng của nước đến độ tạo gel của sét hữu cơ trong các dung môi khác nhau cũng khác nhau. Nước có ảnh hưởng nhiều đến giá trị lưu biến (YP, PV và gel) của hệ phân tán sét hữu cơ trong dung môi phân cực hơn là trong dung môi không phân cực.

Bảng 43. Tính lưu biến của sét hữu cơ trong dầu

Dầu	Sét hữu cơ A				Sét hữu cơ B			
	PV (cp)	YP (lb/100ft ²)	Gel (lb/100ft ²)		PV (cp)	YP (lb/100ft ²)	Gel (lb/100ft ²)	
			10giây	10phút			10giây	10phút
Diezel	2	1	1	1	3	2	1	1
Virgin Diezel	3	1	1	1	4	2	1	1
Low Aromatic	2	1	1	1	2	1	1	1
Paraffinic Oil	1	1	1	1	2	1	1	1
Tính lưu biến của sét hữu cơ trong hỗn hợp dầu (85%) + nước (15%)								
Dầu	Sét hữu cơ A				Sét hữu cơ B			
	PV (cp)	YP (lb/100ft ²)	Gel (lb/100ft ²)		PV (cp)	YP (lb/100ft ²)	Gel (lb/100ft ²)	
			10giây	10phút			10giây	10phút
Diezel	8	28	24	26	9	20	17	20
Virgin Diezel	13	25	20	24	12	27	21	23
Low Aromatic	4	4	4	4	5	25	11	11
Paraffinic Oil	3	2	2	2	6	17	7	7

Ghi chú :
 - Hàm lượng sét hữu cơ là 6lb/bbl
 - Thời gian khuấy trên máy khuấy là 60 phút
 - Các thông số lưu biến đo ở 120°F

Về cơ chế ảnh hưởng của các chất phân cực đến sự thay đổi tính chất lưu biến của hệ phân tán sét hữu cơ trong hydro cacbon chưa được giải thích rõ ràng. Theo Tolstry (1978) các chất phân cực bị hấp phụ trên bề mặt khoáng sét tại các vị trí chưa bị che phủ bởi các cation amin bậc 4 và khi đó tạo thành một momen lưỡng cực lớn (giant dipole). Sự có mặt của momen lưỡng cực này xúc tiến cho sự tạo thành gel. J.P.Tatum [31] cũng cho rằng các chất phân cực sẽ solvat hoá bề mặt sét, nơi chưa được che phủ bởi cation hữu cơ. Do kết quả này, nhóm alkyl của cation hữu cơ sẽ tương tác mạnh với các phân tử không phân cực của dung môi bằng lực Van der Waals dẫn đến việc hình thành gel. Powell (1982) xem dung môi phân cực như một chất hoạt động phân cực (Polar activator) có tác dụng liên kết các hạt sét hữu cơ với nhau bằng các cầu hydro của mình.

1.2.3. Biến tính sét hữu cơ

Như đã viết ở phần trên, để nâng cao khả năng tạo gel của sét hữu cơ trong dầu người ta phải cho thêm một lượng nhỏ chất hữu cơ phân cực có trọng lượng phân tử thấp như rượu (methanol, ethanol, propanol...), aceton, propylencarbonate... Các chất phân cực này được gọi bằng những tên khác nhau như chất trợ phân tán (dispersion aids), tác nhân phân tán (dispersion agents) hoặc tác nhân solvat hoá (solvating agents). Tác nhân phân tán có hiệu quả nhất thường được sử dụng là methanol, aceton. Tuy nhiên các chất này có điểm bắt cháy (flash point) rất thấp, không an toàn trong sử dụng. Còn các tác nhân phân tán khác có nhiệt độ sôi và điểm bắt cháy cao hơn nhưng hiệu quả kém hơn và thường làm giảm độ bền cơ học của gel trong quá trình bảo quản.

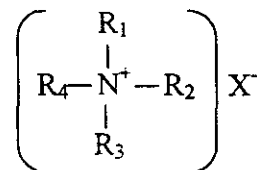
Để nâng cao khả năng phân tán, tạo gel của sét hữu cơ trong dầu mà không cần đưa thêm chất phân cực (trừ nước), người ta đã tìm cách tổng hợp sét hữu cơ từ những muối amin bậc 4 có cấu trúc đặc biệt theo [65]. Tác giả đã đề nghị dùng cation amin bậc 4 có cấu trúc như sau:

R_1 là một mạch cacbua hydro không no và nhóm hydroxyl alkyl có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon.

R_2 là một mạch alkyl dài có từ 12 đến 60 nguyên tử cacbon.

R_3 và R_4 là mạch arakyl và alkyl có số nguyên tử cacbon từ 1 đến 22.

X có thể là Cl^- , Br^- , I^- , OH^- .



Các cation amin bậc 4 có cấu trúc như trên đã được dùng để tổng hợp là :

- Allyl methyl 2HT (hydronated tallow) ammonium
- 3-methyl-2-butenyl dimethyl HT ammonium.
- Allyl 3HT ammonium.
- Ethanol 3HT ammonium.
- Crotyl dimethyl octadecyl ammonium.

Khả năng phân tán của các sét hữu cơ sản xuất từ các amin nêu trên đã được so sánh với sét hữu cơ truyền thống sản xuất từ MB2HT và DM2HT trên cơ sở đánh giá thể tích trương nở và thể tích lắng trong dung môi.

Bảng 44. Độ trương nở và sa lắng của sét hữu cơ trong dung môi (cm³/g)

TT	Cation amin hữu cơ	Heptane		Toluen		Methyl isobutyl ketone	
		Thể tích trương nở (*)	Thể tích lắng (**)	Thể tích trương nở (*)	Thể tích lắng (**)	Thể tích trương nở (*)	Thể tích lắng (**)
1	MB2HT	11	14	13	27	12	14
2	DM2HT	5	6	12	20	14	17
3	Allyl methyl 2HT (hydronated tallow) ammonium	7	11	15	88	13	16
4	3-methyl-2-butenyl dimethyl HT ammonium	2	3	21	38	16	23
5	Allyl 3HT ammonium	22	84	15	65	6	10
6	Ethanol 3HT ammonium	20	56	17	56	6	8
7	Crotyl dimethyl octadecyl ammonium	5	5	18	33	19	26

(*) Thể tích trương nở (cm³/g) thể hiện sự tương hợp phân hữu cơ của sét với dung môi.

(**) Thể tích lắng thể hiện sự dễ dàng phân tán sét hữu cơ trong dung môi ở điều kiện khuấy nhẹ.

Từ bảng trên nhận thấy rõ ràng cấu trúc hoá học của cation amin bậc 4 có ảnh hưởng rất lớn đến độ tương hợp, độ phân tán của sét hữu cơ trong dung môi. Khi thay thế MB2HT bằng ethanol 3HT ammonium thì thể tích trương nở và thể tích lắng đã tăng lên từ 11 đến 20 và từ 14 đến 26 trong dung môi heptan, tăng từ 13 đến 17 và 27 đến 56 trong toluen.

Trong một số phát minh khác [51, 53, 54] - các tác giả đã đưa thêm các anion cùng các cation amin bậc 4 tham gia phản ứng trao đổi với khoáng sét. Hỗn hợp các anion được chia thành 2 nhóm:

- Nhóm 1 là dẫn xuất của axit sunfonic hữu cơ, ankyl sunfat có ít nhất 9 nguyên tử cacbon. Ví dụ benzen sunfonic acid, para toluen sunfonic acid, natri laurynsunfat...

- Nhóm 2 là dẫn xuất của các axit hữu cơ có giá trị $pK_a < 11$. Ví dụ acid benzoic, acid maleic, acid succinic, acid stearic.

Lượng các anion hữu cơ đưa vào từ 10% đến 50% so với trọng lượng sét. Nếu lượng anion quá thấp thì hiệu quả phân tán của sét hữu cơ tăng không đáng kể. Hỗn hợp các anion đưa vào phản ứng có thể trước hoặc sau khi các cation đã tham gia trao đổi với sét. Theo tác giả, các anion hữu cơ nhóm 1 có tác dụng làm tăng cường khả năng phân tán của sét hữu cơ, còn các anion hữu cơ nhóm 2 chỉ cải thiện tính tạo cấu trúc.

Về cơ chế hoạt động của các anion trong trường hợp này cho đến nay chưa được giải thích rõ ràng. Người ta chỉ biết rằng các anion có thể phản ứng với các cation hữu cơ đan xen (intercalation) trong không gian tạo thành một phức sét anion-cation. Bằng phương pháp này người ta đã cải thiện đáng kể khả năng tạo cấu trúc của sét hữu cơ (xem bảng 45).

Bảng 45 : Độ nhớt của các phức sét hữu cơ 5% trong Toluene sản xuất từ muối amin bậc 4 với các anion 1 và anion 2 khác nhau

Amin bậc 4	Anion 1	Anion 2	Độ nhớt (cPs)
BM2HT	không có	không có	892
2M2HT	không có	không có	596
BM2HT	SLS	Bz	780
2M2HT	SLS	Bz	672
BM2HT	DDS	Bz	904
2M2HT	DDS	Bz	900
BM2HT	SLS	NaBz	1096
BM2HT	SDBS	NaBz	1100

Ghi chú : Tỷ lệ mol amin bậc 4 / anion 1 / anion 2 = 125 / 20 / 5

BM2HT : Benzyl methyl dihydrogenated tallow ammonium bentonit

2M2HT : Dimethyl dihydrogenated tallow ammonium bentonit

SLS : Sodium laurylsulfate

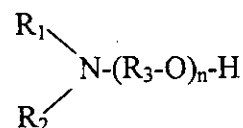
Bz : Benzoate

DDS : Sodium dodecanesulfonate

SDBS : Sodium dodecylbenzenesulfonate

Theo [52] tác giả đã giới thiệu một phương pháp biến tính đơn giản nhưng rất hiệu quả để nâng cao tính phân tán của sét hữu cơ.

Tác giả đã đề nghị đưa thêm các hợp chất hoạt động bề mặt có công thức sau :



Trong đó R_1 là hydrocacbon no hoặc không no có số nguyên tử cacbon từ 10 đến 24, R_2 là hydro, R_3 cũng là mạch hydro cacbon thẳng hoặc nhánh có từ 2 đến 6 nguyên tử cacbon, n từ 1 đến 20. Lượng chất hoạt động bề mặt đưa vào từ 20% đến 30% trọng lượng bentonit. Chất hoạt động bề mặt Noramox S11 (có 11 nhóm ethylenoxyt) đã được chọn để đưa vào biến tính với hàm lượng 20%, 25% và 30%.

Độ trương nở và độ sa lắng của sét hữu cơ chưa biến tính và biến tính 30% trong các dung môi đã được so sánh (xem bảng 46)

Bảng 46. Độ trương nở và sa lắng của các sét hữu cơ trong các dung môi

Sét hữu cơ	Dung môi toluen		Dung môi xăng trắng			
			Không có methanol		Có 50% methanol	
	Thể tích trương nở	Thể tích sa lắng	Thể tích trương nở	Thể tích sa lắng	Thể tích trương nở	Thể tích sa lắng
Sét hữu cơ chưa biến tính	37	49	8	11	22	30
Sét hữu cơ + 20% Noramox	46	55	33	46	50	65
Sét hữu cơ + 25% Noramox	34	81	17	23	36	90
Sét hữu cơ + 30% Noramox	21	100	27	65	30	100

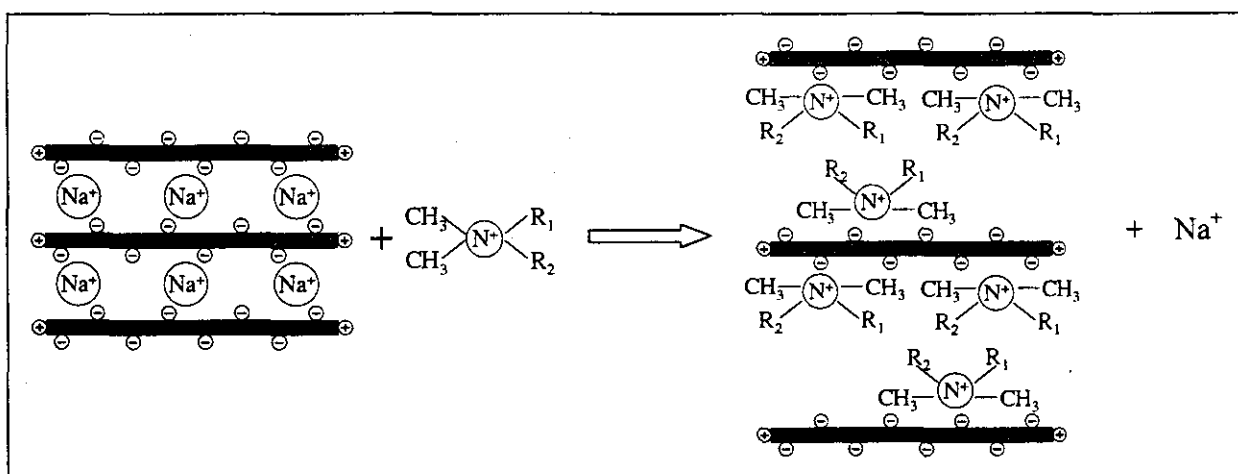
Kết quả trong bảng đã chỉ ra rằng sét hữu cơ sau khi biến tính có khả năng tạo cấu trúc cao hơn (thể hiện qua thể tích sa lắng). Sự thay đổi thể tích trương nở và thể tích sa

lắng phụ thuộc vào lượng Noramox đưa vào. Khi tăng hàm lượng Noramox trong sét từ 0% đến 30% thì thể tích sa lắng tăng từ 49 đến 100 cm³/g trong toluen và từ 11 đến 65 cm³/g trong xăng trắng. Tuy nhiên khi tăng hàm lượng Noramox vượt quá 25% thì tính tương hợp của sét hữu cơ với dung môi thay đổi thể hiện qua sự giảm giá trị thể tích trương nở.

Gần đây, tháng 5/2004, trong dịp đi thăm Công ty Zhejiang Feng Hong (Hàng Châu, Trung Quốc), một đơn vị chuyên nghiên cứu và sản xuất các sản phẩm từ bentonit, chúng tôi đã được giới thiệu một sản phẩm thương mại gồm octadecyl trimethyl ammonium và hexadecyl trimethyl ammonium chloride rất có hiệu quả trong việc biến tính để nâng cao tính lưu biến của sét hữu cơ.

1.2.4. Các phương pháp sản xuất sét hữu cơ

Các kết quả nghiên cứu đã cho thấy rằng muối amin bậc 4 dễ dàng tham gia phản ứng với khoáng sét trương nở (như montmorillonit, bentonit, hectorit, saponite) bằng cách trao đổi hấp phụ với các cation vô cơ nằm trong không gian giữa các phiến sét. Kết quả của sự thay thế cation dẫn đến khoảng cách d_{001} tăng lên và làm cho sét có khả năng phân tán trong dầu. Có thể minh họa phản ứng trao đổi này bằng hình 62 [30]:



Hình 62. Mô hình phản ứng trao đổi hình thành sét hữu cơ

Trong công nghiệp, sét hữu cơ được sản xuất bằng hai phương pháp ướt và khô.

1.2.4.1. Phương pháp ươm

Theo các tài liệu [31, 39, 52, 55, 56], sét hữu cơ tổng hợp bằng phương pháp ươm theo các bước sau:

- Phân tán khoáng sét trương nở (montmorillonite, hectorite...) trong nước với nồng độ nhỏ hơn 10% theo trọng lượng, tốt nhất từ 3 % đến 4 % [57,58].

- Khuấy mạnh để các hạt sét bị hydrat hoá và phân tán hoàn toàn trong nước. Giữ huyền phù ở trạng thái tĩnh để các hạt khoáng phi sét khác như thạch anh, calcite, phenspat... lắng xuống. Tách kết tủa ra khỏi huyền phù bằng ly tâm tốc độ cao.

- Khuấy và đun nóng huyền phù đã được làm sạch ở nhiệt độ 40 °C đến 80 °C và tốt nhất từ 60 °C đến 65 °C [38] rồi từ từ cho dung dịch muối amine bậc 4 vào.

- Lượng amin cho vào tùy thuộc vào chất lượng khoáng sét, nói cách khác phụ thuộc vào dung lượng trao đổi cation (CEC) của khoáng sét. Thông thường lượng muối amin cho vào tương đương hoặc bằng 90 % CEC của sét.

Có thể theo dõi diễn biến phản ứng thông qua độ nhớt của khối phản ứng. Tại điểm kết thúc phản ứng độ nhớt tăng lên đột ngột, rất khó khuấy. Nếu tiếp tục bổ sung muối amin độ nhớt khối phản ứng giảm xuống ngay lập tức.

Mặc dù phản ứng trao đổi xảy ra rất nhanh (khoảng 40 đến 60 phút) nhưng để ổn định các cation hữu cơ trên bề mặt phiến sét, cần phải giữ yên khối phản ứng thêm một thời gian.

- Rửa và lọc tách sản phẩm.

- Sấy khô (60 – 70 °C) và nghiền sản phẩm đến kích thước hạt yêu cầu.

Độ pH của môi trường có ảnh hưởng đến phản ứng trao đổi cation. Ở pH cao, điện tích bề mặt bên của phiến sét sẽ chuyển dần từ điện tích dương thành điện tích âm [45] do đó làm tăng lượng cation hữu cơ bị hấp phụ trên bề mặt sét. Theo tác giả John.P [59] nên điều chỉnh pH của phản ứng trong khoảng 8,5 ÷ 9 bằng cách bổ sung Na_2CO_3 , ure hoặc sulphonic acid nhưng tốt nhất là Na_2CO_3 .

Ngoài ra để tăng cường hiệu quả của phản ứng trao đổi giữa khoáng sét và muối amin bậc 4 một số tác giả đề nghị đưa thêm những muối kim loại có hoá trị từ 2 trở lên vào huyền phù sét. Tốt nhất là $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hoặc $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Dung dịch muối đưa vào có nồng độ 0,002M ÷ 0,02M [53]. Việc thêm muối AlCl_3 vào huyền phù sét đặc biệt

có ý nghĩa khi sử dụng dimethyl dihydronated tallow amonium chloride để sản xuất sét hữu cơ.

Muối amin bậc 4 cho vào phản ứng thường được chuẩn bị ở dạng dung dịch với rượu bậc thấp như methanol, ethanol, iso propanol... hoặc với hỗn hợp nước và iso propanol [54].

1.2.4.2. Phương pháp khô

Theo phương pháp này sét hữu cơ được sản xuất bằng cách trộn lẫn bột khoáng sét trương nở với muối amin bậc 4 trong thiết bị kiểu "Waring type blender" có tốc độ khuấy trộn khoảng 10.000 đến 12.000 vòng/phút trong thời gian ngắn từ 30 phút đến 40 phút ở nhiệt độ thường. Sau đó lấy sản phẩm đưa đi sấy khô và nghiền đến kích thước mong muốn [60, 61, 62, 63, 64].

Để nâng cao chất lượng sét hữu cơ (khả năng phân tán nhanh trong dung môi, tính xúc biến cao) các tác giả [63, 65] đã đề nghị trộn thêm một lượng nhỏ (ít hơn 1%) Na_2CO_3 vào bột sét trước khi cho phản ứng với amin bậc 4. Và quan trọng hơn cả, các tác giả đã tìm được một loạt các dung môi phân cực không proton được gọi là chất hoạt hoá như propylen cacbonate, ethylene cacbonate, N,N-dimethyl formamide đưa vào phản ứng cùng với các hợp chất amin. Các phân tử dung môi cũng xâm nhập vào không gian giữa hai phiến sét, mở rộng khoảng cách d_{001} giữa hai phiến sét, tạo điều kiện cho cation amin bậc 4 dễ dàng xâm nhập vào.

Lượng dung môi phân cực đưa vào khối phản ứng khoảng 10 % đến 30 % (theo trọng lượng) so với khoáng sét. Việc đưa thêm các dung môi phân cực, đặc biệt propylen cacbonate đã cải thiện rõ rệt độ nhớt của sét hữu cơ trong diesel, toluen... Các kết quả trình bày trong bảng sau đã chứng minh điều kể trên.

Bảng 47. Độ nhớt của sét hữu cơ 5% trong toluen

Thứ tự	Mẫu	Độ nhớt đo ở các tốc độ (cp)		
		1 v/ph	10 v/ph	100 v/ph
1	Sét Wyoming + 2M2HT	2000	1460	1036
2	Sét Wyoming + 2M2HT + 15% propylen cacbonat	6000	2580	1370
3	Sét Wyoming + BDT	4600	2260	1276
4	Sét Wyoming + BDT + 15% propylen cacbonat	6600	2740	1420
5	Clayton AF	2800	1720	1132

Ghi chú : 2M2HT là dimethyl dihydronated tallow amonium chloride
BDT là benzyl methyl dimethyl dihydronated tallow amonium chloride
Clayton AF là sét hữu cơ thương mại sản xuất theo phương pháp ướt.

Sét hữu cơ sản xuất theo phương pháp này có các tính chất vật lý như sau.

Bảng 48. Tính chất vật lý của sét hữu cơ sản xuất theo phương pháp khô

Mẫu sét hữu cơ	d_{001} (Å ⁰)	Độ ẩm (%)	MKN (%)	% chất hữu cơ
Sét Wyoming + 2M2HT + 15% propylen cacbonat	31,35	3	41,7	38,7

Gần đây, năm 2000, một số tác giả Nga Файнштейн И.З, Бродский Ю.А [60] đã tìm ra phương pháp mới để sản xuất sét hữu cơ mà không cần đến sự có mặt của các dung môi phân cực. Theo phương pháp này người ta trộn bột sét với muối amin bậc 4 trong một thiết bị có áp suất âm ($P < 1$ at) ở nhiệt độ thường. Bằng cách này đã tránh được hiện tượng vón cục, nóng cục bộ trong quá trình trộn sét và amin bậc 4. Vì vậy chất lượng sét hữu cơ đã được cải thiện. Theo các tác giả, muối amin bậc 4 trước khi đưa vào trộn cần chuẩn bị ở dạng dung dịch có thành phần như sau :

- + Muối amin bậc 4 : 72 đến 78 (% theo trọng lượng).
- + Rượu isopropanol : 10 đến 15 (% theo trọng lượng).
- + Nước : phần còn lại.

Tính chất của sét hữu cơ sản xuất theo phương pháp này (áp suất làm việc từ 500 mmHg đến 600 mmHg) có phần vượt trội so với sét hữu cơ thương mại Benton 34 (xem bảng 49).

Bảng 49. Tính chất của các loại sét hữu cơ

Mẫu sét hữu cơ	Nồng độ sét hữu cơ trong diesel (%)	Gel 10''/10' (Pa)	Độ trương nở trong toluen (cm ³ /g) sau :		
			3 giờ	24 giờ	72 giờ
Benton 34	7	26/28	30	28,3	27,2
	10	93/97			
Sét hữu cơ sản xuất theo phương pháp khô ở áp suất âm	7	37/39	30	28,9	28,4
	10	112/117			

1.2.4.3. Nguyên liệu để sản xuất sét hữu cơ

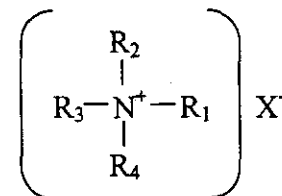
Nguyên liệu chính sản xuất sét hữu cơ để pha dung dịch khoan gốc dầu gồm hai loại sau:

- Khoáng sét trương nở: montmorillonit, saponit, hectorit. Chúng phải có dung lượng trao đổi cation (CEC) ít nhất là 50 mili đương lượng gam (meq) / 100g sét khô. Tất cả các khoáng sét đều phải được chuyển sang dạng Na nếu như trước đây chúng ở dạng khác.

- Hợp chất amin bậc bốn.

Các hợp chất amin bậc bốn có công thức tổng quát sau:

Trong đó R_1, R_2, R_3, R_4 là gốc của các hydrocacbon mạch thẳng no hoặc không no từ C_1 ÷ C_{18} hoặc có một gốc là arakyl như benzyl. X^- là Cl^- hoặc Br^- Hợp chất amin được ưa thích để sản xuất sét hữu cơ làm chất tạo gel là những chất sau: dimethyl di (hydronated tallow) amonium chlorite, benzyl methyl di (hydronated tallow) amonium chlorite hoặc benzyl dimethyl hydronated tallow amonium chlorite. Phần mạch hydrocacbon "hydronated tallow" có thành phần C_{14} 2%, C_{15} 0,5%, C_{16} 29%, C_{17} 1,5%, C_{18} 66%, C_{20} 1%. Ngoài ra, theo [43] tác giả đã đề nghị dùng các chất sulfonat đa vòng thơm như methyl naphthalen, methyl antracen, phenantren... thay thế muối amin bậc 4 để tổng hợp sét hữu cơ. Tuy nhiên các loại hợp chất này rất khó tìm trên thị trường.



1.2.5. Ứng dụng sét hữu cơ để pha dung dịch khoan

Dung dịch khoan sử dụng trong khoan dầu khí có những chức năng sau [67]:

- Làm sạch đáy giếng, vận chuyển mùn khoan.
- Giữ hạt mùn khoan ở trạng thái lơ lửng trong dung dịch, tránh hiện tượng sa lắng mùn khoan, đặc biệt trong trường hợp dừng khoan.
- Tạo cột áp suất thuỷ tĩnh trong lòng giếng khoan để cân bằng với áp suất vỉa, giữ cho thành giếng khoan không bị sập lở và hạn chế sự xâm nhập dầu, khí, nước vào giếng trong quá trình khoan.
- Tạo lớp vỏ bùn có độ dày thích hợp trên thành giếng khoan để tránh sự sập lở thành giếng khoan đồng thời ngăn cản sự mất dung dịch.

- Làm mát và bôi trơn mũi khoan và cần khoan.

Dung dịch khoan chủ yếu được phân thành hai loại sau:

- Dung dịch khoan gốc nước trong đó sét bentonit hoặc polymer là chất tạo cấu trúc, phân tán trong nước làm cho dung dịch có tính chất thixotropic.

- Dung dịch khoan gốc dầu trong đó dầu là môi trường phân tán (thay thế cho nước), sét hữu cơ là chất tạo cấu trúc làm cho dung dịch có tính thixotropic.

Người ta chỉ sử dụng dung dịch khoan gốc dầu khi khoan qua những địa tầng có những đặc điểm sau:

- Nhạy cảm nước (địa tầng chứa sét).
- Có nhiệt độ cao (150 °C đến 180 °C).
- Có khí axit (H_2S , CO_2).
- Và khoan những giếng khoan nghiêng (góc khoan $< 90^\circ$).

Ưu điểm của dung dịch khoan gốc dầu :

- Các thông số lưu biến (YP, PV, độ thải nước...) ổn định trong suốt quá trình khoan.
- Làm sạch đáy giếng khoan tốt hơn.
- Hiệu quả kinh tế hơn (giá thành khoan tính trên 1m chiều sâu bằng dung dịch gốc dầu thấp hơn dung dịch gốc nước).

Dung dịch khoan gốc dầu là một hệ nhũ tương, trong đó nước là pha phân tán, dầu là môi trường phân tán. Tỷ lệ dầu/nước có thể dao động từ 90÷70 / 10÷30 theo thể tích. Sét hữu cơ được sử dụng làm chất tạo cấu trúc cho dung dịch khoan với hàm lượng từ 20kg ÷ 30kg/m³ dung dịch. Ngoài tác dụng trên, sét hữu cơ còn có vai trò hạn chế sự kết dính các hạt nước lại với nhau, giúp cho hệ keo ổn định. Sét hữu cơ được sử dụng phổ biến trong dung dịch khoan gốc dầu là montmorillonit - DMDHT (dimethyl dihydronated tallow ammonium chloride), montmorillonit - MBDHT (methyl benzyl dihydronated tallow ammonium chloride) tương ứng với tên thương mại là Claytone IMG, Claytone IMG BM (do hãng Southern clay Products sản xuất), Bentone-34, VG-HT, VG-PLUS, trong đó VG-HT là tốt nhất.

Thành phần cơ bản của dung dịch khoan gốc dầu gồm những cấu tử sau [34]:

- Dầu (dầu thô, dầu diezen, dầu parafin...)
- Nước (có chứa CaCl_2)
- Sét hữu cơ
- Chất hoạt động bề mặt (chất nhũ hoá, chất thấm ướt)
- Vôi (Ca(OH)_2)
- Chất tăng trọng (barite, hematite...) để điều chỉnh tỷ trọng dung dịch.

Nước trong dung dịch gốc dầu có vai trò như một tác nhân solvat hoá, làm thấm ướt bề mặt các phân tử sét, xúc tiến việc phát triển cấu trúc của sét hữu cơ trong dầu.

Chất hoạt động bề mặt có tác dụng ổn định hệ nhũ tương, chống lại sự kết dính các hạt nước với nhau, tăng khả năng thấm dầu của chất tăng trọng (barite, hematite...) và mùn khoan.

Sự có mặt của muối CaCl_2 trong nhũ tương làm giảm thiểu sự thấm nước vào thành tạo giếng khoan. Lượng muối cho vào thông thường từ 15% đến 30% so với trọng lượng nước. Khái niệm độ hoạt tính chỉ ra hàm lượng của muối trong nước, ví dụ độ hoạt tính của nước 0,75 tương đương với hàm lượng muối là 25%.

Vôi (Ca(OH)_2) để điều chỉnh pH dung dịch, điều này đặc biệt quan trọng khi khoan qua những địa tầng có khí axit.

Tính chất lưu biến của dung dịch khoan được đặc trưng bằng 3 thông số sau: PV, YP và độ bền gel (gel 10'/10").

Trong đó:

- PV là độ nhớt dẻo phụ thuộc vào độ nhớt pha lỏng, hàm lượng sét hữu cơ, hàm lượng nước và kích thước hình dạng các hạt rắn trong dung dịch.
- YP là ứng suất trượt, chỉ ra đặc tính chảy loãng và khả năng mang tải mùn khoan.
- Độ bền gel thể hiện khả năng tạo gel và tính ổn định của dung dịch.

Các thông số này được đo trên máy Fann Model 35A viscometer và tính theo bảng 50.

Bảng 50. Xác định các giá trị PV, YP

Các thông số	Ký hiệu	Số liệu lưu biến					
Tốc độ quay (vòng/phút)	N_i	3	6	100	200	300	600
Tốc độ trượt (1/s)	γ_i	5,11	10,21	170,2	340,4	511	1021
Số đọc trên máy	θ_i	θ_3	θ_6	θ_{100}	θ_{200}	θ_{300}	θ_{600}
Độ nhớt hiệu dụng (cP)	Ứng suất trượt	$100 \times \theta_3$	$50 \times \theta_6$	$3 \times \theta_{100}$	$1,5 \times \theta_{200}$	θ_{300}	$0,5 \times \theta_{600}$
	Tốc độ trượt						
PV (cP) = $\theta_{600} - \theta_{300}$			Ứng suất trượt YP (lbf/100ft ²) = $2 \times \theta_{300} - \theta_{600}$				

Tính chất lưu biến của một số sét hữu cơ trong các loại dầu và hỗn hợp dầu/nước đã được một số tác giả nghiên cứu [68].

