

**BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



NGUYỄN THỊ LIỄU

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO TỪ
TÍNH VÀ GRAPHENE OXIT KẾT HỢP
COPOLYMER AM-NVP/AM-PVP ĐỊNH HƯỚNG
ỨNG DỤNG TRONG TĂNG CƯỜNG THU HỒI
DẦU TẠI CÁC VĨA DẦU XA BỜ NHIỆT ĐỘ CAO**

**TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ
VẬT LIỆU CAO PHÂN TỬ VÀ TỔ HỢP**

Mã số: 9440125

Hà Nội, Năm 2024

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ,
Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Người hướng dẫn khoa học:

Người hướng dẫn 1: PGS.TS. Nguyễn Phương Tùng

Người hướng dẫn 2: TS. Nguyễn Hoàng Duy

Phản biện 1: PGS.TS. Nguyễn Trần Hà

Phản biện 2: PGS.TS. Nguyễn Anh Tiến

Phản biện 3: TS. Nguyễn Hữu Lương

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Số 01A, đường TL 29, Phường Thạnh Lộc, Quận 12, TP. Hồ Chí Minh.
vào hồi giờ, ngày tháng năm 20.....

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ.
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam.

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài: Với các kỹ thuật khai thác dầu khí hiện nay, sau giai đoạn khai thác sơ cấp và thứ cấp, còn một lượng dầu rất lớn lưu lại trong cấu trúc xốp, nứt nẻ của đá vữa. Vì vậy, việc nghiên cứu và phát triển các vật liệu ứng dụng trong tăng cường thu hồi dầu (TCTHD) thu hút sự quan tâm của nhiều nhà nghiên cứu nhằm tăng thêm tỷ lệ thu hồi dầu. Việc bơm ép chất lỏng nano và dung dịch polymer đã được chứng minh là phương pháp TCTHD hiệu quả bởi những đặc điểm như làm thay đổi tỷ số linh động, thay đổi tính dính ướt và giảm sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha dầu nước. Vật liệu nano từ tính bọc polymer và vật liệu nano graphene oxit (GO) ghép polymer cũng được chứng minh là vật liệu có thể làm tăng hệ số thu hồi dầu, có tính khả thi và hiệu quả cao trong TCTHD.

2. Mục tiêu của luận văn: Tổng hợp vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer (PMNPs) và vật liệu GO-Polymer (GO-P(AM-NVP), GO-P(AM-PVP) định hướng ứng dụng trong TCTHD tại các vỉa Miocene và Oligocene thuộc mỏ Bạch Hổ, Việt Nam

3. Ý nghĩa khoa học thực tiễn: Đóng góp vật liệu nano mới PMNPs và GO-P(AM-NVP), GO-P(AM-PVP) mới có khả năng chịu được nhiệt độ cao, độ muối, độ cứng cao của nước biển có triển vọng trong thực tiễn để làm chất bơm ép trong TCTHD tại các mỏ xa bờ của Việt Nam.

4. Bố cục luận án: Luận án có 132 trang bao gồm mở đầu, Chương 1: Tổng quan, Chương 2: Thực nghiệm, Chương 3: Kết quả và thảo luận, Kết luận. Luận án có 37 bảng, 56 hình, 145 tài liệu tham khảo.

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

TCTHD là quá trình đưa vào vỉa dầu các tác nhân ngoại lai chưa có trong vỉa nhằm thay đổi các đặc tính của lưu chất và đá vữa. Các phương pháp được sử dụng trong giai đoạn này như phương pháp bơm ép chất hoạt động bề mặt, bơm ép kiềm, bơm ép polymer hay bơm ép chất lỏng nano nhằm

giúp tăng tính linh động của dầu để tăng sản lượng khai thác. Hiện nay, việc tổng hợp và biến tính vật liệu nano chịu được điều kiện khắc nghiệt của vỉa để ứng dụng làm chất bơm ép thu hút nhiều sự quan tâm nghiên cứu.

Vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer có cấu trúc lõi- vỏ được sử dụng trong TCTHD nhờ những tính chất đặc biệt của vật liệu nano như chúng có thể tự sắp xếp làm thay đổi tính dính ướt của đá vỉa từ ưa dầu sang ưa nước và làm giảm sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha dầu nước. Ngoài ra, với lớp vỏ bên ngoài là các polymer bền nhiệt có thể chịu được điều kiện khắc nghiệt của vỉa như nhiệt độ cao, độ cứng độ muối của nước biển cao.

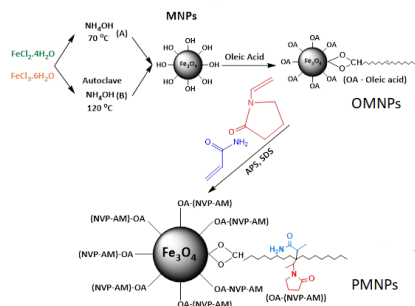
Các polymer tổng hợp được sử dụng nhiều nhất trong quá trình bơm ép polymer trong TCTHD là polyacrylamide (PAM) và polyacrylamit thủy phân một phần (HPAM). Tuy nhiên HPAM/PAM rất dễ bị thủy phân trong môi trường nhiệt độ cao và độ cứng, độ muối cao của nước biển. Để bảo vệ HPAM/PAM khỏi quá trình thủy phân do bị ảnh hưởng bởi nhiệt độ và hàm lượng ion hóa trị hai, việc sửa đổi cấu trúc của chúng bằng các monomer khác nhau đã được nghiên cứu rộng rãi. Trong khi đó, NVP có thể bảo vệ hiệu quả các nhóm AM khỏi quá trình thủy phân ở nhiệt độ cao do sự hiện diện của vòng 5 lactam-pyrrolidone trong copolymer.

Việc sử dụng phương pháp trùng hợp bởi chiếu xạ tia γ được quan tâm nghiên cứu. Do phương pháp này có những ưu điểm vượt bậc như có thể tạo ra các polymer đa dạng, chất lượng cao, có thể hòa tan trong nước muối và ổn định nhiệt, dễ dàng mở rộng quy mô cho các ứng dụng ngoài khơi.

Dựa trên những tính chất của vật liệu này chúng tôi đề xuất nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano oxide sắt từ bọc polymer (PMNPs) và vật liệu GO ghép polymer (GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) bằng chiếu xạ tia gamma ứng dụng trong TCTHD ở các vỉa dầu xa bờ nhiệt độ cao như Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ, Việt Nam.

CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM

2.1 Quy trình tổng hợp vật liệu nano từ tính bọc polymer PMNPs



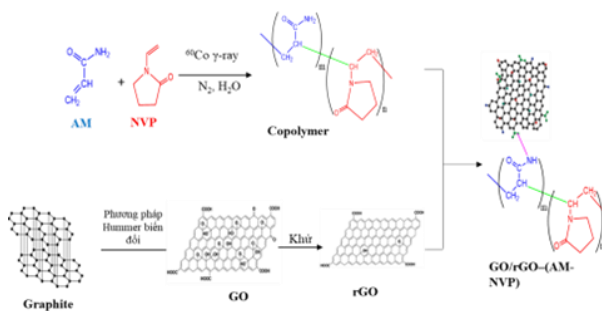
Hình 2.1. Quy trình tổng hợp PMNPs

Xác định đặc trưng của vật liệu PMNPs bằng các phân tích hóa lý như XRD, FT-IR, TEM, DLS, VSM, TGA, XPS.

