

**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 VỈA DẦU XA BỜ NHIỆT ĐỘ
CAO**

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

Hà Nội- Năm 2024

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 VỈ DẦU XA BỜ NHIỆT ĐỘ
CAO**

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

Mã số: 9440125

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS. TS Nguyễn Phương Tùng
2. TS. Nguyễn Hoàng Duy

Hà Nội- Năm 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano từ tính bọc polymer và vật liệu graphene oxide kết hợp polymer AM-NVP/AM-PVP định hướng ứng dụng trong tăng cường thu hồi dầu tại các vỉa dầu xa bờ nhiệt độ cao" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Liễu

LỜI CẢM ƠN

Lời đầu tiên, tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới PGS.TS. Nguyễn Phương Tùng và TS. Nguyễn Hoàng Duy, những người Thầy đã dành cho tôi sự động viên giúp đỡ tận tình và những định hướng khoa học hiệu quả trong suốt quá trình thực hiện luận án này. Đặc biệt tôi gửi lời cảm ơn chân thành nhất đến cô giáo PGS.TS. Nguyễn Phương Tùng ngoài việc hướng dẫn, động viên tôi cô còn thông cảm và giúp tôi vượt qua rất nhiều biến cố để hoàn thành cuốn luận án này. Ngoài ra, tôi cũng gửi lời cảm ơn tới ThS. Hoàng Anh Quân, kỹ sư Phạm Duy Khanh- Viện khoa học Vật liệu ứng dụng, trong suốt quá trình làm luận án đã giúp đỡ tôi rất nhiều. Xin gửi lời cảm ơn tới tất cả các bạn sinh viên làm khóa luận tốt nghiệp với tôi đã hỗ trợ một phần thực nghiệm trong luận án này.

Tôi xin cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của Ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng đối với tôi trong quá trình thực hiện luận án.

Tôi xin cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của Ban lãnh đạo Khoa Công nghệ Hóa học, trường Đại học Công nghiệp TpHCM và của trường ĐH công nghiệp Tp.HCM đối với tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án.

Sau cùng, tôi xin cảm ơn và thực sự không thể quên được sự giúp đỡ tận tình của các thầy cô, bạn bè và sự động viên, tạo điều kiện của những người thân trong gia đình trong suốt quá trình tôi hoàn thành luận án này.

Tác giả luận án

Nguyễn Thị Liễu

MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN	i
LỜI CẢM ƠN	ii
MỤC LỤC.....	iii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT.....	vi
DANH MỤC BẢNG BIỂU	viii
DANH MỤC HÌNH ẢNH	x
MỞ ĐẦU.....	1
1. Mục tiêu nghiên cứu của luận án.....	3
1.1. Mục tiêu tổng quan.....	3
1.2. Mục tiêu cụ thể.....	3
2. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án.....	3
2.1. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer (PMNPs).....	3
2.2. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano GO-Polymer dưới tác dụng tia gama.....	3
3. Ý nghĩa khoa học, thực tiễn.....	4
4. Tính mới của luận án.....	4
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....	6
1.1. Tăng cường thu hồi dầu.....	6
1.1.1. Tổng quan về quá trình tăng cường thu hồi dầu.....	6
1.1.2. Các phương pháp TCTHD.....	6
1.1.3. Cơ chế tăng cường thu hồi dầu.....	9
1.2. Các vật liệu sử dụng trong TCTHD.....	16
1.2.1. Vật liệu nano - Chất lỏng nano trong TCTHD.....	16
1.2.2. Vật liệu Polymer và GO-Polymer (GO-P).....	23
CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM.....	34
2.1. Hóa chất và vật liệu.....	34
2.1. Thiết bị, dụng cụ, phần mềm.....	36
2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu nano từ tính bọc polymer-PMNPs.....	39
2.2.1. Tổng hợp nano oxit sắt từ MNPs.....	39
2.2.2. Quy trình tổng hợp hạt nano Fe_3O_4 bọc Oleic acid (OMNPs).....	40
2.2.3. Quy trình tổng hợp vật liệu nano OMNPs bọc copolymer AM-NVP (PMNPs).	41

2.2.4. Tối ưu hóa các thông số của phản ứng polymer hóa.....	41
2.3. Quy trình tổng hợp vật liệu nano GO ghép polymer -GO-P(AM-NVP).....	44
2.3.1. Tổng hợp Graphene oxide.....	44
2.3.2. Tổng hợp copolymer AM-NVP dưới tác động chiếu xạ tia gama.....	44
2.3.3. Tổng hợp vật liệu nano GO-P(AM-NVP).....	46
2.4. Quy trình tổng hợp vật liệu nano GO ghép polymer- GO-P(AM-PVP)	47
2.4.1. Chiếu xạ trước polymer PVP	47
2.4.2. Tổng hợp Polymer P(AM-PVP)	48
2.4.3. Tổng hợp vật liệu nano GO-P(AM-PVP).....	52
2.5. Các phương pháp phân tích đặc trưng hóa lý của vật liệu PMNPs, GO-P(AM-NVP), GO-P(AM-PVP)	52
2.6. Các phương pháp phân tích hiệu quả tăng cường thu hồi dầu	54
2.6.1. Đánh giá độ ổn định nhiệt và ổn định hóa học của PMNPs, GO-polymer ...	54
2.6.2. Đánh giá khả năng thay đổi tính dính ướt của đá vôi	55
2.6.3. Đánh giá khả năng giảm sức căng bề mặt.....	56
2.6.4. Đánh giá khả năng tái sử dụng của PMNPs.....	56
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	57
3.1. Kết quả tổng hợp vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer- PMNPs.....	57
3.1.1. Phân tích cấu trúc vật liệu PMNPs.....	57
3.1.2. Kích thước và hình thái hạt.....	62
3.1.3. Đặc trưng từ tính của vật liệu PMNPs.....	65
3.1.4. Kết quả tối ưu hóa quá trình polymer hóa	66
3.1.5. Đánh giá khả năng ứng dụng trong TCTHD của vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer-PMNPs.....	70
3.2. Kết quả tổng hợp vật liệu GO-P(AM-NVP).....	77
3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của liều chiếu xạ tia gama tới sản phẩm P(AM-NVP).77	
3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thành phần và nồng độ monomer đến hiệu suất sản phẩm, trọng lượng phân tử và độ nhớt copolymer P(AM-NVP).....	78
3.2.3. Tối ưu hóa quá trình tổng hợp copolymer P(AM-NVP).....	80
3.2.4. Các đặc trưng lý hóa của P(AM-NVP) và GO-P(AM-NVP).....	83
3.2.5. Đánh giá khả năng ứng dụng vật liệu GO-P(AM-NVP) trong TCTHD	90
3.3. Tổng hợp vật liệu GO-P(AM-PVP).....	93

3.3.1. Kết quả tối ưu hóa các thông số thời gian phản ứng và nồng độ AM của phản ứng polymer hóa ghép.....	96
3.3.2. Các đặc trưng hóa lý của P(AM-PVP) và GO-P(AM-PVP).....	99
3.3.3. Đánh giá khả năng ứng dụng vật liệu GO-P(AM-PVP) trong TCTHD.....	108
3.3.4. Bảng kết luận so sánh các vật liệu đã được tổng hợp.....	112
CHƯƠNG 4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....	114
KẾT LUẬN.....	114
KIẾN NGHỊ.....	115
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ.....	116
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	117
PHỤ LỤC.....	130

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU, CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Từ viết đầy đủ
TCTHD	Tăng cường thu hồi dầu
HSTHD	Hiệu suất thu hồi dầu
HĐBM	Hoạt động bề mặt
NPs	Nanoparticles
MNPs	Magnetic nanoparticles (các hạt nano từ tính)
OMNPs	Oleic -coated Magnetic nanoparticles Hạt nano Fe ₃ O ₄ bọc bởi oleic acid)
PMNPs	Polymer-coated magnetic nanoparticles (Copolymer NVP – co – AM bọc OMNPs)
PMNPs A	Polymer-coated magnetic nanoparticles A (Copolymer NVP – co – AM bọc OMNPs) OMNPs được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa
PMNPs B	Polymer-coated magnetic nanoparticles B (Copolymer NVP – co – AM bọc OMNPs) OMNPs được tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt
IFT	Interfacial tension - Sức căng bề mặt
NVP	N-vinylpyrrolidone
AM	Acrylamide
SDS	Sodium dodecyl sulfate
XRD	X-ray diffraction- Nhiễu xạ tia X
VSM	Vibrating sample magnetometer (Phép đo từ kế mẫu rung)
FTIR	Fourier transfer infrared (Phép đo quang phổ hồng ngoại)
GPC	Gel permeation chromatography (Phép đo sắc ký Gel)
DLS	Phép đo tán xạ ánh sáng động học
SEM	Scanning electron microscope (Kính hiển vi điện tử quét)
SEM-EDX	Scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy
TEM	Transmission electron microscope (Kính hiển vi điện tử truyền qua)
TGA	Thermogravimetric analysis (Phép đo phân tích nhiệt trọng lượng)
P(AM-NVP)	Poly(acrylamide-N-vinylpyrrolidone) copolymers
PVP	Polyvinylpyrrolidone

Từ viết tắt	Từ viết đầy đủ
GO	Graphen oxide
P(AM-PVP)	Poly(acrylamide-plyvinylpyrrolidone) copolymers
GO-P(AM-NVP)	P(AM-NVP) copolymers covalently couple with graphene oxidenanocomposite
GO-P(AM-PVP)	P(AM-PVP) copolymers covalently couple with graphene oxidenanocomposite
XNLD	Xí nghiệp liên doanh

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 2.1 Hóa chất và vật liệu	34
Bảng 2.2 Thành phần và tính chất của nước biển [99]	35
Bảng 2.3 Tính chất của dầu thô mỏ Bạch Hổ [100].....	36
Bảng 2.4 Đặc điểm của tầng Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ [101]	36
Bảng 2.5 Thiết bị, dụng cụ và phần mềm sử dụng để mô tả đặc tính/ nghiên cứu các vật liệu tổng hợp được	37
Bảng 2.6 Các điều kiện phản ứng polymer hóa	42
Bảng 2.7 Các thông số của quy hoạch thực nghiệm	42
Bảng 2.8 Giá trị và khoảng biến thiên của các tham số	43
Bảng 2.9 Ma trận trực giao cấp hai cho quá trình polymer hóa.....	43
Bảng 2.10 Điều kiện thực nghiệm cho quá trình tối ưu hóa phản ứng trùng hợp.....	46
Bảng 2.11 Điều kiện thực nghiệm cho quá trình tối ưu hóa phản ứng trùng hợp AM-PVP	50
Bảng 2.12 Điều kiện thực nghiệm cho quá trình phản ứng polymer hóa ghép AM-PVP	51
Bảng 3.1. Các peak và liềm kết trong vật liệu PMNPs	58
Bảng 3.2. Ma trận kế hoạch trực giao cấp hai của phản ứng polymer hóa.....	67
Bảng 3.3. Độ nhớt của PMNPs A và B phân tán trong nước biển tại các nồng độ khác nhau.....	71
Bảng 3.4. Đồ thị biểu diễn độ nhớt của PMNPs A và PMNPs B ở các nồng độ.....	73
Bảng 3.5. Sức căng bề mặt liên diện và độ nhớt của chất lỏng nano MNPs và PMNPs sau khi thu hồi và tái sử dụng	76
Bảng 3.6. Ảnh hưởng của liều chiếu xạ gama tới sản phẩm P(AM-NVP).....	77
Bảng 3.7. Ảnh hưởng của thành phần monomer và nồng độ đến hiệu suất sản phẩm và trọng lượng phân tử.....	79
Bảng 3.8. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol(AM/NVP) và nồng độ monomer đến độ nhớt của sản phẩm	80
Bảng 3.9. Giá trị độ nhớt của dung dịch polymer 0,5 % khối lượng ở các điều kiện trùng hợp khác nhau.....	81
Bảng 3.10. Kết quả tối ưu hóa.....	81

Bảng 3.11. Độ nhớt của dung dịch polymer ở điều kiện tối ưu ở các nồng độ khác nhau.....	83
Bảng 3.12. Các peak và liên kết của vật liệu	84
Bảng 3.13. Kết quả FTIR của GO-P(AM-NVP), P(AM-NVP), GO	85
Bảng 3.14. Độ nhớt của hệ phân tán GO-P(AM-NVP) trong nước biển ở các nồng độ khác nhau	91
Bảng 3.15. Ngoại quan của dung dịch P(AM-NVP) 0.5% kl và hệ phân tán GO-P(AM-NVP)1.0 %kl trong quá trình ủ.....	91
Bảng 3.16. Độ nhớt của dung dịch P(AM-NVP) và của hệ phân tán GO-P(AM-NVP) trong quá trình ủ.....	92
Bảng 3.17. Hiệu suất phản ứng polymer hóa ghép ở các thời gian và liều chiếu xạ PVP khác nhau.....	95
Bảng 3.18. Hiệu suất phản ứng polyme hóa ghép ở các điều kiện trung hợp khác nhau.....	96
Bảng 3.19. Kết quả tối ưu hóa các thông số ảnh hưởng của quá trình polymer hóa ghép.....	97
Bảng 3.20. Độ nhớt dung dịch polymer ở điều kiện tối ưu ở các nồng độ khác nhau	98
Bảng 3.21. Kết quả FTIR của GO-P(AM-PVP), P(AM-PVP), GO	101
Bảng 3.22. Kết quả SEM-EDX của vật liệu GO-P(AM-PVP)	105
Bảng 3.23. Ngoại quan của dung dịch P(AM-PVP) 0,3 % kl và của hệ phân tán GO-P(AM-PVP) 0,5kl trong quá trình ủ.....	110
Bảng 3.24. Độ nhớt của vật liệu P(AM-PVP) 0.3 %kl và GO-P(AM-PVP) 0.5 %kl	110
Bảng 3.25. So sánh đặc tính các loại vật liệu đã tổng hợp.....	112

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1 Nguyên lý chung các phương pháp TCTHD [10].....	7
Hình 1.2 Ảnh hưởng của N_c đến độ bão hòa dầu dư.....	10
Hình 1.3 Mối quan hệ giữa số mao dẫn N_c và hiệu suất thu hồi dầu	11
Hình 1.4 Sự vọt nước sớm và hiệu quả quét của phương pháp bơm ép nước và bơm ép polymer	12
Hình 1.5 Sơ đồ thay đổi hệ số quét theo diện tích khi đẩy dầu bằng bơm ép nước và bơm ép polyme	13
Hình 1.6 Mô phỏng quá trình đẩy dầu của chất lỏng nano	14
Hình 1.7 Mối quan hệ giữa áp lực phá hủy cấu trúc và kích thước hạt	15
Hình 1.8 Phương pháp chuyển pha lỏng – rắn- dung dịch [50].....	20
Hình 1.9 a. Bột acrylamide; b. Acrylamide; c. polyacrylamide	24
Hình 1.10 Phản ứng thủy phân PAM.....	25
Hình 1.11 Cấu trúc của NVP.....	26
Hình 2.1 Thiết bị chiếu xạ gamma Co-60 (Isclédavachel).....	37
Hình 2.2 Quy trình tổng hợp PMNPs.....	39
Hình 2.3 Sơ đồ tổng hợp vật liệu GO-P(AM-NVP).....	44
Hình 2.4 Minh họa tổng thể quá trình đồng trùng hợp NVP-AM bằng chiếu xạ tia gamma.....	45
Hình 2.5 Quy trình tổng hợp GO-P(AM-PVP).....	47
Hình 2.6 Minh họa quá trình trùng hợp AM-PVP bằng chiếu xạ trước tia gamma..	48
Hình 2.7 Máy đo góc tiếp xúc OCA-20	56
Hình 3.1 Phổ FT-IR của OA, MNPs, OMNPs, PMNPs	57
Hình 3.2. Giảm độ nhiễu xạ tia X của MNPs, OMNPs và PMNPs (MNPs được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa (A), và bằng phương pháp thủy nhiệt (B)).....	59
Hình 3.3. Kết quả TGA của (a) copolymer P(AM-NVP)	60
Hình 3.4. Phổ XPS của PMNPs (a) và phổ XPS của Fe2p (b), O1s(c), C1s (d), N1s (e) và sự phân bố nguyên tố của PMNPs.....	62
Hình 3.5. Ảnh TEM của MNPsA (a) và MNPs B (b); Ảnh TEM của PMNPsA(c) và PMNPsB(d).....	63

Hình 3.6. Phân bố kích thước hạt DLS và thế zeta của PMNPs với MNPs tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa (A) và phương pháp thủy nhiệt (B) trong nước biển.....	65
Hình 3.7. Kết quả VSM của MNPs và PMNPs với MNPs tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa (A) và phương pháp thủy nhiệt (B).....	66
Hình 3.8. Bề mặt đáp ứng %m AM-NVP bọc lên MNPs	68
Hình 3.9. Kết quả tối ưu hóa phản ứng polymer hóa bằng phần mềm Stargraphics	69
Hình 3.10. Kết quả tối ưu hóa phản ứng polymer hóa bằng phần mềm Stargraphics	70
Hình 3.11. Đồ thị biểu diễn độ nhớt của PMNPs A và PMNPs B ở các nồng độ	71
Hình 3.12. Đồ thị biểu diễn độ nhớt của PMNPs A và PMNPs B ở các nồng độ	72
Hình 3.13. Ảnh hưởng của nồng độ PMNPs tới góc tiếp xúc và SCBM liên diện...	74
Hình 3.14. Ngoại quan của dung dịch MNPs và PMNPs sau khi tái sử dụng	75
Hình 3.15. Copolymer P(AM-NVP) sau khi tinh chế (a) và copolymer P(AM-NVP) phân tán trong nước biển	78
Hình 3.16. Bề mặt đáp ứng độ nhớt của dung dịch copolymer 0.5 % khối lượng ...	82
Hình 3.17. Phổ FT-IR của P(AM-NVP) (a), NVP(b) và AM(c)	83
Hình 3.18. Phổ FT-IR của GO-P(AM-NVP) (a), P(AM-NVP) (b), GO(c)	84
Hình 3.19. Phổ Raman của GO và nanocomposite GO-P(AM-NVP).....	86
Hình 3.20. Ảnh SEM của copolymer P(AM-NVP) (a, b) và nanocomposite GO-P(AM-NVP).....	87
Hình 3.21. Kết quả SEM-EDX của GO-P(AM-NVP).....	87
Hình 3.22. Ảnh ảnh xạ SEM về cấu trúc đứt gãy của GO-P(AM-NVP)(a); Ảnh ảnh xạ nguyên tố của GO-P(AM-NVP):(b) oxy; (c) cacbon; (d) nitơ	88
Hình 3.23. Phổ XPS của GO-P(AM-NVP)(a) và phổ XPS của C1s(b), O1s(c), N1s(d)	89
Hình 3.24. Kết quả độ nhớt P(AM-NVP) 0.5 % khối lượng phân tán trong nước biển ủ ở nhiệt độ 123 °C và GO-P(AM-NVP) 1.0 % khối lượng phân tán trong nước biển ủ ở nhiệt độ 135 °C theo thời gian ủ	93
Hình 3.25. (a) Polymer P(AM-PVP) phân tán trong nước biển với nồng độ 1.0 %; (b) Polymer P(AM-PVP) sau khi đã được làm sạch bằng Soxhlet	94

Hình 3.26. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian và liều chiếu xạ tới hiệu suất phản ứng.....	95
Hình 3.27. Bề mặt đáp ứng hiệu suất của phản ứng polymer hóa ghép	98
Hình 3.28. Độ nhớt của polymer P(AM-PVP) và PVP theo nồng độ.....	99
Hình 3.29. Phổ FT-IR hệ phân tán GO–P(AM-PVP) (a), P(AM-PVP) (b) và GO (c)	100
Hình 3.30. Phổ Raman của GO và nanocomposite GO-P(AM-PVP).....	101
Hình 3.31. Kết quả TGA của P(AM-PVP)	102
Hình 3.32. Kết quả TGA của GO-P(AM-PVP)	103
Hình 3.33. Kết quả SEM của copolymer P(AM-PVP)	104
Hình 3.34. Kết quả SEM của GO-P(AM-PVP)	104
Hình 3.35. Kết quả SEM mapping GO-P(AM-PVP).....	105
Hình 3.36. 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	106
Hình 3.37. Đồ thị biểu diễn độ nhớt của GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) ...	109
Hình 3.38. 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 123°C và 135°C theo ngày ủ	111

1 MỞ ĐẦU

Năng lượng là một trong những yếu tố quyết định sự phát triển kinh tế, đời sống của xã hội loài người. Việc đáp ứng nhu cầu về năng lượng luôn là mối quan tâm hàng đầu trong sự nghiệp phát triển kinh tế hiện nay. Chúng ta không thể bác bỏ một thực tế rằng công nghệ hiện đại đang hướng tới nguồn năng lượng tái tạo. Tuy nhiên, mức tiêu thụ năng lượng được dự đoán là sẽ tăng 50 % vào năm 2030 và nếu chỉ riêng năng lượng tái tạo không thể đáp ứng đủ. Theo thông tin dự báo năng lượng Hoa Kỳ thì năng lượng hóa thạch vẫn sẽ là nguồn năng lượng chủ yếu trong vài thập kỷ tới [1].

Bên cạnh đó, dầu khí là nguồn nguyên liệu vô cùng quan trọng cho công nghiệp hóa học. Do đó khai thác dầu khí hiệu quả và bền vững luôn là nhiệm vụ tiên quyết của ngành công nghiệp dầu khí. Tuy nhiên, thời kỳ khám phá ra các mỏ dầu lớn, giá rẻ đã qua và phần lớn các mỏ dầu trên thế giới và đặc biệt ở Việt Nam đã qua giai đoạn khai thác đỉnh cao và sản lượng đã sụt giảm. Với các kỹ thuật khai thác dầu khí hiện nay, thông thường sau giai đoạn khai thác sơ cấp và thứ cấp, còn một lượng dầu rất lớn (khoảng 70 % trữ lượng dầu của có thể khai thác của vỉa) lưu lại trong cấu trúc xốp, nứt nẻ của đá vỉa. Ở Việt Nam sau thời gian dài khai thác các mỏ dầu lớn của Việt Nam như mỏ Bạch Hổ, Rồng Đông, Sư Tử Đen đã đi vào giai đoạn suy giảm sản lượng cùng với đó là độ ngập nước tăng cao tại nhiều giếng khai thác đồng thời xuất hiện các hiện tượng phức tạp như: sa lắng muối, hình thành paraffine hay xuất hiện cát trong lòng giếng làm giảm khả năng khai thác của giếng. Ngoài ra, việc khai thác các mỏ dầu càng trở nên khó khăn do các vỉa dầu ngoài khơi có nhiệt độ cao, nước biển có độ mặn và độ cứng cao. Việc nghiên cứu các giải pháp kiểm chế đà suy giảm sản lượng, cải thiện hiệu quả khai thác và gia tăng hệ số thu hồi dầu đối với các mỏ dầu khí hiện nay là nhiệm vụ cấp thiết.

Quá trình tăng cường thu hồi dầu (TCTHD) nhằm thu hồi một lượng dầu bị bẫy lại trong vỉa sau giai đoạn khai thác sơ cấp và thứ cấp. Phương pháp khai thác thứ cấp thường được áp dụng là bơm nước vào các giếng bơm ép để duy trì áp lực vỉa cao hơn áp lực tách khí và quét các đới dầu đến giếng khai thác. Các phương pháp TCTHD hóa học là đưa vào vỉa các tác nhân ngoại lai nhằm cải thiện một số tính chất của các chất lưu, đá vỉa để cải thiện hệ số quét hoặc hệ số đẩy hoặc cả hai, từ đó dầu thu hồi được nhiều hơn. Các công nghệ tăng cường thu hồi dầu đang được sử dụng

hiện nay mới chỉ có thể khai thác thêm được 1-3 % lượng dầu tại chỗ. Do có rất nhiều thách thức cho quá trình TCTHD trong vỉa như nhiệt độ cao, độ muối cao, quá trình hấp phụ và giải hấp phụ trên bề mặt đá vỉa, tính dính ướt dầu của đá vỉa,... Tất cả những yếu tố này làm giảm cấp về mặt hóa học, giảm độ bền nhiệt của các tác nhân được bơm ép cũng như do hấp phụ, dẫn đến hiệu quả TCTHD không cao.

Với việc khai thác gần đây tại các vỉa chứa dầu ở sâu hơn và nóng hơn. Nhu cầu cấp thiết đã đặt ra là các vật liệu bơm ép nhất là đối với các polymer phải có thể chịu được nhiệt độ cao hơn (lên tới 120 °C) cũng như độ muối và độ cứng của nước biển cao hơn, đặc biệt đối với các nguồn nước ngoài khơi. Trong đó có các vỉa Miocene và Oligocene – một trong những đối tượng sản xuất dầu thiết yếu không chỉ ở Việt Nam mà còn ở Đông Nam Á.