Bảng 51. Tính chất lưu biến của sét hữu cơ trong các hệ dung môi

Tính chất lưu biến của sét hữu cơ trong dầu								
Dầu	Sét hữu cơ							
	Sét hữu cơ A				Sét hữu cơ B			
	PV (cp)	YP (lb/100ft ²)	Gel (lb/100ft ²)		PV (cp)	YP (lb/100ft ²)	Gel (lb/100ft ²)	
			10giây	10phút			10giây	10phút
Diezel	2	1	1	1	3	2	1	1
Virgin diezel	3	1	1	1	4	2	1	1
Low aromatic	2	1	1	1	2	1	1	1
Paraffinic oil	1	1	1	1	2	1	1	1
Tính chất lưu biến của sét hữu cơ trong hỗn hợp dầu (85%) + nước (15%)								
Dầu	Sét hữu cơ							
	Sét hữu cơ A				Sét hữu cơ B			
	PV (cp)	YP (lb/100ft ²)	Gel (lb/100ft ²)		PV (cp)	YP (lb/100ft ²)	Gel (lb/100ft ²)	
			10giây	10phút			10giây	10phút
Diezel	8	28	24	26	9	20	17	20
Virgin diezel	13	25	20	24	12	27	21	23
Low aromatic	4	4	4	4	5	25	11	11
Paraffinic oil	3	2	2	2	6	17	7	7

- Ghi chú:
- Hàm lượng sét hữu cơ là 20g/l
 - Thời gian khuấy trên máy khuấy là 60 phút
 - Các thông số lưu biến đo ở 120°F
 - Sét hữu cơ A là Claytone IMG
 - Sét hữu cơ B là Claytone IMG BM

Chất lượng của một số sét hữu cơ có trên thị trường đã được đánh giá thông qua tính chất lưu biến của dung dịch có thành phần sau [69] :

Tỷ lệ dầu diezen / nước (theo thể tích) : 80 / 20

Tỷ trọng dung dịch : $1,25 \text{ g/cm}^3 \div 1,30 \text{ g/cm}^3$.

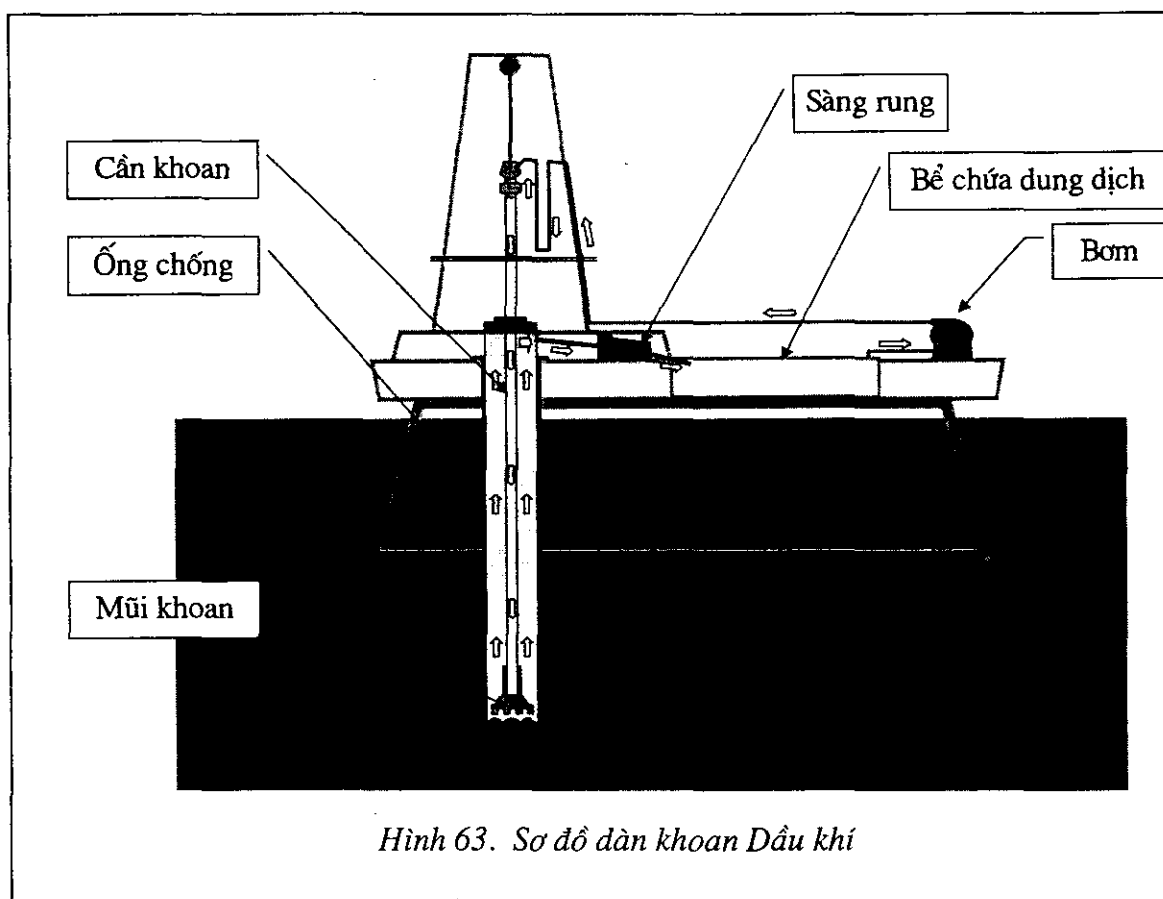
Độ hoạt tính của pha nước : 0,75 (tương ứng dung dịch CaCl_2 25%)

Hàm lượng sét hữu cơ : 30 g/l.

Bảng 52. Tính chất lưu biến của dung dịch khoan gốc dầu

Sét hữu cơ	PV (cP)	YP (lb/100ft ²)	AV (cP)
Bentone-34	30	30	45
Claytone IMG	30	28	46
Claytone IMG BM	35	30	50

Từ bảng trên nhận thấy giá trị lưu biến của các sét hữu cơ gần tương đương nhưng trong đó sét hữu cơ sản xuất từ muối amin bậc 4 benzyl methyl dihydronated tallow ammonium chloride (BM) có giá trị cao nhất. Vì vậy trong các phòng thí nghiệm dung dịch khoan, người ta đã đề nghị các giá trị PV = 35, YP = 30, AV = 50 làm tiêu chuẩn để đánh giá sét hữu cơ.



CHƯƠNG 2

PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH GIÁ, NGUYÊN LIỆU VÀ CÁC HOÁ CHẤT SỬ DỤNG TRONG QUÁ TRÌNH NGHIÊN CỨU

2.1. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐÁNH GIÁ

Để đánh giá sự thay đổi thành phần khoáng vật của sét bentonit trước và sau khi tuyển, cũng như cấu trúc và tính chất vật lý của sét hữu cơ, chúng tôi đã sử dụng các phương pháp sau:

2.1.1. Phương pháp nhiễu xạ Ronghen (XRD)

- Xác định thành phần khoáng vật bằng phương pháp XRD trên máy YPC 50 UM (Liên Xô sản xuất) có độ sai số $\pm 5\%$ tại Trung tâm Phân tích thí nghiệm địa chất khoáng sản.

- Xác định sự thay đổi khoảng cách cơ bản d_{001} của khoáng sét sau khi trao đổi với các cation hữu cơ trên máy phân tích nhiễu xạ Ronghen D5005-BRUCKER (CHLB Đức sản xuất) tại Trung tâm vật liệu - Khoa Vật lý - ĐHTH Hà Nội. Các thông số làm việc của máy:

- $U_{AK} = 40 \text{ kV}$, $I_{AK} = 40 \text{ mA}$
- Ống Catot Cu $K_{\alpha 1}$ có bước sóng : $\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$.
- Bước ghi : $0,03$ độ góc.
- Thời gian ghi cho một bước : $1 \text{ s} \div 2 \text{ s}$

2.1.2. Phương pháp nhiệt vi sai (DTA) và nhiệt trọng lượng (DTG)

Việc xác định hàm lượng chất hữu cơ trong sét hữu cơ được thực hiện trên máy phân tích nhiệt DERIVATOGRAPH của hãng MOM (Hungary) tại Trung tâm Phân tích địa chất khoáng sản Hà Nội với các điều kiện sau:

- Nhiệt độ bắt đầu : 30°C
- Tốc độ tăng nhiệt : 10°C/phút
- Nhiệt độ kết thúc : 1000°C
- Môi trường nung : không khí.
- Khối lượng mẫu : 400 mg đến 500 mg
- Độ nhạy DTA : 15; TG : 15; TG : 200;

và trên máy phân tích nhiệt 2960 SDT V30F của hãng SIMAJU tại Trung tâm vật liệu - Khoa Vật lý - ĐHTH Hà Nội.

2.1.3. Phương pháp hấp phụ xanh methylen ($C_{16}H_{18}N_3SCl$)

Phương pháp hấp phụ xanh methylen được sử dụng phổ biến để xác định dung lượng trao đổi cation của các loại sét bentonit. Theo qui trình của Viện Dầu khí Mỹ (API-RP 13P - Recommended practice standard procedure for testing drilling fluids - 9.32 ÷ 9.36) xác định hấp phụ xanh methylen theo thứ tự sau[24]:

- Pha dung dịch xanh methylen 0,01M (1ml dung dịch tương đương với 0,01 meq).
- Cân 1g bột sét bentonit có kích thước < 0,075mm vào một bình tam giác có sẵn 25ml dung dịch tetrasodium pyrophosphate 2%.
- Đun nóng và khuấy nhẹ trong 10 phút rồi thêm 15ml H_2O_2 và 1ml H_2SO_4 5N. Tiếp tục đun nóng thêm 10 phút rồi làm lạnh đến nhiệt độ phòng. Pha loãng dung dịch đến thể tích 50ml.
- Khuấy nhẹ và thêm từng phần (1ml) dung dịch xanh methylen 0,01M vào dung dịch nêu trên. Dùng pipet lấy ra từng giọt nhỏ lên giấy lọc, theo dõi sự xuất hiện màu trên giấy lọc. Nếu trên giấy lọc xuất hiện vòng tròn có viền xanh thì dừng lại. Thể tích dung dịch xanh methylen tiêu tốn được tính đến thời điểm bên ngoài vết chấm của vòng tròn có viền xanh.

Dung lượng trao đổi cation của sét được tính theo công thức sau:

$$CEC \text{ (meq/100g sét khô)} = 100. \frac{\text{Thể tích dung dịch xanh methylen tiêu tốn (ml)}}{\text{Trọng lượng mẫu sét bentonit (g)}}$$

2.1.4. Đo các tính chất lưu biến (PV, YP và độ bền Gel)

Các tính chất lưu biến đặc trưng cho khả năng tạo cấu trúc của sét hữu cơ được đo trên máy FANN Model 35A Viscometer theo tiêu chuẩn API (tiêu chuẩn của Viện Dầu khí Mỹ).

2.2. NGUYÊN LIỆU VÀ HOÁ CHẤT

2.2.1. Sét bentonit sử dụng để nghiên cứu gồm

- Sét bentonit Di Linh (Lâm Đồng)
- Sét bentonit Tuy Phong (Bình Thuận)
- Sét Wyoming của Mỹ (nhập khẩu từ Singapore)

2.2.2. Các hoá chất

1 - Didecyl dimethyl Ammonium chloride (ARQUAD) - $[2C_{10}H_{21}N^+][Cl^-]$

Hàm lượng chất chính, %:	49 ÷ 51
Hàm lượng propanol, %:	20
Hàm lượng nước, % :	30
Tỷ trọng, g/cm ³ :	0,91
T _{nóng chảy} , °C:	<-15

2 - Benzyl cocoalkyl dimethyl ammonium chloride ($R-N^+(CH_3)_2-CH_2-C_6H_5][Cl^-]$) (ARQUAD-MCB80). R đại diện cho nhóm C₁₂ và C₁₄.

Hàm lượng chất chính, % :	80 ÷ 81
Hàm lượng etylen glycol, %:	10
Hàm lượng nước, %:	10
Tỷ trọng, g/cm ³ :	0,98
T _{nóng chảy} , °C:	< 0

3 - Di (hydrogenated tallowalkyl) dimethyl ammonium chloride $[R_2N^+(CH_3)_2][Cl^-]$ trong đó gốc R đại diện cho C₁₈(58%), C₁₆(32%) (ARQUAD-2HT75).

Hàm lượng chất chính, % :	74 ÷ 77
Hàm lượng nước, % :	8 ÷ 10
Tỷ trọng, g/cm ³ :	0,85 ÷ 0,88
T _{nóng chảy} , °C:	35

$T_{\text{sôi ban đầu}}, ^\circ\text{C (760mmHg)}$: 80

4 - Benzylmethyl di(hydrogenated tallowalkyl) ammonium chloride
 $[\text{R}_2\text{N}^+\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)]\text{Cl}^-$ trong đó gốc R đại diện cho C_{18} (58%), C_{16} (32%).

Hàm lượng chất chính, % : 82 ÷ 84

Tỷ trọng, g/cm^3 : 0,928

$T_{\text{nóng chảy}}, ^\circ\text{C}$: 27

$T_{\text{sôi ban đầu}}, ^\circ\text{C (760 mmHg)}$: 80

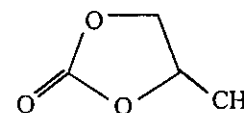
Tất cả các hợp chất amin bậc 4 nêu trên đều do hãng AKZONOBEL cung cấp.

5 - Propylen cacbonat $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ (4-Methyl-1,3-dioxolan-2-one)

Độ sạch, % : > 99

Tỷ trọng, g/cm^3 : 1,204 ÷ 1,205

$T_{\text{sôi}}, ^\circ\text{C}$: 241 ÷ 242

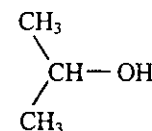


6 - Isopropanol (2-Propanol)

Độ sạch, % : ≥ 99

Tỷ trọng, g/cm^3 : 0,784 ÷ 0,785

$T_{\text{sôi}}, ^\circ\text{C}$: 82



7 - Methanol CH_3OH

Độ sạch, %: ≥ 99

Tỷ trọng, g/cm^3 : 0,79

$T_{\text{sôi}}, ^\circ\text{C}$: 65

8 - Nhôm Clorua $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Độ sạch, %: >98

9 - Natri hexameta photphat $(\text{NaPO}_3)_6$

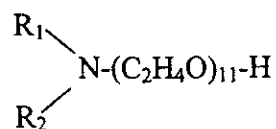
10 - Natri cacbonat Na_2CO_3 .

11 - Toluen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$

12 - Dầu Diesel

13 - Dầu Parafin (có hàm lượng chất thơm không đáng kể)

14 - Chất hoạt động bề mặt Noramox S11 của Pháp



15 - Hỗn hợp amin Trung Quốc: gồm Octadecyl trimethyl ammonium chloride và hexadeoyl trimethyl ammonium chloride do Công ty Zhejiang Feng Hong (Hàng Châu, Trung Quốc) cung cấp.

16 - Sét hữu cơ VERSA-GEL và VG-PLUS do Công ty liên doanh MI cung cấp.

17 - Sét hữu cơ BS-1C và JF-38 do Công ty Zhejiang Feng Hong (Hàng Châu, Trung Quốc) cung cấp.

CHƯƠNG 3

NỘI DUNG ĐÃ THỰC HIỆN

3.1. LÀM GIÀU KHOÁNG SÉT BENTONIT

3.1.1. Đánh giá chất lượng mẫu sét bentonit

Chúng tôi đã thực hiện đánh giá chất lượng một số mẫu sét bentonit lấy tại các địa phương Nha Mé (Bình Thuận), Di Linh (Lâm Đồng) và sét Wyoming (nhập từ Singapore) bằng các phương pháp sau:

- Phân tích nhiễu xạ Ronghen (RXD)
- Phân tích nhiệt vi sai (DTA)
- Phân tích nhiệt trọng lượng (DTG)
- Phân tích hoá học và quang phổ hấp phụ nguyên tử.

Phân tích nhiễu xạ ronghen được thực hiện trên máy YPC-50UM (máy do Liên Xô sản xuất với độ sai số $\pm 5\%$), còn phân tích nhiệt vi sai và nhiệt trọng lượng được thực hiện trên máy Derivato Graph (máy do Hungary sản xuất) tại Trung tâm Phân tích địa chất khoáng sản Hà nội.

Kết quả phân tích nhiễu xạ Ronghen xác định thành phần khoáng vật các mẫu sét bentonit được trình bày ở bảng 53. Kết quả phân tích nhiệt vi sai và nhiệt trọng lượng được trình bày ở bảng 54. Kết quả phân tích thành phần hoá học được trình bày ở bảng 55.

Bảng 53. Thành phần khoáng vật của các mẫu bentonit xác định bằng phương pháp XRD (% trọng lượng)

Khoáng vật	Bentonit Bình Thuận	Bentonit Di Linh	Sét Wyoming
Montmorillonit	12 ÷ 15 (*)	32 ÷ 35	65 ÷ 70
Clorite	7	ít	ít
Caolinite	7 ÷ 8	10 ÷ 12	7 ÷ 8
Hydromica	8 ÷ 10	6 ÷ 8	7 ÷ 8
Calxite	12 ÷ 15	6 ÷ 8	ít
Gotite	ít	7 ÷ 8	ít
Thạch anh	25 ÷ 30	8 ÷ 10	ít
Phenspate	14 ÷ 15	10 ÷ 12	7 ÷ 8

(*) Trong số 10 mẫu bentonit Bình Thuận chỉ 1 mẫu có hàm lượng montmorillonit Na khoảng 20%

Bảng 54. Thành phần khoáng vật của các mẫu bentonit xác định bằng phương pháp DTA và DTG (% trọng lượng)

Khoáng vật	Bentonit Bình Thuận	Bentonit Di Linh	Sét Wyoming
Montmorillonit	13 ÷ 14	32 ÷ 35	68 ÷ 70
Clorite	7 ÷ 8	5 ÷ 7	ít
Caolinite	5 ÷ 6	9 ÷ 10	5 ÷ 6
Hydromica	6 ÷ 8	5 ÷ 7	5 ÷ 6
Calxite	15 ÷ 16	6 ÷ 8	ít
Gotite	ít	6 ÷ 7	ít

Bảng 55. Thành phần hoá học của các mẫu bentonit (% trọng lượng)

Thành phần	Bentonit Bình Thuận	Bentonit Di Linh	Sét Wyoming
SiO ₂	53,50	53,80	58,20
Al ₂ O ₃	11,50	15,20	17,65
Fe ₂ O ₃	1,85	5,20	3,00
FeO	1,56	2,65	0,20
TiO ₂	0,40	0,68	-
CaO	8,25	3,80	1,25
MgO	1,60	3,10	1,85
K ₂ O	2,70	1,20	0,52
Na ₂ O	1,80	0,30	2,85
MnO	0,13	-	-
MKN	13,25	12,50	12,85

Từ các số liệu trong các bảng 53, 54, 55 có thể rút ra một số nhận xét sau:

- Sét bentonit Bình Thuận có hàm lượng montmorillonit thấp (khoảng 13% ÷ 15%), thạch anh và calcite cao (25 ÷ 30%, 12 ÷ 15%)

- Sét bentonit Di Linh có hàm lượng montmorillonit cao hơn (32% ÷ 34%) và đặc biệt là hàm lượng ôxit sắt khá cao (7,85%).

- Sét Wyoming có hàm lượng montmorillonit cao nhất (68% ÷ 70%)

- Tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ đối với sét Bình Thuận là 4,5 sét Di Linh là 3,6 và sét Wyoming là 3,3. Điều này chứng tỏ sét Bình Thuận chứa nhiều tạp chất như Thạch anh và Hydromica...

- Hàm lượng Na_2O trong sét Bình Thuận 1,80%, trong sét Di Linh 0,3%, sét Wyoming 2,85%. Điều này có thể cho rằng trong sét Bình Thuận và Wyoming thuộc loại montmorillonit Na còn sét Di Linh là montmorillonit Ca.

Từ các kết quả phân tích ở trên thấy rằng muốn sử dụng sét bentonit Di Linh (Lâm Đồng) và Nha Mé (Bình Thuận) vào các mục đích công nghiệp nhất thiết phải tiến hành quá trình làm giàu montmorillonit.

3.1.2. Làm giàu sét bentonit

Trong công nghiệp, để làm giàu sét nghèo montmorillonit người ta thường sử dụng hai phương pháp:

- Phương pháp ướt (phương pháp bể tràn).
- Phương pháp cyclon thủy lực.

3.1.2.1. Làm giàu sét bentonit bằng phương pháp lọc ướt

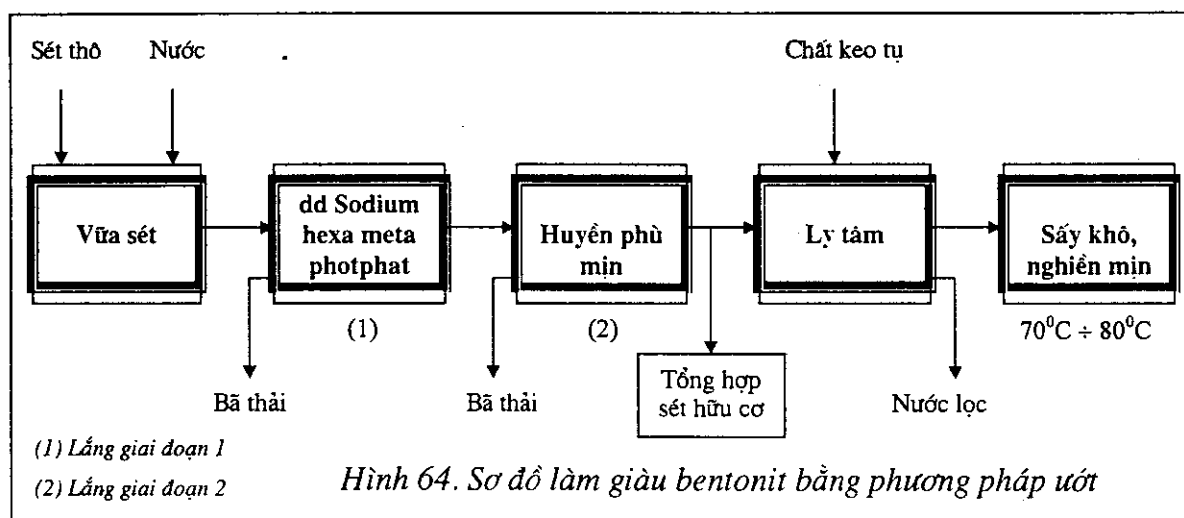
Phương pháp này dựa trên nguyên tắc các hạt montmorillonit trương nở, phân tán trong nước. Còn các thành phần phi sét như calcite, thạch anh, feldpat không phân tán, sau một thời gian sẽ lắng xuống do trọng lực. Vì vậy khi cho sét thô vào nước, khuấy mạnh sẽ thu được huyền phù sét. Giữ huyền phù sét ở trạng thái tĩnh một thời gian, sau đó các hạt khoáng phi sét khác sẽ lắng xuống. Lọc tách phần kết tủa, thu được huyền phù sét giàu montmorillonit. Để tăng cường hiệu quả tách, giảm thời gian lắng và tiết kiệm nước nhiều tác giả [Pat.US. N^o. 3865240, 6444601, 5358120, 3837482, 1791959] đã đề nghị đưa thêm một số hoá chất sau vào quá trình phân tán như :

- Hỗn hợp acid oxalic và natrisulfit.
- Natrisilicat
- Các muối natripoly photphat:
- + Tetrasodium pyrophotphat (TSPP) $\text{Na}_2\text{P}_4\text{O}_7$ (pH 10)

- + Sodium tetraphotphat $\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$ (pH= 7,5)
- + Sodium hexa metaphotphat $(\text{NaPO}_3)_6$ (pH =6,8)
- Natri polyacrylat có trọng lượng phân tử 4000 - 5000

Hoá chất này được gọi là chất trợ phân tán, có tác dụng làm phân tán các hạt khoáng sét ở trạng thái tập hợp, dễ dàng thành các hạt riêng rẽ giúp cho các hạt khoáng phi sét nhanh chóng lắng xuống.

Trên cơ sở phân tích các tài liệu nêu trên và qua một số thí nghiệm thăm dò, chúng tôi đã chọn sơ đồ làm giàu sét bentonit bằng phương pháp ướt có sử dụng chất phân tán (hình 64).



Điều kiện tối ưu cho quá trình lọc:

- Tỷ lệ khoáng sét / nước = $1/2 \div 1/2,5$ (theo khối lượng) tùy thuộc hàm lượng montmorillonit Na trong khoáng sét.
- Trọng lượng dung dịch sodium hexa meta photphat $(\text{NaPO}_3)_6$ gấp 4 ÷ 5 lần trọng lượng sét thô.
- Nồng độ sodium hexa meta photphat $(\text{NaPO}_3)_6$ trong dung dịch 0,05% ÷ 0,1% so với khối lượng sét.
- Chất keo tụ được sử dụng là muối $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pha ở nồng độ 0,01M ÷ 0,05M.

Trong giai đoạn 1 đại đa số các hạt rắn có kích thước lớn hơn 0,04 mm bị lắng xuống trong thời gian không quá 20 phút. Còn những hạt rắn có kích thước nhỏ hơn 0,04 mm, chủ yếu là caolanh và hydromica thì lắng ở giai đoạn 2.

Khối lượng mẫu sét thô Di Linh, Bình Thuận trong các thí nghiệm là 200g đến 300g. Huyền phù sét thu được sau khi lắng ở giai đoạn 2 có nồng độ từ 3 đến 3,5% (theo khối lượng). Để dễ dàng ly tâm tách pha rắn, chất keo tụ muối $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ được đưa vào huyền phù ở dạng dung dịch từ 0,01M đến 0,02M. Tiến hành ly tâm trên máy Kokusan (Nhật) với tốc độ 3000 vòng/phút, thời gian ly tâm từ 3 đến 4 phút. Bentonit đã làm giàu được sấy khô ở $70^\circ\text{C} \div 80^\circ\text{C}$ trong thời gian 8 giờ, sản phẩm thu được có độ ẩm khoảng 10%. Hiệu suất thu hồi, thành phần và chất lượng các mẫu bentonit sau khi làm giàu được trình bày ở các bảng 56, 57, 58.

Bảng 56. Thành phần khoáng các mẫu sét sau khi làm giàu

Khoáng sét	Hiệu suất thu hồi (%)	Thành phần khoáng (% khối lượng)							
		Mont	Gotite	Caolinit	Hydro mica	Clorit	Thạch anh	Fenspat	Calcit
Bình Thuận (a)	19 ÷ 21	36 ÷ 40	ít	6 ÷ 8	8 ÷ 9	10 ÷ 11	14 ÷ 15	10 ÷ 12	6 ÷ 7
Bình Thuận (b)	20 ÷ 22	50 ÷ 52	ít	6 ÷ 8	6 ÷ 7	6 ÷ 8	8 ÷ 9	5 ÷ 6	ít
Bình Thuận (c)	19 ÷ 20	57 ÷ 59	ít	ít	5 ÷ 7	ít	6 ÷ 7	5 ÷ 6	ít
Di Linh	54 ÷ 56	56 ÷ 58	6 ÷ 8	5 ÷ 6	5 ÷ 6	5 ÷ 7	ít	ít	ít
Wyoming	-	65 ÷ 70	ít	ít	7	6	15	10	-

(a) Không cho sodium hexa metaphotphat khi lọc

(b) Sản phẩm thu được sau khi lắng ở giai đoạn 1

(c) Sản phẩm thu được sau khi lắng ở cả hai giai đoạn (thời gian lắng ở giai đoạn 2 là 24 giờ)

Bảng 57. Thành phần hoá học của khoáng sét sau khi tuyển

Khoáng sét	Thành phần hóa học (% khối lượng)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MKN
Bình Thuận (c)	55,20	16,60	2,30	0,50	2,10	1,00	1,51	2,25	0,80	12,50
Di Linh	55,10	16,20	7,00	0,15	2,65	2,00	1,20	0,80	0,65	13,60
Wyoming	59,26	17,50	3,00	0,61	1,22	1,85	1,05	2,85	0,26	11,27

Bảng 58. Tính chất của khoáng sét sau khi tuyển

Sét	Hàm lượng montmorillonit Na (%)	CEC (meq/100g sét khô)	Độ trương nở (cm ³ /g)
Bình Thuận (c)	57 ÷ 59	66 ÷ 68	22
Di Linh	56 ÷ 58	64 ÷ 66	20 (*)
Wyoming	65 ÷ 70	76 ÷ 78	24

(*) độ trương nở xác định ở pH 9 ÷ 10

Từ số liệu ở các bảng 56 ÷ 58 nhận thấy rằng:

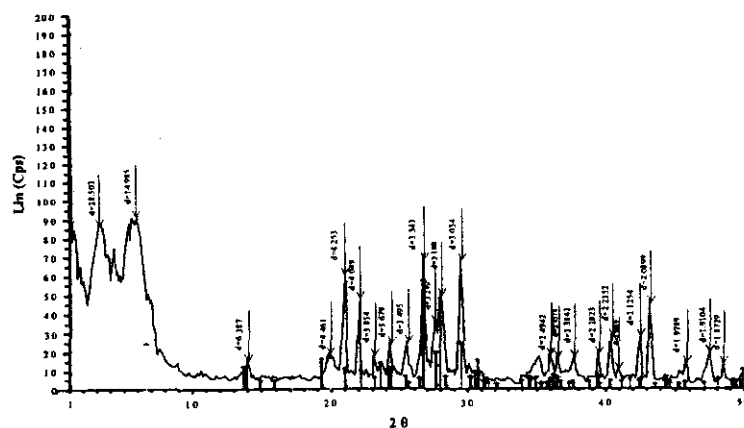
Hiệu quả lọc sét Bình Thuận theo phương pháp ướt có sử dụng chất phân tán Sodium hexa metaphotphat (thu hồi 20% ÷ 22%) cao hơn khi không sử dụng chất phân tán (thu hồi 18% ÷ 19%) và quan trọng hơn là hàm lượng montmorillonit Na trong sản phẩm lọc có sử dụng chất phân tán (50% ÷ 52%) vượt trội so với không có chất phân tán (36% ÷ 40%).