Đánh giá khả năng ứng dụng TCTHD thông qua các phương pháp xác định độ bền nhiệt, bền hóa học, khả năng thay đổi tính dính ướt và giảm sức căng bề mặt.

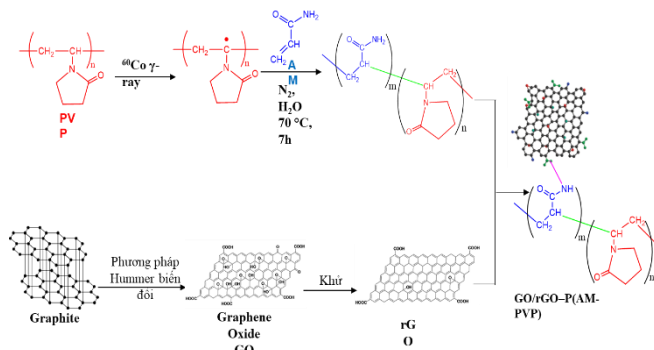
2.2. Quy trình tổng hợp GO ghép polymer

2.2.1. Quy trình tổng hợp GO-P(AM-NVP)



Hình 2.2. Sơ đồ quy trình tổng hợp GO-P(AM-NVP)

2.2.2. Quy trình tổng hợp GO ghép polymer -GO-P(AM-PVP)



Hình 2.3. Sơ đồ quy trình tổng hợp GO-P(AM-PVP)

Các yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp copolymer P(AM-NVP) và P(AM-PVP) như liều chiếu xạ tia gama, nồng độ monomer cũng như tối ưu quá trình trùng hợp tạo copolymer AM-PVP được khảo sát thông qua quy hoạch thực nghiệm và phần mềm stargraphic.

Các đặc trưng của vật liệu GO-P(AM-PVP) được xác định bằng các phân tích lý hóa như: FT-IR, Raman, SEM, SEM-EDX, XPS.

2.3. Đánh giá khả năng ứng dụng trong TCTHD của các vật liệu

Đánh giá khả năng ứng dụng trong TCTHD của vật liệu PMNPs thông qua việc đánh giá sự thay đổi góc tiếp xúc của đá vôi và giảm sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha dầu nước. Ngoài ra đánh giá khả năng ổn định nhiệt và ổn định hóa học của các vật liệu PMNPs, GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) để ứng dụng trong TCTHD ở các via xa bờ nhiệt độ cao thông qua các phép đo độ nhớt của dung dịch trong quá trình ủ nhiệt ở nhiệt độ 120°C và 135°C trong 31 ngày.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

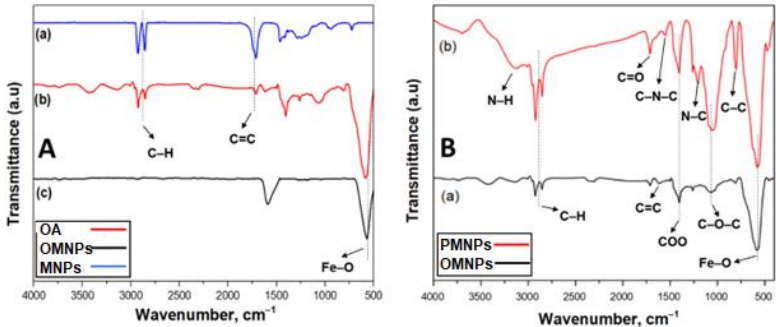
3.1. Tổng hợp vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer PMNPs

3.1.1. Đặc trưng cấu trúc vật liệu PMNPs

Cấu trúc bề mặt của PMNPs và OMNPs được nghiên cứu thông qua quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR). Ngoài ra, thành phần pha

và cấu trúc tinh thể của vật liệu MNPs và PMNPs được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.

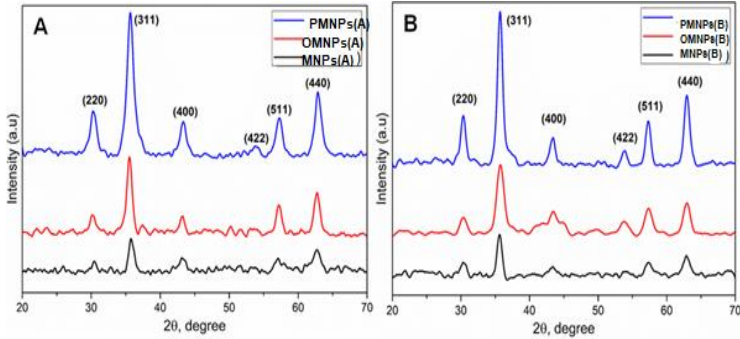
Phổ FT-IR của PMNPs (Hình 3.1 Bb) ở vùng sóng $1600-1500\text{ cm}^{-1}$ gần như không xuất hiện peak đặc trưng của C=C. Điều đó chứng tỏ phản ứng đồng trùng hợp được thực hiện triệt để và không còn monomer dư. Sự xuất hiện các peak hấp thụ đặc trưng của dao động kéo giãn của liên kết -NH- và C=O của AM ở vùng sóng $3200-3100\text{ cm}^{-1}$ và $1750-1700\text{ cm}^{-1}$.



Hình 3.1. Phổ FT-IR của vật liệu PMNPs

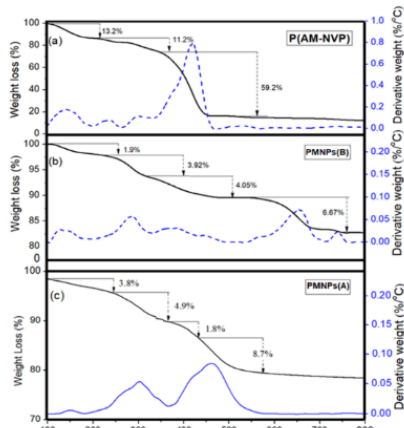
Ngoài ra còn có sự xuất hiện các peak đặc trưng của NVP ở vùng sóng $1550-1500\text{ cm}^{-1}$ (dao động kéo giãn của liên kết C-N-C), $1250-1200\text{ cm}^{-1}$ (dao động kéo giãn của liên kết C-N) và $850-800\text{ cm}^{-1}$ (dao động kéo giãn cùng chiều và ngược chiều của liên kết C-C). Điều này chứng tỏ rằng AM và NVP đã được bọc thành công trên vật liệu MNPs và đã tổng hợp thành công vật liệu PMNPs.

Hình 3.2 là giản đồ nhiễu xạ tia X của các vật liệu MNPs, OMNPs và PMNPs với MNPs được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa (A) và phương pháp thủy nhiệt (B).



Hình 3.2. Giải đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu PMNPs

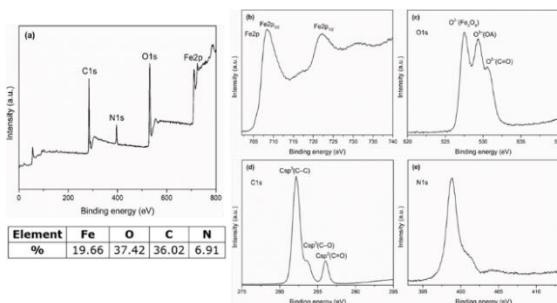
Đặc trưng tinh thể của Fe_3O_4 thể hiện ở các góc $2\theta = 30,3^\circ, 35,6^\circ, 43,3^\circ, 53,9^\circ, 57,5^\circ$ và $62,9^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng (220), (311), (400), (422), (511), (440). Chúng tỏ đã tổng hợp thành công MNPs và có thể thấy 2 phương pháp tổng hợp khác nhau nhưng cấu trúc của vật liệu không thay đổi. Kích thước tinh thể tương đối của Fe_3O_4 trong MNPs và PMNPs tại đỉnh $2\theta=35,6^\circ$ lần lượt là 12nm và 11nm. Ngoài ra kết quả cũng cho thấy cấu trúc vật liệu MNPs khi bọc thêm polymer AM-NVP không thay đổi.