Các kỹ thuật TCTHD thông thường (phương pháp tiếp cận bằng vi khuẩn, phương pháp phun khí, phương pháp nhiệt...) có thể gặp những khó khăn đáng kể chẳng hạn như sự vọt sớm của chất lỏng bơm ép tại các giếng sản xuất và vẫn để lại một lượng lớn dầu chưa được thu hồi [2]. Các phương pháp TCTHD hóa học đã được nghiên cứu trong vài thập kỷ gần đây bao gồm phương pháp bơm chất kiềm, bơm ép polymer và chất hoạt động bề mặt. Chúng được sử dụng cho TCTHD do làm thay đổi sức căng bề mặt (SCBM), tính dính ướt và tỷ số linh động. Tuy nhiên các phương pháp này chi phí cao hoặc làm hư hại các hồ chứa. Ngoài ra mức tiêu thụ lượng hóa chất cao chưa kể việc chúng bị thất thoát cũng là những thách thức của phương pháp này [3]. Do đó, một kỹ thuật mới của TCTHD với mức chi phí thấp, hiệu quả cao, thân thiện với môi trường cần được phát triển. Để đáp ứng yêu cầu này, bơm ép chất lỏng nano là một trong những bước đột phá trong TCTHD. Các cơ chế chính của quá trình TCTHD bằng chất lỏng nano được nêu bật trong luận án này đó là sự thay đổi tỷ số linh động, thay đổi tính dính ướt, làm giảm sức căng bề mặt [4], [5], [6].

Dựa trên các tính chất đặc biệt của chất lỏng nano trong TCTHD chúng tôi đã tiến hành tổng vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer và vật liệu GO-Polymer để làm chất lỏng nano ứng dụng trong TCTHD tại các vỉa xa bờ có điều kiện khắc nghiệt (như áp suất cao, nhiệt độ cao, nước bơm ép có độ muối và độ cứng cao).

1. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

1.1. Mục tiêu tổng quan

Nghiên cứu tổng hợp chất lỏng nano có khả năng ứng dụng trong TCTHD tại các vỉa xa bờ nhiệt độ cao.

1.2. Mục tiêu cụ thể

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.

2. Các nội dung nghiên cứu chính của luận án

2.1. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer (PMNPs)

- ❖ Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano oxit sắt từ bằng phương pháp đồng kết tủa và phương pháp thủy nhiệt. Biến tính vật liệu nano oxit sắt từ bằng polymer AM-NVP tạo PMNPs.
- ❖ Nghiên cứu tối ưu hóa các điều kiện phản ứng polymer hóa như nhiệt độ, thời gian phản ứng để thu được hàm lượng polymer bọc vào vật liệu nano oxit sắt từ là cao nhất.
- ❖ Nghiên cứu các đặc trưng hóa lý của vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer .
- ❖ Đánh giá độ ổn định nhiệt, ổn định hóa học của hệ chất lỏng nano oxit sắt từ bọc polymer ở điều kiện vỉa Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ.
- ❖ Đánh giá khả năng thay đổi tính dính ướt của đá vỉa và giảm SCBM của chất lỏng nano oxit sắt từ bọc polymer ứng dụng trong TCTHD.

2.2. Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano GO-Polymer dưới tác dụng tia gamma

- ❖ Nghiên cứu tối ưu hóa các điều kiện của quá trình copolymer hóa như tỉ lệ mol giữa các monomer và nồng độ monomer để thu được độ nhớt copolymer phù hợp.
- ❖ Nghiên cứu tổng hợp copolymer bền nhiệt AM-NVP dưới tác động chiếu xạ trực tiếp tia gamma và copolymer AM-PVP theo phương pháp polymer hóa ghép AM lên mạng PVP chiếu xạ trước ở điều kiện tối ưu.
- ❖ Nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano GO- Polymer.
- ❖ Nghiên cứu đặc trưng hóa lý của vật liệu GO-Polymer.
- ❖ Đánh giá độ ổn định nhiệt, ổn định hóa học của vật liệu nano GO-Polymer được phân tán trong nước biển ở điều kiện nhiệt độ vỉa Miocene, Oligocene mỏ Bạch Hổ định hướng ứng dụng trong TCTHD.

3. Ý nghĩa khoa học, thực tiễn

❖ *Ý nghĩa khoa học:* Tổng hợp thành công vật liệu nano từ tính PMNPs mới 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 tại các mỏ dầu xa bờ. Bên cạnh đó, việc khảo sát các điều kiện tổng hợp tối ưu các vật liệu PMNPs, GO-P(AM-NVP), GO-P(AM-PVP) và sử dụng phương pháp tổng hợp chiếu xạ trước tia gamma để tổng hợp GO-P(AM-PVP) là những đóng góp mới về mặt khoa học trong lĩnh vực TCTHD.

❖ *Ý nghĩa thực tiễn:*

Việc tìm kiếm các giải pháp phù hợp để TCTHD ứng dụng cho tầng Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ là một yêu cầu cấp thiết của XNLD Vietsopetro và cũng là nhiệm vụ quan trọng của công nghiệp khai thác dầu khí nước ta hiện nay. Ngoài ra, nhiều mỏ dầu xa bờ của Việt Nam đang khai thác có điều kiện khắc nghiệt như nhiệt độ cao, độ muối và độ cứng cao cần phải đầu tư áp dụng công nghệ TCTHD. Vì vậy, nghiên cứu thành công giải pháp cho TCTHD mỏ Bạch Hổ sẽ là tiền đề thuận lợi để phát triển ứng dụng cho các mỏ khác tại thềm lục địa Việt Nam và trong khu vực trong những năm sắp tới. Luận án đã tổng hợp được các hệ vật liệu dùng làm chất bơm ép trong TCTHD và khảo sát các điều kiện ứng dụng vào thực tế với các điều kiện giả định của tầng Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ đạt được những kết quả khả quan.

4. Tính mới của luận án

Luận án đã tổng hợp thành công ba hệ vật liệu nano mới:

- Tổng hợp thành công vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer AM-PVP (PMNPs) bằng phương pháp đồng kết tủa và phương pháp thủy nhiệt kết hợp với vi nhũ;
- Tổng hợp thành công vật liệu nano GO-P(AM-NVP) bằng phương pháp chiếu xạ trực tiếp tia gama giúp cho sản phẩm tạo ra có độ tinh khiết cao, dễ gia tăng quy mô sản xuất, dễ kiểm soát và điều chỉnh quá trình sản xuất;
- Tổng hợp thành công vật liệu nano GO-P(AM-PVP) bằng phương pháp chiếu xạ trước tia gama. Điều này thuận tiện cho việc tổng vật liệu ngay tại giàn khoan khai thác, giảm giá thành vận chuyển mang lại hiệu quả kinh tế.

Ngoài ra, luận án đã nghiên cứu được điều kiện tối ưu cho các phản ứng polymer hóa sử dụng quy hoạch thực nghiệm và phần mềm Star Graphics. Vai trò của AM-NVP và AM-PVP cũng được làm sáng tỏ thông qua nghiên cứu cơ chế tăng cường thu hồi dầu.

Cả ba hệ vật liệu có độ bền nhiệt và ổn định hóa học cao góp phần phát triển thêm vật liệu nano mới trong TCTHD với hiệu suất thu hồi dầu cao trong môi trường khắc nghiệt của vỉa (độ cứng, độ muối của nước biển cao).

CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Tăng cường thu hồi dầu

1.1.1. Tổng quan về quá trình tăng cường thu hồi dầu

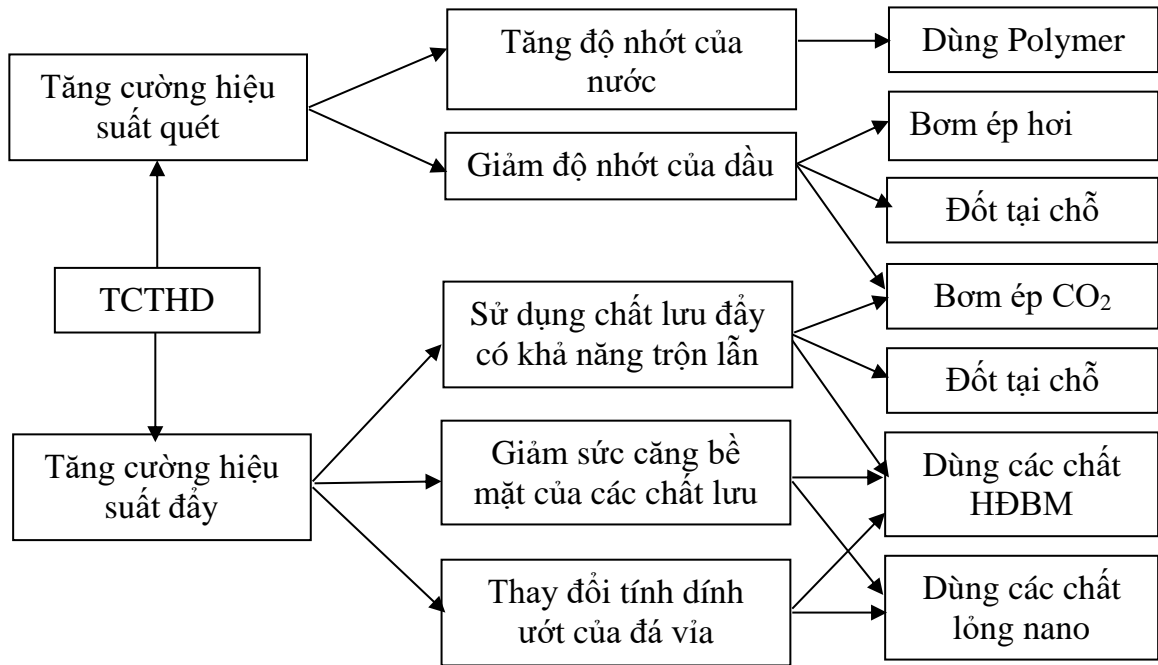
Với các kỹ thuật khai thác dầu khí hiện nay, thông thường sau giai đoạn khai thác sơ cấp và thứ cấp, còn một lượng dầu rất lớn khoảng 70-75% lưu lại trong cấu trúc xốp, nứt nẻ của đá vữa [7]. Nhưng việc thu hồi nó luôn là một nhiệm vụ vô cùng khó khăn. Trong giai đoạn khai thác dầu sơ cấp và thứ cấp, dầu dịch chuyển trong vỉa và đưa lên bề mặt chủ yếu dựa vào năng lượng nội tại của vỉa hoặc/và bổ sung từ bên ngoài vào bằng các kỹ thuật, công nghệ khai thác dầu không quá phức tạp nên được gọi là thu hồi dầu thông thường (COR)[8].

Sau thời gian bơm ép nước, lượng dầu dưới vỉa bị giảm dẫn đến việc dùng áp lực nước để đẩy dầu lên không còn tác dụng. Khi đó phần lớn nước được bơm xuống sẽ nằm lại ở đáy giếng trong khi dầu vẫn còn mắc kẹt trong những khe đá hoặc bám vào đá [9].

Vì vậy, để có thể tiếp tục khai thác và thu hồi dầu, cần đưa vào vỉa dầu các tác nhân ngoại lai chưa có trong vỉa nhằm thay đổi đặc tính của lưu chất và đá vữa, như làm giảm các lực giữ dầu trong các lỗ rỗng của đá vữa cũng như thay đổi tính dính ướt của đá; giảm sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha dầu – nước; giảm độ nhớt của dầu và/hoặc tăng độ nhớt của dung dịch bơm ép,... Các phương pháp được sử dụng trong giai đoạn này như phương pháp bơm ép chất hoạt động bề mặt, bơm ép polymer hay bơm ép chất lỏng nano được gọi là giai đoạn khai thác tam cấp (bậc ba), thường được biết đến với tên gọi là giai đoạn tăng cường thu hồi dầu (TCTHD). Giai đoạn này giúp tăng tính linh động của dầu để tăng sản lượng khai thác.

1.1.2. Các phương pháp TCTHD

Tất cả các phương pháp TCTHD được nghiên cứu đều nhằm mục đích để tăng lực mao dẫn. Hình 1.1 thể hiện nguyên lý chung của các phương pháp TCTHD bao gồm cả phương pháp vật lý và hóa học. Một trong những phương pháp thu hồi dầu khá hiệu quả là phương pháp sử dụng chất lỏng nano làm chất bơm ép bơm vào trong vỉa nhằm giảm sức căng bề mặt liên diện của dầu và nước và làm thay đổi tính dính ướt của đá vữa.



Hình 1.1 Nguyên lý chung các phương pháp TCTHD [10]

Các kỹ thuật tăng cường thu hồi dầu có thể được phân thành 2 phương pháp: phương pháp vật lý (phương pháp nhiệt) và phương pháp hóa học. Các phương pháp này làm giảm các lực giữ dầu ở trong lỗ rỗng, xốp của vỉa đá, làm giảm sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha dầu và nước hoặc làm giảm độ nhớt của dầu, tăng độ nhớt của dung dịch bơm ép hoặc thay đổi các đặc tính của vỉa dầu để có thể dễ dàng được khai thác hơn [1].

Phương pháp vật lý bao gồm bơm khí và bơm nhiệt. Bơm khí (có thể sử dụng các loại khí có thể trộn lẫn như khí CO₂, khí tự nhiên hoặc N₂) vào trong bể chứa để giảm sức căng bề mặt (SCBM) giữa dầu và nước. Trong phương pháp này, lưu chất bơm thường nhanh chóng chảy xói qua các khối đá xốp bên trong vỉa và bỏ qua hầu hết các lượng dầu có tại đó do tỷ lệ linh động (quyết định bởi độ thấm thấu và độ nhớt của lưu chất khí so với của dầu) không phù hợp. Nhược điểm của phương pháp này là phụ thuộc nhiều vào áp suất, nhiệt độ của vỉa dầu và thành phần dầu thô [11].

Bơm nhiệt bao gồm bơm hơi tuần hoàn, hơi nước và đốt cháy. Phương pháp này làm nóng dầu thô trong quá trình hình thành để giảm SCBM và tăng tính thấm của dầu. Chi phí cao nhưng lại không an toàn là những hạn chế của phương pháp này [7] [12].

Phương pháp hóa học bao gồm dùng chất hoạt động bề mặt (HĐBM), dùng polymer hoặc tổ hợp. Các chất HĐBM và polymer được sử dụng để hỗ trợ tính di

chuyển và giảm SCBM liên diện giữa hai pha dầu và nước và làm tăng độ nhớt của dung dịch bơm ép, nhờ đó cho phép thu hồi thêm dầu từ vỉa chứa. Ứng dụng của phương pháp này thường bị hạn chế bởi chi phí cao của hóa chất, sự thất thoát và hấp phụ của chúng lên đá vỉa. Ngoài ra, phương pháp bơm chất HĐBM có thể bị giảm tính hóa học do bị kết tủa làm bịt kín các lỗ rỗng, khó kiểm soát các phản ứng và sự phân tán của chất kiềm trong vỉa, khó không chế SCBM cũng như các thông số khác trong điều kiện khắc nghiệt với nhiệt độ và áp suất cao của vỉa. Hơn nữa, nước muối có độ cứng nước cao và độ nhớt của dầu tương đối cao dẫn đến khả năng mài mòn của khối đá ngăn các túi dầu/khí và thất thoát lưu chất bơm khi chảy qua các vỉa chứa là những hạn chế của phương pháp này [10].

Ở Việt Nam đã áp dụng một số biện pháp nâng cao thu hồi dầu: bơm ép thử nghiệm chất hoạt động bề mặt [13], vi sinh [14], hóa lý tại đối tượng cát kết mỏ Bạch Hổ. Đồng thời các chuyên gia của PetroVietNam đang nghiên cứu các biện pháp nâng cao thu hồi dầu: phân tích và nghiên cứu khả năng bơm ép CO₂ cho đối tượng cát kết mỏ Rạng Đông; Hiệu quả cải thiện hệ số thu hồi dầu qua việc gia tăng sản lượng dầu khai thác dưới tác động tổ hợp của ảnh hưởng cải thiện duy trì áp suất vỉa, hệ số quét; bơm ép polymer cho đối tượng cát kết mỏ Bạch Hổ [9]; bơm ép nước và khí hydrocarbon luân phiên tầng Miocene mỏ Bạch Hổ, mỏ Rạng Đông[15]... Tuy nhiên, các biện pháp nêu trên không thể áp dụng đại trà mà chỉ áp dụng các mỏ có trữ lượng dầu còn tương đối lớn; còn các mỏ đang khai thác giai đoạn suy giảm sản lượng; các tầng như: Miocene, Oligocene, Móng của mỏ Bạch Hổ thì các phương pháp trên không đạt hiệu quả. Ngoài ra, hạn chế của các phương pháp trên hàm lượng nước trong sản phẩm khai thác sẽ tăng lên do các giếng bị ngập nước.

Gần đây, Viện Khoa học vật liệu Ứng dụng kết hợp với liên doanh Vietsopetro đã tiến hành thử nghiệm công nghiệp hệ dung dịch HĐBM và polymer đã thu được nhiều kết quả tốt, hệ 10% chất HĐBM có thể làm giảm SCBM 122 lần so với nước biển [16]. Ngoài ra, Viện Khoa học vật liệu Ứng dụng cũng đã nghiên cứu nhiều tổ hợp nano SiO₂ và chất HĐBM, kết quả cho thấy rằng sức căng bề mặt dầu nước giảm từ 24 xuống còn 5.10^{-3} dyne/cm [17]. Tuy nhiên, các nghiên cứu trên có hạn chế là các chất bơm ép đã bị bẫy lại ở pha dầu gây lãng phí, mất hiệu quả. Mặt khác, việc sử dụng chất HĐBM đặc thù có giá thành cao nhưng khả năng chịu nhiệt không ổn định do hầu như các chất HĐBM có độ bền nhiệt không cao.

1.1.3. Cơ chế tăng cường thu hồi dầu

Về cơ bản, dầu bị giữ lại trong vỉa chủ yếu bao gồm: dầu lưu trong những vùng được quét bởi nước bơm ép và dầu linh động trong những vùng không được quét hoặc những vùng được quét không đáng kể bởi nước bơm ép [12]. Quá trình TCTHD dựa vào cơ chế đẩy dầu/thay thế dầu thông qua các lưu chất bơm ép có những đặc tính khác nhau như đã nêu trên, nhằm giúp dầu còn sót lại có thể đến được giếng khai thác. Hiệu suất thay thế hay hiệu suất quét đại diện cho hiệu quả của quá trình quét dầu và bất kì một quá trình thu hồi dầu nào cũng đều có một hiệu suất quét toàn phần, hiệu suất này có thể được viết thông qua hiệu suất quét vi mô và hiệu suất quét vĩ mô [8].

$$E = E_D \cdot E_V = \frac{S_{oi} - S_{or}}{S_{oi}} E_V \quad (1.1)$$

Trong đó:

E : hiệu suất quét toàn phần, là tỉ lệ giữa thể tích dầu được thu hồi và thể tích dầu lúc mới bắt đầu quá trình;

E_D : hiệu suất quét vi mô, nó liên quan đến sự thay thế và tính linh động của dầu trong các khe đá nứt nẻ và lỗ rỗng của vỉa; là thang đo hiệu quả của lưu chất thay thế trong việc di chuyển dầu tại những nơi mà lưu chất tiếp xúc với dầu; phản ánh độ lớn của độ bão hòa dầu dư S_{or} trong vùng tiếp xúc với lưu chất thay thế;

E_V : hiệu suất quét vĩ mô; nó liên quan đến hiệu quả tương tác của thể tích lưu chất bơm ép khi tiếp xúc với vỉa, đôi khi còn có tên gọi là *hệ số quét* và *hệ số tương hợp* biểu thị hiệu quả quét của lưu chất thay thế trong vỉa, cả theo phương ngang lẫn theo phương dọc miễn là thay thế dầu để dầu có thể đi đến giếng khai thác;

S_{oi} : Độ bão hòa dầu ban đầu;

S_{or} : Độ bão hòa dầu dư;

Mục đích của quá trình TCTHD là tác động vào giá trị E_D và E_V nhằm làm cho hiệu suất toàn phần E tiến đến 1. Quá trình TCTHD lý tưởng là quá trình bơm ép lưu chất lần đầu có thể di chuyển được hết toàn bộ dầu trong các khe đá ($S_{or} \rightarrow 0$), lưu chất thay thế sẽ tiếp xúc được với toàn bộ thể tích vỉa và dầu hoàn toàn đến được giếng khai thác. Độ giảm giá trị của S_{or} được chi phối bởi hai yếu tố chính, đó là:

+ Số mao dẫn “ N_c ”;

+ Tỉ số linh động “ M ”;

❖ Số mao dẫn được định nghĩa là tỷ số giữa lực nhớt và lực mao dẫn:

$$N_c = \frac{\text{Lực nhớt}}{\text{Lực mao dẫn}} = \frac{v\mu}{\sigma \cos \theta} = \left(\frac{K_0}{\varepsilon \sigma} \right) \left(\frac{\Delta P}{L} \right) \quad (1.2)$$

Trong đó:

v : Vận tốc di chuyển của dòng lưu chất

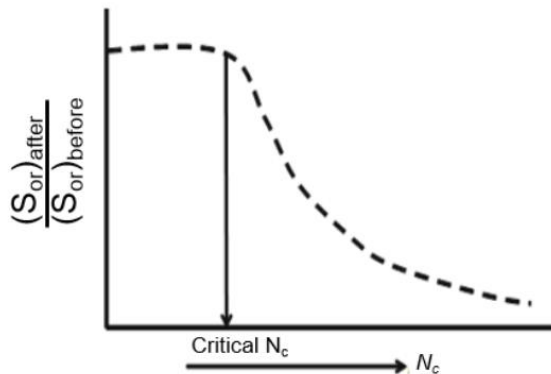
μ : Độ nhớt của dòng lưu chất

σ : Sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha dầu – nước

θ : Góc dính ướt bề mặt của nước trên đá

K_0 : hiệu quả thấm ướt lên chất bị thay thế (lưu chất bị thay thế ở đây là dầu)

ε : độ xốp của lớp đá trong vỉa



Hình 1.2 Ảnh hưởng của N_c đến độ bão hòa dầu dư

Hình 1.2 là đồ thị biểu diễn tỷ lệ bão hòa dầu dư và số mao dẫn. Hình minh họa cho thấy sự giảm độ bão hòa dầu dư với sự gia tăng số lượng mao dẫn. Rõ ràng từ biểu thức 1.1 thấy rằng số mao dẫn có thể được tăng lên khi:

- Tăng gradient áp suất $\Delta p / L$;
 - Tăng độ nhớt của chất lỏng dịch chuyển;
 - Giảm sức căng bề mặt giữa chất lỏng tiêm và chất lỏng dịch chuyển;
- ❖ Một yếu tố quan trọng khác trong cơ chế TCTHD là tỷ số linh động “M”. Tỷ lệ linh động được định nghĩa là tỷ số giữa độ linh động của chất lỏng dịch chuyển so với tỷ số lưu động của chất lỏng bị dịch chuyển:

$$M = \frac{\left(\frac{k}{\mu} \right)}{\left(\frac{k_0}{\mu_0} \right)} \quad (1.3)$$

Trong đó:

- k : Độ thấm bề mặt của dòng lưu chất thay thế.
- μ : Độ nhớt của dòng lưu chất thay thế.
- k_0 : Độ thấm bề mặt của dòng lưu chất được thay thế.
- μ_0 : Độ nhớt của dòng lưu chất được thay thế.

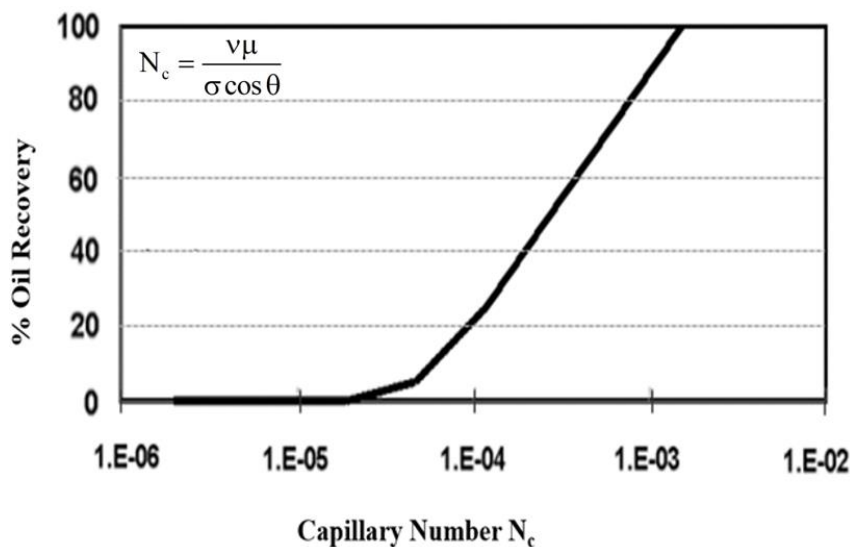
Tỷ lệ lưu động ảnh hưởng đến hiệu suất quét vi mô và vĩ mô (quét ngang và quét dọc). Giá trị $M > 1$ được xem là không thuận lợi vì khi đó sự dịch chuyển của chất lỏng dịch chuyển nhanh hơn sự dịch chuyển của chất lỏng bị dịch chuyển (dầu). Điều này gây ra hiện tượng chuyển dòng và bỏ qua dầu dư. Để cải thiện tỷ lệ linh động có thể bằng cách tăng độ nhớt, người ta thường sử dụng chất lỏng nano hoặc polymer để bơm ép.