Huyền phù sét Bình Thuận thu được sau hai giai đoạn lắng đáp ứng các điều kiện để sản xuất sét hữu cơ bằng phương pháp ướt:

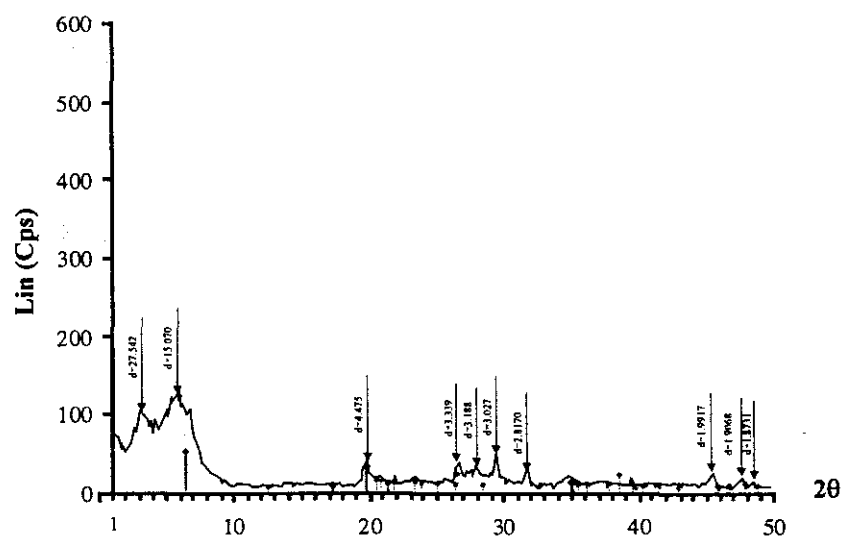
- Nồng độ pha sét (xác định bằng đo tỷ trọng) từ 3% ÷ 3,5% sau lắng ở giai đoạn 1 và từ 2,5% ÷ 3% sau lắng ở giai đoạn 2

- Sét bentonit có dung lượng trao đổi cation lớn từ 60 ÷ 68 meq/100g

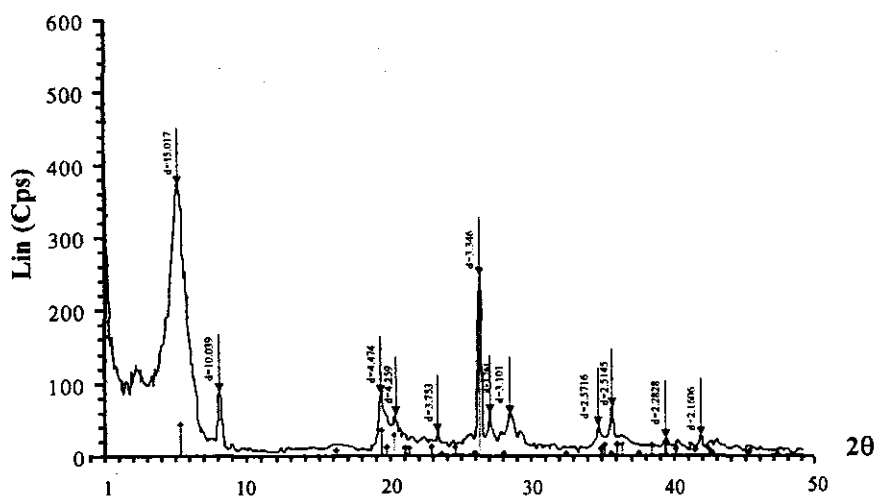
Phổ nhiễu xạ ronghen của mẫu sét Bình Thuận (trước, sau khi tuyển) và sét Wyoming được trình bày trên hình 65, 66, 67.



Hình 65. Phổ nhiễu xạ Rơngơ của sét Bình Thuận trước khi tẩy



Hình 66. Phổ nhiễu xạ Rơngơ của sét Bình Thuận sau khi tẩy



Hình 67. Phổ nhiễu xạ Rơngơn của sét Wyoming

3.1.2.2. Làm giàu sét bentonit bằng phương pháp cyclon thủy lực

1. Cơ sở khoa học

Phương pháp cyclon dùng để phân cấp có hiệu quả đối với khoáng vật có cỡ hạt rất mịn, khoảng $0,005\text{mm} \div 0,040\text{mm}$. Quá trình phân cấp ở cyclon được thực hiện rất nhanh do các hạt khoáng lắng chìm trong môi trường lỏng chủ yếu dựa vào tác động của lực ly tâm. Cyclon làm việc đặc biệt hiệu quả đối với các loại bùn quặng trong đó các hạt khoáng vật dạng tổ hợp, kết bông. Lực ly tâm sẽ phá vỡ các hạt kết dính, chia chúng thành các loại hạt theo cỡ hạt và tỷ trọng.

Khi cấp bùn quặng vào trong máy, dòng bùn chuyển động xoáy rất nhanh, làm bắn các hạt quặng vào thành máy với lực ly tâm mỗi lúc một tăng dần. Bùn quặng được cấp vào cyclon theo hướng tiếp tuyến, tạo thành dòng xoắn ốc nhỏ về phía dưới và cho đến một điểm nào đó thì phân ra làm hai dòng:

- Dòng thứ nhất theo chiều xoắn ốc xuống dưới và qua ống tháo cát ra ngoài.
- Dòng thứ hai cũng xoắn theo kiểu xoắn ốc, đi ngược lên, luồn bên trong dòng chính, qua ống bùn tràn ra ngoài.

Ở chỗ tháo cát, dòng bùn chuyển động đến đó vẫn ở trạng thái xoắn tạo ra ở giữa một vùng trống chân không, nhờ vậy từ đó không khí ở dưới được hút lên, chuyển động dọc theo đường tâm tạo thành cột khí hình trụ (hình 68).

Hiệu quả của việc phân chia nguyên liệu theo cỡ hạt phụ thuộc vào kích thước của máy và các yếu tố khác như đường kính ống bùn tràn, ống tháo cát, áp lực bùn tiếp vào máy (áp lực đầu vào), đặc tính độ hạt nguyên liệu, tỷ trọng các thành phần của bùn...

Để lấy bùn tràn có cỡ hạt thật mịn, cần giảm đường kính ống tràn và tăng đường kính ống tháo cát hoặc tăng độ loãng của bùn một cách thích hợp. Quan trọng nhất là chọn được tỷ lệ ống tháo cát và ống bùn tràn hợp lý.

Muốn tăng hiệu quả, năng suất phân cấp, có thể lắp nối tiếp hoặc song song nhiều máy lại với nhau.

Năng suất của cyclon được xác định như sau:

$$V = 3 \times K_{\alpha} \times K_D \times d_n \times d \times \sqrt{P_0}$$

Trong đó:

V: Năng suất cyclon (m³/h)

K_{α} : Hệ số hiệu chỉnh với góc của cyclon. $K_{\alpha} = 0.79 + \frac{0.04}{0.0379 + tg \frac{\alpha}{2}}$

K_D : Hệ số hiệu chỉnh với đường kính của cyclon. $K_D = 0.8 + \frac{1.2}{1 + 0.1D}$

d_n : Đường kính tương đương của ống cấp (cm).

d : Đường kính ống bùn tràn (cm).

D : Đường kính cyclon (cm)

P_0 : Áp lực đầu vào (Mpa).

α : Góc côn của cyclon (độ).

Độ hạt ranh giới cần tách của cyclon được tính theo công thức sau:

$$d_r = 1.5 \times \sqrt{\frac{D \times d^2 \times t_i}{\Delta \times P^{0.5} \times (\rho_t - \rho)}}$$

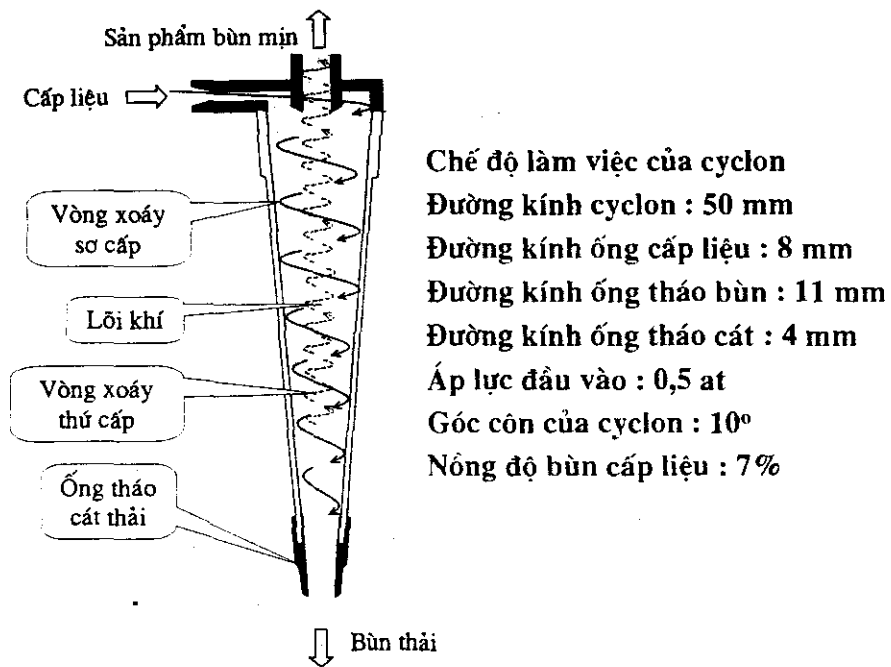
Trong đó:

t_i : Hàm lượng chất rắn trong bùn quặng (%).

ρ_t : tỷ trọng chất rắn (g/cm³).

ρ : tỷ trọng chất lỏng (g/cm³).

Δ : Đường kính ống tháo cát (cm).



Hình 68. Sơ đồ nguyên lý làm việc và bộ thiết bị thí nghiệm di động của cyclon thủy lực Mozley

2. Kết quả thực nghiệm

Thành phần khoáng và thành phần cỡ hạt của các mẫu sét nguyên khai Di Linh, Bình Thuận đã được xác định bằng phương pháp rây và nhiễu xạ rơnghen. Kết quả được trình bày ở các bảng 59, 60, 61.

Bảng 59. Thành phần khoáng của sét bentonit nguyên khai

Khoáng sét	Hàm lượng khoáng vật (%)							
	Mont.	Clorit	Caol.	H.mica	Canxit	T.anh	Felspat	Gotit
Di Linh	34 - 35	5 - 6	12 - 15	8 - 10	7 - 8	8 - 10	9 - 10	8 - 10
Bình Thuận	14 - 15	7 - 9	5 - 7	10 - 12	15 - 18	28 - 30	15 - 16	ít

Bảng 60. Thành phần khoáng vật theo cỡ hạt của sét bentonit nguyên khai Di Linh

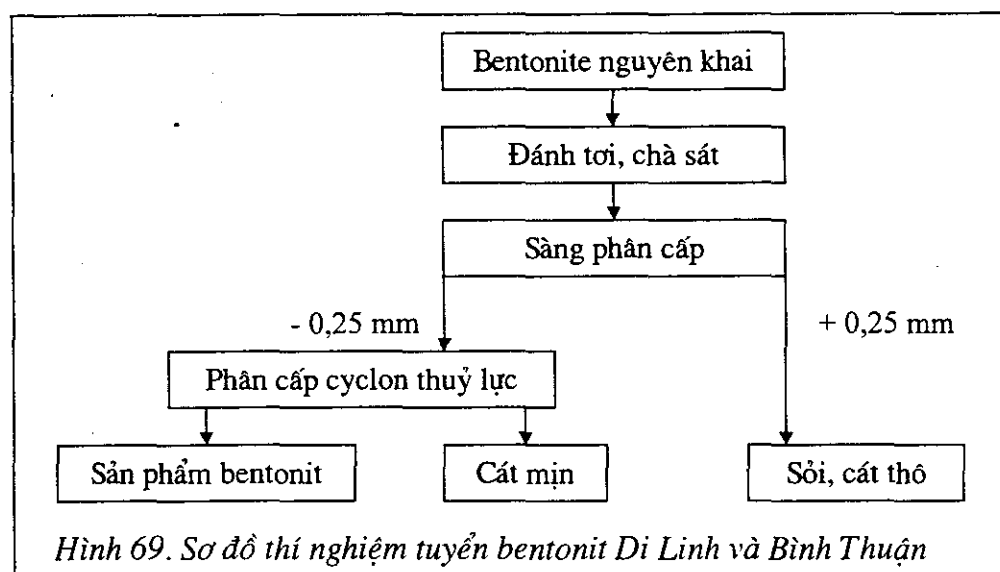
Cấp hạt (mm)	% thu hoạch	Thành phần khoáng vật (%)							
		Caol.	Hmica	Clorit	Mont.	T.anh	Felspat	Gotit	Canxit
+1	4,01	10	12	8	ít	15	10	10	10
-1+0,25	2,31								
-0,25+0,1	5,03								
-0,1+0,074	3,01	17	13	6	ít	12	15	10	10
-0,074+0,04	2,21								
-0,04+0,02	30,75	13	10	5	40 - 42	10	10	7	6
-0,02+0,01	39,87								
-0,01+0,00	12,81								
Σ	100,00	12 - 13	10 - 12	5 - 6	32 - 34	10 - 12	11 - 13	7 - 10	6 - 8

Bảng 61. Thành phần khoáng vật theo cỡ hạt của bentonit nguyên khai Bình Thuận

Cấp hạt (mm)	% thu hoạch	Thành phần khoáng vật (%)							
		Caol.	Hmica	Clorit	Mont.	T.anh	Felspat	Gotit	Canxit
+1	13,0	ít	ít	ít	-	50	22	ít	20
-1+0,25	21,5								
-0,25+0,1	13,5								
-0,1+0,074	6,5	ít	ít	ít	ít	40	25	ít	23
-0,074+0,04	4,0								
-0,04+0,00	41,5	10	8 - 10	12 - 15	32	5 - 8	5 - 6	-	10
Σ	100,00	5 - 7	8 - 10	7 - 8	13 - 14	30 - 32	14 - 16	-	15 - 16

Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng montmorillonit đều thấp ($34\% \div 35\%$ trong mẫu Di Linh và $14\% \div 15\%$ trong mẫu Bình Thuận). Các khoáng vật đi kèm gồm có caolinit, hydromica, thạch anh, fenspat, clorit, gotit. Montmorillonit tập trung chủ yếu ở cỡ hạt nhỏ hơn 0,04 mm. Phân đoạn cỡ hạt này chiếm khoảng 83% đối với sét Di Linh và khoảng 41% đối với sét Bình Thuận.

Quá trình làm giàu sét Di Linh và Bình Thuận theo phương pháp cyclon được thực hiện theo sơ đồ hình 69.



Giai đoạn phân cấp cyclon thủy lực được thực hiện trên thiết bị hydrocyclon do hãng Richard Mozley sản xuất. Qui trình công nghệ tuyển được thực hiện như sau:

Dung dịch bùn quặng sau khi được đánh toi và khử cát thô được cấp vào thùng bơm, từ thùng bơm dung dịch sét được bơm bằng áp lực vào cyclon theo hướng tiếp tuyến. Nhờ tác dụng của lực ly tâm lớn mà những hạt thô (cát mịn) chuyển động dần vào luồng xoáy thứ nhất bám sát vào thành cyclon và được tháo tải cùng một lượng nhỏ nước qua ống tháo cát. Những hạt mịn (bentonit) chuyển vào vòng xoáy thứ hai chuyển động ngược lên trên theo chiều thẳng đứng của cyclon và thoát ra qua ống tháo bùn cùng một lượng nước lớn, sản phẩm bentonit được cô đặc, lọc và sấy khô.

Các thông số thí nghiệm chính:

- Đường kính cyclon, mm: 50

- Áp lực đầu vào, at: 0,5
- Đường kính ống cấp liệu, mm : 8
- Đường kính ống tháo bùn, mm : 11
- Đường kính ống tháo cát, mm: 4
- Góc côn của cyclon, °: 10
- Nồng độ bùn cấp liệu, % : 7

Kết quả làm giàu khoáng sét được trình bày ở bảng 62, 63.

Bảng 62. Thành phần khoáng của sét Di Linh sau khi tuyển

Tên sản phẩm	% thu hoạch	Hàm lượng khoáng vật, %							
		Caol.	H.mica	Clorit	Mont.	T.anh	Felspat	Gotit	Canxit
Cát thô + 0,25	6.78	12 ÷ 15	13 ÷ 15	5 ÷ 6	-	18 ÷ 20	18 ÷ 20	6 ÷ 8	< 10
Cát mịn cyclon	34.67								
Bentonit tinh	58.55	10 ÷ 12	8 ÷ 10	5 ÷ 6	57 ÷ 58	6 ÷ 8	5 ÷ 7	5 ÷ 8	-
Sét nguyên khai	100.00	12 ÷ 13	10 ÷ 12	5 ÷ 6	32 ÷ 34	11 ÷ 13	11 ÷ 13	6 ÷ 8	< 5

Bảng 63. Thành phần khoáng của sét Bình Thuận sau khi tuyển

Tên sản phẩm	% thu hoạch	Hàm lượng khoáng vật, %							
		Caol.	H.mica	Clorit	Mont.	T.anh	Felspat	Gotit	Canxit
Cát thô + 0,25	36,75	5 ÷ 10	8 ÷ 12	6 ÷ 9	-	40 ÷ 45	19 ÷ 21	-	25 ÷ 27
Cát mịn cyclon	37,60								
Bentonit tinh	25,65	5 ÷ 7	6 ÷ 8	6 ÷ 8	50 ÷ 52	10 ÷ 12	8 ÷ 10	-	5 ÷ 8
Sét nguyên khai	100,00	5 ÷ 7	8 ÷ 10	7 ÷ 9	12 ÷ 13	30 ÷ 35	15 ÷ 19	ít	19 ÷ 21

Nhận xét :

- Bằng phương pháp cyclon thủy lực, đối với sét Di Linh có thể thu được khoảng 58% bentonit có hàm lượng montmorillonit 57% ÷ 58%, đối với sét Bình Thuận thu được khoảng 25% bentonit có hàm lượng montmorillonit 50% ÷ 52%. Nếu thay đổi một số thông số của cyclon cũng như tăng áp suất đẩy bùn khoan vào cyclon, chắc chắn sẽ nâng cao được hiệu quả tuyển và có thể hy vọng hàm lượng montmorillonit trong sét Bình Thuận sau khi tuyển sẽ đạt được 54% ÷ 55%.

- So với phương pháp lọc uớt, tuyển bằng cyclon có năng suất cao hơn rất nhiều và tiết kiệm được nước. Đây là điều cần lưu ý vì khu vực mỏ sét bentonit Tuy Phong (Bình Thuận) rất khan hiếm nước.

Qua kết quả phân tích nhiều xạ ronghen, phân tích nhiệt vi sai, nhiệt trọng lượng cũng như phân tích hóa học các mẫu sét đã làm giàu nêu ở trên chúng tôi nhận thấy rằng nguyên liệu thích hợp để sản xuất sét hữu cơ là sét Bình Thuận vì hai lý do:

- Hàm lượng montmorillonit natri đạt 54-56 %, dung lượng trao đổi cation 66- 68 meq nên không cần phải xử lý với NaCl.

- Hàm lượng oxit sắt thấp 3- 3,6%

Ngoài ra trữ lượng sét bentonit khu vực Nha Mé, Vĩnh Hảo thuộc Tỉnh Bình Thuận rất lớn chưa được khai thác. Việc sử dụng sét Bình Thuận để sản xuất sét hữu cơ và các mục đích khác có ý nghĩa rất lớn về mặt kinh tế.

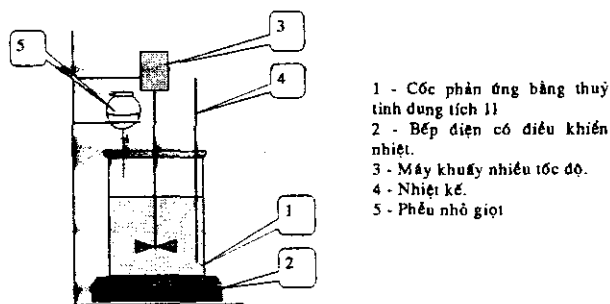
Đồng thời để kịp đáp ứng ngay được nhu cầu sản xuất sét hữu cơ cung cấp cho ngành Dầu khí trong khi sét Bình Thuận chưa được khai thác, nên sử dụng sét Wyoming nhập từ nước ngoài.

Chính vì vậy, chúng tôi quyết định chọn sét Bình Thuận (đã làm giàu) và sét Wyoming làm nguyên liệu để nghiên cứu sản xuất sét hữu cơ.

3.2. TỔNG HỢP SÉT HỮU CƠ

3.2.1. Tổng hợp sét hữu cơ theo phương pháp ướt

Sét hữu cơ được tổng hợp theo phương pháp ướt trên thiết bị hình 70.



Hình 70. Sơ đồ thí nghiệm tổng hợp sét hữu cơ

Sét hữu cơ được tổng hợp theo các bước sau:

- Chuẩn bị huyền phù sét đã được tuyển (xem phần làm giàu khoáng sét).
- Khuấy và đun nóng huyền phù
- Từ từ cho dung dịch muối amin bậc 4 trong iso propanol vào huyền phù sét.
- Thời gian phản ứng kéo dài từ 2 ÷ 4 h.
- Sau khi kết thúc, giữ nguyên khối phản ứng qua đêm (khoảng 12h)
- Lọc, rửa sản phẩm bằng nước nóng.
- Sấy khô ở nhiệt độ $60^{\circ}\text{C} \div 70^{\circ}\text{C}$, nghiền mịn sản phẩm đến kích thước yêu cầu.

Các yếu tố như nồng độ huyền phù, pH huyền phù, nhiệt độ phản ứng, thời gian phản ứng, lượng amin tham gia phản ứng sẽ được nghiên cứu để tìm ra các điều kiện thích hợp.

3.2.1.1. Khảo sát các tính chất của sét hữu cơ ngoại

Bốn mẫu sét hữu cơ VERSAGEL-HT (VG-HT), VG-PLUS, BS-1C và JF-38 đã được nghiên cứu để so sánh với các mẫu sét hữu cơ do chúng tôi tổng hợp. Thành phần hoá học, các tính chất vật lý và tính chất lưu biến của bốn mẫu sét trên được trình bày ở các bảng 64 – 67 và hình 71.

Bảng 64. Các tính chất vật lý của sét hữu cơ

Sét hữu cơ	Thể tích trương nở trong toluen (cm ³ /g)	d ₀₀₁ (Å)*	MKN %	Hàm lượng chất hữu cơ (**)%
VG-HT	16	26,86	39,5	31,0
VG-PLUS	17	31,78	39,0	30,3
BS-1C	30	62,93 29,54	34,74	30,86
JF-38	36	52,46 29,03	36,8	33,79

(*) Phân tích nhiễu xạ rơnghen

**Xác định dựa trên cơ sở phân tích nhiệt

Bảng 65. Thành phần hoá học của sét hữu cơ (*)

Sét hữu cơ	Hàm lượng (%)										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Chất HC	MKN	H ₂ O
VG-HT	39,70	11,85	3,55	0,14	1,40	1,60	1,14	0,48	30,2	39,90	9,70
VG-PLUS	38,60	14,02	1,36	0,50	0,91	0,83	0,25	0,21	31,28	39,22	7,94

(*) Phân tích tại Trung tâm Phân tích địa chất khoáng sản Hà Nội.

Bảng 66. Tính chất lưu biến của huyền phù sét hữu cơ 30 gl trong diezen và trong hỗn hợp 85% diezen + 15% nước

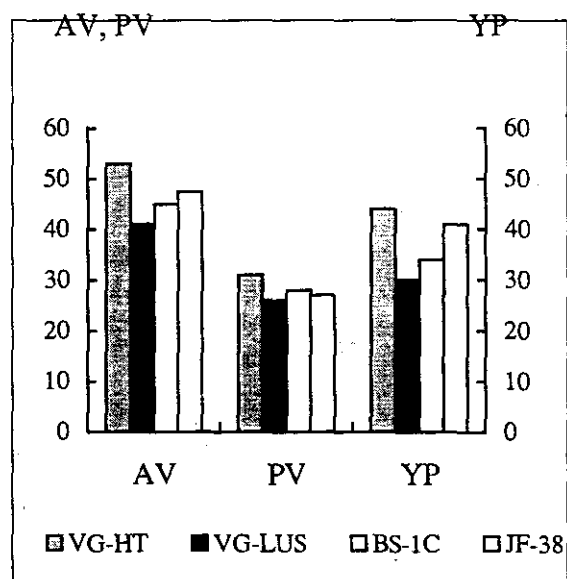
Sét hữu cơ	Tính chất lưu biến trong diezen					
	V ₆₀₀ (cP)	V ₃₀₀ (cP)	PV (cP)	YP (lbf/100ft ²)	Gel 10" (lbf/100ft ²)	Gel 10' (lbf/100ft ²)
VG-HT	14	8	6	2	1	1
VG-PLUS	14	8	6	2	1	1
BS-1C	12	8	4	4	1	1
JF-38	16	10	6	4	1	2
Tính chất lưu biến trong 85% diezen + 15% nước						
VG-HT	69	54	15	45	44	52
VG-PLUS	65	53	12	41	37	42
BS-1C	60	48	12	36	34	40
JF-38	80	65	15	50	42	48

Bảng 67. Tính chất lưu biến của dung dịch khoan gốc dầu (*)

Sét hữu cơ	V ₆₀₀ (cp)	V ₃₀₀ (cp)	AV (cp)	PV (cp)	YP (lbf/100ft ²)	Gel 10" (lbf/100ft ²)	Gel 10' (lbf/100ft ²)
VG-HT	106	75	53	31	44	30	37
VG-PLUS	82	56	41	26	30	29	35
BS-1C	90	62	45	28	34	28	34
JF-38	95	68	47,5	27	41	30	36

(*) Thành phần dung dịch khoan gốc dầu :

- Hàm lượng sét hữu cơ : 30 g/l
- Tỷ lệ dầu/nước : 80/20 (theo thể tích)
- Hàm lượng muối CaCl₂ trong pha nước : 25 %
- Tỷ trọng dung dịch : 1,30 g/cm³ (thêm bột barit vào dung dịch để đạt được tỷ trọng này)



Hình 71. Các giá trị AV, PV, YP của các mẫu sét hữu cơ ngoại

Từ kết quả khảo sát, nghiên cứu 4 mẫu sét hữu cơ ngoại, chúng tôi có nhận xét sau :

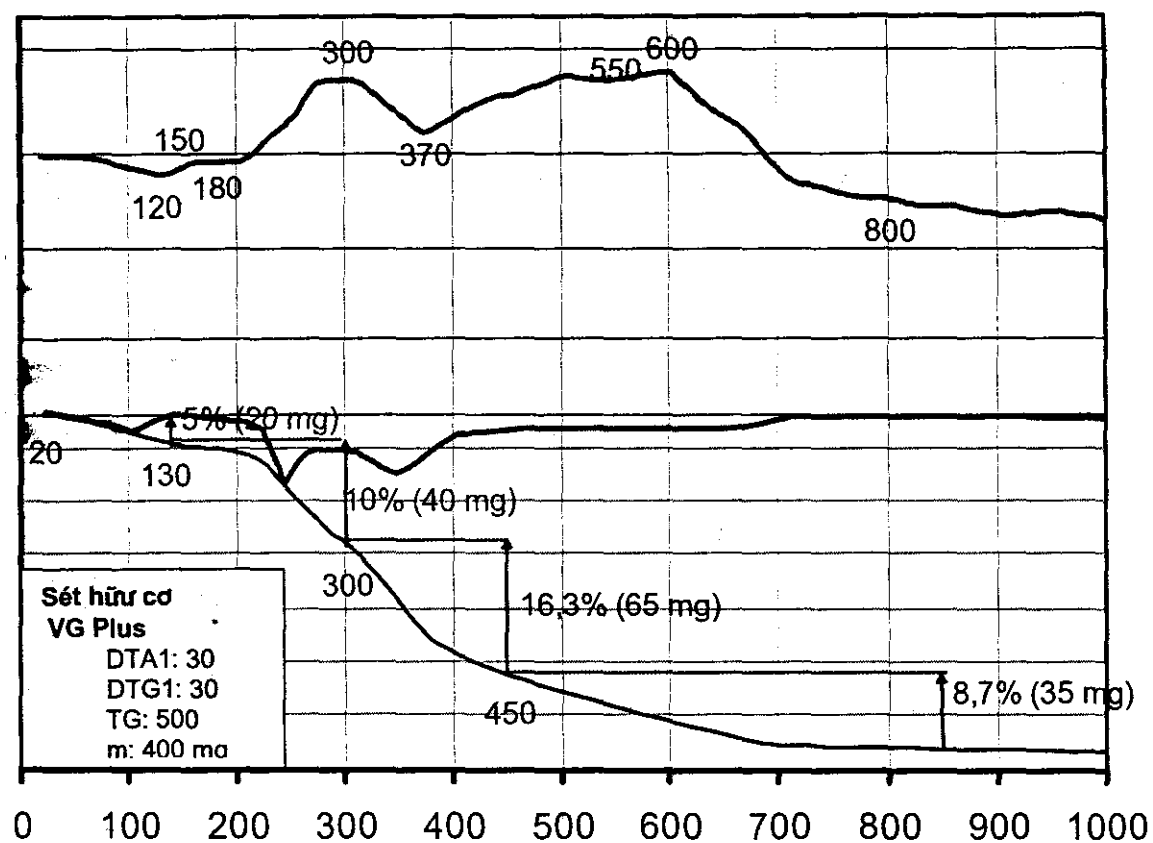
- Hàm lượng oxit sắt trong thành phần các mẫu cũng tương tự như trong sét bentonit Bình Thuận đã làm giàu, nhỏ hơn 4%.

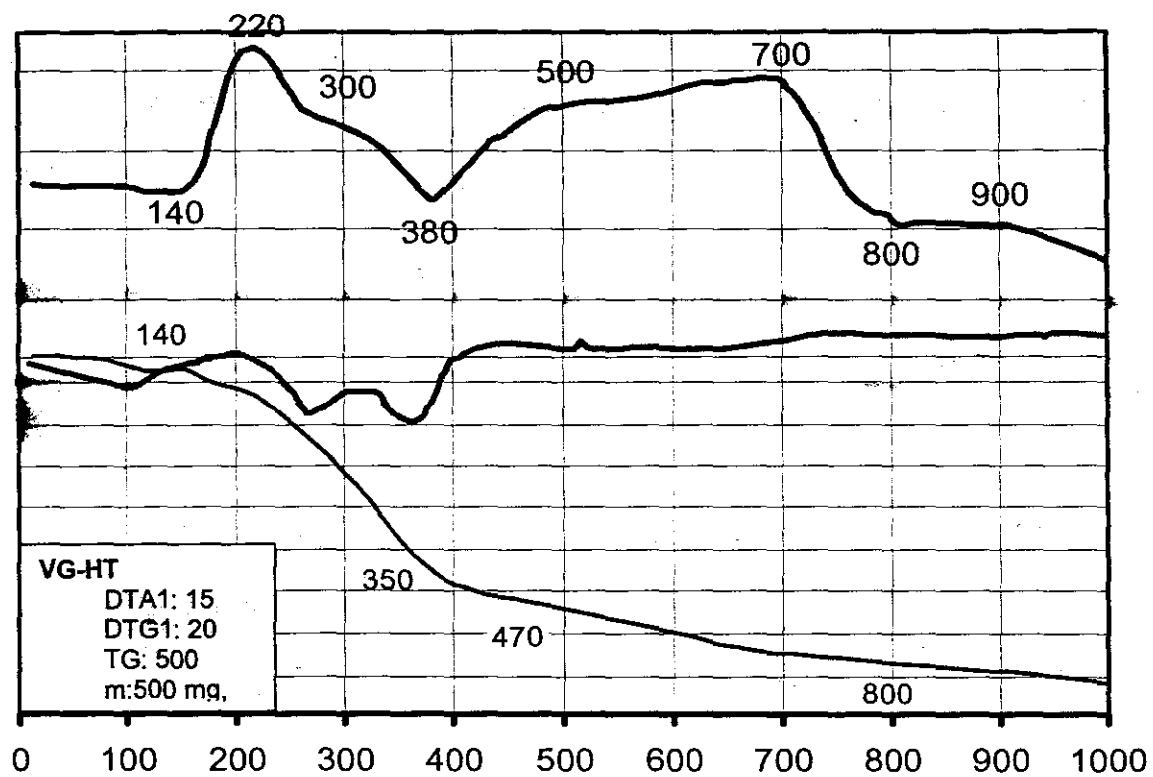
- Hàm lượng thành phần hữu cơ trong mẫu khoảng 30% ÷ 34% theo trọng lượng.