Hình 3.3. Kết quả TGA của vật liệu PMNPs

Hình 3.3 là kết quả TGA của PMNPs và của copolymer P(AM-NVP).

Kết quả cho thấy copolymer có ba giai đoạn sụt giảm khối lượng ở 160 °C, 330 °C và 450 °C. Sau 450 °C khối lượng copolymer còn lại khoảng 16,4 %. Kết quả TGA của PMNPs có bốn giai đoạn sụt giảm khối lượng ở 180 °C, 310 °C, 540 °C và 740 °C. Sau 740 °C khối lượng vật liệu còn lại khoảng 81%. Sự hiện diện của copolymer P(AM-NVP) trong cấu trúc của nanocomposite của vật liệu dẫn đến nhiệt độ phân hủy tăng cao hơn. Chứng tỏ rằng vật liệu MNPs không bị phân hủy quá nhiều ở nhiệt độ cao. Sự mất mát khối lượng chính là do sự sụt giảm khối lượng của chất đồng trùng hợp. Phần trăm khối lượng copolymer bọc vào MNPs có thể ước tính khoảng 10,7% chứng tỏ copolymer AM-NVP đã được bọc vào vật liệu MNPs.



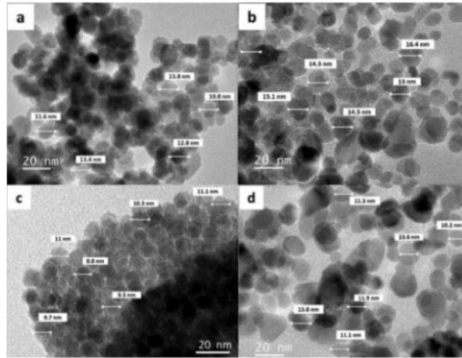
Hình 3.4. Kết quả phân tích XPS của vật liệu PMNPs

Phổ XPS của vật liệu PMNPs thể hiện trạng thái hóa học và trạng thái điện tử của các nguyên tố ở hình 3.4. Kết quả cho thấy có sự xuất hiện của các nguyên tố Fe2p, O1s, N1s, C1s. Điều đó chứng tỏ có sự xuất hiện của bốn nguyên tố, Fe, O, N, C. Các dải phổ của O1s được gán cho anion oxy (O^{2-}) trong Fe_3O_4 , trong oleic axit và liên kết C=O của NVP và AM. Dải phổ của C1s cho thấy sự có mặt của C lai hóa sp^2 trong liên kết C-C, C-O của oleic và C=O của NVP và AM. Dải phổ của N1s liên quan đến N^{3-} trong cấu trúc của AM và NVP.

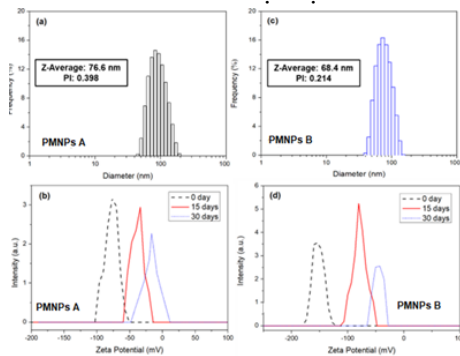
3.1.2. Đặc trưng hình thái và phân bố kích thước hạt của vật liệu PMNPs

Hình thái và kích thước hạt của PMNPs được phân tích thông qua kính hiển vi điện tử truyền qua TEM và tán xạ động học DLS.

Hình 3.5 là ảnh TEM của MNPs và PMNPs. Thấy rằng các hạt Fe_3O_4 khi chưa bọc polymer phân tán không tốt, dễ bị kết tụ (hình 3.5 a và c). Các hạt có dạng hình cầu kích thước trung bình 12nm. Còn khi được bọc polymer tạo thành PMNPs các hạt có kích thước trung bình 16nm có dạng hình cầu, phân tán tốt (hình 3.5 b và d).



Hình 3.5. Ảnh TEM của vật liệu MNPs và PMNPs



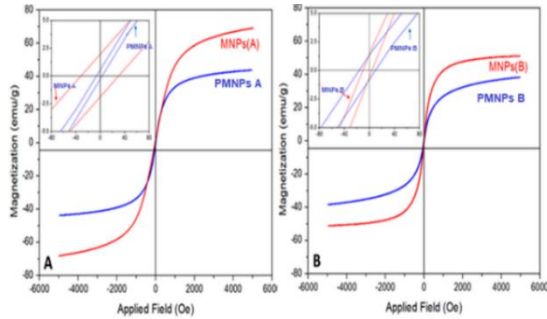
Hình 3.6. Phân bố kích thước hạt DLS và thế zeta của PMNPs trong nước biển

Hình 3.6 là kết quả DLS và thế zeta của PMNPs trong nước biển. Kết quả cho thấy sự phân bố kích thước thủy động học của PMNPs trong nước biển là 40-130nm, kích thước trung bình 68nm, chỉ số PI=0.214, chứng tỏ vật liệu

có tính đơn phân tán. Ngoài ra giá trị điện thế zeta âm cao của vật liệu PMNPs trước và sau khi ủ nhiệt ở 120 °C trong 31 ngày cũng cho thấy khả năng phân tán ổn định của vật liệu.

3.1.3. Đặc trưng từ tính của vật liệu PMNPs

Độ từ hóa của vật liệu được thể hiện thông qua kết quả đo từ kế mẫu rung VSM như hình 3.7:

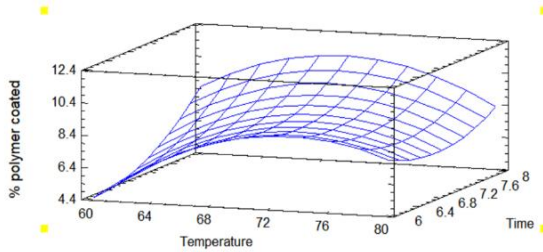


Hình 3.7. Kết quả VSM của vật liệu MNPs và PMNPs

Hình 3.7 là kết quả VSM của vật liệu MNPs và PMNPs. Các hạt MNPs trần có độ từ hóa bão hòa 53 emu/g và 69 emu/g. Các hạt PMNPs có độ từ hóa bão hòa 42 emu/g và 39 emu/g. Kết quả cho thấy có sự giảm độ từ hóa của vật liệu sau khi bọc polymer do hiệu ứng từ tính tỷ lệ thuận với khối lượng vật liệu. Ngoài ra lực kháng từ và từ dư của vật liệu MNPs và PMNPs lần lượt là 35,2; 38,1 và 2,9 và 4,4 emu /g chứng tỏ hai loại vật liệu có tính chất từ tương tự nhau biểu thị tính siêu thuận từ của vật liệu được duy trì tốt sau khi bọc polymer.

3.1.4. Tối ưu hóa phản ứng polymer hóa

Quá trình bọc AM-NVP vào MNPs được tối ưu hóa theo % lượng polymer bọc vào. Kết quả ở hình 3.8 cho thấy ở nhiệt độ 70 °C và thời gian phản ứng là 8 h thì lượng polymer bọc vào MNPs là cao nhất 11.04 %.