1.1.3.1. Cơ chế TCTHD bằng phương pháp bơm ép polymer

TCTHD bằng phương pháp bơm ép polymer là một trong những giải pháp chủ yếu khi quá trình bơm ép nước đẩy dầu đạt hiệu quả thấp do các nguyên nhân như việc vọt nước sớm ở giếng khai thác và hệ số thu hồi dầu thấp. Cơ chế đẩy dầu của dung dịch polymer tác động chủ yếu là: Tăng hệ số mao dẫn N_c và thay đổi tỷ số linh động M .

❖ Tăng hệ số mao dẫn N_c

Sau khi bơm ép nước thông thường, giá trị N_c thường ở mức 10^{-7} . Để nâng cao hiệu suất thu hồi dầu giá trị N_c phải lớn hơn 10^{-4} như hình 1.3. Khi bơm ép dung dịch polymer giúp độ nhớt pha nước cao hơn làm tăng hệ số mao dẫn N_c .



Hình 1.3 Mối quan hệ giữa số mao dẫn N_c và hiệu suất thu hồi dầu

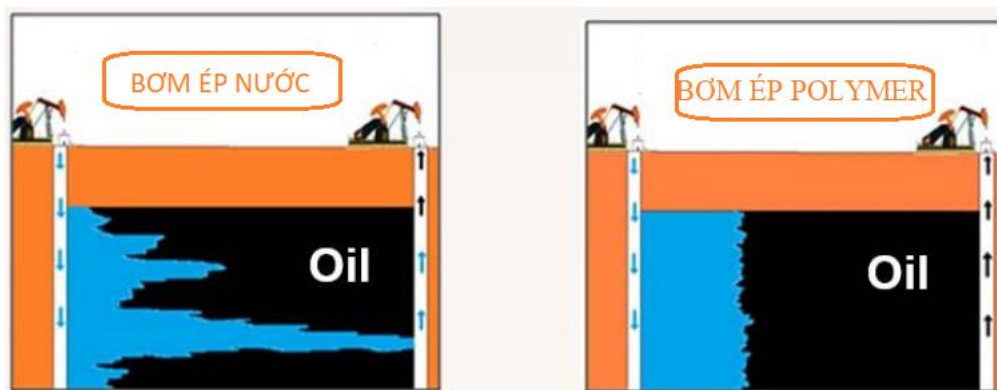
❖ Thay đổi tỷ số linh động – Tăng hiệu suất quét vĩ mô

Bơm ép dung dịch polymer có thể mang lại hiệu quả cao khi hệ vỉa – chất lưu có mặt các yếu tố:

- Tỷ số linh động dầu- nước không thuận lợi;
- Vỉa có tính bất đồng nhất cao.

Khi tỷ số linh động dầu nước không thuận lợi ($M > 1$) sẽ làm cho chiều cao bão hoà nước của đới đẩy dầu thấp ở bơm đẩy thẳng và gây ảnh hưởng xấu đến hiệu quả đẩy dầu, điều này tương ứng với việc vọt nước sớm trong giếng khai thác ở dạng các lưỡi nước dài và sau đó là giai đoạn khai thác hai pha với hệ số ngập nước tăng dần (Hình 1.4). Việc bơm ép polymer liên tục có thể cải thiện hiệu quả quét dầu trong vỉa [18]. Polymer có tác dụng tăng độ nhớt tốt và cải thiện bề mặt tiếp nhận nước tốt hơn bởi vì phân tử của nó có chuỗi mạch dài làm nên lớp màng ngăn không cho nước trượt mạnh lên mặt dầu vì vậy có thể đạt được độ bão hòa dầu dư nhất định [19].

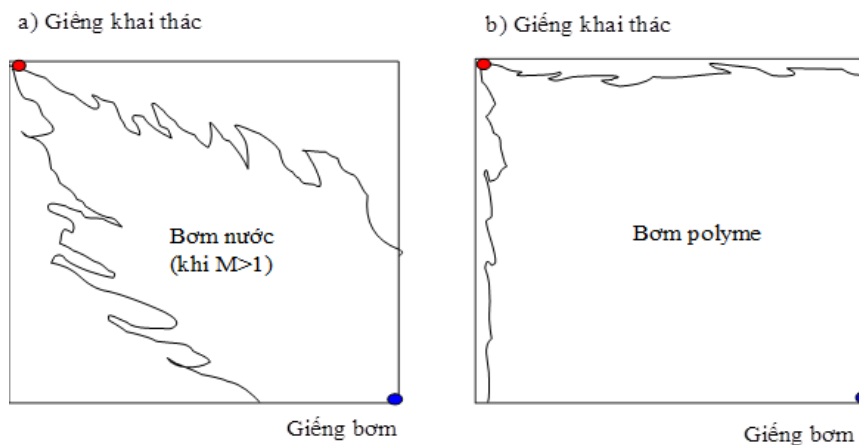
Khi tỷ số linh động dầu nước thuận lợi nhưng vỉa không đồng nhất về mặt cấu trúc địa chất. Thực tế cho thấy đại đa số các vỉa đều có sự phân lớp rất cao với các lớp nằm sát cạnh nhau nhưng có độ thấm rất khác nhau, điều này làm giảm đáng kể hiệu quả quét dọc và quét ngang trong quá trình bơm ép nước. Sự hiện diện của các lớp có độ thấm cao cũng dẫn đến sự vọt nước sớm. Trong trường hợp này, việc bơm ép polymer cũng có thể giảm độ linh động của nước trong các lớp có tính thấm cao do đó dầu dễ dàng di chuyển khỏi các lớp có độ thấm thấp [20].



Hình 1.4 Sự vọt nước sớm và hiệu quả quét của phương pháp bơm ép nước và bơm ép polymer

Như vậy, do sự khác nhau của độ nhớt giữa các pha có thể gây ra sự hình thành các lưỡi nước và dẫn tới làm giảm hệ số quét theo diện tích. Điều này xảy ra khi các thông số của hệ vỉa - chất lưu rơi vào vùng không ổn định [21]. Trường hợp đặc trưng

về sự hình thành lưới nước do sự khác nhau về độ nhớt ở kiểu bơm ép 5 điểm được thể hiện dưới dạng sơ đồ ở hình 1.5a. Theo sơ đồ này, rõ ràng rằng, hiệu quả đẩy dầu theo diện tích ở vào thời điểm vọt nước là rất thấp. Khi bơm nước đẩy dầu với các giá trị M khác nhau, hiệu quả đẩy dầu sẽ rất thấp ở vỉa có tính bất đồng nhất cao (các lớp có độ thấm cao phân bố xen kẽ với các lớp có độ thấm thấp) và tỷ số linh động dầu nước không thuận lợi. Polymer giúp nâng cao hiệu quả đẩy thẳng và hiệu quả đẩy theo diện tích nhờ vào tác động cải thiện tỷ số linh động dầu nước. Polymer làm tăng độ nhớt của pha nước và làm giảm rõ rệt độ thấm của pha nước. Hệ số đẩy thẳng được cải thiện do chiều cao bão hòa nước của đới đẩy được tăng lên. Hệ số quét theo diện tích cũng được nâng cao nhờ sự gia tăng của chiều cao bão hòa nước của đới đẩy dầu và việc giảm thiểu sự hình thành các lưới nước. Hệ số quét diện tích được nâng cao ở sơ đồ bơm ép polyme kiểu 5 điểm được chỉ ra ở hình 1.5b.



Hình 1.5 Sơ đồ thay đổi hệ số quét theo diện tích khi đẩy dầu bằng bơm ép nước và bơm ép polyme

1.1.3.2. Cơ chế TCTHD bằng phương pháp bơm ép chất lỏng nano

Bơm ép chất lỏng nano là một phương pháp TCTHD mang tính đột phá trong những năm gần đây. Phương pháp này tác động chủ yếu tới tăng hệ số mao dẫn N_c thông qua việc thay đổi tính dính ướt của đá vỉa và giảm sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha dầu- nước. Ngoài ra bơm ép chất lỏng nano còn có thể kiểm soát tính linh động M .

❖ Thay đổi tính dính ướt của đá vỉa

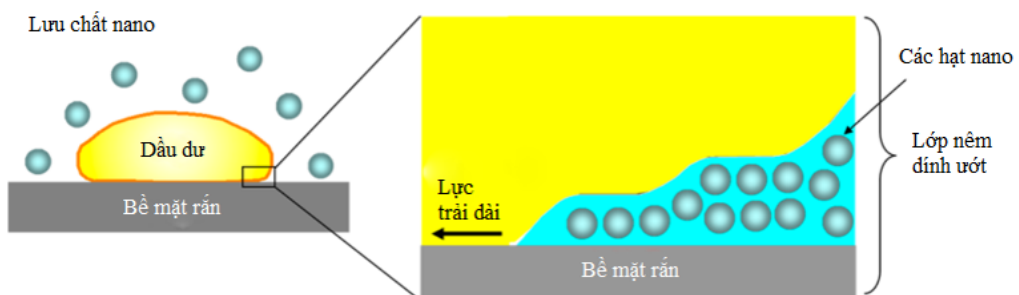
Dầu có thể thu hồi dễ dàng từ đá ướt nước hơn từ đá ướt dầu. Vì vậy, một cách tiếp cận để cải thiện khả năng thu hồi dầu là thông qua việc thay đổi khả năng dính ướt của đá vỉa từ ướt dầu sang ướt nước. Bề mặt đá được gọi là ướt nước nếu góc tiếp

xúc với nước $< 90^\circ$ và ướt dầu nếu góc tiếp xúc $> 90^\circ$ [22]. Cơ chế của quá trình này có thể được giải thích như sau:

Năng lượng bề mặt quyết định bề mặt là ướt nước hay ướt dầu. Hệ số lan truyền S của nước trên chất rắn tiếp xúc với cả dầu và nước được xác định theo phương trình:

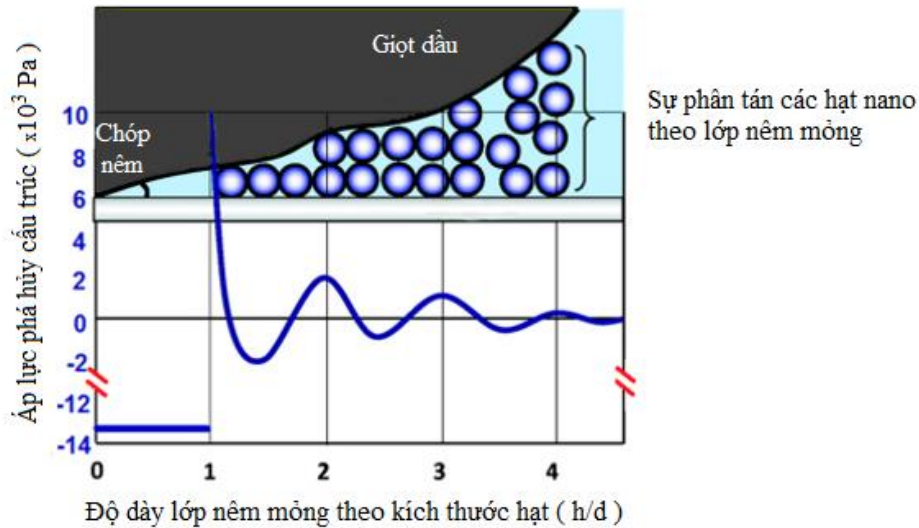
$$S = \gamma_{O/S} - \gamma_{W/S} - \gamma_{O/W} \quad (1.4)$$

Trong đó $\gamma_{O/S}$, $\gamma_{W/S}$, và $\gamma_{O/W}$ là năng lượng bề mặt giữa dầu/rắn, nước/ rắn và dầu/ nước. Giảm sức căng bề mặt giữa dầu và nước dẫn đến tăng S và bề mặt ướt nước hơn. Tuy nhiên, chất lỏng có chứa các hạt nano, các hiện tượng được quan sát có thể không được giải thích chính xác thông qua các cơ chế đã biết trước đây. Cơ chế cơ bản có thể giải thích cho sự thay đổi khả năng thấm ướt của các hạt nano có thể liên quan đến kích thước của NPs. Các hạt có cấu trúc nano này len lỏi và tự sắp xếp có thứ tự thành một lớp trên bề mặt có hình dạng như một cái nêm len lỏi vào liên diện thay đổi tính dính ướt bề mặt (*hình 1.6*) [23]. Các hạt cấu trúc len lỏi và sắp xếp theo “ hình cái nêm” làm tăng áp lực phá hủy cấu trúc khi các hạt càng tiến lại gần đỉnh của cái nêm, dẫn đến áp lực phá hủy cấu trúc càng lúc càng tăng (*hình 1.7*). Bề mặt liên diện dầu – lưu chất nano di chuyển đến và lưu chất sẽ trải dài trên bề mặt đá, đẩy dầu ra khỏi đá (*hình 1.6*). Độ lớn của áp lực này phụ thuộc vào kích thước, thể tích của hạt nano, độ đa phân tán của chất lỏng nano. Ngoài áp lực phá hủy cấu trúc có ảnh hưởng tới áp suất liên kề, thì lực tĩnh điện và solvat hóa cũng có ảnh hưởng tới áp suất liên kề. Lực tĩnh điện rất có hiệu quả trong việc tăng các đặc tính thay đổi khả năng thấm ướt của NPs. Ngoài ra, với các hạt NPs được bọc bởi các polymer lực đẩy tĩnh điện có thể làm tăng áp suất liên kề và có thể làm tăng đáng kể sự lan truyền của pha với các hạt NP phân tán [24].



Hình 1.6 Mô phỏng quá trình đẩy dầu của chất lỏng nano

Ngoài khả năng thay đổi tính dính ướt của đá vôi, chất lỏng nano còn có khả năng nâng cao hiệu quả thu hồi dầu dư nhờ vào khả năng truyền sâu vào bề chứa để hỗ trợ dịch chuyển dầu. Bên cạnh đó, các lực đẩy tĩnh điện và giảm tương tác kỵ nước- kỵ nước giữa các hạt nano PNPs và bề mặt đá có thể làm giảm sự hấp phụ các hạt nano lên bề mặt đá. Do vậy, bơm ép chất lỏng nano vào vỉa để TCTHD cải thiện được tính kinh tế của quá trình thu hồi dầu [25].



Hình 1.7 Mối quan hệ giữa áp lực phá hủy cấu trúc và kích thước hạt

❖ Giảm sức căng bề mặt

Các hạt nano trần (NPs) có thể quá kỵ nước hoặc ưa nước, do đó dễ ổn định bọt và nhũ tương, các hạt nano này thường được bọc bằng chất hoạt động bề mặt hoặc polymer tạo PNPs. Các chất hoạt động bề mặt và polymer trên bề mặt vật liệu này làm giảm sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha dầu nước từ đó làm tăng hệ số mao dẫn N_c , giúp tăng hệ số thu hồi dầu [26].

❖ Kiểm soát tính linh động

Ngoài khả năng làm thay đổi tính dính ướt của đá vôi và giảm sức căng bề mặt liên diện. Bơm ép chất lỏng nano còn có khả năng kiểm soát tính linh động của dầu-nước. Trong TCTHD, tỷ số linh động là độ linh động của chất lỏng dịch chuyển được bơm vào so với độ linh động của dầu bị dịch chuyển. Kiểm soát tính linh động tốt đạt được khi độ nhớt của chất lỏng bơm vào bằng hoặc cao hơn độ nhớt của dầu trong vỉa. Điều này có thể đạt được thông qua việc cải thiện độ nhớt chất lỏng bơm ép bằng cách cho thêm dung dịch polymer, chất HDBM hoặc chất lỏng nano để tạo bọt và nhũ tương. Không giống như các chất HDBM và polymer, các hạt nano có lợi thế là chúng

có thể hấp phụ vào bề mặt phân cách lỏng - lỏng hoặc khí - lỏng tạo thành bọt và nhũ tương rất ổn định.

1.2. Các vật liệu sử dụng trong TCTHD

1.2.1. Vật liệu nano - Chất lỏng nano trong TCTHD

1.2.1.1. Hệ chất lỏng nano

Các vật liệu dạng hạt có ít nhất một chiều kích thước dưới 100 nm được gọi là các hạt nano. Các hạt nano điển hình là kim loại, oxit, cacbua, nitrua hoặc ống nano carbon. Những hình dạng này có thể là hình cầu, đĩa, thanh,... Hệ chứa các hạt kích thước nano phân tán ổn định trong dung môi nước, có cấu trúc tương tự cấu trúc keo hoặc mixen được gọi là hệ chất lỏng nano. Các hạt nano thay đổi các đặc tính chất lỏng và sự phân tán chúng có thể tạo ra nhiều tính chất ưu việt trong hệ. Hạt nano có thể tác động đến các hợp phần lỏng động, ảnh hưởng tới các tính chất nhiệt, điện, cơ, quang, lưu biến và/hoặc tính chất từ... của vật liệu gốc và gia tăng hiệu quả của nó [12].

1.2.1.2. Tiềm năng ứng dụng vật liệu nano trong TCTHD

Việc nghiên cứu chế tạo các vật liệu nano, hệ chất lỏng nano định hướng ứng dụng trong TCTHD vẫn luôn là vấn đề quan trọng được ưu tiên hàng đầu. Để khai thác các tính năng cụ thể của chúng, những chất lỏng độc đáo này thường được phát triển dưới dạng dung dịch chứa các hạt nano [27], [28]. Các hạt nano (NPs) đã cho thấy được lợi thế đáng kể trong ứng dụng TCTHD so với các hóa chất truyền thống khác. Với kích thước hạt nhỏ, cho phép chúng len lỏi vào các mao quản nhỏ của khe đá nứt nẻ mà các vật liệu khác không thể tiếp cận mà không bị giữ lại. Bên cạnh đó, chúng có diện tích bề mặt riêng lớn, năng lượng bề mặt cao và khả năng phản ứng của chúng có thể làm thay đổi các đặc tính của chất lỏng và đá vữa để cải thiện độ linh động của dầu. Với các hạt nano từ tính còn có ưu điểm là ứng dụng điện trường và từ trường ngoài để kiểm soát tính linh động của dầu [29].

Ngoài ra, một đặc tính đáng quan tâm của các hạt nano là khả năng di chuyển đến bề mặt liên diện giữa hai pha lỏng - lỏng, lỏng - khí và làm ổn định, làm bền nhũ đã được các nhà khoa học tìm hiểu, nghiên cứu và ứng dụng trong những năm qua [30]. Trong quá trình chất lỏng nano tràn qua môi trường xốp (đá vữa), các hạt nano có xu hướng tạo thành một lớp trên bề mặt liên diện giữa nước và dầu thô [31]. Những hạt nano tác động lên bề mặt liên diện giữa hai pha lỏng - lỏng hoặc lỏng - khí như

những hạt keo, chúng có xu hướng sắp xếp tại đó, gia tăng áp lực lên bề mặt tiếp xúc, bề mặt bị co ngót dẫn đến giảm diện tích bề mặt, do đó giảm SCBM giữa các giọt chất lỏng với pha không hòa tan. Nghiên cứu của Hendraningrat và Li [25] cũng chứng minh lớp này làm giảm SCBM giữa các pha không thể trộn lẫn phụ thuộc vào loại, kích thước và nồng độ của các hạt nano. Hơn nữa, trên bề mặt các giọt chất lỏng không hòa tan xuất hiện các hạt nano ngăn sự kết hợp giữa các giọt lại với nhau đồng nghĩa với việc làm bền nhũ [32].

Rodriguez cùng các cộng sự đã nghiên cứu và thấy rằng các hạt nano silica biến đổi bề mặt có thể dễ dàng di chuyển trong đá trầm tích, các hạt được lưu giữ trên bề mặt được lý giải bằng cơ chế hấp phụ thuận nghịch trên vách lỗ xốp bởi lực Van der Waals giữa các hạt/đá trên vách lỗ xốp và giải hấp bằng lực khuếch tán Brown của các hạt nano [33]. Họ thấy rằng khi các hạt hấp phụ lên bề mặt đá chứa dầu sẽ làm thay đổi góc tiếp xúc của dầu với bề mặt đá, do đó dầu sẽ dễ dàng bị đẩy ra bởi chất lưu. Trong nghiên cứu của mình, B. Engeset đã thấy rằng các hạt có kích thước rất bé có thể xâm nhập vào không gian các lỗ xốp, điều đơn giản mà các kỹ thuật thu hồi thông thường chưa thể thực hiện được. Ông cũng đã giải thích các hạt nano có thể được điều chỉnh để thay đổi một số tính chất của đá vỉa như cải thiện tỉ số linh động, tính dính ướt bề mặt, kiểm soát quá trình sa lắng vật liệu [34].

Ngoài ra độ muối, độ pH và loại dung môi [35], [36] cũng được cho là rất quan trọng trong việc giảm SCBM và cải thiện thu hồi dầu. Quá trình sử dụng các chất bơm ép trong điều kiện độ muối thấp được công nhận là một kỹ thuật thu hồi dầu hiệu quả trong các nghiên cứu của Hourshad và Jeraul [37], Behruz and Skauge [38]. Trong hai thập kỷ gần đây nhiều cơ chế khác nhau về kỹ thuật TCTHD sử dụng chất lỏng nano cũng được xác định bao gồm sự thay đổi tính dính ướt của đá vỉa làm cho chúng ưa nước nhiều hơn là ưa dầu, giảm SCBM, giảm thiểu lượng dầu dư [39]. Nhiều nghiên cứu cũng cho rằng một lượng nhỏ dầu cặn có thể được mang theo khi các hạt mịn di chuyển do có sự phân tách của các hạt dầu phủ từ bề mặt đá vỉa. Một hiệu ứng bổ sung là tính dính ướt có thể bị giảm do các lỗ xốp của đá vỉa bị chặn bởi một phần do sự di chuyển của các hạt mịn [40], [41]. Arab và Pourafshary đã nghiên cứu và cho rằng lực hấp dẫn giữa các hạt mịn tăng lên và bề mặt hạt tĩnh có thể được tăng cường bằng cách sử dụng các hạt nano do thay đổi điện thế zeta bề mặt [42].

Vật liệu nano oxit sắt từ đã được nhiều nhà nghiên cứu quan tâm nghiên cứu cho các ứng dụng trong TCTHD của kỹ thuật bơm ép chất lỏng nano [43], [44], [45].

Chúng mang đầy đủ những đặc tính của vật liệu nano trong TCTHD như có khả năng hấp phụ mạnh, chịu được nhiệt độ cao, diện tích bề mặt cao, ổn định bề mặt, ổn định hóa học. Ngoài ra vật liệu nano oxit sắt từ có ưu điểm đặc biệt đây là vật liệu siêu thuận từ dễ thu hồi và tái sử dụng [46]. Tuy nhiên, các nghiên cứu về vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer để cải thiện khả năng ổn định trong môi trường nước biển có độ muối cao và nước biển có nhiều ion hóa trị hai chưa được quan tâm nghiên cứu.

1.2.1.3. Vật liệu nano từ tính

a. Giới thiệu

Các hạt nano từ tính (MNPs) là mối quan tâm lớn của các nhà nghiên cứu từ nhiều lĩnh vực khác nhau như chất lỏng nano từ tính, xúc tác, công nghệ sinh học, y sinh, hình ảnh cộng hưởng từ, lưu trữ dữ liệu và xử lý môi trường. Gần đây chúng cũng đang được nghiên cứu cho lĩnh vực TCTHD [47]. Việc áp dụng vật liệu nano từ tính vào nhiều lĩnh vực như trên phụ thuộc nhiều vào độ ổn định của các hạt trong một loạt các điều kiện khác nhau. Trong hầu hết các lĩnh vực ứng dụng thì các hạt từ tính hoạt động tốt nhất khi kích thước khoảng 10-20 nm. Tuy nhiên một vấn đề không thể tránh khỏi liên quan đến các hạt trong phạm vi kích thước này là tính không ổn định nội tại của chúng theo thời gian. Các hạt kích thước nhỏ như vậy có xu hướng kết tụ lại để giảm năng lượng. Hơn nữa các hạt nano kim loại trần có hoạt tính hóa học cao và dễ bị oxy hóa trong không khí dẫn đến mất từ tính và tính phân tán. Vì vậy đối với nhiều ứng dụng đặc biệt là ứng dụng trong TCTHD điều quan trọng là phải có phương pháp bảo vệ để ổn định hóa học các hạt nano từ tính trần trong quá trình tổng hợp. Các phương pháp này bao gồm ghép hay bọc các loại hữu cơ như chất hoạt động bề mặt, polymer.