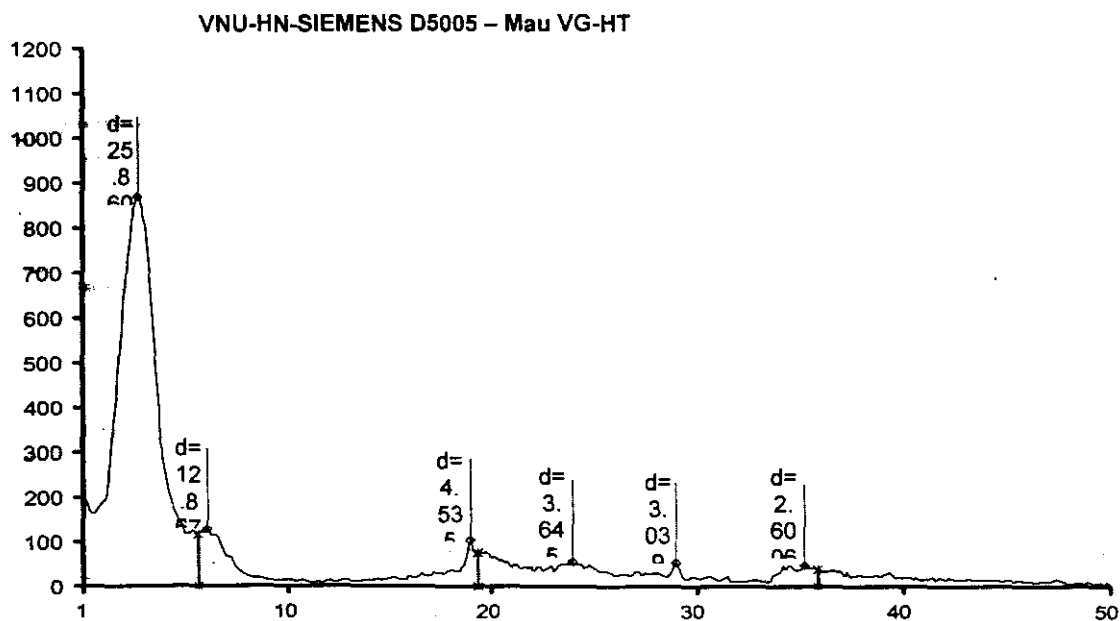
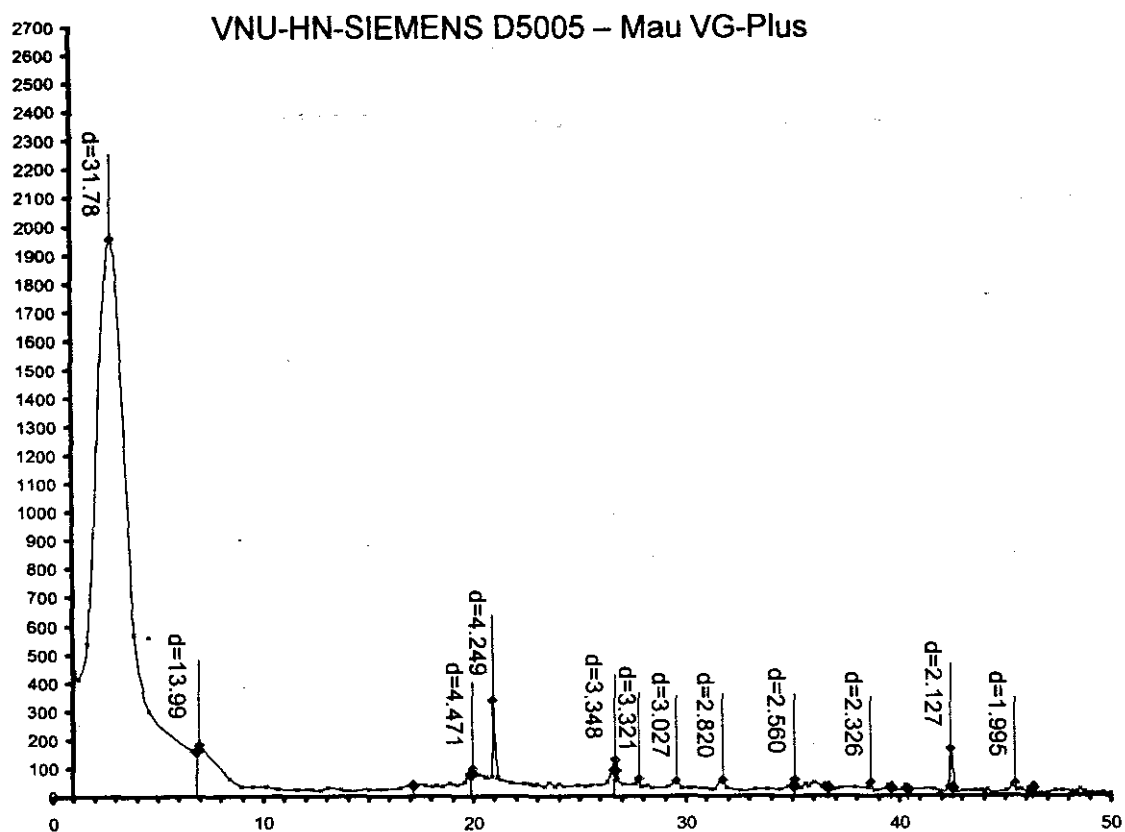
- Giá trị d₀₀₁ của mẫu thấp nhất 26,86 Å⁰ (mẫu VG-HT) và cao nhất 62,93 Å⁰ (mẫu BS-1C).

- Các thông số lưu biến của dung dịch khoan gốc dầu pha chế từ các mẫu sét hữu cơ đều nằm gần sát giá trị AV = 50 (cp), PV = 30 (cp) và YP = 35 (lbf/100ft²).

- Trong bốn mẫu sét hữu cơ nghiên cứu, mẫu VG-HT có chất lượng cao nhất cũng tương xứng với giá đắt nhất (4000 USD/tấn) trong các loại sét hữu cơ.







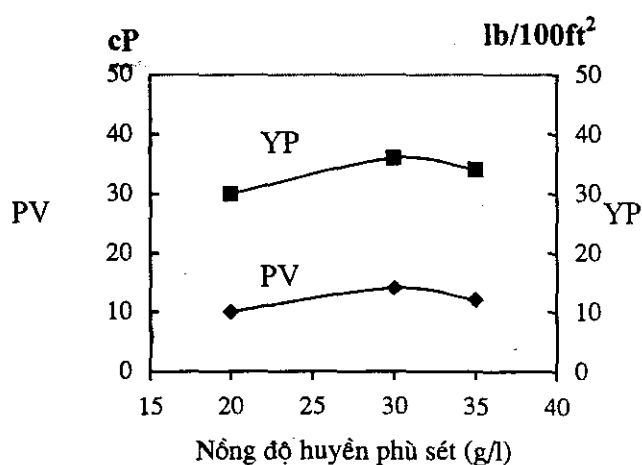
3.2.1.2. Khảo sát các điều kiện phản ứng trao đổi giữa huyền phù sét Wyoming với muối amin 2HT75 ảnh hưởng đến tính chất lưu biến của sét hữu cơ

1. Ảnh hưởng của nồng độ sét

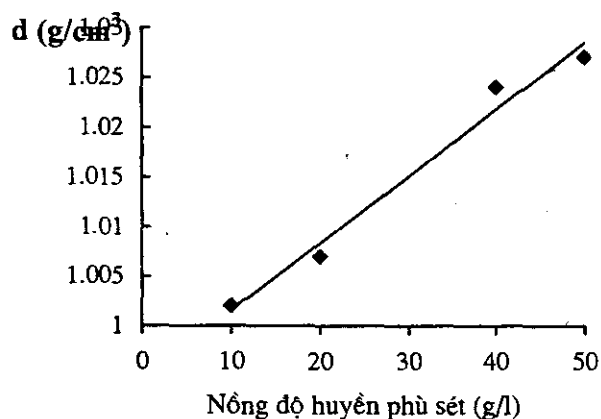
Phản ứng trao đổi của huyền phù sét Wyoming ở các nồng độ 2%, 3%, 3,5% và 4% với hợp chất amin 2HT75 (dimethyl dihydronated tallow amoniumclorua) đã được khảo sát. Lượng hợp chất amin 2HT75 cho vào phản ứng 10,5 gam tương đương với 90% dung lượng trao đổi cation của sét Wyoming (CEC của Wyoming là $75\text{meq} \div 78\text{ meq}/100\text{g}$ sét) lượng isopropananol bằng 40 % của 2HT75. Ảnh hưởng của nồng độ huyền phù sét tham gia phản ứng đến YP và PV của 30g/l sét hữu cơ trong hệ diesel/nước được trình bày ở bảng 68 và các hình 72a, 72b.

Bảng 68. Sự phụ thuộc của tính chất lưu biến của sét hữu cơ đi từ bentonit Wyoming ở nồng độ 30 g/l trong hệ diesel/ nước (85/15) vào nồng độ huyền phù bentonit tham gia phản ứng

STT	Nồng độ huyền phù sét Wyoming (g/l)	Tỷ trọng (g/cm ³)	Tính chất lưu biến					
			V ₆₀₀ (cp)	V ₃₀₀ (cp)	PV (cp)	YP (lbf/100ft ²)	Gel 10" (lbf/100ft ²)	Gel 10' (lbf/100ft ²)
1	20	1,007	50	40	10	30	26	30
2	30	1,015	64	50	14	36	33	38
3	35	1,018	58	46	12	34	30	35
4	40	1,024	Không thực hiện được vì độ nhớt khối phản ứng rất lớn.					



Hình 72a. Ảnh hưởng nồng độ huyền phù sét đến YP và PV của 30g/l sét hữu cơ trong hệ diesel/nước



Hình 72b. Ảnh hưởng nồng độ sét đến tỷ trọng của huyền phù sét hữu cơ trong hệ diesel/nước

Từ các kết quả thí nghiệm nhận thấy nồng độ huyền phù 30g/l sét là tối ưu để tổng hợp sét hữu cơ. Ở nồng độ thấp hơn (20g/l), xác suất va chạm các hạt sét với các cation amin bậc 4 có thể không cao dẫn đến hiệu suất tạo thành sét hữu cơ thấp. Còn ở nồng độ 40g/l tính tạo gel của sét bentonit rất cao, với tốc độ khuấy 150 vòng/phút khó có thể chuyển huyền phù từ dạng gel thành dạng lỏng. Khi cho muối amin vào, khối phản ứng không những không bị loãng ra mà còn có phần đặc thêm. Điều này có thể cho phép nghĩ đến vai trò của muối amin như một chất keo tụ. Từ sự phân tích trên thấy rằng nồng độ huyền phù sét hợp lý để tổng hợp sét hữu cơ nằm trong khoảng 30g/l đến 35g/l.

2. Ảnh hưởng của pH

Theo các tài liệu, phản ứng tổng hợp sét hữu cơ được thực hiện trong môi trường kiềm (pH 9 ÷ 9,5) sẽ thu được sản phẩm có khả năng tạo gel thixotropic tốt. Để kiểm tra chúng tôi đã thực hiện phản ứng ở pH 7 ÷ 8 (không cho Na_2CO_3 vào huyền phù sét) và ở pH 9 ÷ 9,5 (điều chỉnh bằng Na_2CO_3 , lượng Na_2CO_3 cho vào khoảng 1% so với sét). Các điều kiện tiến hành phản ứng:

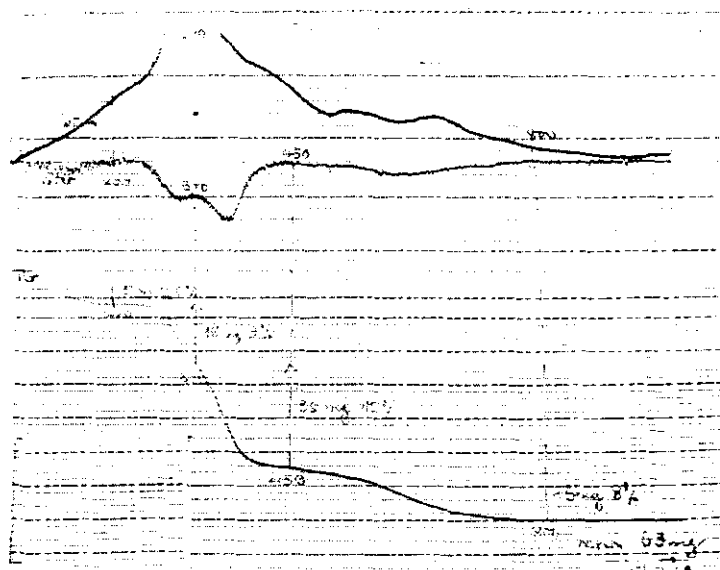
- Thể tích huyền phù sét Wyoming nồng độ 30g/l : 1200 ml
- Lượng amin 2HT-75 : 21g (tương đương với 90% CEC của sét Wyoming)
- Nhiệt độ phản ứng : 60 °C ÷ 65 °C

Kết quả đo các thông số lưu biến của 30g/l sét hữu cơ (tổng hợp ở các điều kiện phản ứng trên) trong diesel và hỗn hợp 85% diesel + 15% nước được trình bày ở bảng 69.

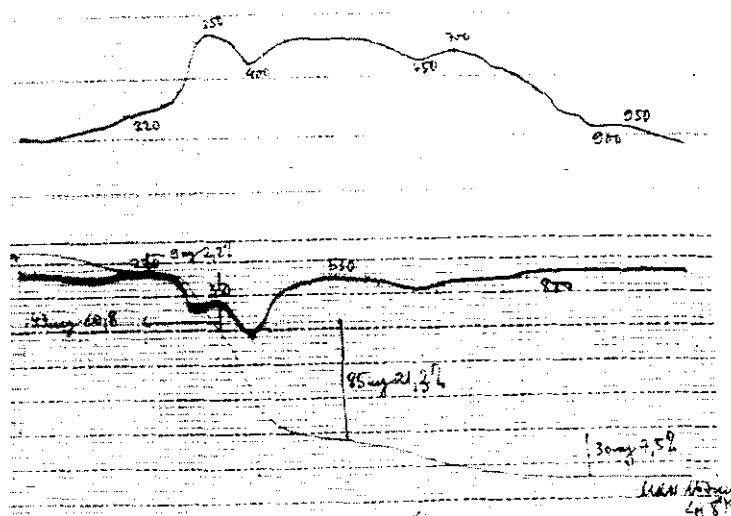
Bảng 69. Ảnh hưởng của pH huyền phù bentonit tham gia phản ứng đến tính chất lưu biến của sét hữu cơ nồng độ 30 g/l trong diesel và hệ diesel/nước (85/15)

Wyoming + 2HT75	Dung môi	Tính chất lưu biến của huyền phù sét hữu cơ					
		V ₆₀₀ (cp)	V ₃₀₀ (cp)	PV (cp)	YP (lbf/100ft ²)	Gel 10" (lbf/100ft ²)	Gel 10' (lbf/100ft ²)
pH = 9,5	Diezel	13	9	4	5	1	1
	Diezel + nước	65	50	15	35	32	37
pH = 8	Diezel	12	8	4	4	1	1
	Diezel + nước	52	42	10	32	30	32

Từ các số liệu nêu trong bảng nhận thấy sét hữu cơ tổng hợp từ sét Wyoming và 2HT75 ở pH = 9,5 có các giá trị YP, PV và gel cao hơn sét hữu cơ tổng hợp ở pH = 8. Các thông số này thể hiện rất rõ khi đo hệ sét hữu cơ phân tán trong dầu nước. Ở pH cao các điện tích dương tại bề mặt góc cạnh phiến sét có xu hướng chuyển thành điện tích âm. Chính vì vậy trong điều kiện pH cao, lượng cation amin bậc 4 sẽ tham gia vào phản ứng trao đổi nhiều hơn so với ở pH thấp. Điều này cũng thấy rõ ở hàm lượng cation hữu cơ (xác định bằng phương pháp DTG, DTA) trong sét tổng hợp ở pH 9,5 (39,2%) cao hơn ở pH 8 (32,5%). Giản đồ DTG-DTA của mẫu sét hữu cơ tổng hợp ở các pH nói trên được thể hiện trên các hình 73, 74.



Hình 73. Giản đồ DTG-DTA mẫu sét hữu cơ Wyoming – 2HT75, pH = 8



Hình 74. Giản đồ DTG-DTA mẫu sét hữu cơ Wyoming – 2HT75, pH = 9,5

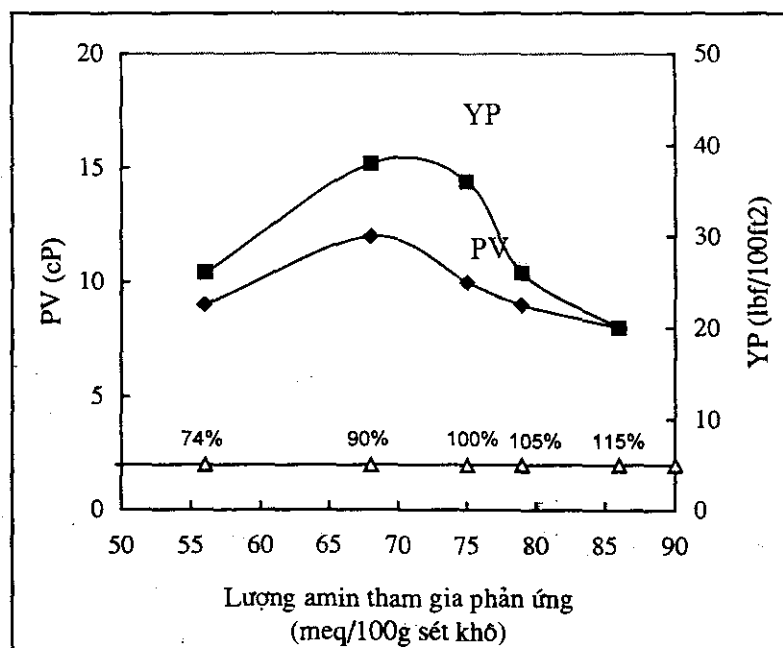
3. Ảnh hưởng của lượng muối amin bậc 4 đến tính chất lưu biến của sét hữu cơ

Phản ứng trao đổi của huyền phù 30 g/l sét Wyoming trong nước với các lượng muối 2HT75 khác nhau, lượng isopropanol bằng 40 % amin, pH= 9,5 và nhiệt độ 60° C – 65 °C đã được tiến hành. Tính chất lưu biến của các mẫu sét hữu cơ nồng độ 30 gam/l tổng hợp ở điều kiện trên trong hỗn hợp diesel và nước được trình bày ở bảng 70 và đồ thị hình 75:

Bảng 70. Ảnh hưởng của lượng muối amin bậc 4 đến tính chất lưu biến của sét hữu cơ

TT	Lượng amin tham gia phản ứng 2HT75*			Tính chất lưu biến			
	g/100g sét khô	meq/100g sét khô	% CEC của sét	PV (cp)	YP (lbf/100ft ²)	Gel 10" (lbf/100ft ²)	Gel 10' (lbf/100ft ²)
1	43	56	74	9	23	18	22
2	52	68	90	12	38	34	37
3	57	75	100	10	36	32	37
4	63	79	105	9	26	27	33
5	66	86	115	8	20	14	20

* Sản phẩm thương mại có hàm lượng 2HT75 là 75%



Hình 75. Đồ thị ảnh hưởng của lượng muối amin bậc 4 đến tính chất lưu biến của sét hữu cơ

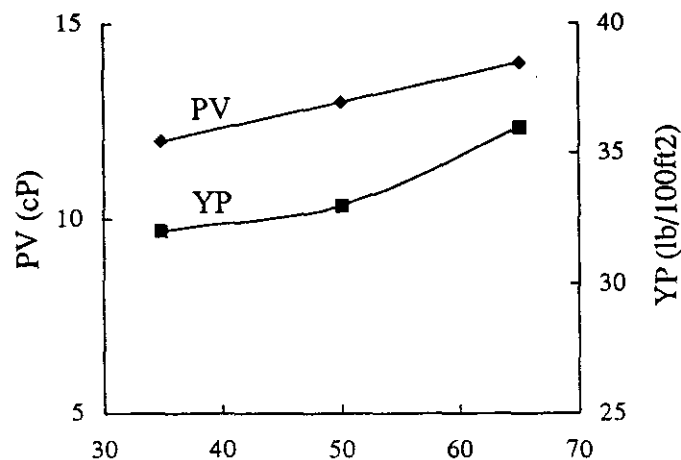
Từ các số liệu trong bảng và trên đồ thị cho phép rút ra kết luận lượng muối amin bậc 4 tham gia phản ứng trao đổi có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng tạo cấu trúc của sét hữu cơ. Khả năng tạo cấu trúc lớn nhất của sét hữu cơ trong hỗn hợp diesel + nước thông qua các giá trị YP, PV, khi lượng amin trao đổi bằng 90% - 95% CEC của sét. Nói cách khác 90% - 95% các cation vô cơ nằm giữa hai phiến sét được trao đổi thì sẽ tạo được sét hữu cơ có khả năng tạo cấu trúc cao nhất. Vượt quá giới hạn trên (> 95%), giá trị YP và PV của sét sẽ giảm, đặc biệt là giá trị YP sẽ giảm nhiều (từ 36 lb/100ft² xuống 26 lb/100ft²). Các nhận xét vừa nêu trên cũng phù hợp với kết luận của một số tác giả mà chúng tôi đã viết ở phần tổng quan về sét hữu cơ.

4. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tính chất lưu biến của sét hữu cơ

Phản ứng trao đổi của huyền phù sét Wyoming 30g/l với 2HT-75 được thực hiện ở pH 9,5 với lượng amin tham gia phản ứng bằng 90% CEC của sét (0,52g 2HT-75 /1g sét khô), lượng isopropanol bằng 40% của 2HT-75 trong các điều kiện nhiệt độ khác nhau: 35 °C, 50 °C, 65 °C đã được thực hiện. Tính chất lưu biến trong hỗn hợp dầu nước (85% diesel/15% nước) của các sản phẩm sét hữu cơ tổng hợp trong các điều kiện trên được trình bày ở bảng 71 và hình 76.

Bảng 71. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến tính chất lưu biến của sản phẩm sét hữu cơ nồng độ 30 g/l trong hệ diesel/ nước

STT	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Tính chất lưu biến				
		V _{600/300}	PV (cp)	YP (lb/100ft ²)	Gel 10" (lb/100ft ²)	Gel 10' (lb/100ft ²)
1	35	56/44	12	32	27	34
2	50	59/46	13	33	28	35
3	65	64/50	14	36	33	38



Hình 76. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng đến giá trị PV, YP của sét hữu cơ

Từ các số liệu trong bảng và trên đồ thị, chúng tôi có nhận xét sau:

Nhiệt độ phản ứng ảnh hưởng không nhiều đến tính chất lưu biến của sét hữu cơ tổng hợp được. Tuy nhiên, Giá trị YP, PV của sét hữu cơ tổng hợp ở nhiệt độ 65 °C là cao hơn cả. Cũng lưu ý rằng, phản ứng trao đổi cation giữa các muối amin bậc 4 và huyền phù khoáng sét là phản ứng toả nhiệt nhẹ. Điều này được xác nhận trong trường hợp thực hiện phản ứng ở 35 °C. Khi bắt đầu cho hỗn hợp muối 2HT-75 trong iso-propanol vào huyền phù sét thì ngay lập tức nhiệt độ khối phản ứng tăng đến 40°C. Nhiệt độ này giữ nguyên không đổi cho đến khi ngừng cho hợp chất amin. Trong thực tế để thuận lợi về mặt công nghệ Công ty Fenghong, Triết Giang, Trung Quốc đã tiến hành sản xuất sét hữu cơ ở nhiệt độ thường.

5. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến tính chất lưu biến của sét hữu cơ

Theo các tài liệu nước ngoài chúng tôi thu thập được đều ghi rõ phản ứng trao đổi giữa các cation hữu cơ với cation vô cơ trong khoáng sét xảy ra trong khoảng thời gian từ 30 - 40 phút. Để kiểm tra điều trên, chúng tôi đã tiến hành phản ứng với các khoảng thời gian 1, 2, 3, 4 h, trong đó thời gian cho hỗn hợp amin vào huyền phù sét chiếm 30 phút. Các điều kiện phản ứng như sau:

- Thể tích huyền phù: 1200 ml (nồng độ sét 30 g/l)
- Nhiệt độ phản ứng: 65 °C

- pH môi trường phản ứng: 9 - 9,5

Lượng amin 2HT-75: 0,52 g 2HT-75/ 1 gam sét khô

Isopropanol bằng 40% 2HT-75.

Tính chất lưu biến trong hỗn hợp dầu nước (85% diesel/15% nước) của các sản phẩm sét hữu cơ thu được sau phản ứng được trình bày ở bảng 72.

Bảng 72: Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến tính chất lưu biến của sản phẩm sét hữu cơ nồng độ 30g/l trong hệ diesel/nước

STT	Thời gian phản ứng (h)	Tính chất lưu biến				
		V _{600/300}	PV (cp)	YP (lbf/100ft ²)	Gel 10" (lbf/100ft ²)	Gel 10' (lbf/100ft ²)
1	1	48/38	10	28	22	27
2	2	61/49	12	37	31	36
3	3	63/50	13	37	32	37
4	4	60/49	12	38	31	37

Từ các số liệu trong bảng nhận thấy thời gian cần thiết cho phản ứng trao đổi tạo thành sét hữu cơ có chất lượng cao không ít hơn 3 giờ. Tiếp tục tăng thời gian phản ứng thì giá trị PV, YP cường độ gel của sét hữu cơ trong hỗn hợp dầu nước không thay đổi.

Từ các kết quả nghiên cứu ở trên chúng tôi rút ra được các điều kiện tối ưu tổng hợp sét hữu cơ như sau:

- Nồng độ huyền phù sét 30 g/l.
- Nhiệt độ phản ứng 60 °C ÷ 65 °C
- pH của môi trường phản ứng 9 ÷ 9,5
- Lượng muối amin bậc 4 tham gia phản ứng bằng 90% ÷ 95% CEC của sét bentonit.
- Lượng isopropanol bằng 40% hợp chất amin.
- Tốc độ khuấy 250 ÷ 300 vòng/phút
- Thời gian phản ứng không ít hơn 3 h

3.2.1.3. Nghiên cứu tổng hợp sét hữu cơ cho dung dịch khoan gốc dầu từ sét Wyoming và sét Bình Thuận (đã làm giàu) với các muối amin bậc 4

Như đã viết trong phần tổng quan về sét hữu cơ, cấu trúc hoá học của muối amin bậc 4 (chiều dài mạch hydrocacbon, sự có mặt của vòng thơm...) có ảnh hưởng rất lớn đến khả năng tạo gel thixotropic thể hiện qua các thông số YP, PV, Gel 10"/10' của sét hữu cơ phân tán trong dầu (diezel, toluen...). Hợp chất muối amin có mạch hydrocacbon càng dài thì khả năng tạo gel thixotropic của sét hữu cơ càng cao và đạt giá trị cực đại với mạch có 18 nguyên tử cacbon. Đồng thời sự có mặt của các cation hữu cơ cũng làm tăng giá trị d_{001} của sét. Sự gia tăng này tỷ lệ với chiều dài của mạch hydrocacbon trong muối amin.

Bốn hợp chất muối amin bậc 4 được sử dụng để tổng hợp gồm:

- Didecyl dimethyl amonium chloride (C_{10}) có $M = 361,5$
- Benzyl cocoalkyl dimethyl amonium chloride (C_{14} và có vòng benzen) có $M = 367,5$
- Dimethyl dihydrogenated tallow amonium chloride (2HT-75) (C_{18}) có $M = 585,5$
- Methyl benzyl dihydrogenated tallow amonium chloride (M2HTB) (C_{18} và có vòng benzen) có $M = 661,5$.

Chúng tôi đã tổng hợp các mẫu sét hữu cơ từ sét Wyoming và Bình Thuận (đã làm giàu) với các muối amin trên trong điều kiện tối ưu của phản ứng (Theo mục 3.2.1.2).

1. Tổng hợp sét hữu cơ từ bentonit Wyoming

Huyền phù bentonit đã được chuẩn bị như sau:

Cho 35 gam sét Wyoming vào 1 lít nước và khuấy trong thời gian 4 đến 6 h, sau đó để lắng qua đêm. Dùng xiphon lấy phần huyền phù sạch để tổng hợp sét hữu cơ. Bằng cách này có thể nâng hàm lượng montmorillonit trong bentonit Wyoming lớn hơn 70 %. Tính chất của các mẫu sét hữu cơ tổng hợp được trình bày ở bảng 73.