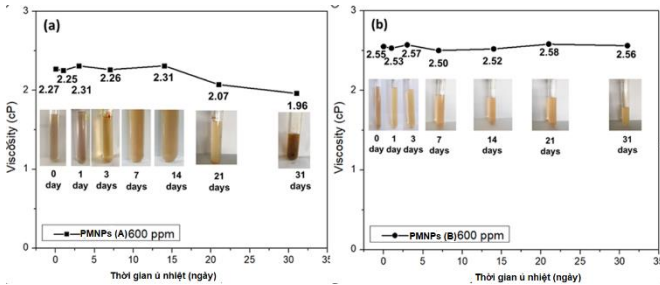


Hình 3.8 Bề mặt đáp ứng % AM-NVP bọc lên MNPs

3.1.5. Đánh giá khả năng ứng dụng trong TCTHD của vật liệu PMNPs

3.1.5.1. Đánh giá tính bền nhiệt và bền hóa học của chất lỏng nano PMNPs

Ổn định ở nhiệt độ cao là một trong những yếu tố quan trọng khi ứng dụng PMNPs trong môi trường vỉa. Do đó, việc xác định khả năng ổn định nhiệt của vật liệu nanocomposite PMNPs bằng phương pháp ủ nhiệt là cần thiết để đánh giá tính hạ cấp của nó đặc biệt là trong TCTHD. Theo yêu cầu kỹ thuật của Liên doanh VietsoPetro thời gian ủ ở nhiệt độ vỉa là 31 ngày. Ngoại quan và độ nhớt của PMNPs được thể hiện ở hình 3.9 sau:



Hình 3.9. Độ nhớt và ngoại quan của PMNPs A ủ ở nhiệt độ 120 °C (a) và của PMNPs B ủ ở nhiệt độ 135 °C (b)

Hình 3.9 cho thấy dung dịch chất lỏng nano PMNPs 600ppm trong thử nghiệm ủ nhiệt cho kết quả tốt ở 135°C trong 31 ngày có độ nhớt và ngoại quan gần như không thay đổi chứng tỏ các chất phân tán ổn định nhiệt và ổn

định hóa học trong điều kiện tĩnh tương tự như trong các mỏ ở tầng Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ.

3.1.5.2. Đánh giá khả năng làm thay đổi tính dính ướt của đá vữa và giảm SCBM liên diện của dung dịch PMNPs

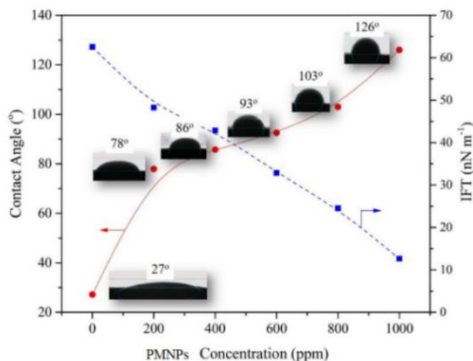
Kết quả đo góc tiếp xúc và SCBM của dung dịch PMNPs được thể hiện ở bảng 3.1 và hình 3.10 sau:

Bảng 3.1. Tác động thay đổi góc tiếp xúc, SCBM liên diện của dung dịch

PMNPs ở các nồng độ khác nhau

Nồng độ PMNPs (ppm)	Tỷ trọng g/cm ³	Độ nhớt (cP)	Góc tiếp xúc (o)	SCBM (Nn/m)
0	1.026	-	27	62.53
200	1.026	2.23	78	48.25
400	1.026	2.24	86	42.87
600	1.027	2.43	93	32.87
800	1.027	2.54	103	24.53
1000	1,027	2.55	126	12.64

Bất kể ở nồng độ PMNPs nào góc tiếp xúc của giọt dầu trên bề mặt đá cát kết mỏ Bạch Hổ trong chất lỏng nano PMNPs luôn cao hơn góc tiếp xúc quan sát được trong dung dịch nước biển mô phỏng cho thấy tác động tích cực của vật liệu nano từ tính bọc polymer trong việc thay đổi bề mặt đá cát kết chuyển từ kỵ nước sang ưa nước.

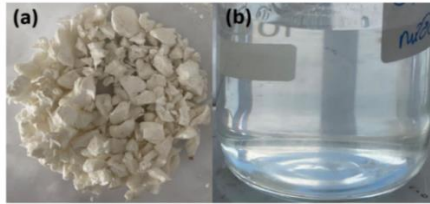


Hình 3.10. Ảnh hưởng của nồng độ PMNPs đối với góc tiếp xúc và SCBM

3.2 Tổng hợp vật liệu GO ghép polymer – GO-P(AM-NVP)

3.2.1. Ảnh hưởng của liều chiếu xạ tới hiệu suất phản ứng tạo copolymer P(AM-NVP)

Tiến hành chiếu xạ ở các liều chiếu xạ 2, 5, 10, 15 KGy. Kết quả khi chiếu xạ liều 5 KGy thì cho sản phẩm copolymer phân tán trong nước biển tốt và độ nhớt cao nhất. Sản phẩm copolymer P(AM-NVP) như hình 3.11:



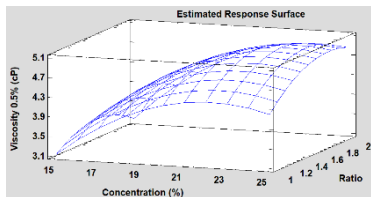
Hình 3.11. Copolymer P(AM-NVP) sau tinh chế (a) và khi phân tán trong nước biển (b)

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thành phần, nồng độ monomer đến hiệu suất sản phẩm, khối lượng phân tử của copolymer

Khảo sát ở các tỷ lệ mol AM/NVP 4/5; 1/1; 3/1; 2/1 ở các nồng độ 15, 20, 25%. Kết quả cho thấy hiệu suất sản phẩm và khối lượng phân tử ổn định ở tỷ lệ mol AM/NVP 2/1 và nồng độ monomer 20%.

3.2.3. Tối ưu hóa quá trình tổng hợp copolymer P(AM-NVP)

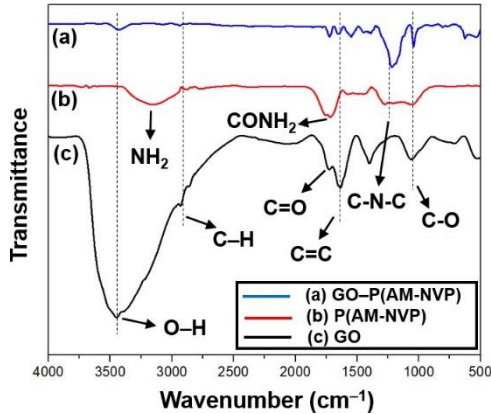
Quá trình tổng hợp copolymer P(AM-NVP) được tối ưu hóa theo độ nhớt của dung dịch copolymer. Kết quả ở hình 3.12 cho thấy ở tỷ lệ mol AM/NVP là 1,71 và nồng độ monomer 23,19% thu được dung dịch 0,5% P(AM-NVP) trong nước biển đạt độ nhớt cao nhất là 5,02 cP phù hợp với độ nhớt của dầu thô.