Trong quá trình TCTHD sử dụng vật liệu nano dù thế nào cũng sẽ có lẫn rất ít vật liệu nano trong dầu sau khi khai thác. Vật liệu nano kim loại lẫn vào dầu thô là bất khả kháng và không mong muốn vì chúng sẽ làm giảm chất lượng dầu thô và có thể gây ăn mòn động cơ hoặc gây hư hỏng vỉa. Do vậy, việc sử dụng vật liệu nano oxit sắt từ trong TCTHD ngoài như ưu điểm như đã nói ở trên còn có ưu điểm là có thể thu hồi vật liệu sau khi sử dụng bằng cách sử dụng nam châm để hút giảm rất nhiều chi phí cũng như tăng chất lượng của sản phẩm dầu thô khai thác.

b. Các phương pháp tổng hợp vật liệu nano từ tính

Vật liệu nano từ tính được tổng hợp với một số thành phần và pha khác nhau bao gồm oxit sắt chẳng hạn như Fe_3O_4 và $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, kim loại nguyên chất như Fe và

Co hay sắt từ loại spinel như $MgFe_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ cũng như các hợp kim như $CoPt_3$ và $FePt$. Một số phương pháp phổ biến bao gồm đồng kết tủa, phân hủy nhiệt, thủy nhiệt.

➤ *Phương pháp đồng kết tủa*

Đồng kết tủa là phương pháp đơn giản và thuận tiện để tổng hợp oxit sắt từ từ dung dịch muối Fe^{2+}/Fe^{3+} bằng cách thêm bazơ trong môi trường trơ ở nhiệt độ phòng hoặc nhiệt độ cao. Kích thước, hình dạng và thành phần của MNPs phụ thuộc rất nhiều vào loại muối được sử dụng (ví dụ clorua, sunfat, nitrat...), tỷ lệ Fe^{2+}/Fe^{3+} , nhiệt độ phản ứng, độ pH và cường độ ion trong môi trường phản ứng.

Gần đây, những tiến độ đáng kể trong việc điều chế các MNPs đơn phân cực với các kích thước khác nhau đã được thực hiện bằng cách sử dụng các chất phụ gia hữu cơ làm chất ổn định hoặc chất khử. Ví dụ các MNPs có kích thước 4-10nm có thể được ổn định trong dung dịch chứa 1% rượu polyvinyl. Phối tử của các ion kim loại có thể ngăn cản sự tạo mầm, ngăn cản sự hình thành các hạt lớn hơn. Mặt khác, sự hấp phụ của các chất phụ gia hữu cơ trên các nhân và các tinh thể đang phát triển có thể ức chế sự phát triển của các hạt [48].

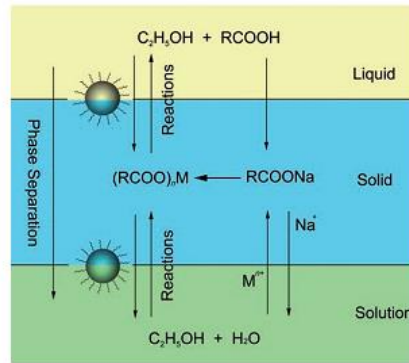
➤ *Phương pháp vi nhũ*

Phương pháp vi nhũ là sự phân tán đẳng hướng ổn định về mặt nhiệt động học của hai chất lỏng không thể hòa tan, trong đó vùng vi mô của một trong hai chất lỏng được ổn định bởi một màng phân tử chất hoạt động bề mặt. Nhũ tương nước trong dầu, pha nước được phân tán dưới dạng vi giọt và được bao quanh bởi một lớp đơn phân tử chất hoạt động bề mặt trong pha hydrocacbon liên tục. Kích thước của các mixen phụ thuộc vào tỷ lệ mol của nước và chất hoạt động bề mặt. Bằng cách trộn hai vi nhũ tương nước trong dầu giống hệt nhau có chứa các chất phản ứng mong muốn, các vi nhũ tương sẽ liên tục va chạm, kết hợp với nhau và vỡ ra. Cuối cùng kết tủa được hình thành trong các mixen. Kết tủa có thể được chiết xuất bằng cách lọc hay ly tâm cùng dung môi như axeton hoặc etanol. Bằng cách này, một vi nhũ tương có thể được sử dụng như một lò phản ứng nano để hình thành các hạt nano [49].

➤ *Phương pháp thủy nhiệt.*

Trong điều kiện thủy nhiệt, nhiều loại vật liệu có cấu trúc nano có thể được hình thành. Li và cộng sự đã nghiên cứu phương pháp thủy nhiệt để tổng hợp nhiều loại vật liệu nano khác nhau bằng phản ứng trong dung dịch lỏng- rắn. Hệ phản ứng bao gồm linoleate kim loại (rắn), pha lỏng axit etanol-linoleic và dung dịch nước - etanol

ở nhiệt độ phản ứng khác nhau trong điều kiện thủy nhiệt như được mô tả trong hình 1.5 [50]. Phương pháp này dựa trên cơ chế chuyển và tách pha chung xảy ra tại các mặt phân cách của các pha lỏng, rắn và dung dịch có trong quá trình tổng hợp.



Hình 1.8 Phương pháp chuyển pha lỏng – rắn- dung dịch [50]

Về mặt đơn giản dễ thực hiện thì phương pháp đồng kết tủa được ưu tiên lựa chọn. Về mặt kích thước và kiểm soát hình thái của các hạt nano thì phương pháp thủy nhiệt là phương pháp ưu việt nhất cho đến nay. Như một giải pháp thay thế, phương pháp vi nhũ tương cũng có thể được sử dụng để tổng hợp các hạt nano đơn phân tán với nhiều hình thái khác nhau. Tuy nhiên phương pháp này cần một lượng lớn dung môi. Cho đến nay, các MNP được điều chế từ phương pháp đồng kết tủa được nghiên cứu nhiều nhất và chúng có thể được điều chế trên quy mô lớn.

1.2.1.4. Vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer

Mặc dù có nhiều phát triển đáng kể trong quá trình tổng hợp MNPs. Tuy nhiên việc duy trì sự ổn định của các hạt này trong một thời gian dài mà không bị kết tủa là một vấn đề nan giải. Các phương pháp bảo vệ đều xoay quanh việc tạo thành một cấu trúc lõi- vỏ. Nghĩa là các MNP trần đóng vai trò như một lõi được bao phủ bởi một lớp vỏ cách ly với môi trường. Nano oxit sắt từ biến đổi bề mặt với polymer đã được tổng hợp bằng cách ghép các polymer lên bề mặt các hạt nano để tối ưu hóa độ ổn định và độ phân tán của chúng [51]. Nhiều loại lớp phủ polymer khác nhau đã được nghiên cứu và sử dụng trong TCTHD như poly pyrrole, poly anilin, poly alkylanoacrylat và gần đây là methyl methacrylate và 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid. Việc tổng hợp NPs bọc polymer được thực hiện bằng cách trùng hợp các monomer trong môi trường vi nhũ [52].

Nhiều nghiên cứu cũng cho thấy rằng chất lỏng nano dựa trên NPs phủ copolymer đã tác động tốt đến khả năng TCTHD chẳng hạn như tăng độ nhớt, tăng

hiệu suất dịch chuyển, tăng độ ổn định nhiệt [26]. Tuy nhiên các nghiên cứu về tổng hợp và đánh giá vật liệu nano oxit sắt từ bọc AM-NVP để TCTHD trong điều kiện hồ chứa ngoài khơi có nhiệt độ cao trên 120 °C với nước biển có độ muối cao và độ cứng cao vẫn chưa được báo cáo.

Khi sử dụng chất lỏng nano từ các hạt nano sắt từ nguyên thủy không có lớp bảo vệ bề mặt, đặc biệt trong môi trường nhiệt độ cao, nước có nồng độ muối và ion đa hóa trị cao, các hạt nano dễ dàng kết tụ dần, mất ổn định và kết tủa. Nó có thể gây tắc nghẽn các vết nứt nhỏ trong vỉa. Khi các hạt nano magnetic được bao bọc bởi polymer (NVP-AM), các dây polymer (NVP-AM) được gắn vào bề mặt hạt nano sắt từ thông qua một cầu nối ở liên kết đôi của axit oleic, không những có tác dụng ổn định, ngăn ngừa hiện tượng sắt từ các hạt kết tụ lại với nhau. Nhóm AM trong dây polymer cũng làm tăng độ nhớt của nước. So với dung dịch copolymer NVP/AM, dung dịch NP Fe₃O₄-Polymer có độ nhớt biểu kiến cao hơn ở cùng nồng độ. Hiện tượng này là do các NP Fe₃O₄-Polymer có thể tạo ra cấu trúc liên kết ngang vi mô [53].

1.2.1.5. Tình hình nghiên cứu về vật liệu nano và hệ chất lỏng nano ứng dụng TCTHD

Trong những năm gần đây, một số nghiên cứu đã chỉ ra tiềm năng của NPs để cải thiện thu hồi dầu đặc biệt là dựa trên silica (SiO₂). Một trong những bài báo sử dụng NPs sớm nhất [54] đã nghiên cứu khả năng thay đổi tính dính ướt bằng cách sử dụng polysilicon kỵ nước và ưa nước (LHP) NPs có kích thước 10-500 nm. Kết quả chỉ ra rằng LHP có thể thay đổi tính thấm ướt của đá vỉa từ ướt dầu sang ướt nước. Năm 2016, Ahmadi cùng các cộng sự đã đưa ra những kết quả vô cùng tích cực về việc sử dụng các hạt nano silica kỵ nước để định hướng ứng dụng trong TCTHD, vật liệu được làm từ SiO₂ cùng với một số chất phụ gia [55]. Kết quả là có thể cải thiện khả năng thu hồi dầu lên tới 80.234 % với dung dịch nano silica kỵ nước có nồng độ 10000 ppm. Nguyên nhân là các hạt nano silica kỵ nước có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha dầu/nước và chế tạo ra nhũ tương vi mô có độ nhớt cao. Rodriguez cùng các cộng sự đã nghiên cứu và thấy rằng các hạt nano silica biến đổi bề mặt có thể dễ dàng di chuyển trong đá trầm tích, các hạt được lưu giữ trên bề mặt được lý giải bằng cơ chế hấp phụ thuận nghịch trên vách lỗ xốp bởi lực Van der Waals giữa các hạt/đá trên vách lỗ xốp và giải hấp bằng lực khuếch tán Brown của các hạt nano [33]. Họ thấy rằng khi các hạt hấp phụ lên bề mặt đá chứa dầu sẽ làm

thay đổi góc tiếp xúc của dầu với bề mặt đá, do đó dầu sẽ dễ dàng bị đẩy ra bởi chất lưu. Trong nghiên cứu của mình, Engeset đã thấy rằng các hạt có kích thước rất bé có thể xâm nhập vào không gian các lỗ xốp, điều đơn giản mà các kỹ thuật thu hồi thông thường chưa thể thực hiện được [34]. Ông cũng đã giải thích các hạt nano có thể được điều chỉnh để thay đổi một số tính chất của đá vữa như cải thiện tỉ số linh động, tính dính ướt bề mặt, kiểm soát quá trình sa lắng vật liệu.

Với bước đột phá này, cho đến nay, ngày càng nhiều các nhà nghiên cứu đang nghiên cứu một cách linh hoạt về tiềm năng và hiệu quả của NPs cho các ứng dụng TCTHD trong các điều kiện khác nhau [56], [57], [58].

Năm 2019, Jagar A. Ali cùng các cộng sự cũng nghiên cứu tổng hợp vật liệu nano ZnO/SiO₂ bọc polymer xanh và chứng minh được tiềm năng ứng dụng trong TCTHD. Nghiên cứu chứng minh được vật liệu có thể làm giảm sức căng bề mặt của đá ướt dầu, kết quả cho thấy chất lỏng nano ZnO/SiO₂ bọc polymer ở nồng độ 2000ppm có thể làm giảm sức căng bề mặt một cách đáng kể lên đến 93.6% [59].

Các nghiên cứu của Hendraningrat và các cộng sự đã chứng minh hiệu quả của các NPs oxit kim loại có khả năng cải thiện sức căng bề mặt (IFT) và thay đổi khả năng dính ướt của đá vữa [60] [61]. Kazemzadeh cùng cộng sự [62], [63] và Rezvani [64] cũng có nhiều nghiên cứu cho thấy rằng các NPs oxit kim loại có khả năng làm tăng độ nhớt của chất lỏng bơm ép và giảm sự kết tủa asphalten trong quá trình ngập lụt ở giếng.

Trong các NPs oxit kim loại thì MNPs có ưu điểm là chúng có thể di chuyển theo hướng mong muốn khi áp dụng từ trường bên ngoài. Ngoài ra bề mặt của MNPs có thể biến đổi linh hoạt và hiệu quả thông qua lớp phủ polymer phù hợp.

Năm 2012, Hou Xiang Yu và các cộng sự [65] cũng đã nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer AMPS và MMA với kích thước 10-30nm. Năm 2016, T.P. Nguyen và các cộng sự [66] cũng nghiên cứu tổng hợp thành công vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer AMPS và MMA với cấu trúc lõi – vỏ, có khả năng phân tán tốt và chứng minh được tiềm năng ứng dụng vật liệu trong TCTHD thông qua việc làm giảm sức căng bề mặt liên diện của hai pha dầu nước.

Tại Việt Nam, Lê Thị Như Ý và nhóm nghiên cứu Nguyễn Phương Tùng đã phối trộn các hạt nano SiO₂ có kích thước trung bình 15 nm với một số chất HDBM anion đặc thù để khảo sát hiệu ứng hợp trội, kết quả cho thấy khả năng giảm SCBM vượt bậc [17]. Kết quả cho thấy hiệu ứng hợp trội chỉ xảy ra khi phối trộn hạt nano

với chất hoạt động bề mặt XSA-1416D (giảm 4,2 lần từ 0,079 xuống 0,019 mN/m) ở tỉ lệ phối trộn là 4:6 và với chất hoạt động bề mặt SS16-47A (giảm 4,3 lần từ 0,017 xuống 0,004 mN/m) ở tỉ lệ phối trộn là 1:9, nồng độ tổng là 1000 ppm cho cả hệ. Giải thích được đề xuất là: các chất HDBM này có các đuôi kỵ nước dài và trọng lượng phân tử lớn nên sau khi hấp phụ lên bề mặt các hạt nano SiO₂ ưa nước sẽ lôi kéo các hạt này đến BMLD giữa hai pha dầu-nước, làm giảm mạnh năng lượng bề mặt giữa hai pha, do đó sẽ cho giá trị SCBM cực thấp. Khảo sát khả năng đẩy dầu của các hệ chất lỏng nano có tác động hợp trội như hệ dung dịch 1000 ppm SS16 – 47A, hệ chỉ có 1000 ppm nano SiO₂ và nước biển cho thấy hệ chỉ có 1000 ppm nano SiO₂ và nước biển không đẩy được dầu, trong khi đó ở các hệ khác được lựa chọn, quá trình đẩy dầu đều xảy ra rất mãnh liệt.

Tuy nhiên vật liệu nano và chất lỏng nano sử dụng cho các ứng dụng TCTHD đối với các mỏ dầu xa bờ có điều kiện khắc nghiệt như nhiệt độ vừa cao, nước biển có độ cứng, độ muối cao chưa được nghiên cứu một cách rộng rãi. Đặc biệt các vật liệu nano từ tính bọc polymer AM-NVP và vật liệu GO-Polymer vừa đáp ứng cơ chế TCTHD như độ nhớt cao, làm thay đổi tính dính ướt đá vỉa, giảm SCBM để tăng hệ số thu hồi dầu vừa có thể ổn định nhiệt và ổn định hóa học chưa được nghiên cứu.

1.2.2. Vật liệu Polymer và GO-Polymer (GO-P)

Polymer là những chất có khối lượng phân tử cao khoảng từ 10⁴-10⁶ Da. Polymer có thể được phân loại thành homopolymer chỉ bao gồm một loại monomer hoặc copolymer (đồng trùng hợp) bao gồm hai hay nhiều loại monomer.

Các polymer được tạo thành từ các monomer thông qua phản ứng trùng hợp.

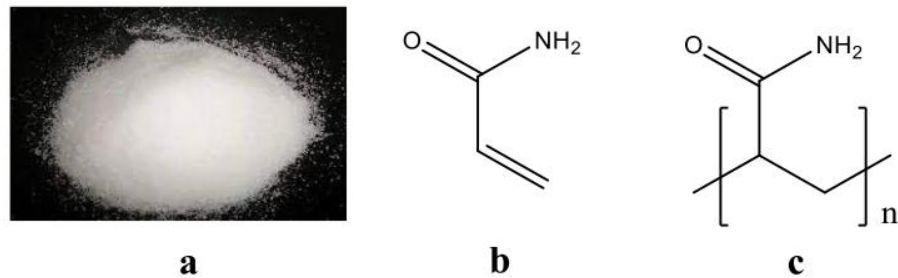
1.2.2.1. Polymer trong TCTHD

Kỹ thuật bơm ép polymer đã được sử dụng trong nhiều năm qua để thu hồi lượng dầu còn lại trong vỉa [67]. Trong kỹ thuật này các polymer có độ dẻo cao do cấu trúc chuỗi dài, trọng lượng phân tử lớn hòa tan trong nước. Nó kéo căng các giọt dầu và màng dầu trong quá trình chảy làm tăng khả năng đẩy dầu của nó [68]. Do đó, polymer có thể làm tăng độ nhớt của pha nước và giảm sự khác biệt về độ thấm thấu của dầu và nước. Ngoài ra, polymer dùng cho TCTHD phải chịu được nhiệt độ cao (>70 °C), nồng độ muối cao và thời gian bơm ép dài [67].

Trong kỹ thuật này, các polymer có trọng lượng phân tử cao, hòa tan trong nước và acrylamide (AM) được thêm vào để làm đặc chất lỏng bơm ép và do đó làm giảm

độ linh động của pha nước, tăng thể tích quét và cải thiện hiệu quả thu hồi dầu. Do đó, có thể thu hồi thêm tới 30% lượng dầu ban đầu [69].

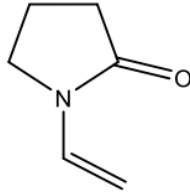
Các polymer tổng hợp được sử dụng nhiều nhất trong quá trình bơm ép polymer trong TCTHD là những polymer gốc acrylamide (PAM) vì tính khả thi về mặt kỹ thuật, lợi thế về thương mại và hiệu quả thu hồi dầu cao. Ngoài ra PAM còn có tính hút nước mạnh và tạo liên kết hydro làm cho chúng rất dễ hòa tan. Nó là một trong những nhóm polyacrylamide có hình dạng của polymer mạch thẳng và các monomer acrylamide. Phân tử của nó có cấu trúc chuỗi linh hoạt được cuộn ngẫu nhiên. Cấu trúc của AM và PAM được thể hiện ở hình 1.9c :



Hình 1.9 a. Bột acrylamide; b. Acrylamide; c. polyacrylamide

PAM đã được sử dụng rất phổ biến ở hầu hết các vỉa dầu có điều kiện thuận lợi với độ đồng nhất cao, nhiệt độ vỉa thấp (dưới 75 °C) do chúng có giá thành thấp, có khả năng làm tăng độ nhớt tốt và có các đặc tính hóa lý đặc biệt với trọng lượng phân tử lên đến 30 triệu đvC [70]. Tuy nhiên, trên thực tế có nhiều vỉa chứa dầu thường hoạt động ở nhiệt độ cao (>90 °C) và độ muối cao (>10.000 mg L⁻¹) đặc biệt đối với các trường hợp có sự hiện diện của các cation hóa trị hai như Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ trong nước biển [71], [72]. Trong các điều kiện như vậy, PAM dễ bị thủy phân. Phản ứng thủy phân nhóm amide (AM) để tạo thành axit acrylic (AA) bị ảnh hưởng đáng kể bởi pH dung dịch và sự có mặt của cation hóa trị hai. Cơ chế phản ứng thủy phân được thể hiện ở hình 1.10 sau:

Nhiều nghiên cứu [76] [77] đã chỉ ra rằng N-vinylpyrrolidone (NVP) có thể bảo vệ các nhóm AM chống lại quá trình thủy phân nhiệt một cách hiệu quả. Trong cấu trúc của NVP có sự hiện diện vòng 5 lactampyrrolidone rõ ràng có thể hạn chế mức độ thủy phân bởi vì nhóm cacbonyl của NVP dễ tạo liên kết hydro hơn với amide trong PAM, bảo vệ các nhóm liền kề trong điều kiện nhiệt độ thấp hơn. Ngoài ra NVP thúc đẩy nhóm nhỏ liên kết chéo giữa các phân tử.



Hình 1.11 Cấu trúc của NVP

❖ Polyvinylpyrrolidone (PVP)

Polyvinylpyrrolidone là một loại polymer không độc hại, chứa nhóm dị vòng có độ ổn định cao trong môi trường nước biển và hòa tan tốt trong nước được tổng hợp từ NVP có công thức $(C_6H_9NO)_n$, với đặc tính nổi bật như độ tan và độ tương hợp rộng. So với các polymer tan trong nước khác thì PVP còn có khả năng tan trong dung môi hữu cơ và tương hợp với các vật liệu khác như xenlulozo acetat, các vinyl clorua, vinyl acetate...

Ngoài ra nhiều nghiên cứu cũng chỉ ra rằng PVP làm giảm quá trình thủy phân của nhóm chức acrylamide trong môi trường nước biển có độ mặn và nhiệt độ cao, hạn chế kết tủa lắng của polymer [78]. Tuy nhiên độ nhớt của dung dịch PVP thấp (30÷40 cP) với dung dịch hàm lượng 5% TL/TT. Trong khi đó, acrylamide khi được ghép lên PVP sẽ tạo sản phẩm polymer chứa hai thành phần tan tốt trong nước đồng thời hạn chế sự kết tủa trong môi trường khoáng hóa cao và nhiệt độ cao. Khi polyvinyl pyrrolidone được ghép với monomer tan trong nước - acrylamide thì trọng lượng phân tử và độ nhớt của dung dịch polymer được gia tăng.

Do đó, các quá trình tổng hợp khác nhau của các polymer hòa tan trong nước phù hợp cho các ứng dụng TCTHD thông qua quá trình trùng hợp AM, N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP), AMPS và N,N-dimethylacrylamide đã được thực hiện [71], [72], [79]. Người ta cũng đã báo cáo rằng vật liệu Na-AMPS có hàm lượng AM cao không thích hợp cho việc bơm ép polyme ở nhiệt độ cao (khoảng 75 °C). 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 rõ ràng có thể hạn chế mức độ thủy phân [80]. Các thử nghiệm độ ổn định trên copolymer P(AM-NVP) đã chỉ ra rằng các polymer này có độ ổn định lâu dài trong nước biển ở điều kiện khắc nghiệt của vỉa dầu như nhiệt độ cao, độ muối, độ cứng nước biển cao. Các nghiên cứu khác cũng đã xác nhận tính ổn định của copolymer P(AM-NVP) trong những điều kiện như vậy [81]. Tuy nhiên, một số polymer bền nhiệt và hòa tan tốt trong nước biển đã được tổng hợp có giá thành cao do giá thành của các hợp chất gốc pyrrolidone, do đó một số monomer khác được sử dụng thay thế một phần hay toàn bộ NVP. Các copolymer liên kết nhiệt (TAP) dựa trên AM được thiết kế để thay đổi tỷ lệ linh động của chất lỏng bơm ép nhằm khắc phục những hạn chế của phương pháp truyền thống [81], [82]. Độ nhớt của TAP thu được được đánh giá ở nhiệt độ lên tới 80 °C tuy nhiên vẫn thấp hơn nhiều so với nhiệt độ yêu cầu đối với các vỉa xa bờ nhiệt độ cao (120-135 °C). Để giảm giá thành đối với việc sử dụng các polymer có khả năng chịu nhiệt độ cao trong TCTHD bên cạnh việc thay thế NVP bằng các monomer phù hợp [83], [84] thì việc tìm cách tổng hợp polymer có năng suất cao, chi phí thấp và có khả năng chịu nhiệt là một yêu cầu cấp thiết.