Bảng 73. Tính chất vật lý và tính chất lưu biến của dung dịch sét hữu cơ tổng hợp từ sét Wyoming 30 gl trong diesel và hệ diesel/nước (85/15)

Sét hữu cơ	Hàm lượng amin trong sét hữu cơ * (%)	d_{001} ($\text{\AA}$)	Độ trương nở trong toluen (cm^3/g)	Tính chất lưu biến của huyền phù sét hữu cơ							
				PV (cp)		YP $\text{lb}/100\text{ft}^2$		Gel 10" $\text{lb}/100\text{ft}^2$		Gel 10' $\text{lb}/100\text{ft}^2$	
				D	DN	D	DN	D	DN	D	DN
Wyoming+didecyl dimethyl amonium chloride		19,23	10	2	5	2	5	0	2	1	3
Wyoming+benzyl cocoalkyl dimethyl amonium chloride		19,58	10	3	5	4	6	1	3	1	5
Wyoming+dimethyl dihydronated tallow amonium chloride	39,6	39,40	16	5	12	5	40	1	34	1	37
Wyoming+methyl benzyl dihydronated tallow amonium chloride	40,5	35,70	15	5	10	5	36	1	32	1	35

(*) Xác định trên cơ sở DTG - DTA

D : Đo trong diesel

DN : Đo trong hỗn hợp 85% diesel + 15% nước

Từ các số liệu ở bảng 73 nhận thấy sét hữu cơ tổng hợp từ sét Wyoming với 2HT-75, M2HTB có độ trương nở trong toluen (16, 15 cm^3/g) và các tính chất lưu biến trong hệ dầu và dầu nước cao hơn so với sét hữu cơ tổng hợp từ didecyl dimethyl amonium chloride và benzyl cocoalkyl dimethyl amonium chloride. Kết quả phân tích nhiễu xạ rơnghen các mẫu cho thấy cùng với việc tăng chiều dài mạch hydrocarbon của cation hữu cơ trao đổi thì giá trị d_{001} cũng tăng theo. Mẫu sét hữu cơ tổng hợp từ 2HT-75, M2HTB (có mạch cacbon C_{18}) có giá trị d_{001} tương ứng là 39,4 $\text{\AA}$ và 35,7 $\text{\AA}$, trong khi đó các mẫu khác tổng hợp từ didecyl dimethyl amonium chloride (C_{10}) và benzyl cocoalkyl dimethyl amonium chloride (C_{14}) có giá trị thấp hơn (19,23 $\text{\AA}$ và 19,58 $\text{\AA}$). Tuy nhiên có một điểm đáng lưu ý là d_{001} của mẫu tổng hợp từ M2HTB (35,7 $\text{\AA}$) nhỏ hơn mẫu tổng hợp từ 2HT-75 (39,4 $\text{\AA}$) nhưng các tính chất lưu biến thì ngược lại, giá trị PV, YP và gel cao hơn. Phổ

nhiều xạ Ronghen của các mẫu sét hữu cơ Wyoming được trình bày ở hình 77. Giảm độ phân tích nhiệt vi sai, nhiệt trọng lượng được trình bày trên các hình 78a, 78b và 78c.

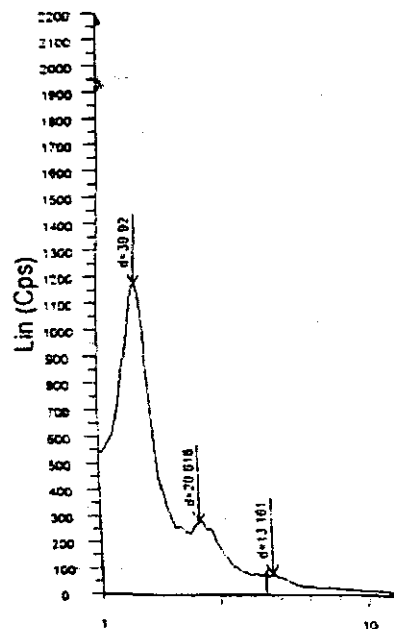
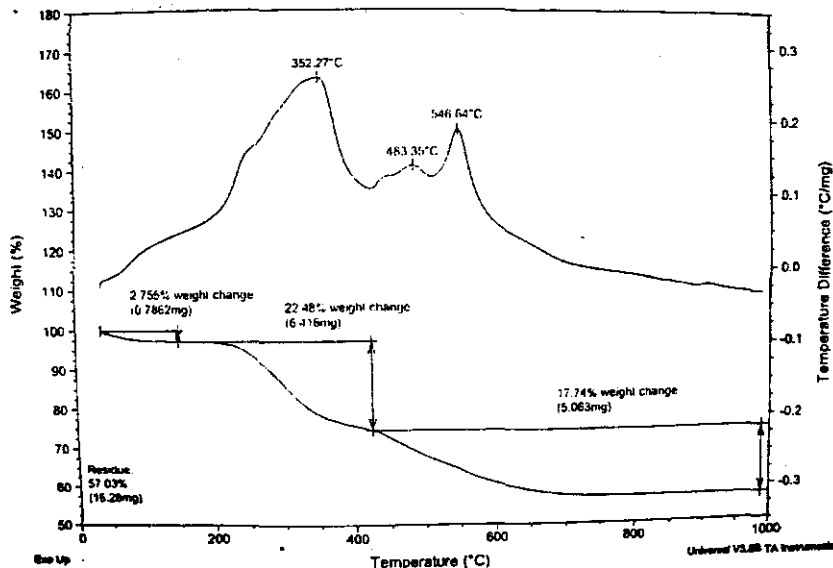
Trên các giản đồ nhiệt DTG- DTA sét Wyoming hình 78c ta thấy có hai vùng hiệu ứng rõ nét. Hiệu ứng thu nhiệt ở vùng 140°C tương ứng với quá trình mất nước bề mặt và hiệu ứng thu nhiệt ở vùng 670°C tương ứng với quá trình phá vỡ cấu trúc, giải phóng nước cấu trúc do phân huỷ liên kết OH^- . Trong khi đó trên giản đồ nhiệt sét hữu cơ Wyoming 78a, 78b có hiệu ứng toả nhiệt xảy ra ở một khoảng rộng từ 200°C đến 700°C tương ứng với quá trình khử hấp phụ và đốt cháy hợp chất hữu cơ trong sét. Lượng vật chất mất trong khoảng này phản ánh gần đúng lượng hợp chất hữu cơ có trong sét. Cũng từ giản đồ nhiệt của các sét hữu cơ có thể rút ra được kết luận các hợp chất sét hữu cơ bền vững không bị phân huỷ ở nhiệt độ nhỏ hơn hoặc bằng 200°C . Điều này cho phép ứng dụng sét hữu cơ pha dung dịch gốc dầu khoan ở nhiệt độ cao.

Từ kết quả trên chúng tôi nhận thấy sử dụng muối amin bậc 4: 2HT-75 và M2HTB là hai muối amin thích hợp để tổng hợp sét hữu cơ. Tính chất dung dịch khoan gốc dầu pha từ sét hữu cơ tổng hợp từ sét Wyoming với 2HT-75 và M2HTB được trình bày trong bảng 74.

Sample: Mau TH+2HT+NOR(7.9)
 Size: 28.5421 mg
 Method: Ramp
 Comment: Cuong' Sample rate 10 C/min in Air

TGA-DTA

File: C:\TAData\SDT\phuong.021
 Operator: Minh
 Run Date: 26-Oct-04 17:37
 Instrument: 2960 SDT V3.0F

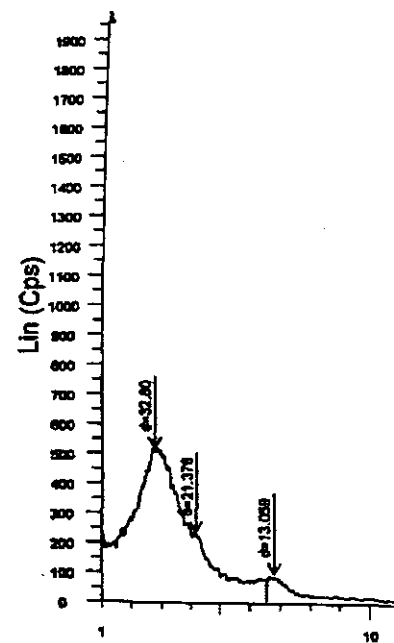
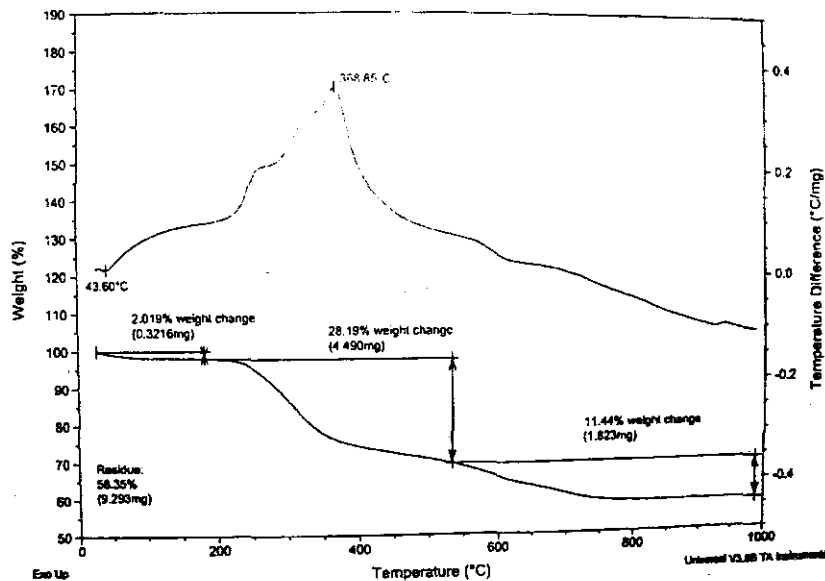


Hình 87a. Giản đồ DTG-DTA và XRD của mẫu sét hữu cơ Wyoming - 2HT75 - Noramox (10%)

Sample: Mau 19/8 TH+MB+MR
 Size: 15.9274 mg
 Method: Ramp
 Comment: Phuong' Sample rate 10 C/min in Air

TGA-DTA

File: C:\TAData\SDT\phuong.016
 Operator: Minh
 Run Date: 10-Sep-04 08:42
 Instrument: 2960 SDT V3.0F

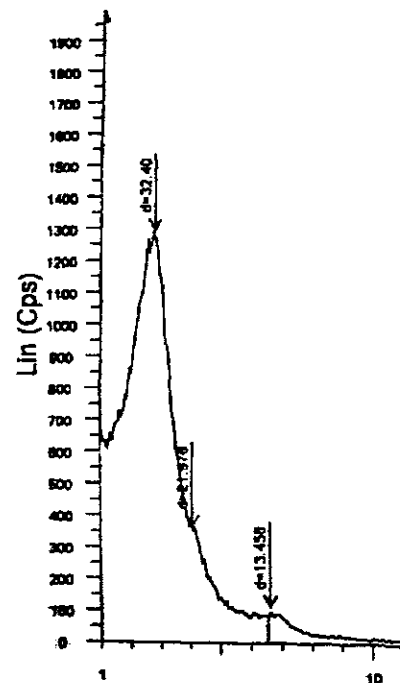
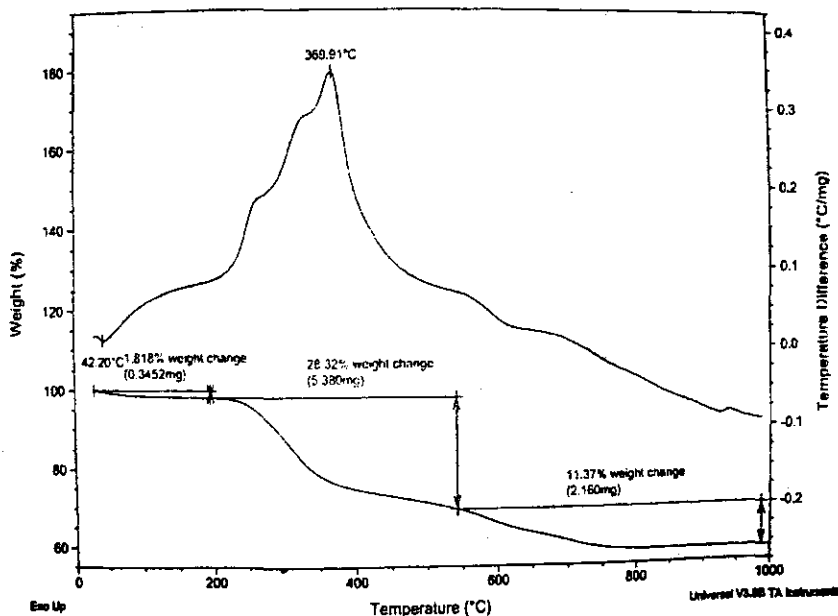


Hình 87b. Giản đồ DTG-DTA và XRD của mẫu sét hữu cơ Wyoming - M2HTB - Noramox (10%)

Sample: Mẫu 21/8 Wy+2HT+75-NOR
Size: 18.9826 mg
Method: Ramp
Comment: Phương' Sample rate 10 C/min in Air

TGA-DTA

File: C:\TA\Data\SDT\phuong.014
Operator: Minh
Run Date: 9-Sep-04 11:47
Instrument: 2960 SDT V3.0F

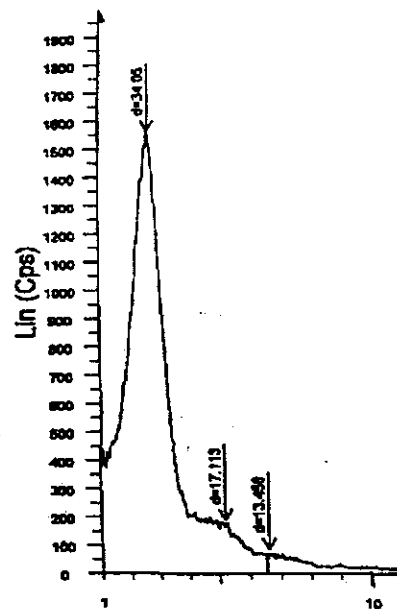
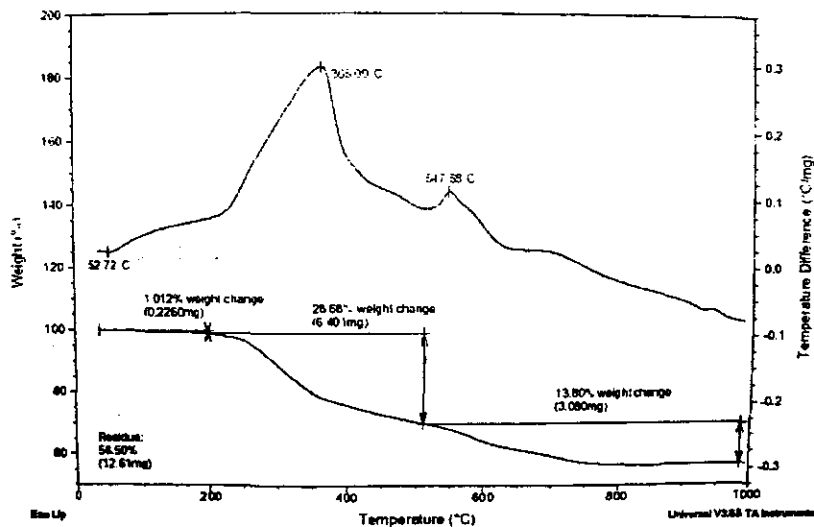


Hình 87c. Giải đồ DTG-DTA và XRD của mẫu sét hữu cơ
Bình Thuận - 2HT75 - Noramox (10%)

Sample: Mẫu 23/8 Vy+M2B+NOR
Size: 22.3180 mg
Method: Ramp
Comment: Phương' Sample rate 10 C/min in Air

TGA-DTA

File: C:\TA\Data\SDT\phuong.013
Operator: Minh
Run Date: 8-Sep-04 16:37
Instrument: 2960 SDT V3.0F



Hình 87d. Giải đồ DTG-DTA và XRD của mẫu sét hữu cơ
Bình Thuận - M2HTB - Noramox (10%)

3.2.2. Dây chuyền công nghệ và quy trình công nghệ sản xuất sét hữu cơ ở quy mô nhỏ theo phương pháp ướt

Từ các kết quả nghiên cứu tổng hợp sét hữu cơ trong phòng thí nghiệm, chúng tôi đề xuất dây chuyền công nghệ và quy trình sản xuất sét hữu cơ (50kg /mẻ) theo phương pháp ướt từ sét Bình Thuận và sét Wyoming ở nhiệt độ 25 – 30 °C.

3.2.2.1. Dây chuyền công nghệ sản xuất sét hữu cơ

Dây chuyền công nghệ sản xuất sét hữu cơ được trình bày trên hình 88. Trong dây chuyền này sét Bình Thuận được làm giàu theo phương pháp lọc ướt có sử dụng chất phân tán (NaPO_3)₆. Mặt bằng của dây chuyền sản xuất được trình bày trên hình 89 (diện tích mặt bằng từ 150 - 200 m²). Các thiết bị và thông số kỹ thuật kèm theo được trình bày trong bảng 83.

3.2.2.2. Nguyên liệu sản xuất và cân bằng vật chất

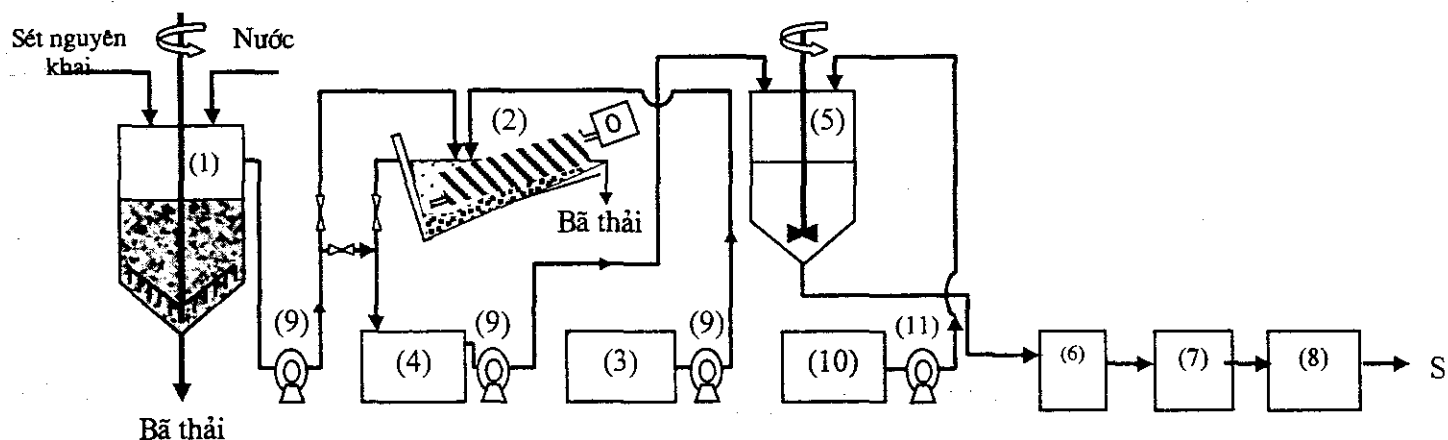
1. Nguyên liệu sản xuất

Nguyên liệu để sản xuất sét hữu cơ gồm có những chất sau:

- 1 - Khoáng sét
 - Khoáng sét Bình Thuận nguyên khai có hàm lượng montmorillonit Na ít nhất là 15% (xác định bằng phương pháp XRD)
 - Sét Wyoming có hàm lượng montmorillonit Na 66% ÷ 68% (xác định bằng phương pháp XRD)
- 2 - Các muối amin bậc 4:
 - Di (hydrogenated tallowalkyl) dimethyl ammonium chloride (ARQUAD-2HT75) có hàm lượng chất chính: 74% ÷ 77%
 - Benzylmethyl di(hydrogenated tallowalkyl) ammonium chloride (M2HTB) có hàm lượng chất chính: 82% ÷ 84%.

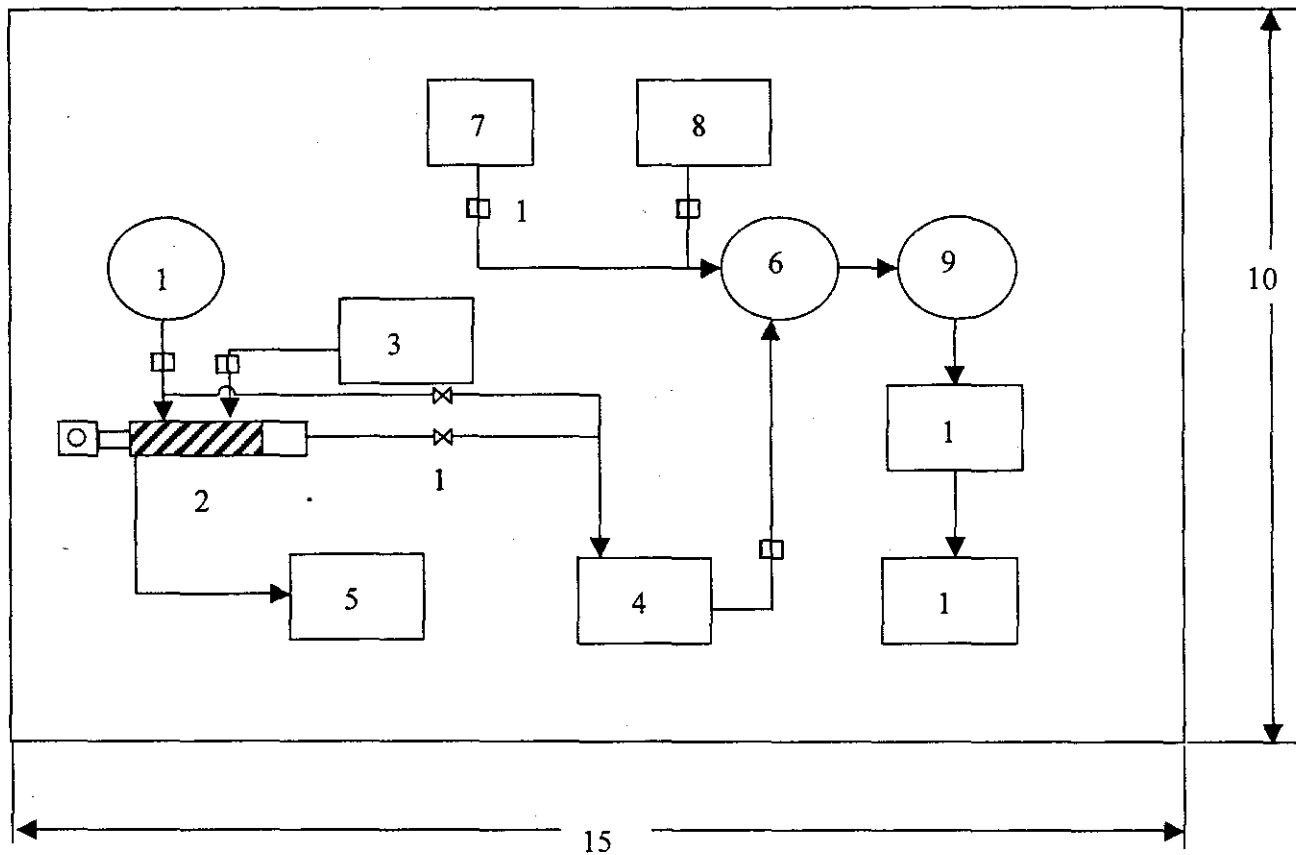
Các muối này do hãng AKZONOBEL sản xuất.

- 3 - Isopropanol có độ sạch $\geq 99\%$ (Trung Quốc sản xuất)
- 4 - Chất hoạt động bề mặt Noramox S11 ($\text{R}_1, \text{R}_2\text{-N-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_{11}\text{H}$) (Pháp sản xuất)
- 5 - Cacbonat natri (Trung Quốc sản xuất)
6. Natri hecxametaphotphat (NaPO_3)₆.



Hình 88. Sơ đồ công nghệ sản xuất sét hữu cơ gián đoạn theo phương pháp ướt

- 1 – Bể đánh toi khoáng sét (dung tích 1500 l)
- 2 – Máy phân cấp huyền phù sét dạng vít xoắn (công suất 1T/h)
- 3 – Bể chứa dung dịch meta natri photphat (nồng độ 0,1 %)
- 4 – Bể chứa và lắng huyền phù sét đã làm sạch (dung tích 1500 l)
- 5 – Nồi phản ứng (dung tích 1500 l)
- 6 – Máy ly tâm (dung tích 150l, tốc độ quay 1000 v/phút)
- 7 – Lò sấy than
- 8 – Máy nghiền bi hoặc máy nghiền loại Mikro-Pulverizer (công suất 0,5 ÷ 1 kg/phút)
- 9 – Máy bơm bùn ly tâm (công suất 2 m³/h)
- 10 – Bể pha hỗn hợp amin + isopropanol + noramox
- 11 – Bơm định lượng (lưu lượng 0,5 ÷ 1 l/phút)



Hình 89. Mặt bằng nhà sản xuất sét hữu cơ

Bảng 83. Thiết bị và các thông số kỹ thuật

STT	Tên thiết bị	SL	Kích thước dài(l) x rộng(r) x Cao(h), đường kính (Φ), (m), Góc côn α^0	Dung tích (m^3)	Công xuất mô tơ (kW)	Năng suất (một mẻ SP – kg)	Các thông số khác	Vật liệu chế tạo
1	Nồi khuấy đánh tơi	1	$\Phi=1, h=1,5$	1,5	1,5	300		CT3
2	Máy phân cấp xoắn	1	$2 \times 0,35; \Phi = 0,25$		2,5	1000kg/h	Có thể điều chỉnh hàm lượng pha rán đầu ra từ 2-8%	
3	Bể chứa dung dịch Meta natri phot phat 0,1%	1	$2 \times 1 \times 1$		2			XM
4	Bể chứa huyền phù sét sạch	1	$2 \times 1 \times 1$	2				XM
5	Bể chứa bã thải	2	$2 \times 1 \times 1$	2				XM
6	Nồi phản ứng	1	$\Phi= 1; h=1,5$	1,5	1,5	40-50		CT3
7	Bể chứa hoá chất phản ứng	1	$1 \times 1 \times 1$	1	1			CT3
8	Bể chứa nước rửa	1	$2 \times 1 \times 1$	2				CT3
9	Máy ly tâm	1	$\Phi= 0,508; h=$ $0,305$	0,15	7,5		Tốc độ quay $V=1000v/ph$	
10	Máy sấy	1	$2 \times 2 \times 0,5$ (mâm sấy)				Nhiệt độ sấy $60-70^0C$	
11	Máy nghiền (Miko- pulverizer)	1	$\Phi=0,12$ (đường kính Roto)		0,5	0,5-1 kg/ph		
12	Bơm bùn ly tâm	5			1,5		Lưu lượng $2m^3/h$	
13	Bơm định lượng	1					1-5l/ph	

2. Cân bằng vật chất

Lượng sét và hoá chất cần để sản xuất 50 kg sét hữu cơ (tính toán trên cơ sở bảng 81) được trình bày ở bảng 84.

Bảng 84. Lượng sét và hoá chất cần thiết để sản xuất 50 kg sét hữu cơ

Sét Wyoming-2HT-75		Sét Bình Thuận với M2HTB	
Sét Wyoming	34 - 35 kg	Sét Bình Thuận (nguyên khai)	165 - 170 kg
2HT-75	18 - 18,5 kg	M2HTB	18 - 18,5 kg
Isopropanol	8 kg	Isopropanol	9 kg
Noramox	4 kg	Noramox	3,5 - 4 kg
Na ₂ CO ₃	4 kg	Na ₂ CO ₃	4 kg
		(NaPO ₃) ₆	0,2 kg

3.2.2.3. Quy trình sản xuất

Quy trình công nghệ sản xuất sét hữu cơ trên dây chuyền sản xuất hình 88 gồm các bước sau:

1 - Bơm 400l nước vào bể đánh toi 1 rồi thêm từ từ 165kg ÷ 170kg sét nguyên khai Bình Thuận đồng thời cho máy khuấy chạy. Khuấy trong khoảng 3h ÷ 4h.

2 - Bơm huyền phù từ bể đánh toi 1 và 660 l ÷ 680 l dung dịch 0,2% (Na₃PO₄)₆ từ bể 3 vào máy phân cấp 2. Cho vít xoắn phân cấp hoạt động. Thời gian hoạt động của máy phân cấp từ 20phút ÷ 30phút. Phần huyền phù sạch từ máy phân cấp có nồng độ pha rắn từ 2% ÷ 5% với kích thước hạt ≤ 0,04 mm sẽ chảy về bể chứa 4. Nồng độ pha rắn trong huyền phù được xác định bằng tỷ trọng. Để nâng cao hàm lượng montmorillonit trong sét có thể bảo quản huyền phù trong bể 4 từ 12 ÷ 24 h. Trong thời gian này một phần nhỏ các hạt vi tinh thể Thạch anh có thể tiếp tục lắng xuống.

3 - Bơm toàn bộ huyền phù sạch từ bể 4 vào nồi phản ứng 5 (lượng huyền phù thu được dự kiến khoảng 1000l với lượng pha rắn 30kg ÷ 35kg). Sau đó cho 3,5kg ÷ 4kg Na₂CO₃ dạng bột vào, khuấy từ 1 ÷ 2 h. Kiểm tra độ pH của huyền phù. Điều chỉnh lượng Na₂CO₃ cho đến khi pH của huyền phù từ 9 ÷ 9,5.

4 - Bơm từ từ hỗn hợp gồm muối amin bậc 4, isopropanol và noramox vào nồi phản ứng 5. Lượng hỗn hợp amin được chuẩn bị trong thùng 7 như sau: Cho 8,5kg isopropanol, rồi thêm 18kg muối amin vào khuấy đến khi tan hoàn toàn, sau đó thêm 3,6kg Noramox, tiếp tục khuấy thành một chất lỏng đồng thể. Thời gian cho hỗn hợp muối amin vào khối phản ứng từ 1,5 ÷ 2 h. Sau khi dừng cho hỗn hợp muối amin, tiếp tục khuấy khối phản ứng thêm 4 h ÷ 5 h.

5 - Giữ nguyên khối phản ứng qua đêm (12 ÷ 14h). Dùng xiphong tách lớp nước ở trên. Dùng nước nóng ($50^{\circ}\text{C} \div 60^{\circ}\text{C}$) rửa sản phẩm ngay trong nồi phản ứng. Sau mỗi lần rửa lại dùng xiphong tách lớp nước ở trên. Rửa bằng nước nóng 3 lần, khi đó các phần hữu cơ không tham gia phản ứng sẽ được tách ra khỏi sét hữu cơ.

6 - Lấy sản phẩm thô từ nồi phản ứng chuyển vào máy ly tâm để tách phần nước còn lại.

7 - Sấy sản phẩm trên lò sấy than. Nhiệt độ sấy $60^{\circ}\text{C} \div 70^{\circ}\text{C}$. Không chế độ ẩm trong sản phẩm $\leq 2\%$.

8 - Nghiền sản phẩm đến kích thước yêu cầu ($75\mu\text{m}$) và đóng gói.

Nếu sử dụng sét Wyoming làm nguyên liệu thì qui trình gồm các bước sau:

1 - Cho 1000 l nước sinh hoạt vào bể đánh toi 1, rồi cho 34kg ÷ 35kg sét Wyoming vào. Khuấy đều trong khoảng 3h ÷ 4h để tạo thành huyền phù.

2 - Bơm huyền phù từ bể đánh toi vào bể chứa 4 và để yên trong khoảng 10 ÷ 12h. Trong thời gian này có thể những hạt khoáng phi sét nhỏ lắng xuống.