Hình 3.12. Bề mặt đáp ứng độ nhớt của dung dịch copolymer 0,5%

3.2.4. Đặc trưng lý hóa của vật liệu GO-P(AM-NVP)

3.2.4.1. Kết quả FT-IR của vật liệu

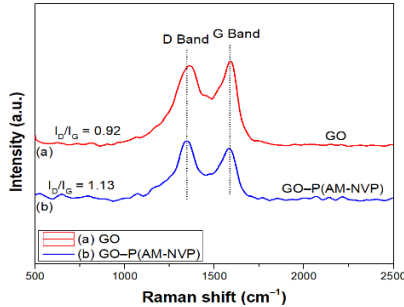


Hình 3.13. Phổ FT-IR của GO-P(AM-NVP) (a), P(AM-NVP) (b), GO(c)

Phổ FT-IR của GO-P(AM-NVP), copolymer P(AM-NVP) và GO xác nhận sự hiện diện của P(AM-NVP) trên GO được thể hiện ở hình 3.13. Phổ FT-IR của GO-P(AM-NVP) có sự xuất hiện các peak tại các dải sóng ở $3450-3350\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động kéo dài của nhóm O-H của GO. Những peak quan sát được ở $2900-2800\text{ cm}^{-1}$ và $1090-1110\text{ cm}^{-1}$ có liên quan đến dao động kéo giãn của liên kết $\text{Csp}^3\text{-H(-CH}_2\text{-)}$ và dao động kéo dài của nhóm C-O. Các peak xuất hiện ở dải sóng $1660-1650\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho liên kết C=O (nhóm carbonyl) được quan sát thấy trong AM. Ngoài ra, các peak xuất hiện ở dải sóng $1320-1293\text{ cm}^{-1}$ trong phổ FTIR của GO-P(AM-NVP) và P(AM-NVP) là dao động kéo dài không đối xứng của nhóm C-N-C của các vòng của NVP chứng tỏ NVP đã được ghép thành công trên vật liệu này. Đặc biệt các peak xuất hiện ở các dải sóng $1550-1500\text{ cm}^{-1}$ của phổ FTIR GO-P(AM-NVP) tương ứng với các dao động kéo dài của liên kết N-O. Các liên kết này được hình thành giữa copolymer (N) và GO (O), xác nhận P(AM-NVP) đã được liên kết cộng hóa trị với GO.

3.2.3.2. Phổ Raman của vật liệu GO-P(AM-NVP)

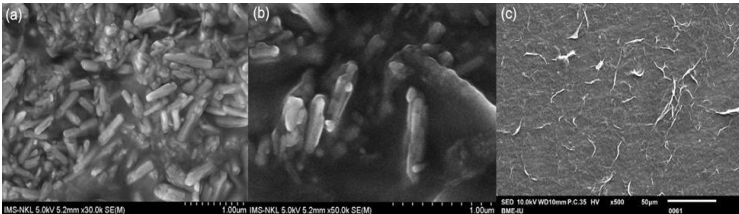
Hình 3.14 là phổ Raman của GO và GO-P(AM-NVP). Peak đặc trưng của graphene tại dải D với bước sóng 1361cm^{-1} của GO và 1336cm^{-1} của GO-P(AM-NVP) và tại dải G với bước sóng 1592cm^{-1} của GO và 1582cm^{-1} của GO-P(AM-NVP) chỉ ra sự lai hóa sp^2 hoặc liên kết C=C trong cấu trúc GO.



Hình 3.14. Phổ Raman của vật liệu GO và GO-P(AM-NVP)

Giá trị I_D/I_G của GO và GO-P(AM-NVP) lần lượt là 0,92 và 1,13 điều này cho thấy rằng các phân tử copolymer được ghép lên GO làm tăng các khuyết tật cục bộ và rối loạn trong GO.

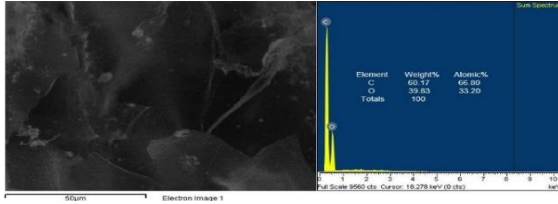
3.2.3.3. Ảnh SEM của P(AM-NVP) và GO-P(AM-NVP)



Hình 3.15. Ảnh SEM của copolymer P(AM-NVP) (a, b) và nanocomposite GO-P(AM-NVP)

Hình 3.15 là ảnh SEM của copolymer P(AM-NVP) và GO-P(AM-NVP). Vật liệu P(AM-NVP) có dạng hình que (a, b). Ảnh SEM cũng cho thấy rõ về hình thái của vật liệu với cấu trúc dạng hình que (hình 3.13 a, b). Hình c là ảnh SEM của GO-P(AM-NVP) cho thấy sự phân tán ổn định của polymer (sợi trắng) trên bề mặt tấm GO. Chúng tỏ polymer đã được ghép thành công lên các tấm GO. Kết quả này phù hợp với kết quả Raman ở trên.

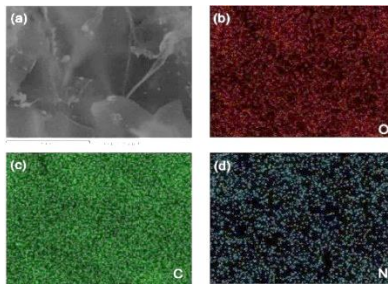
Bề mặt vật liệu và thành phần nguyên tố trong GO-P(AM-NVP) được phân tích thông qua phương pháp SEM-EDX thể hiện ở hình 3.16:



Hình 3.16. Kết quả SEM-EDX của GO-P(AM-NVP)

Hình 3.16 là kết quả phân tích thành phần nguyên tố bằng SEM-EDX của GO-P(AM-NVP). Kết quả thấy có sự xuất hiện của C và O nhưng chưa thấy N. Điều này có thể giải thích do phần trăm khối lượng của các nguyên tử nitơ trong hai monomer nhỏ hơn mức giới hạn phát hiện của máy và các monomer này cũng được liên hợp với GO-phân tử chứa nhiều nguyên tử cacbon và oxy.

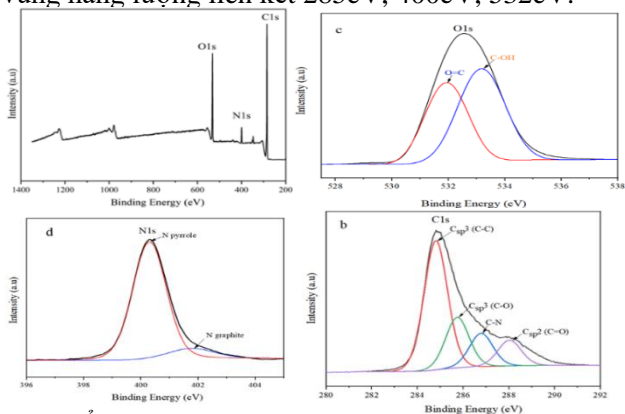
Hình ảnh ánh xạ nguyên tố của GO-P(AM-NVP) đối với O₂, C và N₂ được thể hiện trong hình 3.17 lại cho thấy sự phân bố của các nguyên tử nitơ trên bề mặt GO (Hình 3.17d) tương đối phong phú và đồng nhất. Kết quả ánh xạ nguyên tố SEM này cho thấy các chất đồng trùng hợp – copolymer đã được liên kết thành công trên bề mặt GO.



Hình 3.17. Ảnh ánh xạ SEM về cấu trúc đứt gãy của GO-P(AM-NVP) (a); Ảnh ánh xạ nguyên tố của GO-P(AM-NVP): (b) oxy; (c) cacbon; (d) nitơ

3.2.3.4. Kết quả phân tích quang phổ quang điện tử XPS

Hình 3.18 là kết quả XPS của vật liệu GO-P(AM-NVP). Sự xuất hiện của ba nguyên tố C, N, O được thể hiện thông qua các peak của C1s, N1s, O1s ở các vùng năng lượng liên kết 285eV, 400eV, 532eV.