1.2.2.2. Tổng hợp polymer cho TCTHD

Thực hiện phản ứng trùng hợp theo cơ chế gốc tự do là phương pháp được sử dụng nhiều nhất để tổng hợp polymer cho TCTHD [19]. Phương pháp đồng trùng hợp (homopolymerization) phù hợp trong trường hợp sử dụng một monomer duy nhất trong khi copolymerization đề cập đến các phản ứng trùng hợp trong đó có nhiều hơn một monomer. Quá trình trùng hợp gốc tự do bao gồm 3 giai đoạn: khơi mào, phản ứng và kết thúc. Đầu tiên, giai đoạn khơi mào là quá trình hình thành các gốc tự do, tiếp theo là phản ứng của gốc tự do với một monomer vinyl. Sau đó các monomer được thêm vào liên tục và hình thành các chuỗi polymer. Các chuỗi polymer phát triển mà không làm thay đổi các tâm hoạt động. Cuối cùng sự kết thúc phá hủy các trung tâm tăng trưởng đang hoạt động bằng cách ghép nối hay kết hợp các gốc của hai chuỗi polymer đang phát triển. Ngoài 3 giai đoạn này quá trình chuyển chuỗi có thể xảy ra. Gốc tự do được tạo bằng chất khơi mào hóa học hoặc bức xạ.

❖ Tổng hợp polymer sử dụng phương pháp polymer hóa ghép bức xạ

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

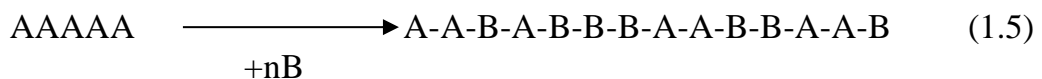
dụng ngoài khơi. Thật vậy, chiếu xạ đã được áp dụng để tổng hợp polymer trong những năm qua. Tuy nhiên, nó mới được sử dụng rộng rãi gần đây vì nó có thể cung cấp nhiều loại sản phẩm polymer đa dạng và chất lượng cao với hiệu quả về kinh tế và an toàn môi trường [85].

Trong số các nguồn bức xạ hiện có, tia γ là tia an toàn, dồi dào và dễ sử dụng để tổng hợp polymer. Do quá trình copolymer hóa sử dụng chiếu xạ γ thường xảy ra ở nhiệt độ phòng và liều chiếu xạ đã được nghiên cứu sơ bộ nên các yếu tố chính ảnh hưởng đến việc chế tạo các sản phẩm copolymer là tỷ lệ monome và tổng hàm lượng của chúng trong hỗn hợp phản ứng [86], [87], [88]. Các yếu tố này được tối ưu hóa trong quá trình chế tạo vật liệu để tạo ra sản phẩm polymer có độ nhớt và độ ổn định phù hợp cho các bể chứa ngoài khơi có nhiệt độ cao. Tuy nhiên, việc tối ưu hóa như vậy chưa bao giờ được báo cáo cho đến nay.

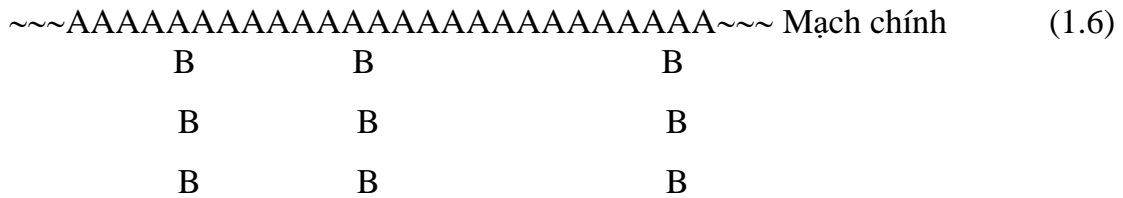
Dưới tác dụng của bức xạ ion hóa đã khơi mào và thực hiện nhiều phản ứng hóa học mà bằng phương pháp thông thường khó hoặc không thực hiện được, đặc biệt trong các hệ polymer, các phản ứng hóa học xảy ra nhanh, sản phẩm nhận được có độ tinh khiết cao và có thể dễ dàng điều khiển tốc độ phản ứng. Khi bức xạ tương tác lên vật chất chúng truyền năng lượng lên vật chất, gây các quá trình ion hóa, kích thích, tạo gốc tự do trong hệ vật chất đã hấp thụ năng lượng bức xạ. Các gốc tự do tạo thành sẽ là những tác nhân khơi mào đóng vai trò như chất xúc tác trong phản ứng hóa học thông thường, chúng có hoạt tính hóa học cao và dễ dàng thực hiện các phản ứng.

Ghép bức xạ là một kỹ thuật biến tính vật liệu polymer. Quá trình biến tính có thể xảy ra trên bề mặt hoặc bên trong polymer tùy thuộc vào điều kiện và phương pháp thực hiện. Sản phẩm nhận được từ quá trình ghép được gọi là polymer ghép (hay còn gọi là copolymer).

Một polymer ghép phân bố ngẫu nhiên hoặc trật tự chứa hai hoặc nhiều đơn vị monomer có cấu trúc hóa học khác nhau. Cấu trúc của một polymer A_pB_q phân bố ngẫu nhiên có thể biểu diễn như sau [89]:



Như vậy có thể xem polymer ghép là sự kết hợp hóa học giữa hai hoặc nhiều phân tử polymer có cấu trúc hóa học khác nhau. Sự sắp xếp của polymer ghép mạch nhánh có thể được minh họa như sau [89]:



Mạch ghép

Trong đó: A là khung của mạch polyme và B là mạch ghép.

Nếu mạch ghép liên kết với bề mặt của polyme gốc thì các tính chất của polyme gốc không bị ảnh hưởng. Nếu các mạch ghép phân bố ngẫu nhiên bên trong polyme gốc khi đó tính chất của sản phẩm polymer ghép mang tính cộng hợp của monomer và polymer tham gia trong phản ứng.

Phương pháp chung để tạo polymer ghép là dựa trên sự kích hoạt của mạch polymer (A_n) và sử dụng nó để khơi mào quá trình polymer hóa monomer (B). Sau đó thực hiện phản ứng ghép lên polymer (A_n).

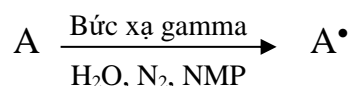
Sự kích hoạt là tạo ra các vị trí có hoạt tính hóa học cao trên mạch chính của polymer gốc. Quá trình kích hoạt có thể thực hiện bằng nhiều phương pháp: hóa học, cơ học, bức xạ tử ngoại, bức xạ ion hóa năng lượng cao. Tuy nhiên dùng bức xạ ion hóa năng lượng cao sử dụng tia gamma để khơi mào phản ứng ghép có nhiều ưu thế hơn các phương pháp khác là thực hiện phản ứng nhanh và sản phẩm có độ sạch cao.

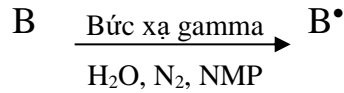
Bức xạ năng lượng cao truyền năng lượng vào vật chất, năng lượng này tương tác lên các điện tử của lớp vỏ nguyên tử gây ra quá trình ion hóa và kích thích. Quá trình ion hóa và kích thích hoàn toàn không phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất hóa học của vật liệu. Như vậy bức xạ ion hóa sẽ kích thích mọi phân tử, kỹ thuật này ưu điểm so với các phương pháp khác là không sử dụng chất xúc tác.

Ứng dụng bức xạ tia gama để tạo các polymer ghép được thực hiện theo hai phương pháp khác nhau đó là: chiếu xạ đồng thời và chiếu xạ trước.

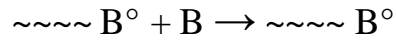
❖ *Chiếu xạ đồng thời*: Là phương pháp tổng hợp polymer sử dụng dung dịch monomer và N-metyl pyrrolidone làm chất ức chế liên kết chéo [90] [91] được cho vào thùng PE, sục khí nitơ, sau đó đậy kín và đưa vào buồng thiết bị chiếu xạ để chiếu xạ. Cơ chế của phương pháp này như sau.

- *Giai đoạn khơi mào*:

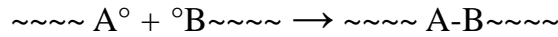




- *Giai đoạn phát triển mạch:*



- *Giai đoạn đóng mạch:*



Trong quá trình chiếu xạ đồng thời, dung dịch hai monomer 1 và 2 được chiếu xạ đồng thời và dùng NMP làm chất ức chế liên kết chéo để tạo các gốc tự do. Các gốc tự do của monomer 1, 2 và NVP kết hợp với nhau tạo polymer. Mặc dù đây là phương pháp tổng hợp polymer có nhiều ưu điểm nhưng hạn chế của phương pháp này khi ứng dụng trong thực tiễn quá trình TCTHD là không thể tổng hợp ngay tại nơi khai thác dầu khí do cần có thiết bị chiếu xạ công kênh. Để giải quyết vấn đề này phương pháp tổng hợp polymer bằng phương pháp chiếu xạ trước được đề xuất nghiên cứu.

❖ *Chiếu xạ trước:* Là một phương pháp polymer hóa ghép được thực hiện theo hai bước: bước đầu tiên là chiếu xạ các polymer trong sự có mặt của oxy (không khí) để tạo thành các nhóm peroxit (POOP) trên khung polymer. Liều bức xạ phải thấp hơn liều đóng mạch của polymer; Bước thứ hai là thực hiện phản ứng ghép bằng cách đun nóng các polymer đã được chiếu xạ trong dung dịch monomer không có oxy. Cơ chế của quá trình ghép tương tự như quá trình polymer hóa, trong đó các mảnh khơi mào là các gốc trên khung polymer sau khi phân hủy các nhóm peroxit thành các gốc tự do.

Cơ chế tổng quát của phương pháp này được thể hiện như sau:

- *Giai đoạn khơi mào:* $A_n \sim\sim \xrightarrow{\text{Bức xạ gamma}} P^\bullet + R^\bullet$
Phát triển các gốc tự do $P^\bullet + M \xrightarrow[\text{Loại oxy}]{\text{Gia nhiệt}} PM^\bullet$
- *Giai đoạn phát triển mạch:*
 $PM_n^\bullet + M \xrightarrow{\text{Gia nhiệt}} PM_{n+1}^\bullet$
- *Giai đoạn đóng mạch :*
 $PM_n^\bullet + PM_m^\bullet \longrightarrow PM_{m+n}$

Phản ứng polymer hóa ghép dưới tác dụng của bức xạ tia gamma (γ) được công nhận là một phương pháp hiệu quả và dễ mở rộng quy mô để tổng hợp các sản phẩm polymer khác nhau. Cơ chế của quá trình polymer hóa sử dụng tia γ là cơ chế gốc tự do giống như phản ứng sử dụng chất khơi mào hóa học. Sử dụng tia γ làm cho các phản ứng dễ dàng hơn để kiểm soát và điều khiển tại chỗ bằng cách điều chỉnh liều bức xạ. Hơn nữa, quá trình làm sạch sản phẩm được đơn giản hóa một cách đáng kể so với việc sử dụng chất khơi mào hóa học, để bị dính các tạp chất [92].

1.2.2.3. Vật liệu GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP)

❖ Graphene oxide (GO)

GO là một vật liệu nano carbon 2 chiều với các nguyên tử carbon lai hóa sp^2 , được biết đến như một loại vật liệu tương lai với nhiều đặc tính ưu việt [93].

Việc loại các nhóm oxy trên GO (tức là rGO) tạo chỗ trống để đưa các thành phần khác vào tạo thành vật liệu composite. Ngoài ra việc loại bỏ oxy tạo rGO giúp cho vật liệu bền về mặt cơ học cũng như bền nhiệt hơn [93]. Sự kết hợp giữa các bề mặt rGO phân cực và các mặt phẳng cơ bản graphite lai kỵ nước sp^2 mang lại các đặc tính lưỡng tính cho vật liệu.

❖ GO-Polymer

Sự liên hợp giữa các polymer có độ nhớt cao khác nhau trên các tấm nano graphene oxit (GON) đã được nghiên cứu vì tính ổn định nhiệt cao của GO và khả năng tương thích tốt với dầu thô cho thấy khả năng sử dụng của nó trong TCTHD. Ngoài ra các bề mặt kỵ nước của dầu và nước với các nhóm carboxylic ở rìa GO có thể tạo ra một màng giao thoa trên bề mặt có độ đàn hồi mạnh thể hiện các đặc tính độc đáo ở vật liệu GO hai chiều (2D) [94]. Một nghiên cứu khác cũng chỉ ra rằng cấu trúc hai chiều của GO liên quan đến sức căng bề mặt, bán kính giọt nhũ tương và góc tiếp xúc giữa ba pha thông qua năng lượng Gibbs trong phương trình Young [95]:

$$\Delta G = \pi R^2[\gamma_{o/w} - |\gamma_{o/s} - \gamma_{w/s}|]$$

Trong đó $\gamma_{o/w}$, $\gamma_{o/s}$, $\gamma_{w/s}$ là sức căng bề mặt giữa dầu/ nước, dầu/ đá vôi và nước/ đá vôi. Các thử nghiệm TCTHD khác nhau đã được Khoramian nghiên cứu [96] để chứng minh kỳ vọng về việc áp dụng thành công graphene oxide nano (GON) trong quy trình TCTHD. Kết quả cho thấy GON có thể làm tăng độ nhớt của nước, giảm sức căng bề mặt và có khả năng làm nhũ hóa đáng kể các giọt dầu trong nước. Tuy nhiên GO có nhược điểm là có độ phân tán thấp trong dung dịch nước biển. Do đó, bề mặt của nó cần được sửa đổi để tạo ra sự phân tán đồng đều trong nước biển và

cho phép ứng dụng trong TCTHD. Để khắc phục nhược điểm này của GO một hướng nghiên cứu mới được đưa ra là thực hiện biến đổi bề mặt GO thông qua việc gắn copolymer P(AM-NVP) hoặc gắn copolymer P(AM-PVP) lên bề mặt GO để sử dụng một cách tối ưu các ưu điểm của các vật liệu riêng lẻ.

Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng các tấm GO phân tán trong polymer có thể áp dụng trong bơm ép polymer ứng dụng trong TCTHD ở các điều kiện khắc nghiệt [97]. Trong một nghiên cứu khác, Maje Alhaji Haruna và Dongsheng Wen đã phát triển một phương pháp mới để tăng cường độ ổn định của vật liệu nano GO-polyacrylamide ở nhiệt độ cao và nước muối có cường độ ion cao [98]. Ngoài ra các chất đồng trùng hợp của acrylamide (COPAM) đã liên kết cộng hóa trị với graphene oxit bị khử một phần (rGO) thông qua phản ứng polymer hóa gốc tự do và phản ứng thêm với 1, 3- propan sultone để thu được các nhóm ion lưỡng cực. Kết quả là hỗn hợp (rGO và COPAM) thể hiện sự ổn định và phân tán trong nước biển tốt hơn [98]. Tuy nhiên, 1,3-propanesultone có giá thành tương đối cao, điều này cản trở việc ứng dụng chúng trên quy mô công nghiệp trong TCTHD.

Quá trình đồng trùng hợp do chiếu xạ gama các monomer AM và NVP (P(AM-NVP)) và quá trình đồng trùng hợp do chiếu xạ trước PVP sau đó ghép AM (P(AM-PVP)) đã được nghiên cứu để tìm ra điều kiện phản ứng tối ưu. Sau đó, quá trình liên hợp các chất đồng trùng hợp P(AM-NVP) và P(AM-PVP) tổng hợp được trên các tấm nano GO chịu nhiệt được thực hiện để thu được vật liệu nanocomposite đồng trùng hợp GO có độ nhớt cao, độ hòa tan trong nước biển và độ ổn định ở nhiệt độ cao (130 °C). Những tính năng này có thể làm cho chúng phù hợp cho ứng dụng TCTHD ở các vỉa xa bờ có nhiệt độ cao.

KẾT LUẬN CHƯƠNG 1

Trong chương này đã trình bày tổng quan về quá trình TCTHD, các phương pháp TCTHD cũng như các cơ chế TCTHD. Tuy nhiên, lĩnh vực dầu khí của Việt Nam đang chỉ dừng lại ở hai giai đoạn khai thác dầu đầu tiên và có bước đi chậm chững trong việc khai thác dầu ở giai đoạn tăng cường thu hồi dầu nhưng hiệu quả vẫn chưa được như mong đợi. Ứng dụng của vật liệu nano và chất lỏng nano, đặc biệt là nano từ tính bọc polymer và các vật liệu nano graphene oxit kết hợp polymer AM-NVP/AM-PVP có thể sẽ khắc phục được phần nào những khó khăn gặp phải trong đó có yếu tố về kinh tế. Vật liệu nano từ tính bọc polymer mang những tính chất của vật liệu nano và tính chất đặc trưng của vật liệu từ giúp cho chất lỏng nano từ tính trở thành một đối tượng nghiên cứu được quan tâm hiện nay, không chỉ trong lĩnh vực dầu khí mà còn trong nhiều lĩnh vực khác. Bên cạnh đó, phương pháp tổng hợp vật liệu polymer bằng chiếu xạ tia gamma mang lại nhiều ưu việt cũng được quan tâm nghiên cứu. Các nghiên cứu về phương pháp tổng hợp và tiềm năng ứng dụng của chúng trong lĩnh vực dầu khí hiện nay vẫn là một vấn đề đang được tiếp tục nghiên cứu để tìm ra được điểm tối ưu nhất trước khi ứng dụng vào thực tế. Và đó cũng là lý do để thực hiện đề tài này.

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất và vật liệu

Bảng 2.1 Hóa chất và vật liệu

STT	Tên hóa chất/ vật liệu	Công thức/ Viết tắt	Trạng thái	Độ tinh khiết (%)	Nguồn gốc
1	Nước cất	H ₂ O	Lỏng		Việt Nam
2	Iron (III) chloride	FeCl ₃	Rắn	99	Trung Quốc
3	Ferrous chloride	FeCl ₂	Rắn	99	Trung Quốc
4	Amoni hydroxide	NH ₄ OH	Lỏng	28	Trung Quốc
5	Oleic acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Lỏng	65	Trung Quốc
6	Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Lỏng	98	Trung Quốc
7	N-vinylpyrrolidone	NVP	Rắn	98	USA (Sigma-Aldrich)
8	Acrylamide	AM	Rắn	98	USA (Sigma-Aldrich)
9	Ammonium persulfate	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Rắn	98	Trung Quốc
10	Nitrogene	N ₂	Khí		Việt Nam
11	Sodium Dodecyl Sulfate	NaC ₁₂ H ₂₅ SO ₄ (SDS)	Rắn	99	Trung Quốc
12	Graphite	C	Rắn		Fisher/USA
13	Acid Sulfuric	H ₂ SO ₄	Lỏng	98	Trung Quốc
14	Potassium permanganate	KMnO ₄	Rắn	99	Trung Quốc
15	Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	Lỏng	36	Trung Quốc
16	Sodium nitrate	NaNO ₃	Rắn	98	Trung Quốc

STT	Tên hóa chất/ vật liệu	Công thức/ Viết tắt	Trạng thái	Độ tinh khiết (%)	Nguồn gốc
17	Ammonium persulfate	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Rắn,	99	Trung Quốc
18	N-methylpyrrolidone	NMP	Lỏng	99	Sigma Aldrich – USA
19	Acetone	CH_3COCH_3	Lỏng	95	Việt Nam
20	L-ascorbic acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	Rắn	99	Trung Quốc
21	Nước biển		Lỏng/ thành phần như bảng 2.2		PTN (pha theo thành phần nước biển mở Bạch Hổ)
22	Dầu thô		Lỏng, tính chất như bảng 2.4		Tầng Oligocene, Mỏ Bạch Hổ- Việt Nam
23	Đá cát kết				Tầng Oligocene, Mỏ Bạch Hổ- Việt Nam

Bảng 2.2 Thành phần và tính chất của nước biển [99]

Thành phần							Tính chất		
Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	pH	Tỷ trọng, kg/L	Độ mặn, ‰
11421	296	1162	956	151.3	21942	1025	7.28	1.026	13.48

Bảng 2.3 Tính chất của dầu thô mỏ Bạch Hổ [100]

Tính chất	Giá trị
Tỷ trọng tại 20°C	0.823 g/mL
Hàm lượng n-parafine	27%
Điểm nóng chảy	36 °C

Bảng 2.4 Đặc điểm của tầng Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ [101]

Loại vỉa	Chiều sâu (m)	Tính thấm (mD)	Độ xốp (%)	Độ dày vỉa (m)	Nhiệt độ vỉa (°C)	Đặc điểm đá
Miocene	<3000	<800	6-28	20	110-123	Cát kết
Oligocene	3800-4400	<500	3-22	30-68	120-134	Cát kết

2.1. Thiết bị, dụng cụ, phần mềm

❖ Thiết bị chiếu xạ:

Thiết bị chiếu xạ Iscladavachel ở viện Hạt nhân Đà Lạt (hình 2.1) là thiết bị để thực hiện quá trình tổng hợp copolymer. Nguồn chiếu xạ cho thiết bị là tia gamma-⁶⁰Co do Liên Xô sản xuất. Độ phóng xạ của nguồn là 2000 Ci. Bức xạ có các thông số kỹ thuật như sau: chu kỳ bán rã: 5.26 năm. Hai tia năng lượng bức xạ với mức năng lượng E1= 1.17 MeV; E2=1.33 MeV. Năng lượng toàn phần E =2.50 MeV, công suất của nguồn: P=0.0148 W/Ci. Thể tích buồng chiếu của thiết bị là 4.4 L.

Với năng lượng gamma 2.50 MeV, bức xạ này không có khả năng gây kích hoạt vật chất, có nghĩa là không có khả năng tạo đồng vị phóng xạ trong đối tượng chiếu xạ, không gây nhiễm phóng xạ trong sản phẩm. Bức xạ gamma có khả năng kích hoạt tạo đồng vị phóng xạ chỉ khi bức xạ có mức năng lượng từ 16 MeV trở lên.