3 - Bơm huyền phù từ bể 4 vào nồi phản ứng 6.

Các bước tiếp theo thực hiện như trường hợp sản xuất từ sét Bình Thuận.

3.2.3.4. Kiểm tra chất lượng

Kiểm tra chất lượng sét hữu cơ đã sản xuất được theo phương pháp sau:

- Đo DTA và DTG để xác định hàm lượng chất hữu cơ trong sản phẩm.

- Đo các giá trị lưu biến AV, PV, YP và Gel của dung dịch khoan gốc dầu có hàm lượng sét hữu cơ 30g/l (80% diezen và 20% nước).

3.2.3. Tổng hợp sét hữu cơ theo phương pháp khô

Bắt đầu từ năm 1990 ở Châu Âu và Mỹ đã xuất hiện một số bằng phát minh về sản xuất sét hữu cơ theo phương pháp khô để pha dung dịch khoan và pha sơn dầu. Chỉ 5 năm sau đã ra đời nhà máy sản xuất sét hữu cơ theo phương pháp này ở Bang Texat Mỹ.

Phương pháp khô có những ưu điểm sau:

- Công nghệ đơn giản, bỏ qua được giai đoạn lọc rửa .
- Tiết kiệm hóa chất.
- Dễ dàng đạt được công suất lớn.

Tuy nhiên thiết bị sản xuất phức tạp đặc biệt đòi hỏi tốc độ khuấy cắt rất cao (10.000 đến 12.000 vòng/phút).

Chúng tôi đã thử nghiệm tổng hợp sét hữu cơ theo phương pháp khô từ sét Wyoming và muối amin bậc 4 2HT-75 có bổ sung dung môi phân cực không proton, propylen cacbonat $C_4H_6O_3$ trong thiết bị đồng thể Hamilton Beach Model 600 WP, type B02 của hãng Proctor -Silex, Mỹ với tốc độ khuấy cắt 12.000 vòng/phút.

Sét hữu cơ được tổng hợp ở nhiệt độ phòng (25 – 28 °C) theo các bước sau:

- Cho 100 gam sét khô Wyoming và 1 gam Na_2CO_3 (1% theo khối lượng sét) vào cốc của máy khuấy. Cho máy làm việc trong vòng 2- 3 phút nhằm mục đích phân tán đều Na_2CO_3 trong bột sét.

- Thêm dung môi propylen cacbonat vào hỗn hợp bột sét. Lượng dung môi thêm vào trong các mẻ thí nghiệm: 5, 10, 15 và 20 % theo lượng sét. Cho máy khuấy trộn làm việc trong vòng 10 - 15 phút để dung môi thấm ướt đều bề mặt các hạt sét.

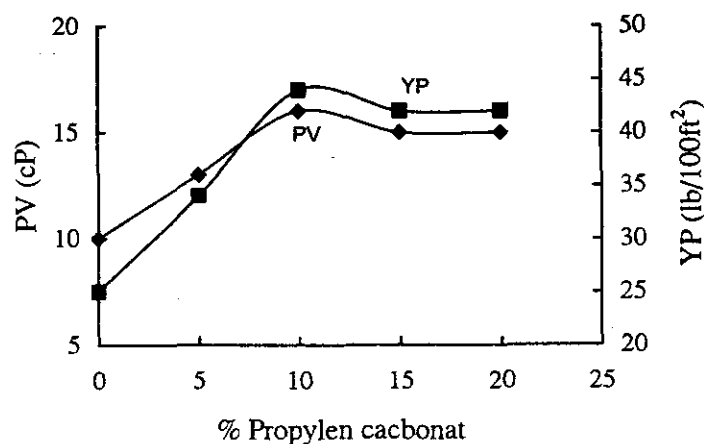
- Sau đó cho hỗn hợp amin bậc 4 2HT-75 trong isopropanol vào khối phản ứng. Lượng muối amin cho vào 52 gam (tương đương với 90 % CEC của sét khô). Khuấy trộn đều khối phản ứng trong vòng 50- 60 phút.

- Dừng phản ứng, lấy sản phẩm ra đưa đi sấy khô và nghiền theo kích thước yêu cầu.

Khả năng tạo cấu trúc của các mẫu sét hữu cơ đã được khảo sát thông qua việc đo tính chất lưu biến (PV, YP, Gel) của hệ phân tán sét hữu cơ trong hỗn hợp dầu/nước với nồng độ 30 g/l xem bảng 85 và đồ thị hình 90.

Bảng 85. Ảnh hưởng của lượng dung môi propylen cacbonat đến tính chất lưu biến của sét hữu cơ

STT	Mẫu	Lượng dung môi %	Tính chất lưu biến của huyền phù sét hữu cơ 30 gam/lit							
			PV (cp)		YP lb/100ft ²		Gel 10" lb/100ft ²		Gel 10' lb/100ft ²	
			D	DN	D	DN	D	DN	D	DN
1	Wyoming-2HT-75	0	2	10	3	25	0	20	1	25
2	Wyoming-2HT-75	5	4	13	4	34	1	28	1	34
3	Wyoming-2HT-75	10	7	16	5	44	2	36	2	42
4	Wyoming-2HT-75	15	7	15	5	42	2	34	2	39
5	Wyoming-2HT-75	20	6	15	4	42	2	34	2	40



Hình 90. Ảnh hưởng của lượng propylen cacbonat đến PV, YP của sét hữu cơ Wyoming + 2HT-75 (theo phương pháp khô)

Từ kết quả trong bảng 85 và hình 90 nhận thấy:

- Nếu không thêm dung môi propylen cacbonat vào trong quá trình tổng hợp thì giá trị YP, PV của sét hữu cơ tổng hợp bằng phương pháp khô (PV=10, YP=25) thấp hơn so với phương pháp ướt (PV=15, YP=40).

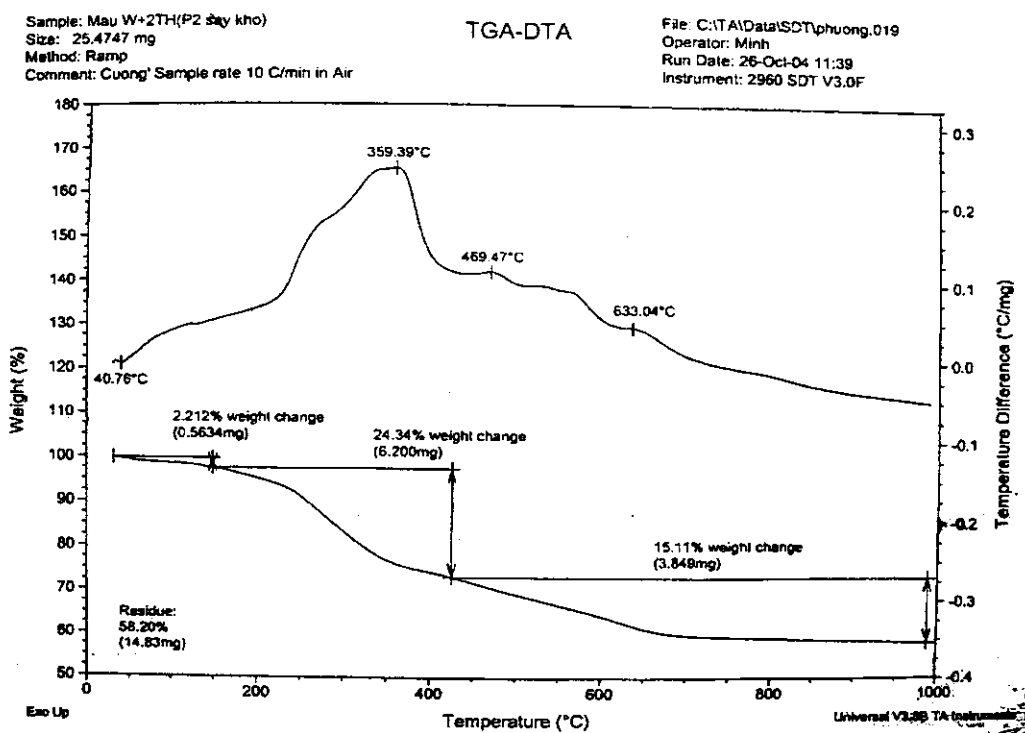
- Khi có mặt dung môi trong khối phản ứng, tính chất lưu biến của sét hữu cơ được cải thiện rõ rệt, các giá trị YP và PV tăng dần. Với lượng propylen cacbonat thêm vào 10% (so với khối lượng sét) PV và YP đạt được giá trị cực đại PV= 16, YP = 44. Tiếp tục tăng lượng dung môi thì các giá trị PV, YP hầu như không thay đổi. Điều này có nghĩa là với 10% dung môi đủ để làm mở rộng khoảng cách giữa các phiến sét tạo điều kiện cho cation amin bậc 4 xâm nhập vào trao đổi với ion Na^+ nằm trên bề mặt phiến sét.

Mẫu sét hữu cơ tốt nhất đã được kiểm tra bằng nhiễu xạ röntgen và phân tích nhiệt ~~DTG-DTA~~, pha dung dịch khoan gốc dầu, so sánh với mẫu tổng hợp theo phương pháp ướt và mẫu VG-HT. Các kết quả đo được trình bày trên các hình 91, 92 và bảng 86.

Bảng 86. Tính chất sét hữu cơ sản xuất theo phương pháp khô

Sét hữu cơ	d_{001} ($\text{\AA}$)	Hàm lượng chất hữu cơ trong sét * (%)	Độ trương nở trong diezen (cm^3/g)	Thông số dung dịch khoan					
				V_{600} (cp)	V_{300} (cp)	AV (cp)	PV (cp)	YP (lb/100ft ²)	Gel 10'/10' (lb/100ft ²)
Wyoming-2HT-75-Noramox (P. pháp ướt)	32,40	41,49	30	104	70	52	34	36	30/40
Wyoming-2HT-75-(P.Pháp khô)	34,61	41,57	28	100	67	50	33	34	31/45
VG-HT	26,86	39,50	20	106	75	53	31	44	30/37

* Xác định bằng phương pháp nhiệt trọng lượng



Hình 91. Giải đồ DTG – DTA mẫu sét hữu cơ Wyoming – 2HT75 theo phương pháp khô

KẾT LUẬN

1. Đã sơ bộ khảo sát, tìm hiểu trữ lượng, đánh giá chất lượng sét bentonit Di Linh (Lâm Đồng) và Nha Mé (Tuy Phong – Bình Thuận). Sét Di Linh là sét bentonit không trương nở có thành phần chính là montmorillonit Ca (khoảng 40%). Sét Tuy Phong (Bình Thuận) là sét bentonit trương nở có thành phần chính là montmorillonit Na. Hàm lượng montmorillonit Na trong sét Bình Thuận khá thấp, khoảng 14% - 18% (rất ít mẫu sét đạt được hàm lượng 20%). Trữ lượng sét bentonit Bình Thuận có thể khai thác được khoảng 70 triệu tấn.
2. Đã xây dựng được qui trình tuyển sét theo phương pháp ướt có mặt chất phân tán và phương pháp cyclon thuỷ lực trong phòng thí nghiệm. Hiệu suất thu hồi của hai phương pháp này tương đương nhau khoảng 22% - 23% (lượng sét thu được sau khi tuyển so với lượng sét ban đầu).

Sét Bình Thuận sau khi tuyển có các tính chất sau:

- Hàm lượng montmorillonit Na 54% - 56%
- Dung tích trao đổi cation 64 meq – 68 meq/100g sét khô.
- Độ trương nở trong nước 20-21cm³/g
- Hàm lượng oxit sắt khoảng 3% - 3,5%

Sét Bình Thuận sau khi tuyển (ở dạng huyền phù có nồng độ pha rắn khoảng 30 g/l) đáp ứng được yêu cầu làm nguyên liệu sản xuất sét hữu cơ theo phương pháp ướt để pha chế dung dịch khoan gốc dầu.

3. Đã phân tích kiểm tra chất lượng sét Wyoming của Mỹ (nhập từ Singapore) bằng các phương pháp nhiễu xạ Ronghen, phân tích nhiệt, phân tích nhiệt trọng lượng và hoá học. Sét Wyoming có những tính chất sau :
- Hàm lượng montmorillonit Na 66% - 68%
 - Dung tích trao đổi cation 76 meq – 78 meq/100g sét khô.

- Độ trương nở trong nước 22-24 cm³/g
- Hàm lượng ôxyt sắt khoảng 3% - 3,5%

Sét Wyoming là nguyên liệu tốt để sản xuất sét hữu cơ pha dung dịch khoan gốc dầu.

4. Từ một số hợp chất muối amin bậc 4 nghiên cứu đã chọn được hai hợp chất sau để sản xuất sét hữu cơ pha dung dịch khoan gốc dầu:

- Di (hydrogenated tallowalkyl) dimethyl ammonium chloride (ARQUAD-2HT75) có hàm lượng chất chính: 74% ÷ 77%
- Benzylmethyl di(hydrogenated tallowalkyl) ammonium chloride (M2HTB) có hàm lượng chất chính: 82% ÷ 84%.

5. Tìm được các điều kiện tối ưu để tổng hợp sét hữu cơ theo phương pháp uớt từ sét Bình Thuận (đã tuyển) và sét Wyoming:

- Huyền phù sét có hàm lượng pha rắn 30 g/l.
- pH huyền phù sét bentonit 9 – 9,5, điều chỉnh pH bằng Na₂CO₃.
- Hỗn hợp muối amin bậc 4 cho vào phản ứng gồm muối amin bậc 4 và isopropanol. Tỷ lệ muối amin bậc 4/isopropanol/sét (theo khối lượng) đối với sét Wyoming: 0,53/0,22/1, đối với sét Bình Thuận (đã lọc): 0,51/0,24/1.
- Nhiệt độ phản ứng 60⁰C – 65⁰C. Nếu thực hiện phản ứng ở nhiệt độ thấp hơn (25 – 30 ⁰C) chất lượng mẫu sét thu được chỉ bằng mẫu sét ngoại trung bình VG-Pluss)
- Thời gian phản ứng không ít hơn 3 h. Sau khi kết thúc phản ứng, giữ nguyên khối phản ứng qua đêm (12 – 14h).
- Tách nước khỏi khối phản ứng bằng xiphông. Rửa sản phẩm bằng nước nóng (50⁰C – 60⁰C) từ 3 – 4 lần để tách phần hữu cơ không tham gia phản ứng ra khỏi sét.
- Ly tâm tách khiết nước khỏi sản phẩm.
- Sấy khô sản phẩm ở nhiệt độ 60 ⁰C – 70 ⁰C trong vòng 10 – 12h. Khi đó độ ẩm còn lại < 2%.

- Nghiền mịn đến kích thước 75 μm .

6. Đã tìm được chất phụ gia thêm vào thành phần hỗn hợp phản ứng để nâng cao khả năng tạo cấu trúc, tạo gel thixotropic của sét hữu cơ trong dầu. Đó là chất hoạt động bề mặt Noramox S11 có công thức $\text{R}_1, \text{R}_2\text{-N-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_{11}\text{H}$. Lượng chất phụ gia thêm vào bằng 10% khối lượng sét.
7. Các mẫu sét hữu cơ tổng hợp từ sét Bình Thuận (đã tuyển) và sét Wyoming với M2HTB và ARQUAD-2HT75 theo phương pháp ướt trong các điều kiện tối ưu (nêu ở mục 5 và 6) có chất lượng đạt yêu cầu đặt ra $\text{AV}=50 \text{ cp}$, $\text{PV}=35 \text{ cp}$, $\text{PY}=30 \text{ lb/100ft}^2$, và vượt sét VG-PLUS (loại sét hữu cơ ngoại có chất lượng trung bình). Tính chất lưu biến của dung dịch khoan gốc dầu pha từ các mẫu sét hữu cơ đã tổng hợp đã được kiểm tra tại Phòng Khoan Khai thác Viện Dầu khí. Độ độc hại của các mẫu sét đã được kiểm tra tại Trung tâm an toàn và môi trường Dầu khí.

Kết quả kiểm tra của các đơn vị nêu trên cho thấy các mẫu sét hữu cơ đã tổng hợp đáp ứng được yêu cầu để pha dung dịch khoan gốc dầu.
8. Trên cơ sở các kết quả đã đạt được trong phòng thí nghiệm, chúng tôi đề xuất quy trình công nghệ sản xuất sét hữu cơ ở nhiệt độ thường từ sét Bình Thuận nguyên khai và sét Wyoming theo phương pháp ướt với năng suất 50 kg/mẻ. Quy trình này sẽ được thử nghiệm trong thời gian tới tại Công ty Dung dịch khoan và Hoá phẩm Dầu khí (DMC) để chuẩn bị sản xuất sét hữu cơ cung cấp cho các nhà thầu nước ngoài khoan tại Vịnh Bắc bộ (khi DMC ký được hợp đồng cung cấp hoá chất cho nhà thầu).
9. Đã thử nghiệm tổng hợp sét hữu cơ theo phương pháp khô từ sét Wyoming với sự có mặt của chất phụ gia phân cực không proton propylencacbonat trên máy nghiền trộn siêu tốc (12000 vòng/phút). Sét hữu cơ tổng hợp theo phương pháp này có chất lượng tương đương với sét hữu cơ ngoại VG-HT.

TỔNG QUÁT HÓA VÀ ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ THU ĐƯỢC

Trong quá trình nghiên cứu chúng tôi đã hoàn thành các nội dung ghi trong phần thuyết minh đề tài:

1. Về phần công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính

Đã nghiên cứu hoàn thiện quy trình điều chế oxit sắt hoạt tính trước đây từ Fe(OH)_3 và nghiên cứu thêm phương pháp điều chế oxit sắt hoạt tính trực tiếp từ Fe(OH)_2 , gồm các nội dung:

- Hoàn thiện quy trình công nghệ điều chế bột oxit sắt hoạt tính:
 - Tìm điều kiện thích hợp để kết tủa Fe(OH)_3 từ FeCl_3 như nồng độ FeCl_3 , lựa chọn tác nhân kết tủa, nhiệt độ phản ứng, tốc độ nạp liệu.
 - Nghiên cứu chế độ khử nước của Fe(OH)_3 như áp suất, nhiệt độ, thời gian để thu được oxit sắt dạng vô định hình.
 - Nghiên cứu chế độ nung khử oxit sắt vô định hình thành oxit sắt Fe_3O_4 hoạt tính.
 - Ảnh hưởng của phụ gia đến quá trình điều chế oxit sắt Fe_3O_4 .
- Ngoài ra, nghiên cứu những phương pháp mới để có thể sử dụng trực tiếp dung dịch FeCl_2 sau tẩy gỉ thép như:
 - Nghiên cứu thủy phân- oxy hóa đồng thời dung dịch FeCl_2 .
 - Nghiên cứu kết tủa Fe(OH)_2 và xử lý nhiệt trực tiếp từ bùn nhão (paste) Fe(OH)_2 thành Fe_3O_4 .
- Nghiên cứu xử lý bùn đỏ làm nguyên liệu điều chế oxit sắt hoạt tính.
- Nghiên cứu sử dụng bùn thải sau tẩy gỉ thép để sản xuất oxit sắt hoạt tính.

Đề xuất sơ đồ công nghệ sản xuất oxit sắt hoạt tính từ bùn thải sau tẩy gỉ thép ở quy mô pilot 500 T/n. Soạn thảo quy trình công nghệ sản xuất và chỉ tiêu chất lượng sản phẩm.

Các kết quả thu được về sản phẩm nghiên cứu đã được kiểm tra đánh giá ở phòng thí nghiệm của Viện Hóa học Công nghiệp, đồng thời còn được đánh giá xác định ở các nơi khác như: Trung tâm Nghiên cứu phát triển chế biến dầu khí và Viện Dầu khí – Tổng Công ty Dầu khí Việt nam; Khoa Vật lý chất rắn – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội; Phòng thí nghiệm Hóa dầu – Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.

Những điểm mới trong quá trình nghiên cứu là:

- Giai đoạn khử nước của hydroxit sắt được tiến hành ở áp suất thấp và nhiệt độ thấp.
- Không tiến hành oxy hóa $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ở dạng huyền phù mà kết hợp quá trình oxy hóa bùn $\text{Fe}(\text{OH})_2$ bằng oxy của không khí với quá trình sấy.

Do có sự sáng tạo và tính mới trong kỹ thuật điều chế nên sản phẩm tạo ra tốt hơn so với mẫu chào hàng của Singapore; bề mặt riêng lớn hơn 2 lần và khả năng phản ứng với H_2S cũng lớn hơn.

Tuy nhiên, còn vấn đề sử dụng bã thải bùn đỏ là chưa khả thi, do phải chi phí nhiều hóa chất và chất lượng sản phẩm chưa đạt yêu cầu. Việc nghiên cứu sử dụng có hiệu quả bã thải bùn đỏ hiện vẫn đang là vấn đề quan tâm lớn của thế giới.

2. Về công nghệ sản xuất sét hữu cơ

- Đã khảo sát và đánh giá sét bentonit Di Linh (Lâm Đồng) và Nha Mé (Bình Thuận).
- Nghiên cứu làm giàu sét bentonit bằng phương pháp lọc ướn và dùng cyclon thủy lực.
- Nghiên cứu tổng hợp sét hữu cơ theo phương pháp ướn. Khảo sát ảnh hưởng của các yếu tố: nồng độ sét; pH của môi trường; lượng muối amim bậc 4; nhiệt độ và thời gian phản ứng.
- Nghiên cứu nâng cao khả năng tạo cấu trúc của sét hữu cơ.
- Đề xuất sơ đồ công nghệ sản xuất sét hữu cơ ở quy mô 50 kg/mẻ.

Những điểm mới rút ra được trong quá trình nghiên cứu là:

- Tìm được chất phân tán thích hợp cho quá trình làm giàu sét bentonit làm tăng hàm lượng montmorillonit Na $30 \div 39 \%$ so với trường hợp không dùng chất phân tán.
- Đã tìm được phụ gia nâng cao khả năng tạo cấu trúc, tạo gel của sét hữu cơ trong dầu, chất lượng sản phẩm cao hơn loại trung bình của thế giới.

Công nghệ do chúng tôi đề xuất có tính khoa học cao, sơ đồ thiết bị đơn giản có thể chế tạo được ở trong nước.

Nguyên liệu sản xuất oxit sắt hoạt tính là chất thải khi tẩy gỉ của công nghiệp mạ điện, tráng phủ kẽm nên giá thành sẽ hạ.

Còn nguyên liệu để sản xuất sét hữu cơ được khẳng định là sét bentonit Bình Thuận đã được làm giàu.

Trong quá trình nghiên cứu đề tài chúng tôi đã kết hợp đào tạo nâng cao trình độ chuyên môn, đáng kể là một cán bộ đã bảo vệ tốt luận văn thạc sĩ với nhan đề *Nghiên cứu công nghệ sản xuất sét hữu cơ từ sét bentonit Bình Thuận* và sẽ có 2 cán bộ được bảo vệ luận văn thạc sĩ theo các chuyên đề *Nghiên cứu chế tạo oxit sắt hoạt tính Fe_3O_4 phục vụ khoan thăm dò khai thác dầu khí* và *Điều chế oxit sắt Fe_3O_4 từ dung dịch sau tẩy gỉ của Công ty Ống thép Hòa Phát*.

KẾT LUẬN CHUNG

Sau một thời gian nghiên cứu chúng tôi đã đề xuất công nghệ sản xuất bột oxit sắt hoạt tính từ bùn thải của nhà máy ống thép tráng kẽm dùng để xử lý khí H_2S thâm nhập vào giếng khoan khi khoan thăm dò khai thác dầu khí và công nghệ sản xuất sét hữu cơ từ sét bentonit Bình Thuận dùng để pha dung dịch khoan gốc dầu.

Đã mô phỏng sơ đồ dây chuyền công nghệ và quy trình sản xuất hai sản phẩm nói trên ở quy mô 500 tấn / năm và 50 kg/ mẻ. Sơ bộ tính toán các chỉ tiêu tiêu hao nguyên liệu, năng lượng cho một đơn vị sản phẩm.

Chỉ tiêu chất lượng của hai sản phẩm tương đương với hàng chào của nước ngoài.

Tính mới và tính sáng tạo của đề tài đối với sản phẩm của oxit sắt hoạt tính là:

- Giai đoạn khử nước của hydroxit sắt được tiến hành ở áp suất thấp và nhiệt độ thấp.
- Không tiến hành oxy hóa $Fe(OH)_2$ ở dạng huyền phù mà kết hợp quá trình oxy hóa bùn $Fe(OH)_2$ bằng oxy của không khí với quá trình sấy.

Đối với sản phẩm sét hữu cơ:

- Đã tìm được chất phân tán thích hợp để tuyển sét bentonit Bình Thuận, tăng hàm lượng montmorillonit Na 30 ÷ 39% so với trường hợp không dùng chất phân tán.
- Tìm được phụ gia nâng cao khả năng tạo cấu trúc, tạo gel của sét hữu cơ trong dầu.

Ngoài ra, các hạng mục khác chúng tôi đều đã thực hiện được như đã đăng ký.

KIẾN NGHỊ

Các hóa chất dùng trong lĩnh vực khoan dầu khí hiện nay ở nước ta sản xuất được rất ít, phần lớn phải nhập từ nước ngoài.

Trên cơ sở kết quả bước đầu của đề tài thu được, đề nghị Nhà nước tiếp tục cho phát triển thành dự án sản xuất thử – thử nghiệm để có sản phẩm dùng thử và chào hàng.

LỜI CẢM ƠN

Trong quá trình thực hiện đề tài, chúng tôi đã nhận được sự góp ý xác đáng của Hội đồng tuyển chọn, của các đồng chí Lãnh đạo các Vụ chuyên ngành Bộ khoa học Công nghệ, Bộ Công nghiệp, Lãnh đạo và Hội đồng KH-CN Viện Hoá học Công nghiệp, Công ty Dung dịch khoan và Hóa phẩm Dầu khí, Lãnh đạo Nhà máy Ống thép Hoà Phát, Công ty Hoá chất cơ bản Miền Nam...

Các cán bộ thực hiện đề tài xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc về những ý kiến quý báu nói trên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Irwin Fox, *Method of using a porous Fe_3O_4 drilling mud additive*, U.S. Patent N^o 4,008,775. Feb.22,1997.
2. Irwin Fox, *Use of magnetic separation in scavenging hydrogen sunfide*, U.S. Patent N^o 4,476,027. Oct.9,1984.
3. Реагент ЖС-7 для нейтрализации сероводорода. ВолгоградНИПИнефть 1980.
4. Nguyễn Xuân Hòa, Viện Dầu khí, Hội đồng tư vấn tuyển chọn nhiệm vụ KHCN năm 2003.
5. Hoàng Đình Tiến và cộng sự, Phân bố khí H_2S ở mỏ Bạch Hổ, Rồng và nguồn gốc của chúng. *Tạp chí Dầu khí*, 2001, số 4, Tr. 13.
6. Степанов Г.В, Левина Е. Ф.,Горбунов Л.И., Технология ультрадисперсных магнитных оксидов железа. 2. Разработка технологии гамма оксида железа, *Химическая промышленность сегодня*, 2004, N^o 10, стр. 10.
7. Phương pháp chế tạo maghemit. Japan patent N^o 11- 92.148, 6/4/1999.
8. Позин М.Е. Технология минеральных солей . Издательство Химия 1974, стр. 407,708.
9. Alfred L. Intertech TiO_2 2003, Miami February 5,2003.
10. Епихин А.Н., Крылов И.О., Крылова А.В. Влияние условий приготовления на магнитные свойства железоксидных пигментов, полученных из промышленного отхода. *Журнал Прикладной Химии*.1995,Т. 68. N^o 9. стр. 1427.
11. Епихин А.Н., Крылова А.В. Получение железоксидных пигментов для минеральных красок из твердых железосодержащих отходов. *Журнал Прикладной Химии*, 2003, Т.76. N^o 1, стр 21.
12. Prasad T.P., Nayak R. Crystal structure and shade of iron oxide red pigments. *Research and Industry*. 1993.Vol 38. pp. 168 – 169.
13. Попов В.В., Кирко М.В., Левина Е.Ф. Исследование процесса образования γ -оксигидроксида железа (III) окислением хлорида железа (II) в нейтральной и слабощелочной средах. *Химическая промышленность*, 1989, N^o 9, стр. 38.
14. Попов В.В., Кирко М.В., Левина Е.Ф., Горбунов Л.И. Технология ультрадисперсных магнитных оксидов железа.1. Разработка процесса получения α -оксигидроксида железа окислением соединений двухвалентного железа в щелочной среде. *Химическая промышленность сегодня*, 2004. N^o 4, стр.24.

15. Sadamura, Hideaki. Plate – like magnetit particules, plate – like magnetit particules and processes of producing the same. U.S.patent. N^o 5,093,100. March 3, 1992.
16. Tabakova.T., Andreeva D., Idakiev V., Formation of highly active iron oxide catalysts Journal of Materials science 31 (1996) 1101-1105.
17. Giã Tấn Đĩnh, Phan Cự Tiến. Tài nguyên khoáng sản Việt Nam, Cục Địa chất và khoáng sản Việt Nam xuất bản, Hà Nội 2000. Tr 32.
18. Sản xuất hydroxit nhôm tại Công ty Hóa chất cơ bản Miền Nam. Công nghiệp Hóa chất, 2002,số 8 trang 9.
19. Hoàng Minh Hùng. Nghiên cứu công nghệ sản xuất magnetit dùng trong tuyển than. Viện KHCN Mỏ. Công trình được giải thưởng VIFOTEC 2001.
20. Cao Anh Dũng, Tạ Đình Vinh. Làm sạch H₂S trong khí thiên nhiên bằng các vật liệu phản ứng với và trung hòa do DMC sản xuất. Tạp chí Dầu khí, 2000, số 2 . Tr.19.
21. Lê Xuân Thành, La Văn Bình, Bùi Đăng Hạnh. Nghiên cứu hòa tách nhôm và silic từ bã thải bùn đỏ. Báo cáo Hội nghị Hóa học toàn quốc lần thứ IV, Hà Nội 2003, Tr.105,339.
22. Nguyễn Huy Phiêu, Ngô Văn Nhượng, Phùng Ngọc Bộ. Báo cáo kết quả đề tài “Nghiên cứu quy trình điều chế oxit sắt hoạt tính dùng trong dung dịch khoan dầu khí”. Viện Hóa học Công nghiệp, 2000.
23. Kariakin IU.V, Angelop I.I. Hóa chất tinh khiết, NXB KH & KT, Hà Nội 1990, Tr.735.
24. B.Velde, (1992) *Introduction to clay minerals*., Chapman & Hall – London, 42-45.
25. Clay Chemistry, IDF, 4B.4 Revision A-O
26. Technical manual for drilling, complextion and workover fluids.
27. Encyclopedia of Chemical technology Vol 3, 346.
28. Tạ Đình Vinh – *Nghiên cứu sử dụng nguyên liệu địa phương phục vụ khai thác dầu khí* – Tạp chí Dầu khí 1990.