Hình 3.18. Phổ XPS của GO-P(AM-NVP)(a) và phổ XPS của C1s(b), O1s(c), N1s(d)







Dải phổ của nguyên tố C1s trong GO-P(AM-NVP) phân tách thành 4 peak gán cho Csp³ của chuỗi C-C, Csp³ trong liên kết C=O của NVP và AM. Dải phổ O1s được phân tách thành 2 peak phân bố ở vùng năng lượng liên kết 531.9eV và 533.2eV được gán cho liên kết C=O của NVP và AM và HO-C của GO. Dải phổ của N1s được gán cho nito pyrrole và nito than chì liên quan đến N³⁻ trong NVP và AM.

3.2.5. Khả năng ứng dụng trong TCTHD của vật liệu GO-P(AM-NVP)

❖ *Đánh giá độ bền nhiệt và bền hóa học của hệ GO-P(AM-NVP)*

Kết quả đánh giá tính bền nhiệt của vật liệu thông qua thí nghiệm ủ nhiệt ở 135 °C trong thời gian 31 ngày. Ngoại quan và độ nhớt của hệ sau khi ủ nhiệt được thể hiện ở bảng 3.2:

Bảng 3.2. Ngoại quan và độ nhớt của hệ phân tán GO-P(AM-NVP)1.0 % kl

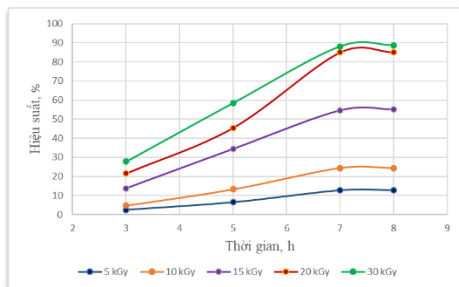
Hệ phân tán	Thời gian ủ nhiệt - ngày /Độ nhớt -cP					
	0	3	7	14	21	31
GO-P(AM-NVP) 1,0 %kl	 4.57	 4.59	 4.56	 4.52	 4.58	 4.55

Hệ phân tán GO-P(AM-NVP) 1,0 % kl phân tán trong nước biển khi được ủ ở 135 °C trong 31 ngày cho thấy bề ngoài hầu như không thay đổi, độ nhớt thay đổi không đáng kể. Điều này chứng tỏ khả năng ứng dụng vật liệu trong TCTHD.

3.3. Tổng hợp vật liệu GO ghép polymer- GO-P(AM-PVP)

3.3.1. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian và liều chiếu xạ tới hiệu suất phản ứng polymer hóa ghép

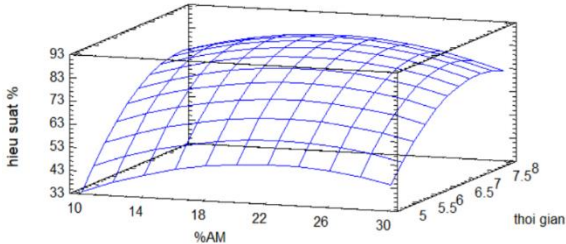
Hiệu suất phản ứng polymer hóa ghép tăng lên khi thời gian và liều chiếu xạ tăng. Kết quả thể hiện ở hình 3.19. Ở liều chiếu xạ 30 KGy cho hiệu suất cao nhất tuy nhiên sản phẩm của liều chiếu xạ này chỉ tan được 40% trong nước biển do vậy liều chiếu xạ tối ưu là 20 KGy.



Hình 3.19. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian và liều chiếu xạ tới hiệu suất phản ứng

3.3.2. Tối ưu hóa quá trình tổng hợp copolymer P(AM-PVP)

Hiệu suất quá trình tổng hợp copolymer P(AM-PVP) được tối ưu hóa theo thời gian phản ứng và nồng độ monomer AM. Kết quả hiệu suất phản ứng cao nhất đạt 85,77% khi nồng độ AM 19,92% và thời gian phản ứng 7,46. Bề mặt đáp ứng hiệu suất phản ứng như hình 3.20:

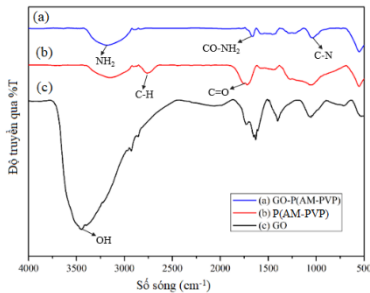


Hình 3.20. Bề mặt đáp ứng hiệu suất của phản ứng polymer hóa ghép

3.3.3. Đặc trưng lý hóa của vật liệu GO-P(AM-PVP)

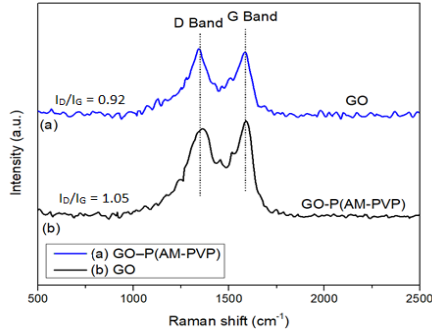
3.3.3.1. Kết quả FT-IR của vật liệu P(AM-PVP) và GO-P(AM-PVP)

Phổ FT-IR của GO-P(AM-PVP) xác nhận sự hiện diện của P(AM-PVP) trên GO được thể hiện qua hình 3.21. Các dao động ở dải hấp thụ bước sóng 1203 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài không đối xứng của nhóm C-N- C của các vòng NVP chứng tỏ có sự xuất hiện của PVP trong cấu trúc vật liệu. Các dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm carbonyl C=O là các dao động kéo dài ở bước sóng $1660\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ của phổ P(AM-PVP) và GO-P(AM-PVP) ở hình 3.21a được quan sát thấy trong AM. Điều đó chứng tỏ đã ghép thành công AM và PVP lên vật liệu GO.



Hình 3.21. Phổ FT- IR của GO-P(AM-PVP) (a), P(AM-PVP) (b) và GO (c)

3.3.3.2. Phổ Raman của vật liệu GO-P(AM-PVP)



Hình 3.22. Phổ Raman của GO và nanocomposite GO-P(AM-PVP)

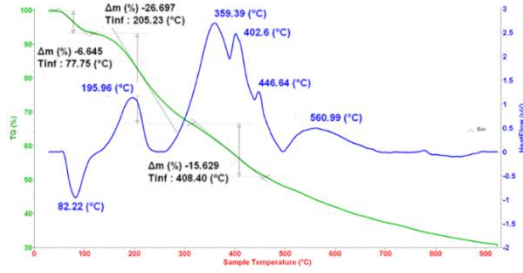
Hình 3.22 là phổ Raman của GO và GO-P(AM-PVP). Peak đặc trưng của graphene tại dải D với bước sóng 1360.81 cm^{-1} của GO và 1339 cm^{-1} của GO-P(AM-NVP) chỉ ra sự dao động của các nguyên tử Csp^3 bị khuyết tật cấu trúc và tại dải G với bước sóng 1591.58 cm^{-1} của GO và 1585.9 cm^{-1} của GO-P(AM-NVP) là Csp^2 hoặc liên kết $\text{C}=\text{C}$ trong cấu trúc GO. Kết quả chỉ ra sự chức năng hóa oxy làm cho GON ổn định.