Hình 2.1 Thiết bị chiếu xạ gamma Co-60 (Isclédavachel)

Bảng 2.5 Thiết bị, dụng cụ và phần mềm sử dụng để mô tả đặc tính/ nghiên cứu các vật liệu tổng hợp được

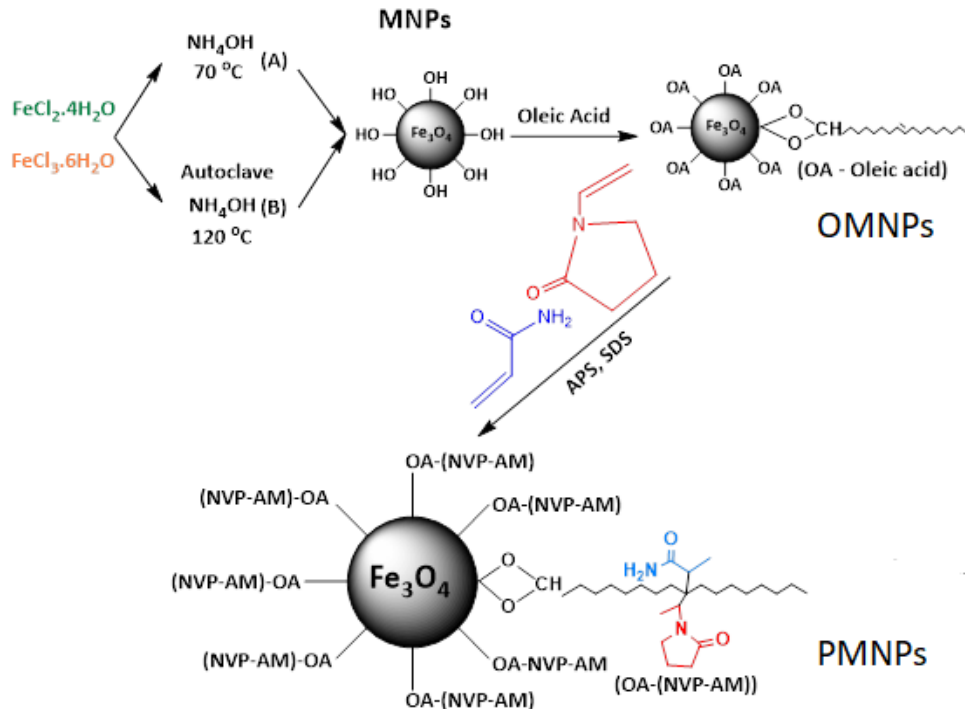
STT	Mục đích	Thiết bị/ dụng cụ	Điều kiện hoạt động	Xuất xứ
Để tổng hợp, đánh giá các vật liệu MNPs và PMNPs				
1	Khuấy	Máy khuấy cơ	Tối đa 900 vòng/phút	Mỹ
2	Siêu âm	Powersonic 603	-	Hwashin Technology
3	Đo độ nhớt	Brookfield DV-III Ultra	-	USA
4	Sấy	Shellap oven	120 °C	USA
5	Đo sức căng bề mặt	Spinning Drop Interfacial Tensiometer	60 °C, 7000 rpm	TEMPCO Inc Texas - USA
6	Máy đo pH	pH Accumant Research AR60	-	Fisher Scientific – Mỹ
7	ủ nhiệt	Ampoule	134 °C	ACE Glass- Mỹ

STT	Mục đích	Thiết bị/ dụng cụ	Điều kiện hoạt động	Xuất xứ
8	Thu hồi MNPs	Nam châm	-	Vietnam
9	Xác định cấu trúc tinh thể	X-ray Diffraction (XRD)	2theta từ 20 to 70°	Bruker – Đức
10	Đo độ bão hòa từ	Vibrating Sample Magnetometer (VSM)	1000 to 10000 Oe.	Đức
11	Đặc trưng cấu trúc hóa học	Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)	Wavenumber: 4000-400 cm ⁻¹	Bruker – Đức
12	Phân tích nhiệt trọng lượng	Thermogravimetric analysis (TGA) with differential scanning calorimetry (DSC)	Nhiệt độ phân tích từ 30-800 °C với tốc độ 10 °C/phút	Labsys Evo - Pháp
13	Xác định hình thái, kích thước, khả năng phân tán	Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and transmission electron microscope (TEM),	Phân tán vật liệu trong nước biển	Nhật Bản
14	Đo góc tiếp xúc	OCA 15EC/SCA 20	-	Mỹ
15	Xác định trạng thái nguyên tố			
Phần mềm				
1.	Statgraphics Technologies, Inc. StarGraphics 18-X64 để tìm điều kiện tối ưu cho phản ứng polymer hóa tổng hợp PMNPs và phản ứng đồng trùng hợp tổng hợp copolymer			Mỹ
2	Phần mềm Chemdraw 16.0 để vẽ cấu trúc hóa học			Mathwork – Mỹ
3	Orgin 8.5 vẽ đồ thị XRD, FT-IR, Raman			Mỹ
4	Mendeley để trích dẫn tài liệu			Mỹ
5	Visio để vẽ thiết kế tóm tắt			Mỹ

STT	Mục đích	Thiết bị/ dụng cụ	Điều kiện hoạt động	Xuất xứ
6	Google scholar để tìm kiếm tài liệu			Mỹ

2.2. Quy trình tổng hợp vật liệu nano từ tính bọc polymer-PMNPs

Quy trình tổng hợp vật liệu nano từ tính- PMNPs được thể hiện tóm tắt như sơ đồ hình 2.2 sau:



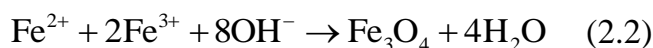
Hình 2.2 Quy trình tổng hợp PMNPs

2.2.1. Tổng hợp nano oxit sắt từ MNPs

❖ Phương pháp đồng kết tủa [102], [103], [104]

Cho 4.75 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 1.75 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol 2:1) [105] hoà tan với 80 mL H_2O cất đã sục N_2 , cho dung dịch này vào bình phản ứng ba cổ 250 mL đã được đầy khí oxygen. Sau đó hỗn hợp được khuấy ổn định trong 5 phút (sử dụng khuấy cơ) với tốc độ 300 vòng/phút, tiếp tục gia nhiệt lên nhiệt độ 70°C [106]. Phản ứng được bắt đầu khi 7.5 mL dung dịch NH_4OH (28 %) được thêm từ từ vào bình phản ứng bằng phễu nhỏ giọt (trong 1 h), dung dịch chuyển từ màu vàng nâu sang màu đen. Gia nhiệt hỗn hợp trong 2 giờ, khí N_2 được sục liên tục và hệ thống sinh hàn được sử dụng trong suốt quá trình tổng hợp. Phương trình phản ứng xảy ra:





Sau phản ứng, sử dụng nam châm để gạn lấy kết tủa Fe_3O_4 , rửa kết tủa bằng nước cất cho đến khi dung dịch gạn có pH 7. Sản phẩm sau khi rửa mang đi sấy chân không ở 50 °C trong 12 h thu được bột nano Fe_3O_4 màu đen.

❖ *Phương pháp thủy nhiệt [104]*

4.75 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 1.75 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol 2:1) hoà tan với 80 mL H_2O cất đã sục N_2 . Sau khi hỗn hợp hoà tan hoàn toàn, cho dung dịch vào autoclave, tiếp tục khuấy mạnh cho hệ ổn định. Cho 7.5 mL NH_4OH (28 %) thật nhanh vào autoclave, tiếp tục khuấy và sục N_2 trong 1 giờ để tránh hình thành các sản phẩm phụ ảnh hưởng đến độ tinh khiết của sản phẩm. Đóng autoclave và gia nhiệt đến 120 °C trong 2 giờ. Sau phản ứng để hỗn hợp nguội, lọc lấy kết tủa, rửa và sấy chân không thu được bột nano Fe_3O_4 màu đen. Sau đó, tiến hành giai đoạn bọc oleic axit.

2.2.2. Quy trình tổng hợp hạt nano Fe_3O_4 bọc Oleic acid (OMNPs)

2.2.2.1. Tổng hợp từ hạt nano Fe_3O_4

1.51 g hạt nano Fe_3O_4 (MNPs) đã tổng hợp ở trên cho vào beaker cùng với 50 mL nước cất đã đẩy O_2 và siêu âm trong 1h. Sau đó, cho hỗn hợp vào bình cầu 3 cổ 250 mL, gia nhiệt hỗn hợp phản ứng lên 80 °C, khuấy với tốc độ 300 vòng/phút; cho 1.5 mL oleic acid vào hỗn hợp và gia nhiệt trong 2 giờ, sản phẩm thu được rửa lại với nước và ethanol (tỷ lệ 1:1) đến khi pH 7. Tốc độ khuấy, nhiệt độ được giữ ổn định trong từng giai đoạn tổng hợp, khí N_2 được sục liên tục và hệ thống sinh hàn được sử dụng trong suốt quá trình tổng hợp.

2.2.2.2. Tổng hợp liên tục hạt nano Fe_3O_4 và OMNPs

Ở quy trình này, oleic acid sẽ được cho thêm vào ngay khi hệ phản ứng tổng hợp hạt nano Fe_3O_4 vừa kết thúc.

4.75 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và 1.75 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (tỷ lệ mol 2:1) hoà tan với 80 mL H_2O cất đã sục N_2 , cho dung dịch này vào bình phản ứng ba cổ 250 mL đã được đẩy khí oxi. Sau đó hỗn hợp được khuấy ổn định trong 5 phút (sử dụng khuấy cơ) với tốc độ 300 vòng/phút, tiếp tục gia nhiệt lên nhiệt độ 70 °C. Phản ứng được bắt đầu khi 7.5 mL NH_4OH (28%) được thêm từ từ vào bình phản ứng bằng phễu nhỏ giọt (1h), dung dịch chuyển từ màu vàng nâu sang màu đen, gia nhiệt hỗn hợp trong 2 giờ. Sau 2 h, nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng lên 80 °C, cho 1.5 mL oleic acid vào và tiếp tục

gia nhiệt trong 2 h, tốc độ khuấy, nhiệt độ được giữ ổn định, khí N₂ được sục liên tục và hệ thống sinh hàn được sử dụng trong suốt quá trình tổng hợp.

2.2.3. Quy trình tổng hợp vật liệu nano OMNPs bọc copolymer AM-NVP (PMNPs)

PMNPs được tổng hợp bằng phương pháp vi nhũ – polymer hoá. Với quy trình tổng hợp như sau:

Dung dịch A bao gồm 5.095 g OMNPs, 50 mL nước cất (H₂O), cho vào bình 3 cổ 250 mL. Dung dịch B bao gồm 20 ml nước cất, 0.035 mol NVP, 0.035 mol AM; 0.500 g SDS; cho vào beaker thứ nhất, cả 2 được khuấy trong 30 phút với tốc độ 300 vòng/phút (bình ba cổ dùng khuấy cơ). Quá trình vi nhũ hoá được tiến hành như sau: sau 30 phút khuấy, dung dịch B được đổ vào bình ba cổ chứa dung dịch A, khuấy nhẹ trong 10 phút, sau đó kết hợp đánh siêu âm và khuấy với tốc độ 300 vòng/phút ở nhiệt độ phòng trong 1.5 h. Trong lúc đó, cho vào beaker thứ hai 0.500 g chất khơi mào (NH₄)₂S₂O₈ (APS), 0.500 g SDS và 20 mL nước cất, khuấy với tốc độ 300 vòng/phút. Sau 1.5 giờ gia nhiệt hệ phản ứng lên 70 °C. Khi nhiệt độ ổn định tiếp tục cho hỗn hợp trong beaker thứ hai từng giọt vào hệ phản ứng (sử dụng phễu nhỏ giọt) và bắt đầu quá trình polymer hoá. Sau 6 giờ tổng hợp, sản phẩm được thu hồi bằng nam châm, rửa lại bằng C₂H₅OH và sấy chân không ở 50 °C trong 12 h. Vật liệu này được gọi là PMNPs được xác định bởi phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi (FT-IR). Trong suốt thời gian tổng hợp, luôn giữ cho phản ứng trong môi trường trơ (sục N₂), nhiệt độ và tốc độ khuấy luôn giữ ổn định và hệ thống sinh hàn được sử dụng trong suốt quá trình tổng hợp.

2.2.4. Tối ưu hóa các thông số của phản ứng polymer hóa

Việc tìm ra các điều kiện phản ứng polymer hóa bọc polymer AM-NVP vào hạt nano oxit sắt từ giúp cho quá trình tổng hợp được thực hiện một cách hiệu quả và tối ưu. Tuy nhiên chưa có nghiên cứu nào trước đây báo cáo về vấn đề này. Có nhiều thông số ảnh hưởng đến phản ứng polymer hóa như tốc độ khuấy, thời gian siêu âm, thời gian phản ứng, nhiệt độ phản ứng nhưng thông số quan trọng ảnh hưởng đến lượng polymer phủ lên trên vật liệu nano oxit sắt từ là nhiệt độ phản ứng T và thời gian phản ứng t [107]. Quá trình polymer hóa được tối ưu hóa dựa trên tỷ lệ phần trăm polymer phủ trên OMNPs thông qua quy hoạch thực nghiệm. Luận án này sử dụng quy hoạch trực giao cấp 2.

$$\%m_{\text{copolymer phủ lên OMNPs}} = \%m_{\text{co-po}} = \frac{m_{\text{PMNPs}} - m_{\text{OMNPs}}}{m_{\text{OMNPs}}} \times 100\% \quad (2.3)$$

Các phản ứng polymer hóa thường xảy ra hiệu quả ở nhiệt độ không quá cao và không quá thấp. Ngoài ra thời gian phản ứng polymer hóa thường kéo dài nhiều giờ [43]. Do đó, trong luận án này chúng tôi tiến hành khảo sát ở nhiệt độ từ 60-80 °C, thời gian phản ứng từ 6-8 h. Các điều kiện phản ứng thể hiện ở bảng 2.6 sau:

Bảng 2.6 Các điều kiện phản ứng polymer hóa

STT	Số thí nghiệm	Nhiệt độ phản ứng (°C)	Thời gian phản ứng (h)
1	9 thí nghiệm ở nhiệt độ phản ứng và thời gian phản ứng khác nhau	60	6
2		60	7
3		60	8
4		70	6
5		70	7
6		70	8
7		80	6
8		80	7
9		80	8
10	3 thí nghiệm trung tâm S _{th} : (n)	70	7
11		70	7
12		70	7

Bảng 2.7 Các thông số của quy hoạch thực nghiệm

Số lượng tham số (k)	2
Số thí nghiệm ở tâm n ₀	1
α	1
Số lượng thí nghiệm (2 ^k + 2k + n ₀)	9
Số lượng thí nghiệm ở tâm S _{th} : (n)	3

Bảng 2.8 Giá trị và khoảng biến thiên của các tham số

Giá trị	Z ₁ (°C)	Z ₂ (h)
Khoảng giá trị	60 ≤ T ≤ 80	6 ≤ t ≤ 8
Giá trị trung bình Z _j ⁰	70	7
ΔZ	10	1

Để thuận tiện cho việc tính toán các hệ số thực nghiệm của mô hình toán học và tiến hành xử lý dữ liệu cần chuyển sang giá trị mã hóa không thứ nguyên, với giá trị trên và giá trị dưới là +1 và -1; giá trị trung bình = 0 (ở góc tọa độ)

Trong đó: $x_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j}$ với j = 1, 2

Phương trình hồi quy của nghiệm trực giao cấp 2 có dạng:

$$\hat{y} = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{12}x_1x_2 + b_{11}x_1' + b_{22}x_2'$$

$$\text{Với: } x_1' = x_1^2 - \frac{4+2\alpha^2}{9} = x_1^2 - \frac{2}{3} \quad x_2' = x_2^2 - \frac{4+2\alpha^2}{9} = x_2^2 - \frac{2}{3}$$

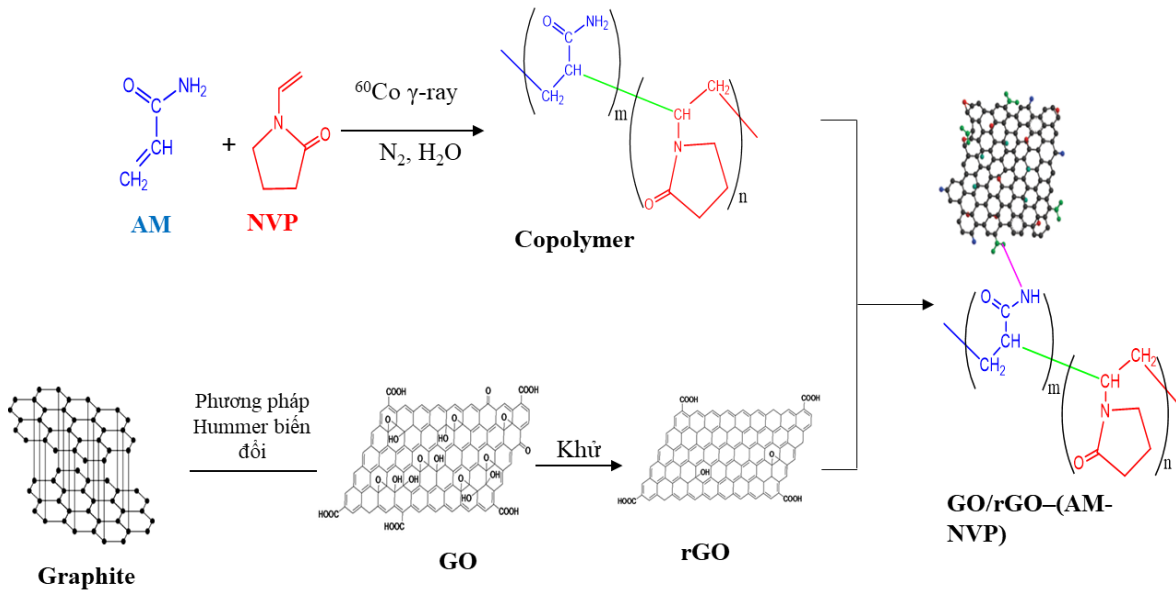
Bảng 2.9 Ma trận trực giao cấp hai cho quá trình polymer hóa

STT	Giá trị thực		Biến mã hóa						Hàm mục tiêu
	Z ₁ (T)	Z ₂ (t)	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	x ₁ '	x ₂ '	%m _{co-po}
1	80	8	1	1	1	1	0.33	0.33	% Copolymer phủ lên OMNPs
2	60	8	1	-1	1	-1	0.33	0.33	
3	80	6	1	1	-1	-1	0.33	0.33	
4	60	6	1	-1	-1	1	0.33	0.33	
5	80	7	1	1	0	0	0.33	-0.67	
6	60	7	1	-1	0	0	0.33	-0.67	
7	70	8	1	0	1	0	-0.67	0.33	
8	70	6	1	0	-1	0	-0.67	0.33	
9	70	7	1	0	0	0	-0.67	-0.67	

Sau khi tìm được điều kiện tối ưu cho phản ứng trùng hợp, chúng tôi tiến hành thực hiện phản ứng bọc polymer AM-NVP vào MNPs ở điều kiện tối ưu này và so sánh với kết quả đã tính toán.

2.3. Quy trình tổng hợp vật liệu nano GO ghép polymer -GO-P(AM-NVP)

Quy trình tổng hợp vật liệu nano GO-P(AM-NVP) được thể hiện khái quát như sơ đồ hình 2.3 sau:



Hình 2.3 Sơ đồ tổng hợp vật liệu GO-P(AM-NVP)

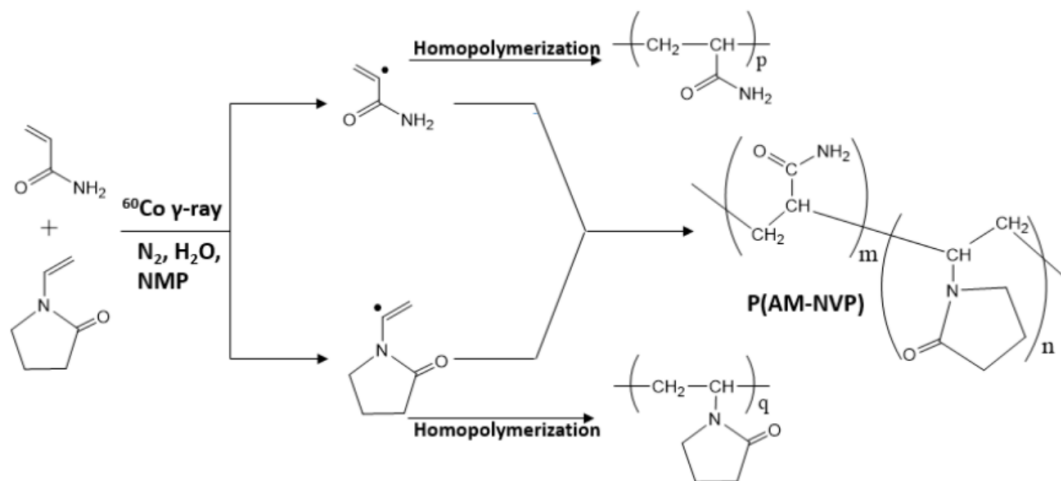
2.3.1. Tổng hợp Graphene oxide.

Graphene oxide được tổng hợp bằng phương pháp Hummers biến đổi thông qua quá trình oxy hóa graphite. Cho 50 mL sulfuric acid vào 1 bình cầu 3 cổ đáy tròn, có chứa 2 g graphite. Khuấy hỗn hợp ở 80°C trong 60 phút sau đó siêu âm trong 60 phút. Tiếp theo, cho 1 gam sodium nitrate vào bình cầu, làm lạnh bình trong bể nước đá ($0-10^\circ\text{C}$) và khuấy liên tục. Sau đó, thêm từ từ 6 g potassium manganate vào bình trong 120 phút. Sau đó cho bình cầu vào bể nước đá và khuấy hỗn hợp ở nhiệt độ 30°C trong ba ngày. Tiếp theo, cho vào hỗn hợp 160 mL nước. Nhiệt độ của hỗn hợp tăng một cách tự nhiên lên đến 60°C và màu của nó chuyển từ màu nâu đậm sang nâu nhạt. Cuối cùng, cho vào hỗn hợp 200 mL nước khử ion và 5 mL H_2O_2 . Hỗn hợp thu được phân tán trong nước khử ion và ly tâm 10000 v/phút để loại bỏ cặn graphite chưa phản ứng. Sản phẩm được mang đi sấy đông khô thu được GO màu nâu [108].

2.3.2. Tổng hợp copolymer AM-NVP dưới tác động chiếu xạ tia gamma

Cho các dung dịch AM, NVP và N-methylpyrrolidone (NMP) (chất tăng cường độ ổn định nhiệt) với các tỷ lệ monomer và nồng độ khác nhau vào các bình

PE và được sục khí nitơ. Đóng chặt nắp và đặt vào buồng chiếu xạ. Sau đó, chiếu xạ với các liều lượng 5 KGy, 10 KGy, 15 KGy. Liều chiếu xạ tối ưu được xác định thông qua khả năng tan trong nước của sản phẩm. Sau đó tổng hợp copolymer P(AM-NVP) theo liều chiếu xạ tối ưu. Sản phẩm thu được sau khi chiếu xạ được rửa sạch và tinh chế qua Soxhlet với acetone để loại bỏ hầu hết các monomer không phản ứng và loại bỏ PAM. Sản phẩm copolymer P(AM-NVP) thu được sấy khô ở 50 °C. Sơ đồ về phản ứng trùng hợp giữa AM và NVP được thể hiện ở hình 2.4 sau:



Hình 2.4 Minh họa tổng thể quá trình đồng trùng hợp NVP-AM bằng chiếu xạ tia gamma

Có nhiều thông số ảnh hưởng đến quá trình đồng trùng hợp, chẳng hạn như liều chiếu xạ, nồng độ của monomer, tỷ lệ mol giữa hai monomer [109], [110]. Liều chiếu xạ tối ưu đã được xác định dựa vào độ tan của sản phẩm trong nước. Ngoài ra, các thông số quan trọng là nồng độ của monomer và tỷ lệ mol giữa 2 monomer. Quá trình đồng trùng hợp tạo polymer được tối ưu hóa thông qua quy hoạch thực nghiệm trực giao cấp 2 mô tả sự phụ thuộc của độ nhớt polymer vào các yếu tố đầu vào. Sử dụng phần mềm Stargraphics XVIII để thiết kế số thí nghiệm (gồm 12 thí nghiệm trong đó có 3 thí nghiệm trung tâm). Tỷ lệ mol giữa AM và NVP được khảo sát từ 1/1 đến 2/1 trong khi nồng độ của các monomer thay đổi từ 15-25% .

Điều kiện thực nghiệm: tỷ lệ mol và nồng độ monomer được sử dụng để tối ưu hóa được tóm tắt trong bảng 2.10:

Bảng 2.10 Điều kiện thực nghiệm cho quá trình tối ưu hóa phản ứng trùng hợp

TT	Số thí nghiệm	Tỷ lệ mol (AM/NVP)	Nồng độ monomer %
1	9 thí nghiệm với các tỷ lệ mol và nồng độ monomer khác nhau	1:1	15
2		1:1	20
3		1:1	25
4		1:1.5	15
5		1:1.5	20
6		1:1.5	25
7		1:2	15
8		1:2	20
9		1:2	25
10	3 thí nghiệm trung tâm	1:1.5	20
11		1:1.5	20
12		1:1.5	20

Sau khi tìm được điều kiện tối ưu cho phản ứng trùng hợp, tiến hành phản ứng với điều kiện này và so sánh với kết quả tính toán được. Sau đó, chúng được sử dụng làm điều kiện để tổng hợp vật liệu nano GO-P(AM-NVP).

- ❖ Xác định ảnh hưởng của thành phần monomer và nồng độ monomer đến hiệu suất tạo copolymer:

Sau khi tinh chế các sản phẩm copolymer được cân để xác định hiệu suất của các phản ứng.

$$\text{Hiệu suất (\%)} = \frac{mP(\text{AM-NVP})}{(m_{\text{AM}} + m_{\text{NVP}})} \times 100 \quad (2.4)$$

Trong đó: $mP(\text{AM-NVP})$, m_{AM} , m_{NVP} lần lượt là khối lượng của P(AM-NVP) sau khi tinh chế, khối lượng của đơn phân AM và đơn phân NVP (dùng để chiếu xạ).