29. Phạm Văn An, Hồ Vương Bình, Đặng Xuân Phú (1/2003), *Đặc điểm và cơ chế thành tạo sét bentonite ở vùng khô nóng Bình Thuận*, Tạp chí KHKT mỏ - địa chất, số 1, tr.27-37.
30. H.Van.Olfen - Clay Colloid Chemistry - Interscience Publisher - New York, London - 1963 - pages 158-160
31. Industrial applications of surfactant (1987) I.P.Tatum - Organophilic Clays (pages 289 - 306).
32. Milburn.I - Process for manufacturing organoclay having enhanced gelling properties US .Patent. No. 5160454 (3.11.1992).
33. Ernst A.Hauser - Modified gel forming clay and process of producing fame. US. Patent. No. 2531427 (3.5.1946).
34. Oil and Gas Journal - 14.4.1977 - organoclay cost effectively removes oil from produced water - pages 54,55.
35. Chemicals in the oil industry - JP Tatum - Organophilic clays for low toxicity Drilling fluid. (pages 29-36).
36. A method of treated water for organic contaminants with water dispersible modified smectite clay. European patent application 0476509 A2 (11.9.1991).
37. Jordan J.W mineralogy may 28 1949
38. Viscous organic system containing an organophilic clay gellant without an organic dispersant therefor. US. Patent. No. 4287080 (1.9.1981).
39. Organophilic clay gellant. US .Patent.No. 4116860 (26.9.1971).
40. Goodman, Howard - Method for improving the dispersibility of organoclays. European Patent specification 0222469 B1 (1.8.1986).
41. Lagely G. & Weiss A. The layer charge of smectite layer silicate Proc. Int Clay Mexico City (1976).
42. H. Van Olphen - Clay colloid chemistry Interscience Publishers - New York London 1963, trang 165-168
43. Brindley G W Hoffman RW Clays Clay miner 1962, 9, 546
44. Lagaly .G - layer charge heterogeneity in vermiculit. Clays Clay miner 1982, 30, 215 - 222.

45. Clay minerals (1967) trang 1-17 B.K.G. Theng Adsorption of alkylamin cation by montmorillonit.
46. TR. Jones. Clay Minerals (1983) 18, 399 – 410.
47. B.S. Krumgalz J. chem Soc Faraday trans 1982. 1, 78.
48. W. H. Slabangh 437-449 The Journal of Physical Chemistry 1968 Vol 72 Number 12 4295- 4298.
49. Vasily N. Mararu- Structure pormation of alkylamonium-mont in organic media. Applied clay Science 19 (2001) 11 – 26.
50. US patent 4434076 (28.1.1984)
51. US Patent 4517112 (14.5.1985).
52. EP Patent 0133071 (13.2.1985)
53. US Patent 4517112 (14.5.1985).
53. Claude M - Organophilic clay gellant having enhanced dispersibility. US. Patent.No. 4450095 (22.5.1984).
54. Finlayson - Thixotropic Polyester compositions containing and organophilic clay gellant. US. Patent .No. 4081496 (28.3.1978).
55. US Patent 2531427 (3.5.1976)
56. Charles Cody - Organoclay compositions .US .Patent . No. 5634969 (3.7.1997)
57. Fascicube de brevet Europeen 0133071 B1 (26.6.1984) Argiles organophiles modifees.
58. Organophilic clay gellant. US .Patent. No.4116866 (26.9.1978)
59. Tatum, John P, - Organoclay materials EP 0141668 A3 (21.8.1985).
60. Способ получения прошко образного органофильного бентонита. RU. Patent.No. 2176983⁽¹³⁾ C₁ (20.12.2001).
61. RU Patent 2129577 (27.4.1999). Kuzin VB Method off manufacturing powdered organofilic bentonite.
62. Denis.Harry WO 97/31873, PCT/US 97/03013 (4.9.1997) - High performance dry process organoclay compositions and method of ase therefor.

63. John Homer, Polyhedron, Studies of organophilic clays, Vol 14 N^o17 ,1995, pages 2511-2518.
64. Li Cang Hai, "Production method of organic bentonite". CN Patent 1263132 (16.8.2000)
65. US Patent 4412018
66. Patent 0426255 A2 (European patent application) 30/10/1990
67. Anchor Engineering Manual
68. SPE 16683 - Society of Petroleum Engineers - 10/1987
69. Chemicals in the Oil Industry - Organophilic Clays for Low-toxicity Drilling Fluids - pages 31-36].
70. US Patent 3837482.
71. US Patent. 3865240.
72. US Patent 5358120.

PHỤ LỤC A

PHƯƠNG PHÁP THỬ NGHIỆM VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG HẤP PHỤ H_2S CỦA SẢN PHẨM

Khi đánh giá khả năng phản ứng của một cấu tử ở pha lỏng (hoặc huyền phù) với một cấu tử ở pha khí, cần xác định được các yếu tố sau:

- Lượng khí đã phản ứng theo thời gian.
- Thời điểm mà quá trình phản ứng đạt tới trạng thái cân bằng.

Để xác định được các yếu tố trên, thông thường người ta tiến hành phân tích nồng độ pha lỏng tại các thời điểm khác nhau cho tới khi không thay đổi. Phương pháp này mất nhiều thời gian cho việc phân tích pha lỏng và không áp dụng được khi pha lỏng ở dạng huyền phù.

Một phương pháp khác hiện đại hơn là đo lưu lượng, nồng độ khí đầu vào, đầu ra tại cột hấp thụ. Phương pháp này cho phép phân tích nhanh nhưng đòi hỏi những thiết bị phức tạp, đắt tiền, độ chính xác không cao, nhất là khi lượng khí tham gia phản ứng nhỏ.

Phương pháp của chúng tôi dựa trên nguyên tắc đánh giá lượng khí đã phản ứng thông qua lượng chất lỏng chiếm chỗ. Với những dụng cụ đơn giản, có thể tự lắp đặt, cho kết quả chính xác và có thể áp dụng được cho hầu hết các quá trình phản ứng lỏng- khí.

Qua nghiên cứu, chúng tôi đã xây dựng được phương pháp đánh giá khả năng phản ứng với H_2S của bột oxít sắt hoạt tính. Sơ đồ đánh giá quá trình phản ứng được trình bày trên hình A1

Dụng cụ và hóa chất:

Hóa chất:

- Na_2S , H_2SO_4 , N_2 loại tinh khiết
- Parafin lỏng

Dụng cụ:

Là những bình thủy tinh, ống đông, áp kế, van, nhiệt kế, bơm khí... được lắp đặt như hình A1.

Bình A và B là các thiết bị chứa khí H_2S , có thể hút khí vào hoặc đẩy ra thông qua lượng parafin lỏng được điều khiển bởi các van (f), (k), (l), (m), (k) và (p). Áp suất và nhiệt độ trong bình được biểu thị qua các áp kế chữ U (4), (9) chứa parafin lỏng và các nhiệt kế T_1 , T_2 . Ban đầu bình A chứa một lượng khí nitơ nhất định và bình B chứa đầy parafin lỏng.

Ống (7) là thiết bị đo lưu lượng khí theo phương pháp chênh áp. Bộ điều chế H_2S gồm bình (1) chứa H_2SO_4 và bình (2) chứa Na_2S rắn. Bình (8) chứa huyền phù oxit sắt trong nước.

Cách thao tác:

Mở van (a) cho dung dịch H_2SO_4 từ bình (1) xuống phản ứng với Na_2S trong bình (2). Mở van (c) cho khí H_2S tạo ra qua bình tách bụi (3) rồi đi vào bình A, đồng thời mở van (f) để tháo parafin lỏng vào ống (5) và duy trì áp suất trong bình A luôn bằng áp suất môi trường. Như thế, thể tích khí vào bình A bằng thể tích chất lỏng tháo xuống ống (5). Khi đã nạp đủ lượng khí cần thiết đã tính toán trước, đóng các van (f) và (c) lại.

Khi bắt đầu quá trình phản ứng, bật bơm khí (6) cho hỗn hợp khí đi qua ống đo lưu lượng (7), sục qua huyền phù chứa oxit sắt trong bình (8) rồi đi vào bình B, đồng thời mở van (k) cho parafin lỏng chảy ngược lại từ bình B về bình A. Điều chỉnh van (k) sao cho áp suất trong bình A luôn bằng áp suất môi trường. Như vậy, thể tích parafin lỏng chảy vào bình A bằng thể tích hỗn hợp khí đi ra.

Trong trường hợp này, vì nhiệt của quá trình phản ứng sinh ra không đáng kể nên nhiệt độ ở hai bình gần như bằng nhau và tương đương nhiệt độ môi trường. Do vậy thể tích chất lỏng đi ra từ bình B sẽ lớn hơn thể tích khí đi vào vì một phần H_2S bị phản ứng với oxit sắt ở bình (8), làm cho áp suất trong bình B luôn giảm. Vì thế cần liên tục bổ sung chất lỏng từ ống (11) vào bình B để duy trì áp suất trong bình này bằng áp suất môi trường. Như vậy, thể tích chất lỏng bổ sung từ ống (11) chính là thể tích khí H_2S phản ứng với oxit sắt ở (8). Duy trì quá trình trên đến khi nào áp suất trong bình B không giảm

nữa, lúc đó quá trình phản ứng đạt cân bằng. Đóng tất cả các van lại, ghi thể tích parafin lỏng giảm đi ở ống (11) và các thông số áp suất, nhiệt độ môi trường.

Tính toán kết quả.

Lượng H_2S bị phản ứng với một gam oxit sắt được tính như sau:

$$m = P.V.34.273/(t_2 + 273).22,4.760.m_1$$

Trong đó:

m - Lượng H_2S phản ứng với một gam oxit sắt, mg;

P - Áp suất môi trường tiến hành thí nghiệm, mmHg;

$$V = V_0 + V_T (t_2 - t_1)/(t_1 + 273)$$

V_0 - Thể tích parafin bổ sung, ml;

t_1 - Nhiệt độ khí khi bắt đầu phản ứng, °C;

t_2 - Nhiệt độ khí khi kết thúc phản ứng, °C;

V_T - Tổng thể tích khí của bình A và B, ml;

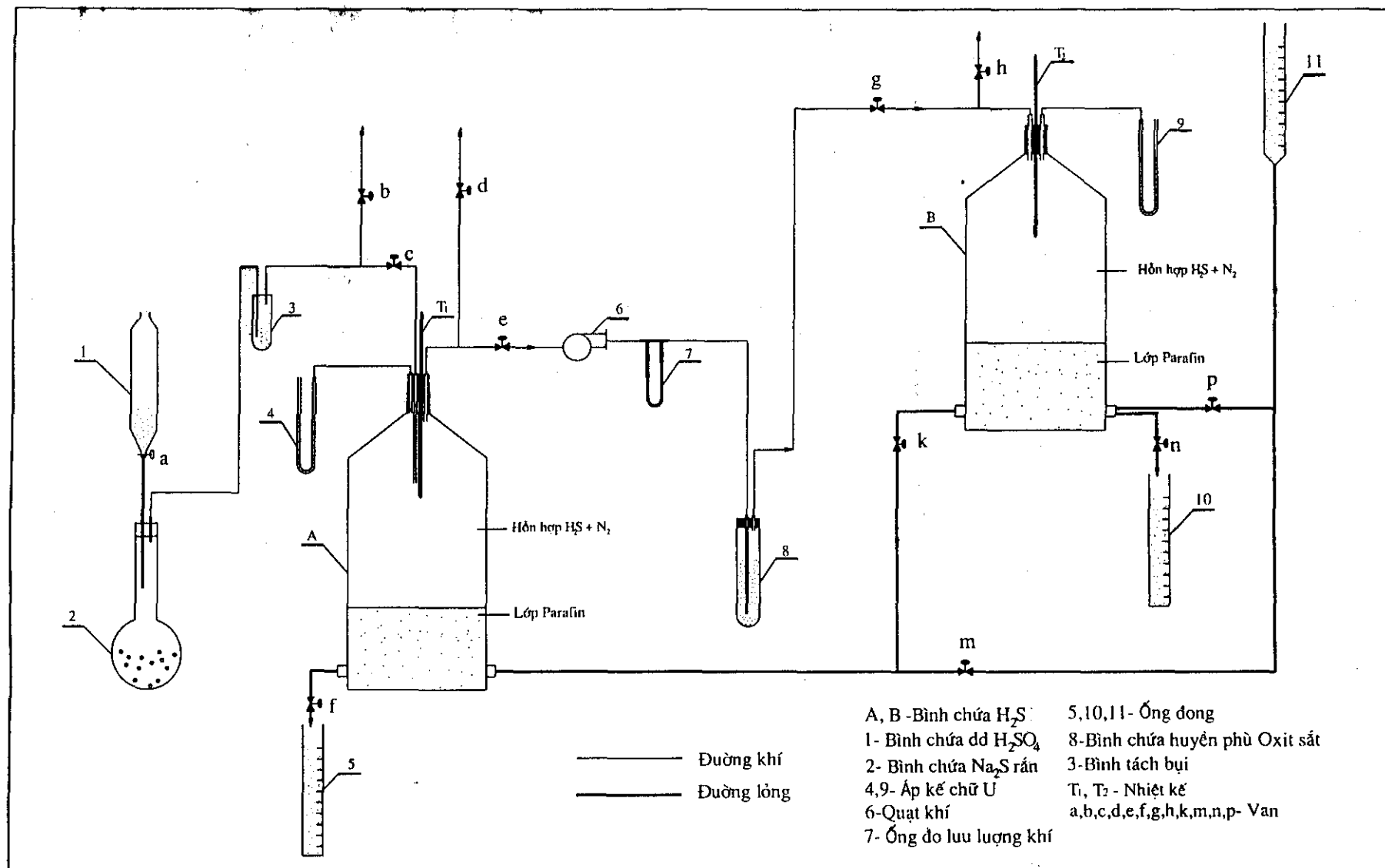
m_1 - Lượng oxit sắt hoạt tính đưa vào phản ứng, g;

Phương pháp phân tích trên cho kết quả chính xác vì sai số của phép đo chỉ phụ thuộc vào các điều kiện đầu và cuối mà không phụ thuộc vào diễn biến trong quá trình. Việc ổn định áp suất bình A trong suốt quá trình phản ứng chỉ để giúp dễ nhận ra điểm bão hòa mà thôi.

Chúng tôi đã tiến hành các phép phân tích lặp lại với cùng một mẫu sản phẩm thì thấy rằng các kết quả đều phù hợp, đồng thời có so sánh với phương pháp đánh giá khả năng phản ứng với H_2S của Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Chế biến Dầu Khí (RDCPP). Cụ thể khi đánh giá khả năng phản ứng với H_2S của mẫu PB_1 và PB_2 . Kết quả ghi trên bảng:

Mẫu	Phương pháp Viện HHCN	Phương pháp RDCPP	Sai số, %
PB_1	137,2	134,3	+ 2,15
PB_2	129,4	128,3	+ 0,86

Như vậy, theo phương pháp trên, có thể tiến hành đánh giá khả năng phản ứng với H_2S của oxit sắt hoạt tính một cách liên tục, thời gian phân tích nhanh và cho kết quả chính xác.



Hình A.1. Sơ đồ thiết bị thí nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ H_2S của bột oxit sắt hoạt tính

PHỤ LỤC B
CÁC PHIẾU PHÂN TÍCH

Sample: FeOx BET multi point (LN2)
 Operator: N.A.Vu
 Submitter: Bui Duc Manh - DHKHTN - Khoa Hoa
 File Name: D:\ASAP2010\DATA\HNU\HNU12.SMP

Started: 11/18/2004 9:29:01AM Analysis Adsorptive: N2
 Completed: 11/18/2004 6:01:18PM Analysis Bath: 77.70 K
 Report Time: 11/24/2004 3:24:22PM Thermal Correction: Yes
 Sample Weight: 0.3250 g Smoothed Pressures: No
 Warm Freespace: 27.8454 cm³ Cold Freespace: 88.5141 cm³

MEASURED

Equil. Interval: 10 secs

Low Pressure Dose: None

Comments:

100C for 1h, 300 for overnight, freespace: measure

BET Surface Area Report

BET Surface Area: 150.7759 ± 2.3109 m²/g
 Slope: 0.028679 ± 0.000440
 Y-Intercept: 0.000193 ± 0.000048
 C: 149.336038
 VM: 34.635666 cm³/g STP
 Correlation Coefficient: 9.989428e-01

Molecular Cross-section: 0.1620 nm²

Relative Pressure	Vol Adsorbed (cm ³ /g STP)	1/[VA*(Po/P - 1)]
0.002498879	19.0029	0.000132
0.004924770	20.9797	0.000236
0.010454310	23.4544	0.000450
0.031965891	28.0142	0.001179
0.061796924	31.6922	0.002078
0.078560297	33.3445	0.002557
0.099879254	35.2376	0.003149
0.119397668	36.8465	0.003680
0.149466610	39.1976	0.004483
0.180588826	41.5235	0.005308
0.200279684	42.9746	0.005828

Bảng B.1. Phiếu phân tích bề mặt riêng của mẫu oxit sắt Fe₂O₃ vô định hình khi khử nước Fe(OH)₃ ở 80 mmHg

micromeritics

Report Title

AutoChem II 2920 V2.00

Unit 1

Serial # 120

Page 2

Sample: BET FEO (C)
Operator: P.T.Huyen- N.A.Vu
Submitter: VHHCN
File: C:\2920\DATA\VHHCN\BET_FEO4.SMP

Started: 10/23/2003 2:10:02PM
Completed: 10/23/2003 2:48:37PM

Sample Weight: 0.1771 g
Report Time: 10/23/2003 2:49:13PM

Comments: BET surface Area Analysis

BET Surface Area Report

Experiment 1: BET

Analysis Type: BET Surface Area
Calibration: (292_0005) BET cal. 2002-11-29
Measured Flow Rate: 30.07 mL STP/min
Signal Offset: 0.00000
Signal Inverted: Yes

Peak Summary

Peak Number	Retention (s)	Temperature at Maximum (°C)	Volume Adsorbed (mL/g STP)	Cumulative Volume (mL/g STP)
1	11.1	-39.8	2.30163	2.30163

BET Analysis Summary

Ambient Pressure: 769 mmHg
Saturated Pressure: 775.00 mmHg
Concentration in Carrier Gas: 30.90%
Cross-Sectional Area: 0.162 nm²
Monolayer Volume: 1.596 cm³/g
BET Surface Area: 6.9474 m²/g

Bảng B.2. Phiếu phân tích bề mặt riêng, mẫu Fe₃O₄ điều chế từ Fe(OH)₃ khi khử nước ở áp suất 360 mmHg

Full Report Set

ASAP 2010 V5.02 H

Unit 1

Serial # 3021

Page 4

Sample: active coal
Operator: N.A.Vu
Submitter: VHHCN
File Name: D:\...\VHHCN\VHHCN_2.SMP

Started: 9/18/2004 3:59:31PM Analysis Adsorptive: N2
Completed: 9/18/2004 5:42:23PM Analysis Bath: 77.64 K
Report Time: 9/20/2004 2:47:11PM Thermal Correction: No
Sample Weight: 0.3378 g Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 27.7214 cm³ ENTERED Cold Freespace: 87.6013 cm³
Equil. Interval: 5 secs Low Pressure Dose: 8.00 cm³/g STP
Comments:
Probe gas: N2, Isotherm: 77K Free Space: Enter; degas 120C: 4h, 220C: 9h

Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20039798 :	27.1049	m ² /g
BET Surface Area:	27.8986	m ² /g
Micropore Area:	5.3842	m ² /g
External Surface Area:	22.5144	m ² /g

Bảng B.3. Phiếu phân tích bề mặt riêng, mẫu Fe₃O₄ điều chế từ Fe(OH)₃ khi khử nước ở áp suất 210 mmHg

micromeritics

Report Title

AutoChem II 2920 V2.00

Unit 1

Serial # 120

Page 2

Sample: BET FEO (S)
Operator: P.T.Huyen- N.A.Vu
Submitter: VHHCN
File: C:\2920\DATA\VHHCN\BET_FEO1.SMP

Started: 9/27/2003 8:51:16AM
Completed: 9/27/2003 9:17:26AM

Sample Weight: 0.4424 g
Report Time: 9/27/2003 9:33:20AM

Comments: BET surface Area Analysis

BET Surface Area Report

Experiment 1: BET

Analysis Type: BET Surface Area
Calibration: (292_0005) BET cal. 2002-11-29
Measured Flow Rate: 30.10 mL STP/min
Signal Offset: 0.00000
Signal Inverted: Yes

Peak Summary

Peak Number	Retention (s)	Temperature at Maximum (°C)	Volume Adsorbed (mL/g STP)	Cumulative Volume (mL/g STP)
1	23.1	-21.8	1.88897	1.88897

BET Analysis Summary

Ambient Pressure: 769 mmHg
Saturated Pressure: 775.00 mmHg
Concentration in Carrier Gas: 30.90%
Cross-Sectional Area: 0.162 nm²
Monolayer Volume: 1.310 cm³/g
BET Surface Area: 5.7018 m²/g

Bảng B.5. Phiếu phân tích bề mặt riêng của
mẫu Ironite sponge Singapore

micromeritics

Report Title

AutoChem II 2920 V2.00

Unit 1

Serial # 120

Page 2

Sample: BET FEO (A)
Operator: P.T.Huyen- N.A.Vu
Submitter: VHHCN
File: C:\2920\DATA\VHHCN\BET_FEO3.SMP

Started: 9/27/2003 10:05:27AM
Completed: 9/27/2003 10:21:08AM

Sample Weight: 0.1480 g
Report Time: 9/27/2003 3:24:28PM

Comments: BET surface Area Analysis

BET Surface Area Report

Experiment 1: BET

Analysis Type: BET Surface Area
Calibration: (292_0005) BET cal. 2002-11-29
Measured Flow Rate: 30.11 mL STP/min
Signal Offset: 0.00000
Signal Inverted: Yes

Peak Summary

Peak Number	Retention (s)	Temperature at Maximum (°C)	Volume Adsorbed (mL/g STP)	Cumulative Volume (mL/g STP)
1	13.8	-42.3	4.11777	4.11777

BET Analysis Summary

Ambient Pressure: 769 mmHg
Saturated Pressure: 775.00 mmHg
Concentration in Carrier Gas: 30.90%
Cross-Sectional Area: 0.162 nm²
Monolayer Volume: 2.855 cm³/g
BET Surface Area: 12.4294 m²/g

Bảng B.6. Phiếu phân tích bề mặt riêng, mẫu Fe₃O₄ điều chế từ FeCl₂ theo phương pháp thủy phân đồng thời oxy hóa

Sample: Fe2O3 (N2 @ 77.35K)
Operator: N.A.Vu
Submitter: VHHCN
File Name: D:\...\VHHCN\VHHCN4.SMP

Started: 3/24/2005 3:41:58PM Analysis Adsorptive: N2
Completed: 3/24/2005 6:32:29PM Analysis Bath: 77.74 K
Report Time: 3/25/2005 5:34:50PM Thermal Correction: Yes
Sample Weight: 0.2676 g Smoothed Pressures: No
Warm Freespace: 28.7788 cm³ Cold Freespace: 90.3412 cm³
MEASURED
Equil. Interval: 5 secs Low Pressure Dose: None
Comments:
100C for 3h, 300 for overnight, freespace: measure, PoT:measure.

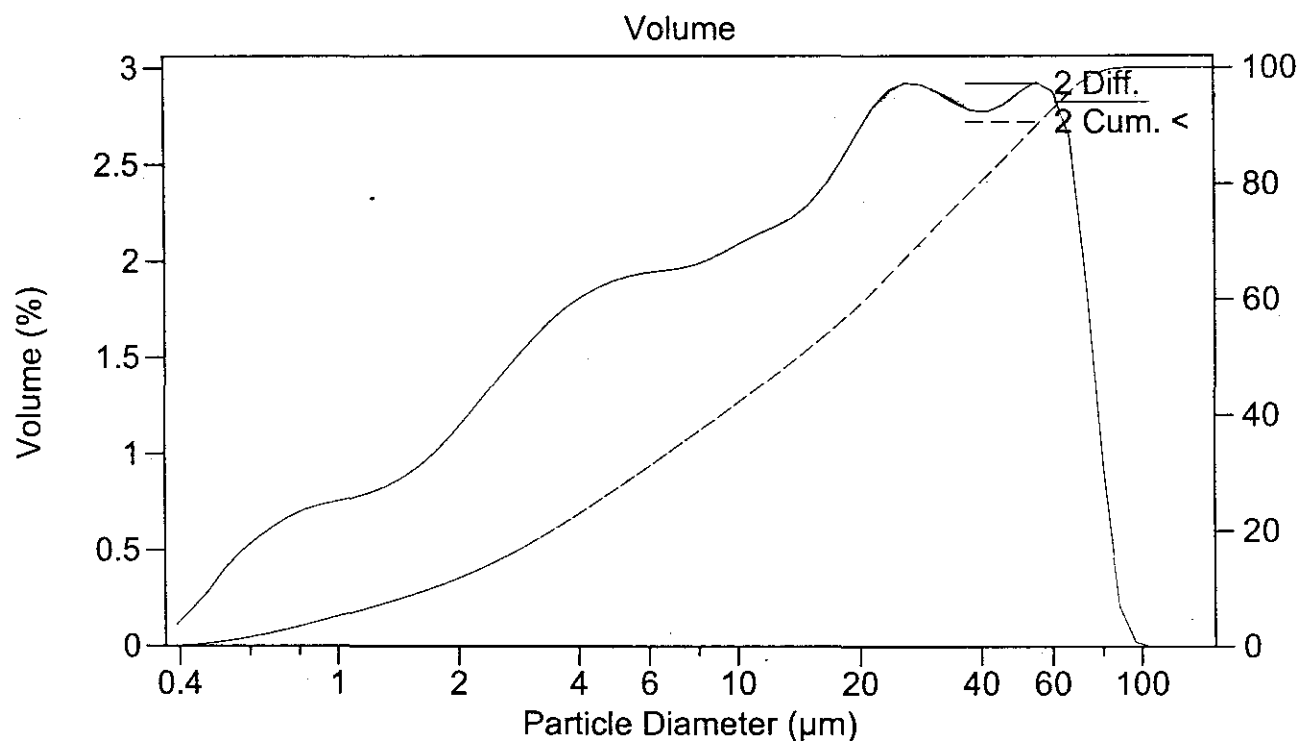
Summary Report

Area

Single Point Surface Area at P/Po 0.20162499 :	40.9376	m ² /g
BET Surface Area:	41.5880	m ² /g
Langmuir Surface Area:	57.5949	m ² /g

Bảng B.7. Phiếu phân tích bề mặt riêng của mẫu Fe₃O₄
điều chế từ Fe(OH)₂

File name: 2
 Sample ID: Mau so 05
 Run number: 1 Operator: P.KKT - Vien Dau khi
 Optical model: Fraunhofer.rfz
 LS 200 Small Volume Module
 Start time: 1:23 16 Nov 2003 Run length: 9 seconds
 Obscuration: 9%
 Software: 3.01 Firmware: 2.02 0



Volume Statistics (Geometric) 2

Calculations from 0.375 µm to 2000 µm

Volume:	100%	S.D.:	3.668
Mean:	11.39 µm	Variance:	13.45
Median:	14.11 µm	Skewness:	-0.507 Left skewed
Mean/Median Ratio:	0.808	Kurtosis:	-0.662 Platykurtic
Mode:	55.13 µm		

% >	10	25	50	75	90
µm	55.18	33.59	14.11	4.446	1.707

Bảng B.8. Phiếu phân tích cỡ hạt của mẫu Fe_3O_4 điều chế từ bùn thải Hòa Phát

2

Volume %	Particle Diameter μm >
10	55.18
25	33.59
50	14.11
75	4.446
90	1.707

2

Particle Diameter (Lower) μm	Diff. Volume %	Particle Diameter (Lower) μm	Diff. Volume %
0.375	0.11	11.83	2.18
0.412	0.20	12.99	2.22
0.452	0.29	14.26	2.29
0.496	0.40	15.65	2.39
0.545	0.49	17.18	2.52
0.598	0.56	18.86	2.66
0.656	0.62	20.71	2.79
0.721	0.67	22.73	2.88
0.791	0.71	24.95	2.92
0.868	0.74	27.39	2.91
0.953	0.75	30.07	2.87
1.047	0.77	33.01	2.82
1.149	0.80	36.24	2.78
1.261	0.83	39.78	2.77
1.384	0.88	43.67	2.81
1.520	0.93	47.94	2.87
1.668	1.01	52.62	2.92
1.832	1.09	57.77	2.88
2.011	1.19	63.41	2.64
2.207	1.30	69.61	1.87
2.423	1.40	76.42	0.92
2.660	1.50	83.89	0.21
2.920	1.59	92.09	0.021
3.205	1.68	101.1	0
3.519	1.75	111.0	0
3.863	1.81	121.8	0
4.240	1.86	133.7	0
4.655	1.89	146.8	0
5.110	1.92	161.2	0
5.610	1.94	176.9	0
6.158	1.95	194.2	0
6.760	1.96	213.2	0
7.421	1.98	234.0	0
8.147	2.01	256.9	0
8.943	2.05	282.1	0
9.818	2.10	309.6	0
10.78	2.14	339.9	0

micromeritics

Report Title

AutoChem II 2920 V2.00

Unit 1

Serial # 120

Page 2

Sample: BET FEO (B)
Operator: P.T.Huyen- N.A.Vu
Submitter: VHHCN
File: C:\2920\DATA\VHHCN\BET_FEO2.SMP

Started: 9/27/2003 9:39:55AM
Completed: 9/27/2003 9:59:05AM

Sample Weight: 0.2459 g
Report Time: 9/27/2003 9:59:42AM

Comments: BET surface Area Analysis

BET Surface Area Report

Experiment 1: BET

Analysis Type: BET Surface Area
Calibration: (292_0005) BET cal. 2002-11-29
Measured Flow Rate: 30.12 mL STP/min
Signal Offset: 0.00000
Signal Inverted: Yes

Peak Summary

Peak Number	Retention (s)	Temperature at Maximum (°C)	Volume Adsorbed (mL/g STP)	Cumulative Volume (mL/g STP)
1	13.3	-48.7	4.54606	4.54606

BET Analysis Summary

Ambient Pressure: 769 mmHg
Saturated Pressure: 775.00 mmHg
Concentration in Carrier Gas: 30.90%
Cross-Sectional Area: 0.162 nm²
Monolayer Volume: 3.152 cm³/g
BET Surface Area: 13.7222 m²/g

Bảng B.9. Phiếu phân tích bề mặt riêng của mẫu
Fe₃O₄ điều chế từ bùn thải Hòa Phát

**TỔNG CÔNG TY
DẦU KHÍ VIỆT NAM**



**TRUNG TÂM NGHIÊN CỨU VÀ PHÁT TRIỂN
CHẾ BIẾN DẦU KHÍ (RDCPP)**

Số 04, Nguyễn Thông, Quận 3, Thành Phố Hồ Chí Minh

ĐT: 08.9303323 - 08.9307487 Fax: 08.9307546

Cơ sở Hà Nội: Yên Hoà - Cầu Giấy - Hà Nội

ĐT: 04.7844883 Fax: 04.7844902



ISO 9001:2000

PHIẾU KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM

Số *287/CTM - 15*

Tên khách hàng : Viện Hoá học Công nghiệp

Địa chỉ:.....