Giá trị I_D/I_G của GO và GO-P(AM-PVP) lần lượt là 0,92 và 1,05 cho thấy các phân tử copolymer được ghép lên GO làm tăng các khuyết tật cục bộ và rối loạn trong GO. So sánh với phổ Raman của GO-P(AM-NVP) ở hình 3.14 thấy I_D/I_G của GO-P(AM-PVP) thấp hơn của GO-P(AM-NVP) chứng tỏ tỷ lệ sai hỏng trong cấu trúc của graphene của vật liệu GO-P(AM-PVP) giảm đáng kể so với vật liệu GO-P(AM-NVP).

3.3.3.3. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng TGA của vật liệu

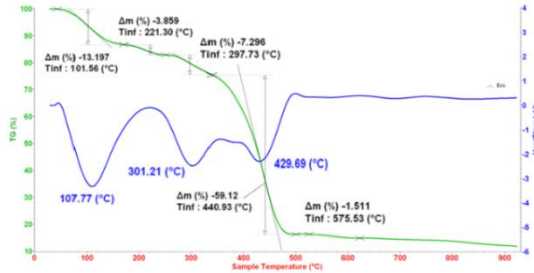
Hình 3.23 là kết quả TGA của copolymer P(AM-NVP). Kết quả cho thấy copolymer có ba giai đoạn sụt giảm khối lượng ở $108 \text{ }^\circ\text{C}$, $302 \text{ }^\circ\text{C}$ và $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Sau $450 \text{ }^\circ\text{C}$ khối lượng copolymer còn lại khoảng 16,48 %.

Kết quả TGA của GO-P(AM-PVP) ở hình 3.24 cũng có ba giai đoạn sụt giảm khối lượng ở dưới $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $180 \text{ }^\circ\text{C}$ - $350 \text{ }^\circ\text{C}$ và $350 \text{ }^\circ\text{C}$ - $450 \text{ }^\circ\text{C}$.



Hình 3.23. Kết quả TGA của P(AM-PVP)

Sau 450 °C khối lượng vật liệu còn lại khoảng 51 %. Kết quả này chứng tỏ copolymer P(AM-NVP) đã được gắn lên GO thành công và copolymer khá bền nhiệt ở khoảng nhiệt độ 150 °C. Khi nhiệt độ đạt gần 200 °C thì mới bắt đầu có sự giảm cấp của polymer trong cấu trúc vật liệu, điều đó cho thấy vật liệu này phù hợp cho định hướng ứng dụng trong TCTHD tại tầng Oligocene mỏ Bạch Hổ.

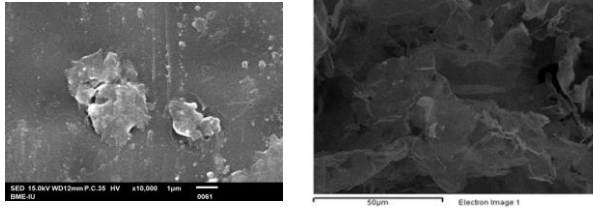


Hình 3.24. Kết quả TGA của GO-P(AM-PVP)

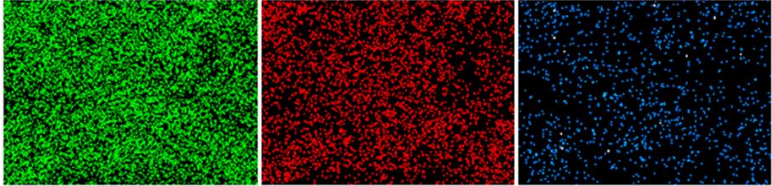
3.3.3.4. Kết quả SEM-EDX và SEM-Mapping

Hình 3.25 là ảnh SEM của copolymer P(AM-PVP) và GO-P(AM-PVP) cho thấy rằng bề mặt vật liệu không mịn mà sần sùi. Ngoài ra, kết quả SEM của vật liệu GO-P(AM-NVP) cũng cho thấy sự phân bố polymer (AM-NVP) lên GO tương đối đồng đều.

Kết quả SEM mapping của GO-P(AM-NVP) ở hình 3.26 cho thấy mật độ xuất hiện của N trên bề mặt vật liệu khá dày và đồng đều chứng tỏ các chất đồng trùng hợp copolymer đã được liên kết thành công trên bề mặt GO.

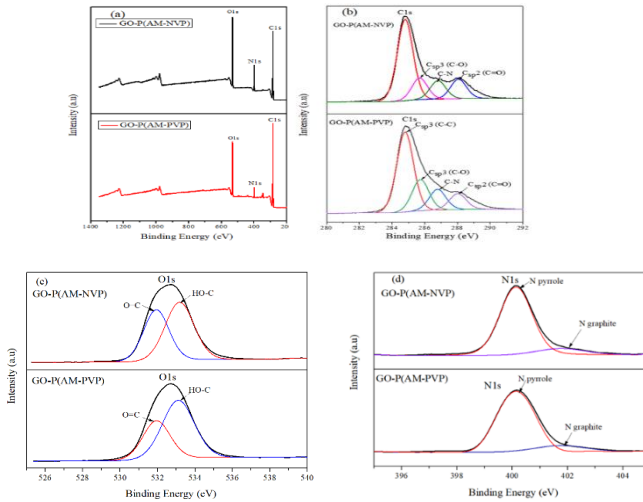


Hình 3.25. Kết quả SEM của P(AM-PVP) và GO-P(AM-PVP)



Hình 3.26. Kết quả SEM mapping GO-P(AM-PVP)

3.3.3.5 Kết quả quang phổ điện tử tia X(XPS)



Hình 3.27. Phổ XPS của GO-P(AM-NVP)/ GO-P(AM-PVP)(a) và phổ XPS của C1s(b), O1s(c), N1s(d) của 2 vật liệu.

Hình 3.27 là kết quả XPS của vật liệu GO-P(AM-PVP) và GO(PAM-NVP). Kết quả phổ ở Hình a cho thấy ở cả 2 phổ ngoài sự xuất hiện của peak C1s ở 285 eV và O1s ở 532 eV đặc trưng cho GO còn xuất hiện một peak mới ở 400eV của N1s. Vật liệu GO-P(AM-NVP) và GO-

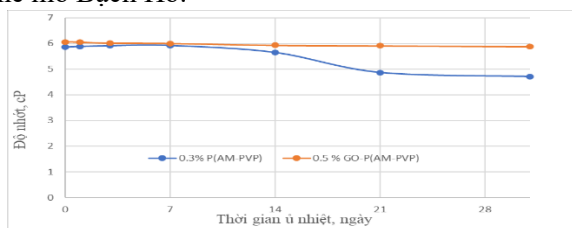
P(AM-PVP) có sự hiện diện của 3 nguyên tố C, O, N chứng tỏ đã gắn thành công AM-NVP và AM-PVP lên GO. Sự khác biệt về cường độ peak ở các dải phổ của C1s, O1s và N1s của hai vật liệu là do hai cơ chế phản ứng polymer hóa khác nhau. Với phản ứng chiếu xạ trước tạo PVP và sau đó ghép AM lên để tạo copolymer AM-PVP các peroxid được tạo thành khi chiếu xạ trước PVP. Khi đã có mạng PVP thì rõ ràng chiếu xạ trước chỉ tạo ra một số cầu nối peroxid nhất định. Còn khi polymer hóa 2 monomer theo cơ chế hóa ghép các gốc tự do có thể hình thành ở đầu, ở cuối bất kỳ một monomer, oligomer hoặc polymer nào trong quá trình phản ứng.