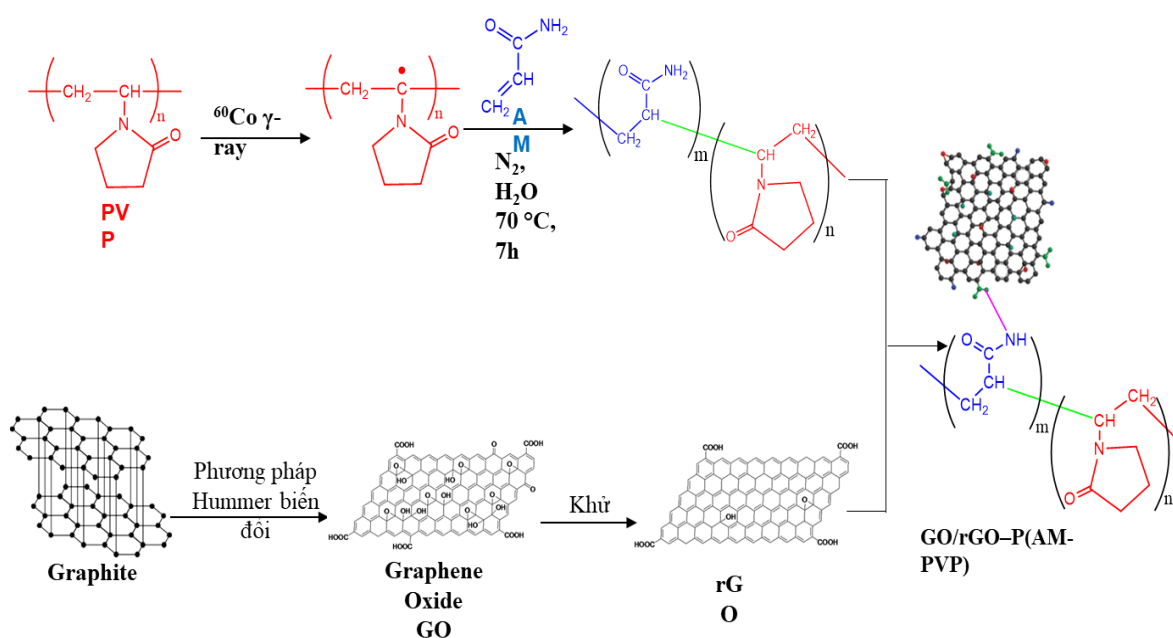
2.3.3. Tổng hợp vật liệu nano GO-P(AM-NVP)

Cho 0.03 g GO hòa tan trong 30 mL nước cất, tiếp tục cho 15.1 mg axit L-ascorbic vào dung dịch và khuấy nhẹ ở 60 °C trong 60 phút thu được rGO. Dung dịch rGO này được làm nguội và chuẩn bị sử dụng ngay cho giai đoạn tiếp theo. Cùng lúc

đó, cho 0.03 gam copolymer P(AM-NVP) được tổng hợp theo các điều kiện tối ưu được hòa tan trong 50 mL nước trong 1 cốc riêng biệt và khuấy trong 5 phút. Thêm từ từ dung dịch rGO vào dung dịch copolymer P(AM-NVP) và khuấy trong 30 phút. Hỗn hợp của rGO và P(AM-NVP) được siêu âm trong 30 phút, tiếp theo khuấy hỗn hợp qua đêm ở 60 °C. Sau đó thêm acetone vào dung dịch và ly tâm với tốc độ 5000 v/p trong 15 phút để tạo bông keo tụ. Sản phẩm được đông khô và thu được vật liệu nano rGO-P(AM-NVP) rắn.

2.4. Quy trình tổng hợp vật liệu nano GO ghép polymer- GO-P(AM-PVP)

Quy trình tổng hợp vật liệu Graphen oxide ghép polymer GO-(AM-PVP) được mô tả khái quát như hình 2.5 sau:



Hình 2.5 Quy trình tổng hợp GO-P(AM-PVP)

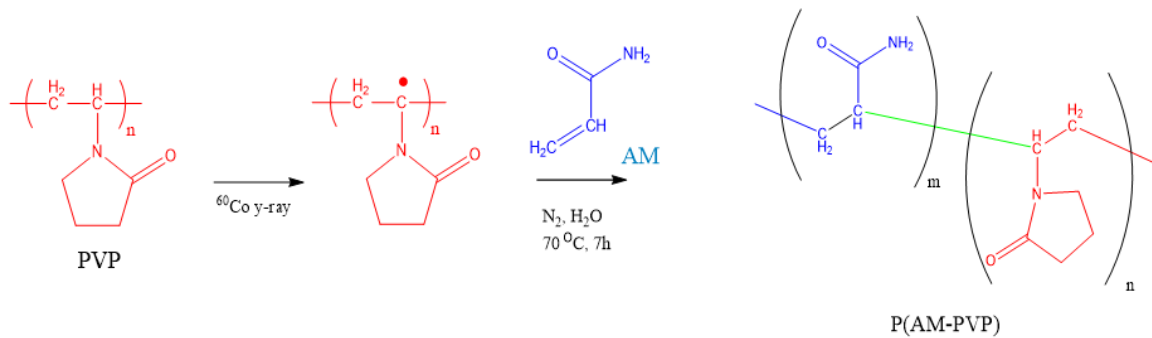
2.4.1. Chiếu xạ trước polymer PVP

Polymer polyvinyl pyrrolidone sau khi đóng gói trong túi PE với khối lượng 50g/túi được tiến hành chiếu xạ sử dụng nguồn chiếu xạ gamma ^{60}Co với liều xạ 20 KGy. Quá trình chiếu xạ được thực hiện tại Viện hạt nhân Đà Lạt công suất 4 KGy/vòng, nguyên liệu PVP chiếu xạ chạy trong băng tải qua nguồn bức xạ trong 5 vòng. Với liều chiếu xạ 20 KGy này, sản phẩm PVP sau khi chiếu xạ không bị khâu mạch, tan tốt trong nước biển.

2.4.2. Tổng hợp Polymer P(AM-PVP)

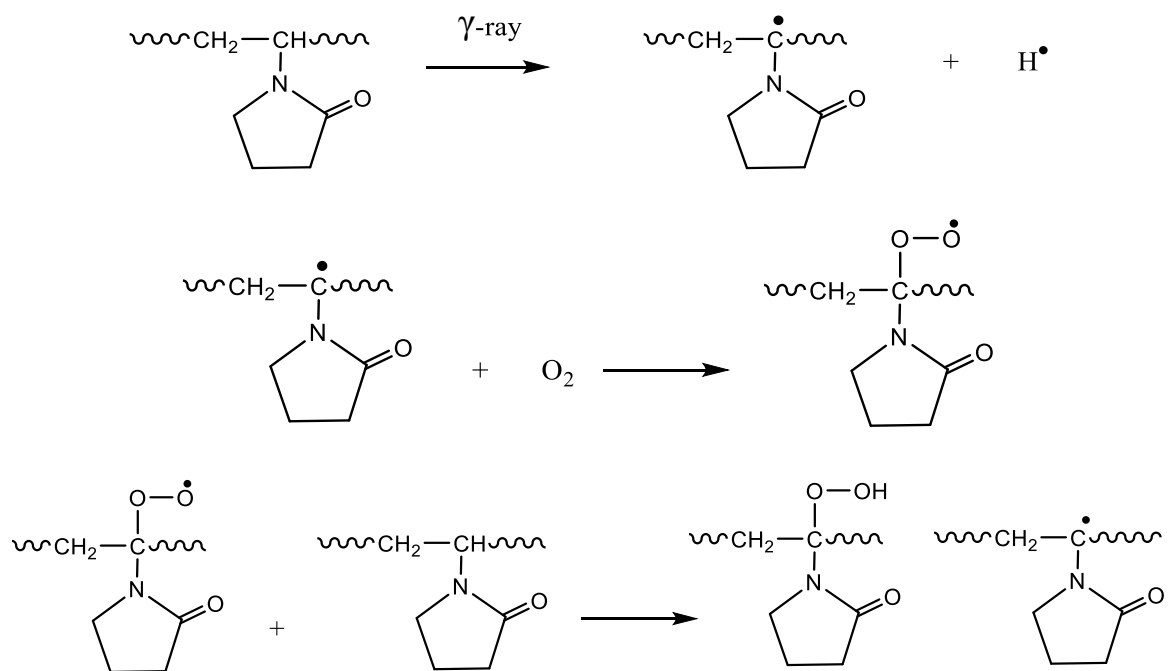
2.4.2.1. Tổng hợp P(AM-PVP)

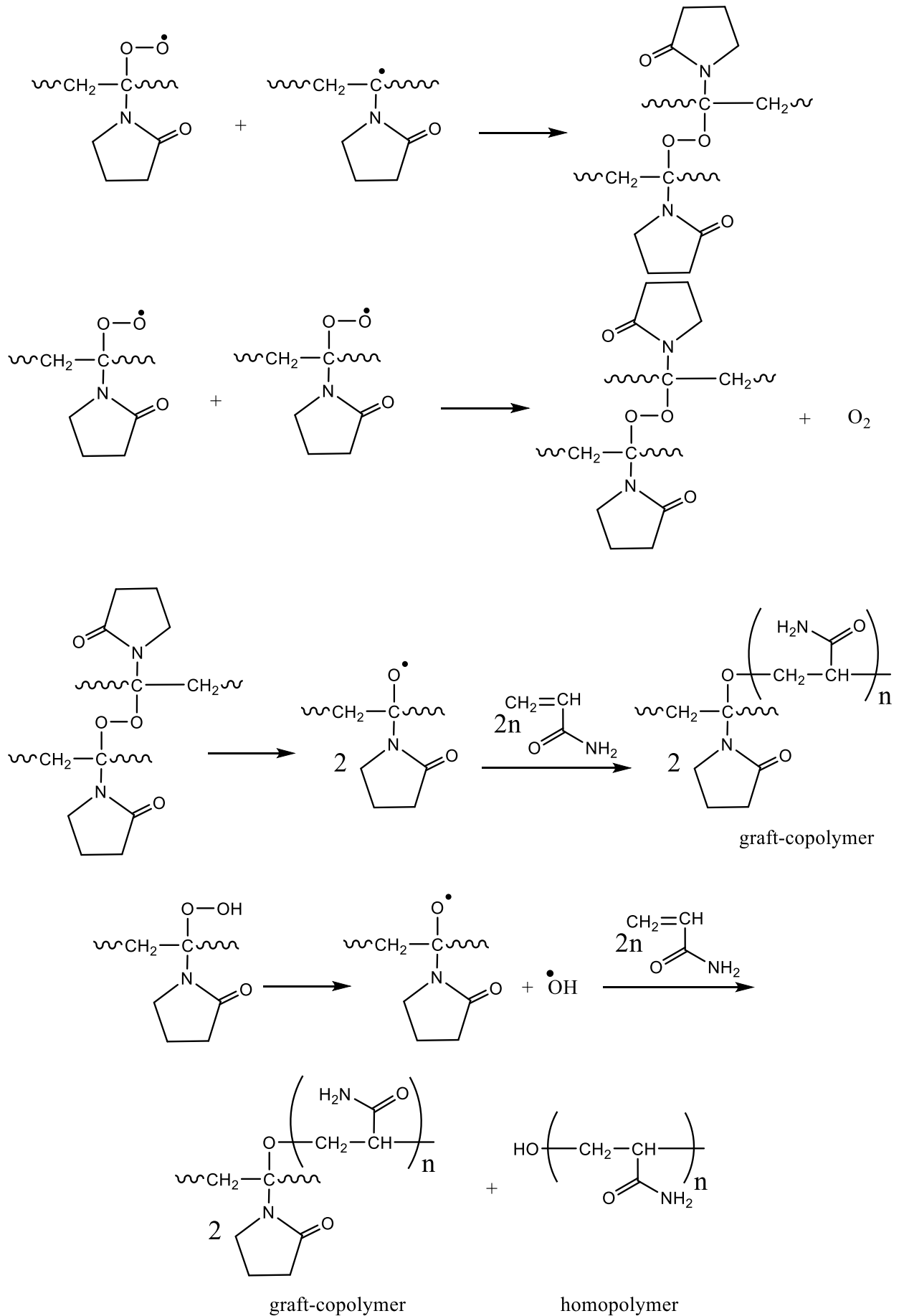
Hỗn hợp gồm acrylamide (AM) được hòa tan trong nước cất với các nồng độ khác nhau và N-metyl pyrrolidone được đặt trong các bình phản ứng đã được sục khí nitơ. Tiếp theo dung dịch được khuấy với tốc độ 200 v/p và thêm từ từ lượng PVP đã chiếu xạ đến khi đạt nồng độ 20%. Sau đó gia nhiệt hỗn hợp phản ứng đến 70 °C và giữ ở các thời gian khác nhau (6, 7, 8 h). Sản phẩm thu được được rửa sạch và tinh chế qua Soxhlet với acetone để loại bỏ PAM và hầu hết các monomer không phản ứng. Sản phẩm copolymer P(AM-PVP) thu được sấy đông khô ở 50 °C. Sơ đồ phản ứng trùng hợp giữa AM và PVP được minh họa ở hình 2.6. sau:



Hình 2.6 Minh họa quá trình trùng hợp AM-PVP bằng chiếu xạ trước tia gamma

Cơ chế:





Phản ứng ghép được thực hiện trong dung môi chỉ làm tan acrylamide và polyvinyl pyrrolidone mà không làm tan sản phẩm phản ứng P(AM-PVP). Khi phản

ứng tạo ra các gốc peroxit POOP trên khung polymer. Khi gia nhiệt đến nhiệt độ thích hợp các gốc POOP trên khung polymer bị phân hủy tạo các gốc tự do có hoạt tính hóa học cao và phản ứng ghép xảy ra.

Tương tự như quá trình đồng trùng hợp AM-NVP thì quá trình đồng trùng hợp AM-PVP cũng bị ảnh hưởng bởi nhiều thông số chẳng hạn như liều chiếu xạ, nồng độ của monomer, tỷ lệ mol giữa 2 monomer... Bên cạnh liều chiếu xạ tối ưu đã được xác định thông qua việc xác định khả năng tan trong nước của sản phẩm P(AM-PVP). Ngoài ra, các thông số quan trọng ảnh hưởng đến quá trình trùng hợp AM-PVP là nồng độ của monomer và tỷ lệ mol giữa monomer AM và PVP. Quá trình trùng hợp tạo polymer được tối ưu hóa thông qua quy hoạch thực nghiệm trực giao cấp 2 mô tả sự phụ thuộc của độ nhớt polymer vào các yếu tố đầu vào. Sử dụng phần mềm Stargraphics XVIII để thiết kế số thí nghiệm (gồm 12 thí nghiệm trong đó có 3 thí nghiệm trung tâm). Tỷ lệ mol giữa AM và PVP (đã chiếu xạ) được khảo sát từ 1/1 đến 2/1 trong khi nồng độ của các monomer thay đổi từ 15-25% .

Điều kiện thực nghiệm về tỷ lệ mol và nồng độ monomer được sử dụng để tối ưu hóa phản ứng trùng hợp AM-PVP được tóm tắt trong bảng 2.11 sau:

Bảng 2.11 Điều kiện thực nghiệm cho quá trình tối ưu hóa phản ứng trùng hợp AM-PVP

TT	Số thí nghiệm	Tỷ lệ mol (AM/PVP)	Nồng độ monome %
1	9 thí nghiệm với các tỷ lệ mol và nồng độ monome khác nhau	1:1	15
2		1:1	20
3		1:1	25
4		1:1.5	15
5		1:1.5	20
6		1:1.5	25
7		1:2	15
8		1:2	20
9		1:2	25
10			1:1.5

11	3 thí nghiệm trung tâm	1:1.5	20
12		1:1.5	20

Sau khi tìm được điều kiện tối ưu cho phản ứng trùng hợp, tiến hành phản ứng với điều kiện này và so sánh với kết quả tính toán được. Sau đó, chúng được sử dụng làm điều kiện để tổng hợp vật liệu nano GO-P(AM-PVP).

2.4.2.2. Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất phản ứng polymer hóa ghép

Sau khi tinh chế, các sản phẩm copolymer được cân để xác định hiệu suất của các phản ứng.

$$\text{Hiệu suất phản ứng (\%)} = \left[\frac{mP(\text{AM-PVP})}{(m\text{AM} + m\text{PVP})} \right] \times 100$$

Trong đó: mP(AM-PVP) là khối lượng của copolymer P(AM-PVP) sau khi tinh chế

mAM: khối lượng của monome AM

mPVP: khối lượng của PVP dùng để chiếu xạ

❖ Khảo sát thời gian phản ứng và liều chiếu xạ PVP đến hiệu suất phản ứng.

Thời gian thực hiện phản ứng polymer hóa ghép được khảo sát lần lượt ở 3, 5, 7, 8 h. Liều chiếu xạ polymer PVP được khảo sát lần lượt 5, 10, 15, 20, 30 KGy.

❖ Khảo sát thời gian thực hiện phản ứng polymer hóa ghép và nồng độ của monomer AM ảnh hưởng đến hiệu suất của phản ứng. Quá trình phản ứng polymer hóa ghép này được tối ưu hóa thông qua quy hoạch thực nghiệm trực giao cấp 2 mô tả sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng vào các yếu tố đầu vào. Sử dụng phần mềm Stargraphics XVIII để thiết kế số thí nghiệm (gồm 12 thí nghiệm trong đó có 3 thí nghiệm trung tâm). Thời gian phản ứng được khảo sát từ 6-8 h trong khi nồng độ monomer AM được thay đổi từ 10-20 %.

Bảng 2.12 Điều kiện thực nghiệm cho quá trình phản ứng polymer hóa ghép AM-PVP

TT	Số thí nghiệm	Thời gian phản ứng (h)	Nồng độ monome AM %
1		6	10

2	9 thí nghiệm với các tỷ lệ mol và nồng độ monomer khác nhau	6	10
3		6	10
4		7	15
5		7	15
6		7	15
7		8	20
8		8	20
9		8	20
10		3 thí nghiệm trung tâm	7
11	7		15
12	7		15

Sau khi tìm được điều kiện tối ưu cho phản ứng trùng hợp, tiến hành phản ứng với điều kiện này và so sánh với kết quả tính toán được. Sau đó, chúng được sử dụng làm điều kiện để tổng hợp vật liệu nano lai GO-P(AM-PVP).

2.4.3. Tổng hợp vật liệu nano GO-P(AM-PVP)

Cho 0.03 g GO (đã được tổng hợp theo quy trình 2.4.1) hòa tan trong 30 mL nước cất, tiếp tục thêm 15.1 mg axit L-ascorbic vào dung dịch và khuấy nhẹ ở 60 °C trong 60 phút thu được rGO. Dung dịch rGO này được làm nguội và chuẩn bị sử dụng ngay cho giai đoạn tiếp theo. Cùng lúc đó, cho 0.03 g copolymer P(AM-PVP) (đã được tổng hợp theo các điều kiện tối ưu) hòa tan trong 50 mL nước cất và khuấy trong 5 phút. Thêm từ từ dung dịch rGO vào dung dịch copolymer P(AM-PVP) khuấy hỗn hợp trong 30 phút. Sau đó, hỗn hợp rGO và P(AM-PVP) được siêu âm trong 30 phút, tiếp tục khuấy qua đêm ở 60 °C. Cuối cùng, thêm acetone vào dung dịch và ly tâm ở 5000 v/p trong 15 phút. Sản phẩm được sấy đông khô và thu được vật liệu nano GO-P(AM-PVP) rắn.

2.5. Các phương pháp phân tích đặc trưng hóa lý của vật liệu PMNPs, GO-P(AM-NVP), GO-P(AM-PVP)

Cấu trúc bề mặt của PMNPs, GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) được nghiên cứu thông qua quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) thực hiện trên

máy quang phổ Equinox 55 (Bruker, Đức) bước sóng từ 4000-400 cm^{-1} tại Viện Vật liệu Ứng dụng (VAST).

Thành phần pha và cấu trúc tinh thể của vật liệu PMNPs, GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) được xác định thông qua phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) thực hiện trên máy đo nhiễu xạ Siemens D5000 với nguồn bức xạ Cu, $K\alpha$ ở bước sóng λ là 1.54 Å tại khoa Công nghệ Hóa học, trường ĐH Công nghiệp Tp. HCM. Tất cả các mẫu nhiễu xạ được ghi lại khi quét góc nhiễu xạ 2θ từ 10-80 ° với kích thước bước nhảy là 0.02 ° và tốc độ quét là 5 °/phút. Cơ sở dữ liệu của trung tâm quốc tế về tiêu chuẩn nhiễu xạ (JCPDS) được sử dụng làm tài liệu tham khảo xác định peak [111] và kích thước tinh thể vật liệu PMNPs được tính bằng phương trình Sherrer [112] cho đỉnh cao nhất:

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (2.5)$$

Trong đó D là kích thước trung bình của các hạt, K là hệ số hình dạng, λ : bước sóng tia X, B là độ rộng của peak tại chiều cao ½ peak, θ : góc nhiễu xạ.

Phép đo tán xạ ánh sáng động học, đo kích thước thủy động học (DLS) và thế zeta của dung dịch PMNPs pha loãng trong nước muối được tiến hành trên máy Horiba SZ-100 tại viện Vật liệu Khoa học và Ứng dụng. Độ từ hóa bão hòa của vật liệu MNPs và PMNPs được kiểm tra bằng từ kế mẫu rung (VSM).

Hình thái của vật liệu MNPs và PMNPs được xác định bởi kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên kính hiển vi TOPCOM EM002B (Nhật Bản) ở 200kV Viện sinh học nhiệt đới Hà Nội. Phép đo phân tích nhiệt (TGA) xác định khối lượng vật liệu bị sụt giảm theo nhiệt độ để xác định độ bền nhiệt được tiến hành trên máy phân tích TGA Q500(TA Instruments, Newcastle, DE, USA) tại viện vật liệu Khoa học và Ứng dụng. Quá trình khử nước dưới 100 ml/ph của khí N_2 ở 100 °C trong 0.5 h đầu được thực hiện để loại bỏ hợp chất dễ bay hơi. Phép đo tiếp tục với quá trình oxy hóa mẫu bằng cách chuyển khí N_2 thành khí hỗn hợp có dung tích 20 mL/phút O_2 và 80 mL/phút khí N_2 và sau đó nâng nhiệt độ lên 850 °C với tốc độ 10 °C/phút.

Ngoài ra, bài nghiên cứu còn sử dụng kính hiển vi điện tử quét (SEM) với máy SEM HITACHI S-4800 kết hợp với thiết bị phân tích nguyên tố EDX 1050 để quan sát hình thái vật liệu GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) và sự phân bố các nguyên tố trong phân tử polymer trên bề mặt GO. Tiếp theo, sử dụng máy đo sắc ký thẩm thấu gel của Agilent Technologies (Agilent 1260 Infinity; GPC) tại phòng vật liệu nano viện Khoa học vật liệu Ứng dụng để xác định trọng lượng phân tử trung bình

của polymer P(AM-NVP). Nước khử ion được sử dụng làm pha động (2 mL/p) để phân tích trọng lượng phân tử và độ phân tán đa sắc. Các mẫu được lọc bằng màng lọc nước GVWP kích thước lỗ 0,2 μm trước khi tiêm. Các kết quả SEM, SEM-EDX, TGA, VSM được đo tại viện sinh học nhiệt đới Hà Nội.

Đặc điểm về lai hóa sp^2 hoặc lai hóa sp^3 và các nhóm chức trong cấu trúc GONs của vật liệu GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) được tiến hành phân tích bằng phép phân tích phổ Raman, sử dụng máy Raman Horiba Xplora One tại viện Khoa học vật liệu Ứng dụng.

Thành phần hóa học và trạng thái nguyên tố của các vật liệu PMNPs, GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) được xác định bởi thiết bị quang phổ quang điện tử tia X (XPS) ESCALAB 250XI tại trường Đại học Echeon, Hàn Quốc. Công suất của tia X là 225.000 W, khoảng quét từ 286.690 eV-1491.690 eV; kích thước bước nhảy 1 eV, thời gian dừng 100 ms, thời gian quét 120 s.

2.6. Các phương pháp phân tích hiệu quả tăng cường thu hồi dầu

2.6.1. Đánh giá độ ổn định nhiệt và ổn định hóa học của PMNPs, GO-polymer

Tính ổn định nhiệt và ổn định hóa học của chất lỏng nano PMNPs, của hệ phân tán GO-Polymer được nghiên cứu thông qua thí nghiệm ủ nhiệt trong 31 ngày và xác định độ nhớt của vật liệu sau ủ.

Với chất lỏng nano, đầu tiên, PMNPs được phân tán trong nước biển với nồng độ 1.000 ppm. Sau đó, dung dịch PMNPs được thêm vào nước muối đã pha mô phỏng theo thành phần và tính chất của nước biển mở Bạch Hổ (Bảng 3.2) để thu được chất lỏng nano với nồng độ mong muốn và cho vào các ampule ủ nhiệt. Các ampule chứa chất lỏng nano PMNPs (A) được ủ nhiệt ở nhiệt độ 120 °C (nhiệt độ của tầng Miocene mở Bạch Hổ). Các ampule chứa chất lỏng nano PMNPs (B) được ủ nhiệt ở nhiệt độ 135 °C (nhiệt độ của tầng Oligocene mở Bạch Hổ) trong thiết bị ACE Glass-Mỹ. Sau đó, các dung dịch trong ampule A và B được quan sát sự thay đổi trạng thái và sự thay đổi độ nhớt sau khi ủ 0, 1, 3, 7, 14, 21 và 31 ngày.