Tên /ký hiệu mẫu : PB1 Số lượng mẫu: 01 mẫu

Mã số TT : AM 04-02

Ngày nhận mẫu: 11-10-2004

Ngày trả kết quả: 15-10-2004

STT	YÊU CẦU THỬ NGHIỆM	ĐƠN VỊ ĐO	PHƯƠNG PHÁP	KẾT QUẢ
1	Hiệu quả hấp phụ H ₂ S trong PB1	mgH ₂ S/g oxyt sắt	Điện hoá	134,3 (Phụ lục 1)

Hà Nội , ngày 15 tháng 10 năm 2004

**PHỤ TRÁCH
PHÒNG THỬ NGHIỆM**

Trần Văn Toại
Trần Văn Toại

**KIỂM GIÁM ĐỌC TRUNG TÂM
PHÓ GIÁM ĐỐC**



Nguyễn Văn Toại
Nguyễn Văn Toại

- * Phiếu kết quả này chỉ có giá trị cho mẫu gửi tới Trung Tâm NC&PTCĐK
- Thời gian lưu mẫu là 10 ngày kể từ ngày trả kết quả. Hết thời hạn lưu mẫu Trung Tâm không chịu trách nhiệm về việc khiếu nại kết quả thử nghiệm của khách hàng.

**TỔNG CÔNG TY
DẦU KHÍ VIỆT NAM**



**TRUNG TÂM NGHIÊN CỨU VÀ PHÁT TRIỂN
CHẾ BIẾN DẦU KHÍ (RDCPP)**

Số 04, Nguyễn Thông, Quận 3, Thành Phố Hồ Chí Minh

ĐT: 08.9303323 - 08.9307487 Fax: 08.9307546

Cơ sở Hà Nội: Yên Hoà - Cầu Giấy - Hà Nội

ĐT: 04.7844883 Fax: 04.7844902



ISO 9001:2000

PHIẾU KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM

Số 986/CAM - PT

Tên khách hàng : Viện Hoá học Công nghiệp

Địa chỉ:

Tên /ký hiệu mẫu : PB2 Số lượng mẫu: 01 mẫu

Mã số TT : AM 04-03

Ngày nhận mẫu: 11-10-2004

Ngày trả kết quả: 15-10-2004

STT	YÊU CẦU THỬ NGHIỆM	ĐƠN VỊ ĐO	PHƯƠNG PHÁP	KẾT QUẢ
1	Hiệu quả hấp phụ H ₂ S trong PB2	mgH ₂ S/g oxyt sắt	Điện hoá	128,3 (Phụ lục 2)

Hà Nội , ngày 15 tháng 10 năm 2004

**PHỤ TRÁCH
PHÒNG THỬ NGHIỆM**

Trần Văn Toại

Trần Văn Toại

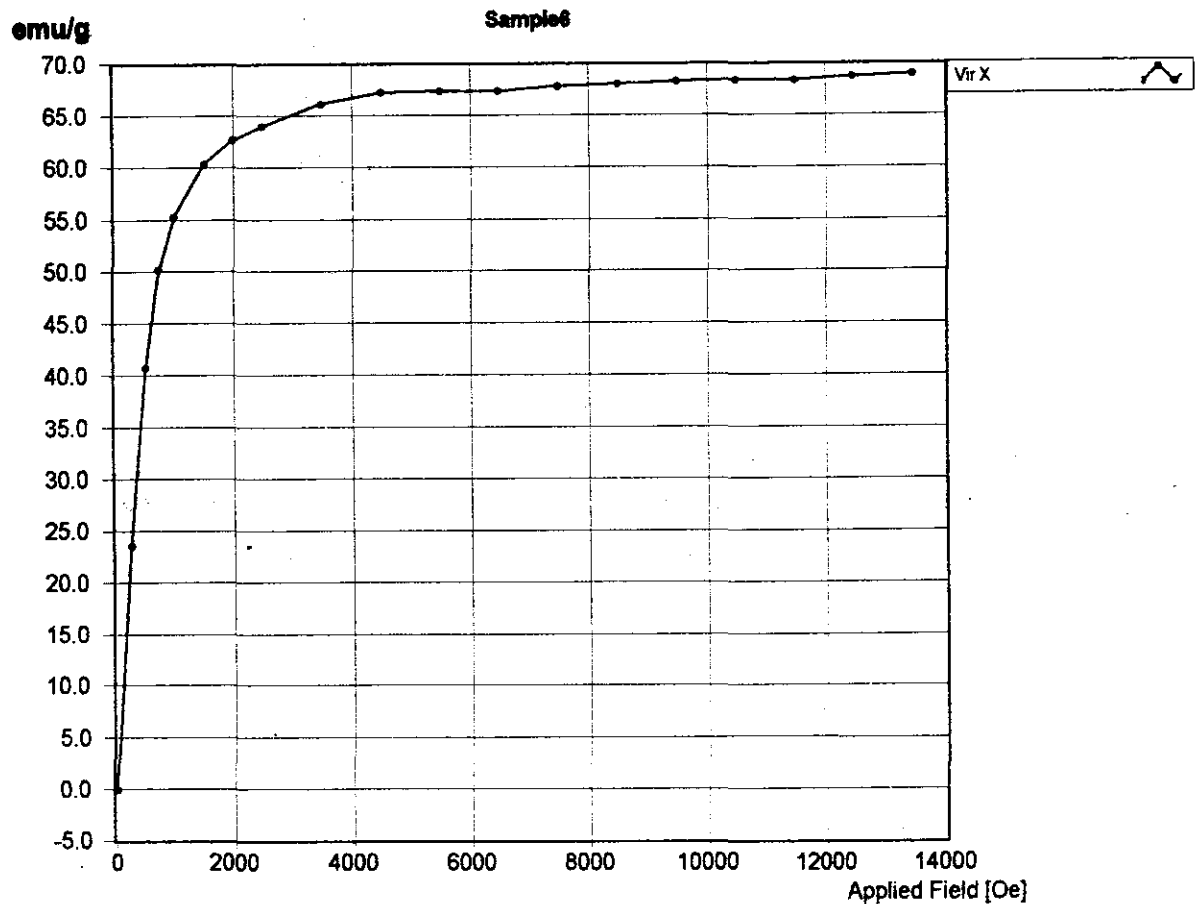
**GIÁM ĐỐC TRUNG TÂM
PHÓ GIÁM ĐỐC**



Nguyễn Văn Toại

- * Phiếu kết quả này chỉ có giá trị cho mẫu gửi tới Trung Tâm NC&PTCSDK
- * Thời gian lưu mẫu là 10 ngày kể từ ngày trả kết quả. Hết thời hạn lưu mẫu Trung Tâm không chịu trách nhiệm về việc khiếu nại kết quả thử nghiệm của khách hàng.

Virgin Curve



Digital Measurement Systems EasyVSM Software

Version 8.02 (August 28th, 2000)

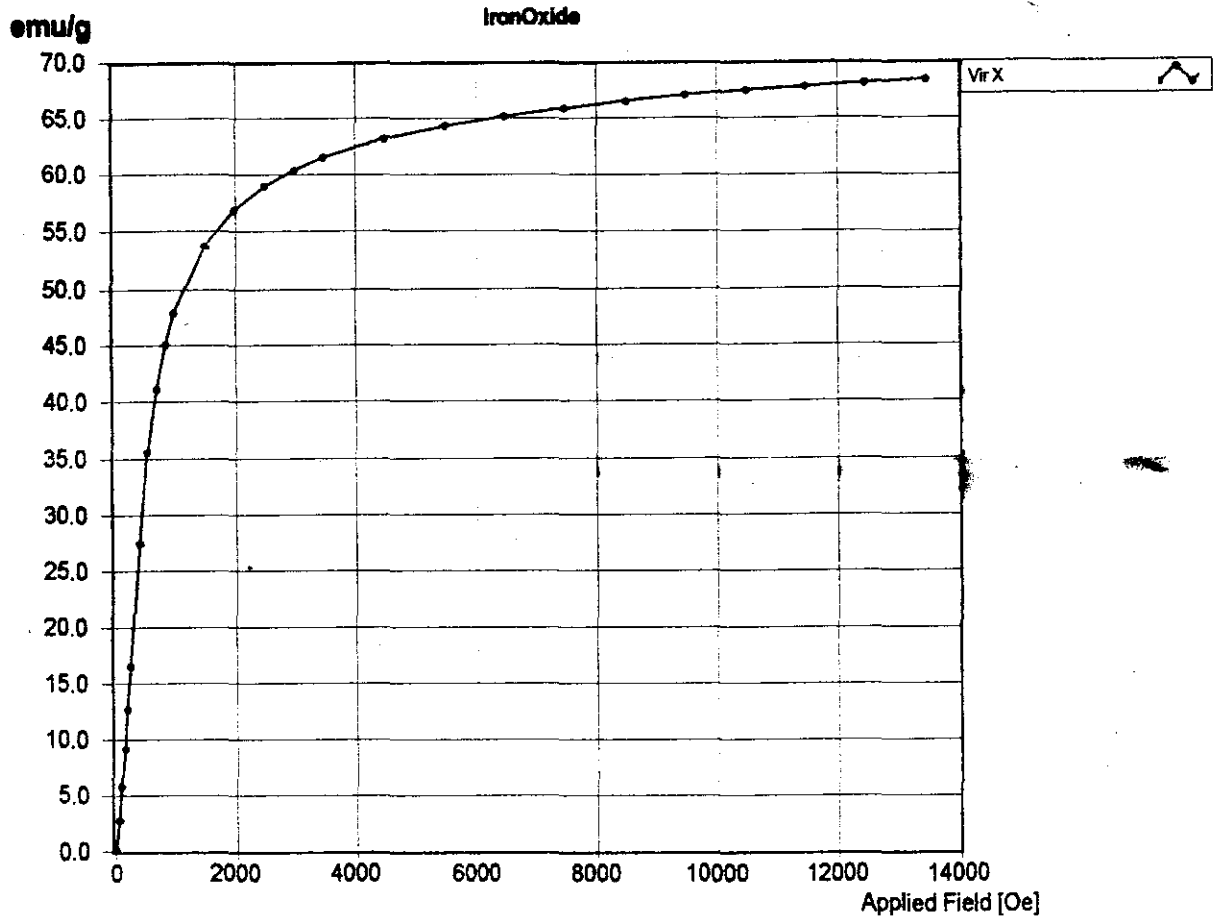
Operator: System_Admin
 Sample name: Sample6
 m=0.0653g
 Data filename: D:\Data\Admin\Sample\Sample6-VIR.VXD
 Start of measurement: 08:31:27, Wednesday, December 03, 2003
 AC demagnetization factor: 0.90 []
 Field Angle: 0.00 [deg]
 Total measurement time: 00:03:47

Parameters

	Upward Part	Downward part	Average	Parameter 'definition'
Virgin Curve				Virgin Curve Parameters
Hc' Oe	405.786		405.786	'Coercive field' of virgin curve: H at M=0.5 Ms
Ms emu/g	6.885E+1		6.885E+1	Saturation Magnetization: maximum M measured
Hs Oe	3151.511		3151.511	Saturation field for the virgin curve, field at which M(H) reaches 0.95 Ms
Area_vir Oe * emu/g	863841.425		863841.425	Area under the virgin curve
Perm_0 emu/Oe	7.340E-4		7.340E-4	Initial permeability
M/Ms at H3 [%]	-0.033		-0.033	M/Ms [%] at H = 0.00 [Oe]
M at H max emu/g	6.885E+1		6.885E+1	M at the maximum field

Hình B.1. Phiếu đo độ nhiễm từ bão hòa của mẫu Ironite sponge Singapore

Virgin Curve



Digital Measurement Systems EasyVSM Software

Version 6.02 (August 28th, 2000)

Operator: System_Admin
 Sample name: IronOxide
 M2, coid sat, 67.8 mg
 Data filename: c:\vsm-MSystem_Admin\data\IronOxide\IronOxide-VIR-02.VVD
 Start of measurement: 08:27:51, Tuesday, November 16, 2004
 Field Angle: 0.00 [deg]

AC demagnetization factor: 0.90 []
 Total measurement time: 00:04:58

Parameters

	Upward Part	Downward part	Average	Parameter 'definition'
Virgin Curve				Virgin Curve Parameters
H _c Oe	522.790		522.790	'Coercive field' of virgin curve: H at M=0.5 Ms
M _s emu/g	6.842E+1		6.842E+1	Saturation Magnetization: maximum M measured
H _s Oe	6200.794		6200.794	Saturation field for the virgin curve, field at which M(H) reaches 0.95 Ms
Area_vir Oe * emu/g	825820.800		825820.800	Area under the virgin curve
Perm_0 emu/Oe	3.839E-3		3.839E-3	Initial permeability
MMs at H3 [%]	0.194		0.194	MMs [%] at H = 0.00 [Oe]

Hình B.2. Phiếu đo độ nhiễm từ bão hòa của mẫu Fe₃O₄ điều chế từ bùn thải Hòa Phát



BÁO CÁO KẾT QUẢ KIỂM ĐỊNH ĐỘ ĐỘC **MẪU SÉT HỮU CƠ**



Tháng 2, 2005

TỔNG CÔNG TY DẦU KHÍ VIỆT NAM
Trung tâm Nghiên cứu & Phát triển
An toàn & Môi trường Dầu Khí

BÁO CÁO KẾT QUẢ KIỂM ĐỊNH ĐỘ ĐỘC
MẪU SÉT HỮU CƠ

Xem xét,



Hoàng Thái Lộc
Trưởng phòng Sinh học
Ngày: 25/2/05

1. Cơ quan gửi mẫu

Công ty Dung dịch khoan và Hóa phẩm Dầu khí
Địa chỉ: 97 Láng Hạ, Quận Đống Đa, Hà Nội
Điện thoại: 04 - 8562861

2. Cơ quan nhận mẫu

Trung tâm Nghiên cứu & Phát triển An toàn & Môi trường Dầu khí
Phòng Sinh học
Địa chỉ : Nhà G1, Lầu 2, Khách sạn Thanh Đa,
Quận Bình Thạnh, thành phố Hồ Chí Minh
Điện thoại : 84 - 8 - 8996507 / 8996976
Fax : 84 - 8 - 8996008

3. Số lượng và ký hiệu mẫu

- 01 mẫu sét hữu cơ, ký hiệu "SÉT HỮU CƠ", dạng bột, màu nâu nhạt
- Mẫu so sánh: Phenol, loại PA (tinh khiết phân tích)

Ghi chú:

1. Kết quả kiểm định chỉ có giá trị trên mẫu gửi đến
2. Không được trích dẫn một phần kết quả thử nghiệm mà không có sự đồng ý bằng văn bản của Trung tâm An toàn & Môi trường Dầu khí

4. Chỉ tiêu thử nghiệm

Đánh giá độ độc cấp tính thông qua các chỉ số EC50 72 giờ (72 h EC50) trên đối tượng sinh vật tảo biển (*Skeletonema costatum*)

5. Phương pháp thực nghiệm

Độ độc cấp tính được kiểm định theo quy trình BII-75-03 được ban hành bởi phòng Sinh học – Trung tâm Nghiên cứu & Phát triển An toàn & Môi trường Dầu khí.

- Môi trường thử nghiệm

Nước biển tự nhiên lấy ở Vũng Tàu với các thông số vật lý như sau:

Độ mặn : 25 ‰
Oxy hòa tan: 6,1 mg/L
pH : 8,5
Nhiệt độ : 25 - 27°C

- Chuẩn bị mẫu

- Mẫu sét hữu cơ được trộn đồng nhất trước khi sử dụng. Cân một lượng thích hợp mẫu cho vào nước biển để đạt được nồng độ mong muốn. Các nồng độ khác nhau được chuẩn bị riêng lẻ trong các bình khác nhau. Khuấy ở tốc độ 150 vòng/phút trong 16 giờ. Để lắng từ 1 – 4 giờ. Sử dụng phần dung dịch ở mức giữa bình cho thí nghiệm (pha lơ lửng, còn gọi là SPP- Suspended Particulate Phase)
- Mẫu so sánh: Dây nồng độ thử nghiệm được chuẩn bị từ Phenol.

- Sinh vật thử nghiệm

- Tảo *Skeletonema costatum* được thu mẫu và phân lập từ biển Vũng Tàu, được nuôi cấy và hoạt hóa trong môi trường nuôi tảo chuyên dụng để đạt tốc độ sinh trưởng thích hợp (lớn hơn $0,9 \text{ d}^{-1}$).

- Kiểm định và xử lý kết quả

Tảo được cấy vào các môi trường có nồng độ mẫu khác nhau với mật độ tế bào gần như nhau. Trong suốt thời gian thử nghiệm (72 giờ), tốc độ sinh trưởng của tảo được xác định bằng cách đo mật độ tế bào tảo ở mỗi nồng độ thử nghiệm. Xác định *chỉ số EC50*, tức nồng độ mẫu gây ức chế 50 % tốc độ phát triển sau 72 giờ. Giá trị EC50 được tính toán theo phương pháp hồi quy.

6. Kết quả & nhận xét

Bảng 1 trình bày kết quả tóm tắt. *Chỉ số EC50 có giá trị càng thấp, độ độc của mẫu càng cao.* Các phiếu kết quả chi tiết được trình bày ở phần phụ lục.

Bảng 1: TÓM TẮT KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM ĐỘ ĐỘC

Sinh vật kiểm định	Thời gian	Chỉ số xác định	Chất thử nghiệm	
			SÉT HỮU CƠ	Phenol
Tảo <i>Skeletonema costatum</i>	72 giờ	EC50 (ppm - SPP)	> 4000	40

Kết quả cho thấy:

- Các giá trị LC50 của mẫu so sánh (Phenol) trên loài tảo kiểm định nằm trong giới hạn cho phép của quy trình thí nghiệm, cho thấy đợt kiểm định đạt yêu cầu về mức độ ổn định.
- Đối với mẫu sét hữu cơ được kiểm định, kết quả cho thấy, sau 24 giờ tiếp xúc với mẫu thử, tốc độ sinh trưởng của tảo bị ức chế khoảng 50% tại nồng độ 3000 ppm. Tuy nhiên, sự ức chế này có xu hướng giảm đi rất nhanh sau 48 giờ và 72 giờ (Xem " Phiếu kết quả thử nghiệm độ độc" - số hồ sơ 02/DMC).
- Sau 72 giờ, ở nồng độ thử nghiệm cao nhất - 4000 ppm - mức độ ức chế tốc độ sinh trưởng của tảo chỉ khoảng 10%. Vì vậy, giá trị EC50 72 giờ (nồng độ gây ức chế 50% sau 72 giờ) được xác định là lớn hơn 4000 ppm.
- Tiêu chuẩn của EEC 1993 (European Environmental Communities) phân loại về độ độc dựa trên kết quả kiểm định đối với tảo *Skeletonema costatum* như sau:

EC50 (72 giờ – <i>Skeletonema costatum</i>)	< 1 ppm	: rất độc
EC50 (72 giờ – <i>Skeletonema costatum</i>)	= 1 - 10 ppm	: độc
EC50 (72 giờ – <i>Skeletonema costatum</i>)	> 10-100 ppm	: có hại
EC50 (72 giờ – <i>Skeletonema costatum</i>)	> 100 ppm	: được xem là không gây hại

Theo tiêu chuẩn này, mẫu sét hữu cơ đã kiểm định được xếp vào loại chất *được xem là không gây hại trên đối tượng tảo *Skeletonema costatum*.*

PHỤ LỤC

CÁC PHIẾU KẾT QUẢ CHI TIẾT

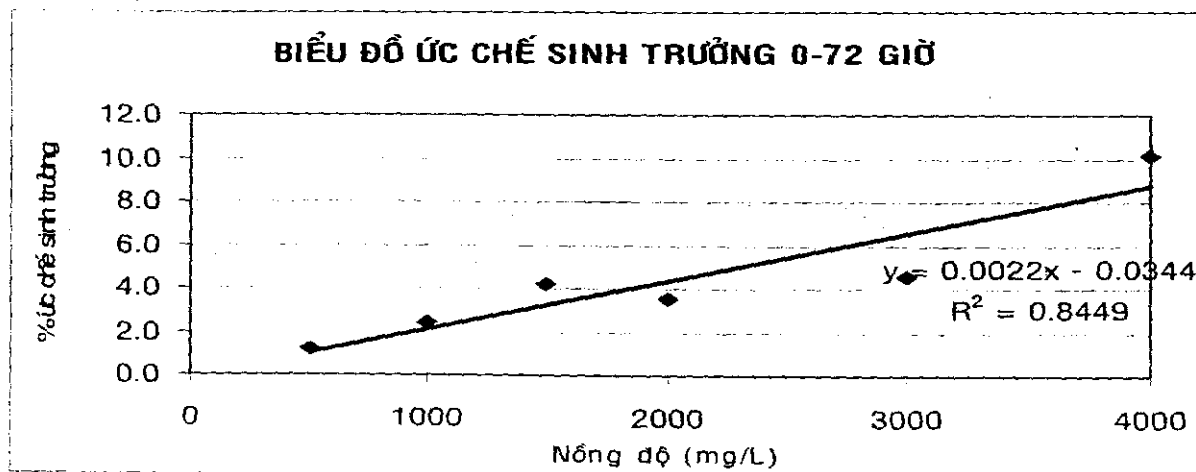
RDCPSE**PHIẾU KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM ĐỘ ĐỘC
TRÊN TẢO SKELETONEMA COSTATUM**

Số hồ sơ

...11...PMC

Đề tài / hợp đồng: DMC Ký hiệu mẫu: SHC6/4 Loại mẫu: Set hữu cơKhoảng thời gian thử nghiệm: 72 giờBắt đầu: 10 giờ 00 ngày 22/02/05Kết thúc: 10 giờ 00 ngày 25/02/05

Nồng độ (mg/l)	Tốc độ tăng trưởng			Mức độ ức chế tăng trưởng		
	0 - 24 giờ	0 - 48 giờ	0 - 72 giờ	0 - 24 giờ	0 - 48 giờ	0 - 72 giờ
0	1.07	1.35	1.11	0	0	0
500	0.56	1.12	1.09	47.6	17.2	1.2
1,000	0.60	1.11	1.08	44.4	17.4	2.4
1,500	0.56	1.05	1.06	47.4	22.1	4.2
2,000	0.63	1.01	1.07	41.7	25.1	3.5
3,000	0.47	0.87	1.06	56.4	35.2	4.6
4,000	0.27	0.71	0.99	74.8	47.5	10.2

BIỂU ĐỒ ỨC CHẾ SINH TRƯỞNG 0-72 GIỜ

Kết quả: EC50 72H > 4000 mg/l

Người thử nghiệm/ ký tên/ ngày

Đề tài / hợp đồng: DMC Ký hiệu mẫu: Phenol Loại mẫu: Độc tố chuẩn

Đã áp dụng cách pha nồng độ đối với mẫu:

Tan hoàn toàn ☒, Không tan hoàn toàn ☐, Dung dịch khoan ☐Thời gian thử nghiệm: 72 giờBắt đầu: 10 giờ 00 ngày 22/02/2005Kết thúc: 10 giờ 00 ngày 25/02/2005

Các thông số nước biển sử dụng

D.O. 6.1 mg/l pH 8.5 Sal. 25 ‰

Nồng độ mg/l	Bình lập	Mật độ tảo ($\times 10^3$ cells/ml) ở các thời điểm khác nhau				pH 72 giờ	Ghi chú
		0 Giờ	24 Giờ	48 Giờ	72 Giờ		
0	1	15		450	920	8.52	
	2	15		462	938	8.53	
	3	15		460	933	8.53	
5.0	1	15		442	933	8.50	
	2	15		440	930	8.52	
	3	15		444	928	8.50	
12.5	1	15		203	816	8.32	
	2	15		206	820	8.36	
	3	15		205	818	8.36	
25.0	1	15		117	507	8.05	
	2	15		124	509	8.02	
	3	15		123	494	8.02	
50.0	1	15		25	50	7.84	
	2	15		25	47	7.85	
	3	15		24	49	7.88	
75.0	1	15		15	15	7.56	
	2	15		15	15	7.62	
	3	15		14	15	7.66	
CĐ. Ánh sáng (lux)(*)		6200	6300	6300	6200	Người đo / ký tên	
Nhiệt độ (°C) (*)		23	25	23	24		
pH (**)		7.70	7.64	7.68	7.62		

Ghi chú (*) Chỉ đo cường độ ánh sáng và nhiệt độ tại điểm trung tâm nơi đặt thí nghiệm.

(**) Chỉ đo ở bình có nồng độ chất thử nghiệm cao nhất.

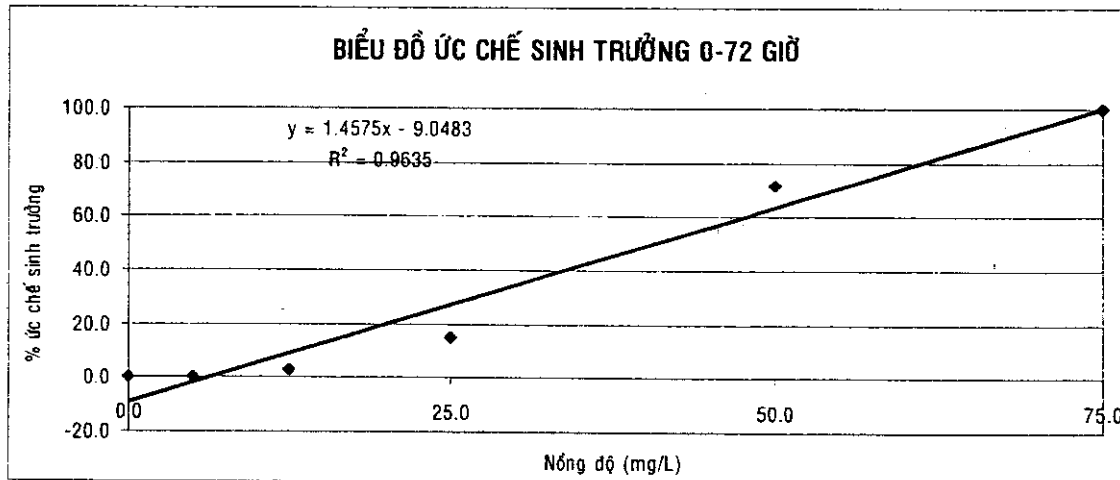
Đề tài / hợp đồng: DMC Ký hiệu mẫu: Phenol Loại mẫu: Chất độc chuẩn

Khoảng thời gian thử nghiệm: 72 giờ

Bắt đầu: 10 giờ 00 ngày 22/2/2005

Kết thúc: 10 giờ 00 ngày 25/2/2005

Nồng độ (mg/l)	Tốc độ tăng trưởng			Mức độ ức chế tăng trưởng		
	0 - 24 giờ	0 - 48 giờ	0 - 72 giờ	0 - 24 giờ	0 - 48 giờ	0 - 72 giờ
0		1.7	1.4		0	0.0
5.0		1.7	1.4		1.1	0.0
12.5		1.3	1.3		23.6	3.1
25.0		1.0	1.2		39.1	14.9
50.0		0.3	0.4		85.7	71.8
75.0		0.0	0.0		100.0	100.0



Giá trị EC50: 40.06 mg/l Độ tin cậy 95%:
từ 35.94 đến 44.18 mg/l
NOEC 72h: 12.5 mg/l Hệ số xác định (R^2): 0.9635

Người thử nghiệm/ ký tên/ ngày

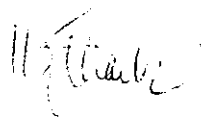
Ngày tháng 25/2/2005
15/2/2005
11/2/2005

**PHIẾU ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM
ĐỘ ĐỘC TRÊN TẢO SKELETONEMA COSTATUM**

1. Tên các chất thử nghiệm: Sét hữu cơ
2. Tiêu chuẩn kiểm tra: BII - 75 - 03
3. Tóm tắt kết quả đánh giá:

STT	Chỉ tiêu đánh giá	Giá trị	Kết luận (Đạt/không đạt)	Tham khảo hồ sơ/ biểu mẫu
1	Tốc độ phát triển trung bình của tảo ở lô đối chứng sau 72 giờ	1.11	đạt	BIF - 75 - 19
2	Mức chênh lệch pH ở lô có nồng độ cao nhất giữa thời điểm bắt đầu và sau 72 giờ thử nghiệm.	0.3	đạt	BIF - 75 - 18
3	Mức dao động của nhiệt độ phòng thí nghiệm	1 °C	đạt	BIF - 75 - 18
4	Mức dao động cường độ ánh sáng	100 lux	đạt	BIF - 75 - 18
5	Giá trị EC50 của chất độc chuẩn	40 (ppm)	đạt	BIF - 75 - 19

TRƯỞNG PHÒNG



Hoàng Thái Lộc

Ngày 20/12/2025

TỔNG CÔNG TY DẦU KHÍ VIỆT NAM
VIỆN DẦU KHÍ

-----o0o-----

Hà nội, ngày 18 - 03 - 2005

PHIẾU ĐÁNH GIÁ KẾT QUẢ
MẪU DUNG DỊCH KHOAN NỀN DẦU

Tên mẫu: Sét hữu cơ sản xuất từ bentonit Bình Thuận và Wyoming

Đơn vị gửi mẫu: Công ty Dung dịch khoan & Hoá phẩm dầu khí

Ngày gửi mẫu: 04 - 03 - 2005

Nơi nhận mẫu: Phòng Khoan Khai Thác - Viện Dầu Khí

Ngày đánh giá: 14 - 03 - 2005

Dung dịch khoan nền dầu có thành phần:

- Tỷ lệ dầu Diesel/nước (theo thể tích) : 80/20
- Hàm lượng sét hữu cơ (g/l): 30
- Tỷ trọng dung dịch (g/cm³): 1,28 - 1,3
- Độ hoạt tính pha nước (hàm lượng CaCl₂ trong nước 25%): 0,75

Đo trên máy đo độ nhớt FANN model 35A.

Kết quả đo tính chất lưu biến của dung dịch:

Mẫu	Số đo ở các tốc độ					Thông số DDK			
	V ₆₀₀	V ₃₀₀	V ₂₀₀	V ₁₀₀	V ₆	AV (cp)	PV (cp)	YP (lb/100 ft ²)	Gel 0/10' (lb/100 ft ²)
Sét hữu cơ Bình Thuận	96	64	48	35	24	48	32	32	28/32
Sét hữu cơ Wyoming	101	69	62	56	42	50,5	32	37	38/41



Phòng khoan Khai thác



TS. Phạm Xuân Toàn