3.3.4. Khả năng ứng dụng trong TCTHD của vật liệu GO-P(AM-PVP)

❖ Đánh giá độ bền nhiệt và bền hóa học của vật liệu GO-P(AM-PVP)













Để ứng dụng trong TCTHD, tất cả các dung dịch bơm ép đặc biệt là polymer phải tồn tại được ở vỉa trong một thời gian dài. Kết quả đánh giá tính bền nhiệt của vật liệu thông qua thí nghiệm ủ nhiệt ở 135 °C trong thời gian 31 ngày. Ngoại quan và độ nhớt của vật liệu sau khi ủ nhiệt được thể hiện ở bảng 3.3.

Bảng 3.3. và hình 3.28 cho thấy vật liệu nanocomposite GO-P(AM-PVP) 0.5 % kl phân tán trong nước biển được ủ ở nhiệt độ 135 °C trong 31 ngày có độ nhớt gần như không thay đổi chứng tỏ các chất phân tán ổn định nhiệt và ổn định hóa học trong điều kiện tĩnh tương tự như tầng Miocene và tầng Oligocene mỏ Bạch Hổ.



Hình 3.28. Đồ thị biểu diễn độ nhớt của P(AM-PVP) 0,3 % kl và GO-P(AM-PVP) 0,5% kl phân tán trong nước biển ủ ở nhiệt độ 120°C và 135°C theo thời gian ủ nhiệt

Bảng 3.3. Ngoại quan và độ nhớt của vật liệu P(AM-PVP) 0,3 % kl và GO-P(AM-PVP) 0,5 % kl sau khi ủ:

Hệ phân tán	Thời gian ủ nhiệt- ngày/ Độ nhớt-cP					
	0	3	7	14	21	31
P(AM-PVP) 0.3%kl	 5.56	 5.91	 5.92	 5.65	 4.87	 5.71
GO-P(AM-PVP) 0.5%kl	 6.06	 6.01	 6.0	 5.93	 5.91	 5.88

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. Đã tổng hợp được vật liệu nano từ tính bọc polymer- PMNPs. Đặc trưng lý hóa của vật liệu được phân tích bởi FT-IR, TEM, TGA, XPS, DLS, VSM. Đã tìm ra được nhiệt độ và thời gian phản ứng tối ưu của phản ứng trùng hợp bọc polymer AM-NVP vào MNPs là 70°C và 8h, % khối lượng copolymer phủ lên bề mặt MNPs là 11%. Độ từ hóa bão hòa của vật liệu PMNPs là 42 emu/g.

2. Đã tổng hợp thành công vật liệu P(AM-NVP) và P(AM-PVP) theo phương pháp chiếu xạ trực tiếp và phương pháp chiếu xạ trước.

❖ Tìm được các điều kiện chiếu xạ tối ưu: liều chiếu xạ tối ưu 5Kgy đối với P(AM-PVP); 20Kgy đối với P(AM-PVP) và tỷ lệ monomer AM/NVP tối ưu là 1,71:1, nồng độ các monomer là 23,19%.

❖ Tìm được các điều kiện chiếu xạ tối ưu: 5Kgy đối với P(AM-PVP); 20Kgy đối với P(AM-PVP) và tỷ lệ monomer AM/NVP tối ưu là 1,71:1, nồng độ các monomer là 23,19%.

❖ Tổng hợp thành công GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) được chứng minh thông qua kết quả Raman, FT-IR, SEM-EDX, SEM-Mapping và XPS.

3. Chứng minh được khả năng ứng dụng của PMNPs, GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) trong TCTHD. Dung dịch PMNPs 600ppm, hệ phân tán GO-P(AM-NVP) 1,0%kl và hệ GO-P(AM-PVP) 0.5 %kl đều ổn định nhiệt và hóa học sau 31 ngày ủ ở 120 °C và 135 °C, phù hợp để ứng dụng TCTHD ở các vỉa xa bờ có nhiệt độ và nước biển có độ muối, độ cứng cao.

❖ Chứng minh được dung dịch chất lỏng nano PMNPs 1000 ppm làm giảm sức căng bề mặt liên diện xuống còn 12.4 Nn/m và làm thay đổi tính dính ướt của đá vỉa từ ưa dầu sang ưa nước. Kết quả làm tăng hệ số thu hồi dầu.

❖ Chứng minh được hệ chất lỏng nano PMNPs có độ bền và ổn định cao sau 4 lần tái sử dụng. Đây là vật liệu có triển vọng ứng dụng trong thực tiễn để làm chất lỏng bơm ép trong TCTHD góp phần giảm chi phí.

KIẾN NGHỊ

❖ Tiếp tục nghiên cứu khảo sát sự thay đổi tính dính ướt của đá vỉa của hệ GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP).

❖ Thử nghiệm bơm ép các dung dịch PMNPs, GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) trên mô hình mẫu lõi tầng Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ.

❖ Tiến tới thử nghiệm bơm ép các dung dịch vật liệu trên pilot.

❖ Lựa chọn, sản xuất thử nghiệm và thử nghiệm bơm ép ngoài thực địa giàn khai thác hệ dung dịch PMNPs, GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP)

❖ Tiến tới áp dụng ba dung dịch PMNPs, GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) làm chất lỏng bơm ép trong TCTHD ngoài thực tế của ngành khai thác dầu khí.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ

1. **Thi-Lieu Nguyen**, Anh-Quan Hoang, Phuong-Tung Nguyen, Anh-Tuyen Luu, Duy-Khanh Pham, Van-Phuc Dinh, Quang-Hung Nguyen, Van-Toan Le, Hai Nguyen Tran, Thi-Bich Luong, *Stable dispersion of graphene oxide–copolymer nanocomposite for enhanced oil recovery application in high-temperature offshore reservoirs*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, Vol. 628, p. 127343
2. **Thi-Lieu Nguyen**, Anh-Quan Hoang, Duy-Khanh Pham, Hai Bang Truong and Phuong-Tung Nguyen, *Synthesis and evaluation of magnetite nanoparticles coated with (acrylamide-vinylpyrrolidone) polymers on the thermostability for application in harsh offshore reservoirs*, Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2023, Vol.14 (2023) 015013 (11pp)
3. **Nguyễn Thị Liễu**, Bạch Thị Mỹ Hiền, Đặng Thị Thu Trang, Nguyễn Văn Lục, Nguyễn Phương Tùng, *Tổng hợp và biến tính vật liệu nano oxit sắt từ ứng dụng trong tăng cường thu hồi dầu*, Tạp chí Khoa học và Công nghệ, Số 49, p 110-117, 2021
4. **Thi-Lieu Nguyen**, Duy-Khanh Pham, Xuan-Truong Mai, Anh-Quan Hoang and Phuong-Tung Nguyen, *Optimized - Polymer - Coated Magnetic Nanoparticles Preparation for use as an Enhanced Oil Recovery Agent*, Proceedings of IWNA 2019, p 227-236, 06 - 09 November 2019.
5. Anh-Quan Hoang, **Thi-Lieu Nguyen**, Anh-Tuyen Luu, Van-Toan Le, Duy-Khanh Pham, Phuong-Tung Nguyen *Graft-polymerization of acrylamide onto pre- polyvinyl pyrrolidone matrix and evaluation of combined copolymer product and graphene oxide nanofluids on the EOR potential in high-temperature offshore oilfields*, Proceedings of IWNA 2023, p 363-367, 08 - 11 November 2023.