Với hệ phân tán GO-Polymer, đầu tiên, copolymer, GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) được phân tán trong nước muối (pha mô phỏng theo thành phần và tính chất của nước biển mở Bạch Hổ) với nồng độ 1% khối lượng. Tiếp theo, chúng được pha loãng đến nồng độ 0.1; 0.3; 0.5 và 0.7% khối lượng và cho vào các ampoule ủ nhiệt. Cùng lúc đó, chúng được làm trơ bằng cách sục khí N_2 để ngăn cản quá trình oxy hóa trong quá trình ủ. Các ampule với dung dịch copolymer P(AM-NVP) và

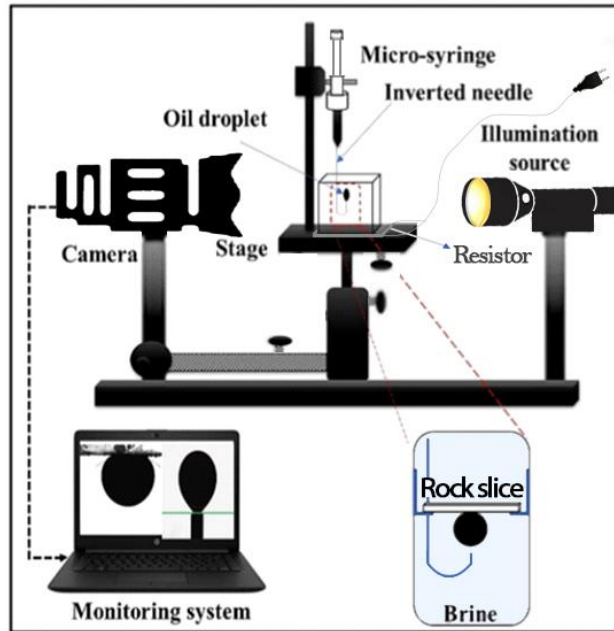
P(AM-PVP) được đặt trong lò ủ của thiết bị ACE Glass -Mỹ ở nhiệt độ 120 °C. Các ampoule chứa hệ phân tán GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) được đặt trong lò ủ ở nhiệt độ 135 °C. Sau đó, các chất lỏng trong ampoule được quan sát ngoại quan và đo độ nhớt sau khi ủ ở 0, 1, 3, 7, 14, 21 và 31 ngày.

2.6.2. Đánh giá khả năng thay đổi tính dính ướt của đá vôi

Tác động của chất lỏng nano PMNPs trong TCTHD được đánh giá thông qua khả năng thay đổi tính dính ướt của đá vôi bằng phép đo góc tiếp xúc giữa bề mặt lát đá và giọt dầu trong các hệ phân tán PMNPs 200 ppm-1000 ppm phân tán trong nước biển.

Trước khi thử nghiệm, mẫu dầu thô được trộn với 10 % thể tích dầu hỏa và tiến hành khảo sát tính dính ướt trên máy phân tích góc tiếp xúc OCA-20 (Dataphysics, Đức) tại Viện Khoa học Vật liệu, trường Đại học Bách Khoa TP. HCM. Cụ thể :

Đá lát được cắt từ mẫu đá cát kết của tầng Oligocene mỏ Bạch Hổ có kích thước 2 x 1 cm. Tiếp theo, các mẫu đá sẽ được ủ trong dầu thô (được lấy từ mỏ Bạch Hổ) ở 135 °C trong vòng một tháng để làm cho ướt dầu. Sau đó, các mẫu đá được lấy ra và chuẩn bị cho các thí nghiệm về góc tiếp xúc trên máy OCA-20. Cuối cùng các lát đá ướt dầu này được nhúng vào chất lỏng nano PMNPs ở nhiệt độ phòng cùng với đó đo chính xác 5 μ L mẫu dầu thô và nạp cẩn thận từ bề mặt đáy của lát đá thông qua đầu kim 0.5 mm. Hình ảnh giọt dầu trên bề mặt đá được ghi lại bằng camera CCD với độ phân giải tối đa, 768 x 576 pixel. Thiết lập hệ thiết bị đo chi tiết để đo góc tiếp xúc được minh họa ở Hình 2.7:



Hình 2.7 Máy đo góc tiếp xúc OCA-20

2.6.3. Đánh giá khả năng giảm sức căng bề mặt

Sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha dầu nước được thực hiện với các hệ chất lỏng nano PMNPs có nồng độ từ 200ppm-1000ppm, trên máy OCA-20 thang đo sức căng bề mặt: 0,01-2000mN/m. Độ chính xác: ± 0.05 nN/m.

2.6.4. Đánh giá khả năng tái sử dụng của PMNPs

Các hạt nano PMNPs sau thí nghiệm ủ nhiệt sẽ được thu hồi bằng nam châm và rửa bằng ethanol. Sau đó, các hạt nano này được tái sử dụng để đánh giá độ ổn định nhiệt và ổn định hóa học với quy trình như được thể hiện ở mục 2.7.1.

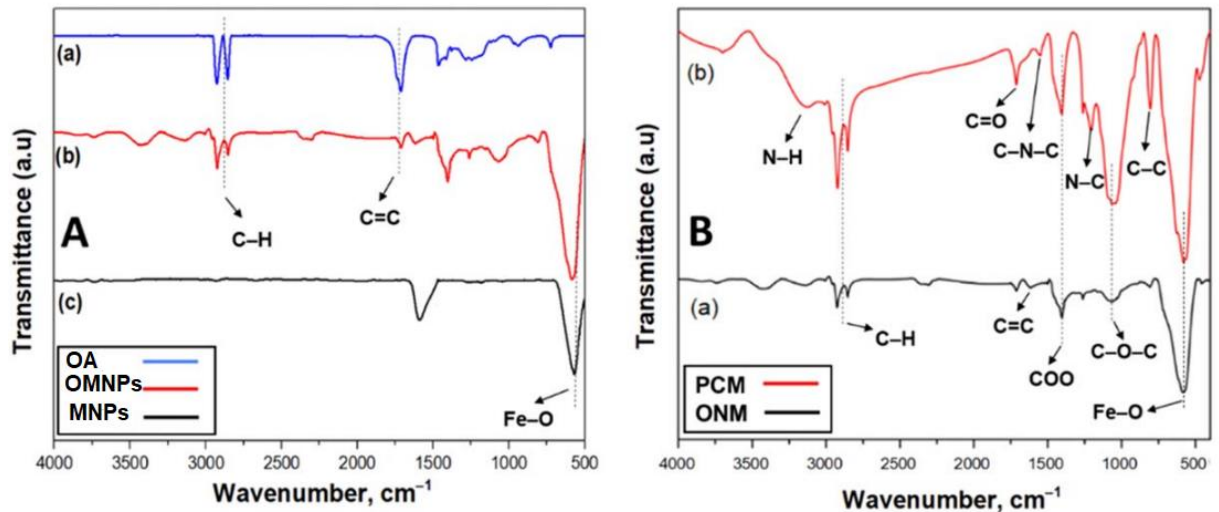
CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả tổng hợp vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer- PMNPs

3.1.1. Phân tích 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.

3.1.1.1. Phổ hồng ngoại FT-IR



Hình 3.1 Phổ FT-IR của OA, MNPs, OMNPs, PMNPs

Phổ FT-IR của OA, OMNPs, MNPs được thể hiện ở **Error! Reference source not found**.A. Phổ FT-IR của MNPs và OMNPs (Hình 3.1Ac và Hình 3.1 Ab) có sự xuất hiện của các peak hấp thụ đặc trưng của MNP ở 600-500 cm^{-1} thể hiện liên kết Fe-O [113]. Phổ FT-IR của OA (Hình 3.1 Aa) và OMNPs (Hình 3.1 Ab) các đỉnh hấp thụ xuất hiện ở 1700-1500 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo giãn của liên kết C=C, các đỉnh xuất hiện ở 2900-2800 cm^{-1} tương ứng dao động kéo giãn và sự lai hóa sp^3 của nhóm chức $-\text{CH}_2-$ [113]. Ngoài ra các dao động kéo giãn của liên kết C=O của OA trùng với dao động kéo giãn của liên kết C=C ở vùng sóng 1700-1550 cm^{-1} .

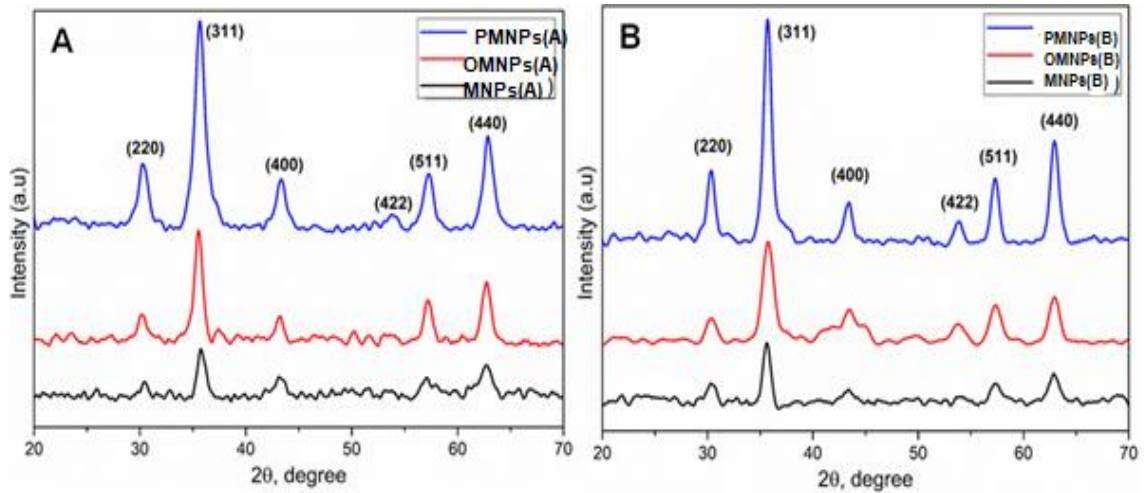
Phổ FT-IR của OMNPs và PMNPs được thể hiện ở hình 3.1B. Phổ FT-IR của OMNPs (Hình 3.1 Ba) có sự xuất hiện của các peak hấp thụ đặc trưng của dao động kéo giãn không đối xứng và đối xứng của $-\text{COO}-\text{Fe}$ ở vùng sóng 1350-1550 cm^{-1} chứng tỏ lớp axit oleic đã được bọc thành công trên bề mặt hạt nano Fe_3O_4 . Phổ FT-IR của PMNPs (Hình 3.1 Bb) ở vùng sóng 1600-1500 cm^{-1} gần như không xuất hiện

peak đặc trưng của C=C. Điều đó chứng tỏ rằng phản ứng đồng trùng hợp được thực hiện triệt để và thực tế không còn monomer dư. Phổ FT-IR của PMNPs cũng có sự xuất hiện các peak hấp thụ đặc trưng của dao động kéo giãn thể hiện liên kết -NH- và C=O của AM ở vùng sóng 3200-3100 cm^{-1} và 1750-1700 cm^{-1} [114]. Ngoài ra còn có sự xuất hiện các peak đặc trưng của NVP ở vùng sóng 1550-1500 cm^{-1} (dao động kéo giãn của liên kết C-N-C), 1250-1200 cm^{-1} (dao động kéo giãn của liên kết C-N) và 850-800 cm^{-1} (dao động kéo giãn cùng chiều và ngược chiều của liên kết C-C) [114]. Điều này chứng tỏ rằng NVP đã được bọc thành công trên vật liệu MNPs, kết quả này cũng phù hợp với báo cáo trước đó của Uranta [115]. Tuy nhiên, các dao động kéo giãn của các nối đôi ở vùng sóng 1650-1600 cm^{-1} , tương ứng với các đơn phân acrylamide và N-vinylpyrrolidone không xuất hiện trong phổ của PMNPs. Sự vắng mặt của các đơn phân này cho thấy rằng các monomer đã phản ứng hết trong phản ứng polymer hóa [113]. Như vậy, phổ FT-IR đã thể hiện tất cả các thành phần trong cấu trúc của vật liệu nano cấu trúc lõi vỏ. Điều đó chứng tỏ chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu PMNPs ($\text{Fe}_3\text{O}_4/(\text{AM-NVP})$).

Bảng 3.1. Các peak và liên kết trong vật liệu PMNPs

TT	Vật liệu	Peak (cm^{-1})	Liên kết	Ghi chú
1	OMNPs, PMNPs	1350-1550	-COO-Fe	
2	PMNPs	3200-3100	N-H	
3	PMNPs	1750-1700	C = O	
4	PMNPs	1550-1500	C-N-C	
5	PMNPs	1250-1200	C-N	
6	PMNPs	850-800	C-C	

3.1.1.2. Nhiễu xạ tia X của vật liệu MNPs và PMNPs

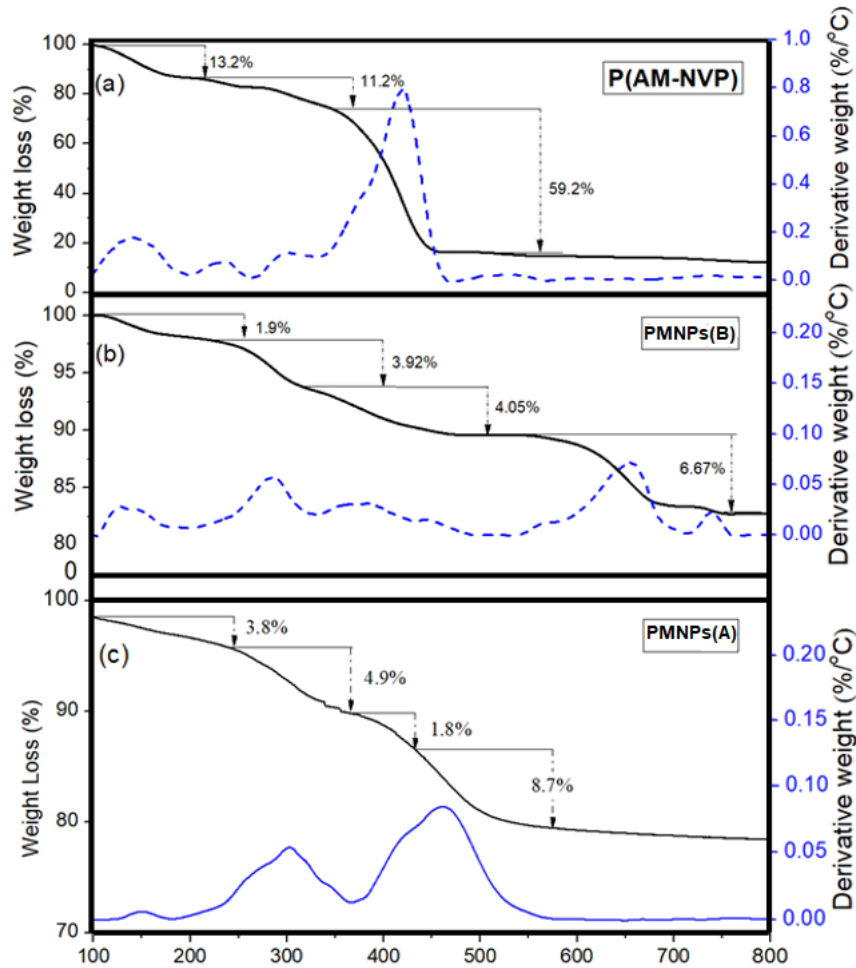


Hình 3.2. Giản đồ nhiễu xạ tia X của MNPs, OMNPs và PMNPs (MNPs được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa (A), và bằng phương pháp thủy nhiệt (B))

Error! Reference source not found. 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 theo phương pháp thủy nhiệt (B). Kết quả cho thấy rằng tất cả các vật liệu đều có sự xuất hiện của 6 peak đặc trưng của Fe_3O_4 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) [116]. Điều đó chứng tỏ rằng đã tổng hợp thành công MNPs và có thể thấy rằng 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 được tính toán thông qua phương trình Sherrer tại đỉnh nhiễu xạ $2\theta = 35,6^\circ$ tương ứng là 12 nm và 11 nm. Thấy rằng kích thước tinh thể giảm nhẹ khi các MNPs được bọc bằng axit oleic và copolymer NVP-AM cho thấy có sự cải thiện về độ phân tán của MNPs và do đó giảm xu hướng kết tụ của các hạt [116], [117]. Ngoài ra, kết quả XRD của vật liệu MNPs và PMNPs có sự tương đồng nhau cho thấy cấu trúc tinh thể của vật liệu khi bọc thêm polymer (AM-NVP) không bị thay đổi.

3.1.1.3. Phân tích nhiệt trọng lượng của copolymer P(AM-NVP) và PMNPs



Hình 3.3. Kết quả TGA của (a) copolymer P(AM-NVP)

(b) vật liệu PMNPs B với MNPs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt

(c) vật liệu PMNPs A với MNPs được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa

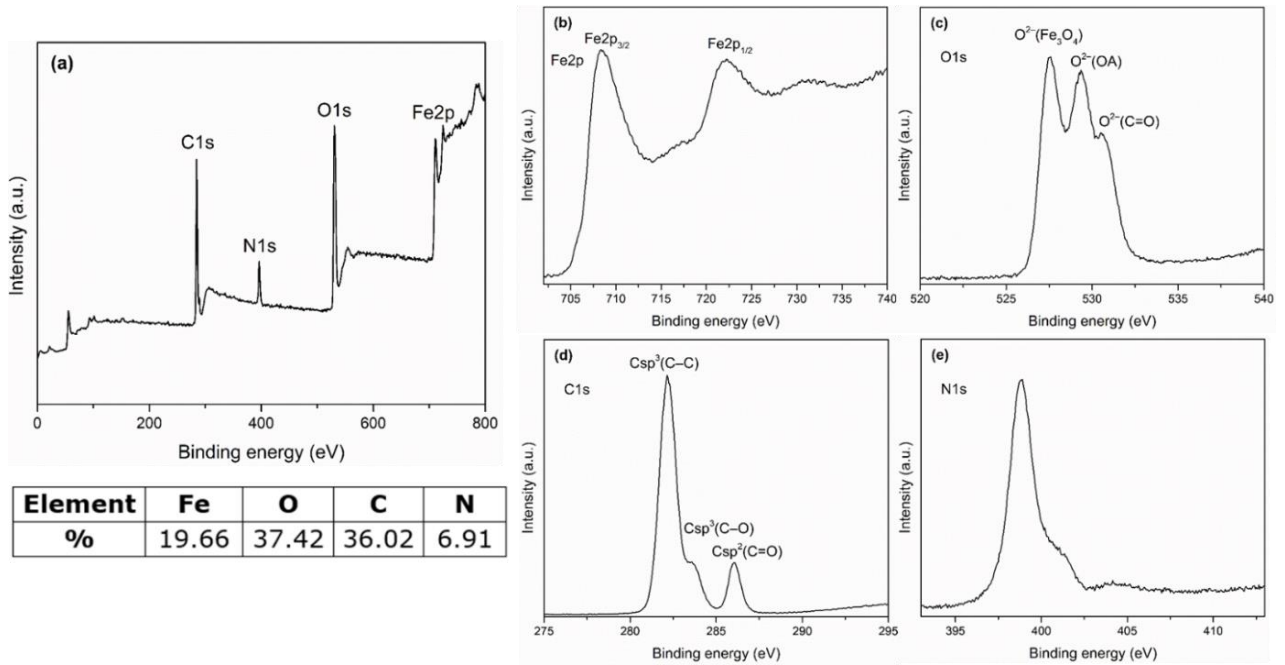
Error! Reference source not found. thể hiện kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của copolymer P(AM-NVP) (**Error! Reference source not found.**a) và hai vật liệu NP Fe₃O₄ (MNPs) được tổng hợp bằng hai phương pháp đồng kết tủa và phương pháp thủy nhiệt sau đó được phủ polymer (**Error! Reference source not found.**b và **Error! Reference source not found.**c). Kết quả cho thấy rằng với copolymer có ba lần sụt giảm khối lượng, lần đầu tiên sụt giảm khoảng 13.2 % khối lượng ở nhiệt độ 160 °C có thể được giải thích do sự bay hơi của nước và các chất dễ bay hơi. Sự sụt giảm khối lượng ở giai đoạn 2 khoảng 11.2 % ở nhiệt độ lên tới 330 °C liên quan đến sự phân hủy của các monomer . Ở giai đoạn cuối cùng, khối lượng giảm 59.2 % ở 450 °C có thể là do P(AM-NVP) đã phân hủy hoàn toàn. Toàn bộ mẫu copolymer (AM-NVP) phải bị phân hủy ít nhất 40 % ở 350 °C [114]. Đối với kết quả TGA của

NP Fe₃O₄ được bọc polymer (Hình 3.3b) sự hiện diện của copolymer P(AM-NVP) trong cấu trúc nanocomposite của vật liệu dẫn đến nhiệt độ phân hủy tăng cao hơn. Giai đoạn sụt giảm khối lượng đầu tiên là khoảng 1.9 % ở 180 °C so với 160 °C ban đầu. Ở giai đoạn thứ hai khối lượng sụt giảm khoảng 3.92 % ở nhiệt độ 310 °C, điều này có thể được giải thích do sự bay hơi của các monomer. Hai giai đoạn sụt giảm tiếp theo khoảng 4.05 % ở 540 °C và 6.67 % ở 740 °C có thể do các chất đồng trùng hợp P(AM-NVP) bị phân hủy và hàm lượng của các PMNPs B giảm xuống còn 83 %. Tương tự, kết quả TGA ở Hình 3.3c, đối với các PMNPs A được bọc polymer, sự có mặt của chất đồng trùng hợp P(AM-NVP) trong cấu trúc vật liệu nanocomposite dẫn đến nhiệt độ phân hủy ban đầu cao hơn. Khối lượng sụt giảm ở giai đoạn đầu tiên khoảng 3.8 % ở 220 °C, so với ở 160 °C đối với copolymer gốc. Giai đoạn tiếp theo, sự giảm khối lượng là 4.9 % ở nhiệt độ 360 °C, điều này có thể là do sự bay hơi của các monomer. Hai giai đoạn sụt giảm khối lượng tiếp theo là khoảng 1.8 % ở 430 °C và 8.7 % ở 550 °C có thể được giải thích do các chất đồng trùng hợp (AM-NVP) phân hủy. Hàm lượng của PMNPs A giảm xuống còn gần 81 %. Chứng tỏ rằng khối lượng của MNPs không thay đổi nhiều trong điều kiện quá trình phân tích nhiệt trọng lượng. Do đó, sự mất mát chính là do sự sụt giảm khối lượng của chất đồng trùng hợp. Có thể ước tính rằng phần trăm khối lượng của copolymer được phủ lên MNP là khoảng 10.7 % đối với PMNPs A và 10.5 % đối với PMNPs B. Như vậy chứng tỏ rằng copolymer (AM-NVP) đã được bọc trên bề mặt MNPs.

3.1.1.4. Kết quả phân tích quang phổ quang điện tử tia X (XPS)

Trạng thái hóa học và trạng thái điện tử của các nguyên tố tồn tại trong PMNPs được xác định bởi quang phổ quang điện tử tia X (XPS) được thể hiện ở hình 3.4. Kết quả XPS cho biết định tính, bán định lượng và hóa trị nguyên tố của các nguyên tố bề mặt. Kết quả phổ ở hình 3.4a đã xác nhận có sự xuất hiện của nguyên tố Fe2p, O1s, C1s và N1s. Điều này chứng tỏ trong vật liệu PMNPs có sự hiện diện của bốn nguyên tố Fe, O, C và N. Trong phổ của nguyên tố Fe trong PMNPs, vùng Fe2p được phân tách thành 4 peak như thể hiện ở hình 3.4b. Có 2 dải phổ nằm ở vùng năng lượng 722.25 và 708.3 eV tương ứng với 2p_{1/2} và 2p_{3/2} xác định sự có mặt của Fe³⁺ và Fe²⁺. Hai peak yếu còn lại ở vùng năng lượng 717.6 và 732 eV là các peak vệ tinh, biểu thị độ tinh khiết và sự hình thành thành công pha Fe₃O₄ trong vật liệu nano PMNPs. Dải phổ O1s và C1s độ phân giải cao được thể hiện ở Hình 3.4c và d. Dải phổ O1s (Hình 3.4c) bao gồm 3 peak phân bố ở vùng năng lượng lần lượt là 530.5,

529.35 và 527.55 eV, 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 (Hình 3.4d) bao gồm 3 peak phân bố ở vùng năng lượng liên kết lần lượt là 282.15; 283.4 và 286.05 eV được gán cho C lai hóa sp^3 (Csp^3) trong chuỗi cacbon, Csp^3 trong liên kết C-O của axit oleic và Csp^2 trong liên kết C=O của NVP và AM tương ứng. Bên cạnh đó, dải phổ của N1s (Hình 3.4e) xuất hiện ở mức năng lượng liên kết 398.9 eV liên quan đến N^{3-} trong NVP và AM. Những tín hiệu này cũng tương tự như một báo cáo trước đó [118].

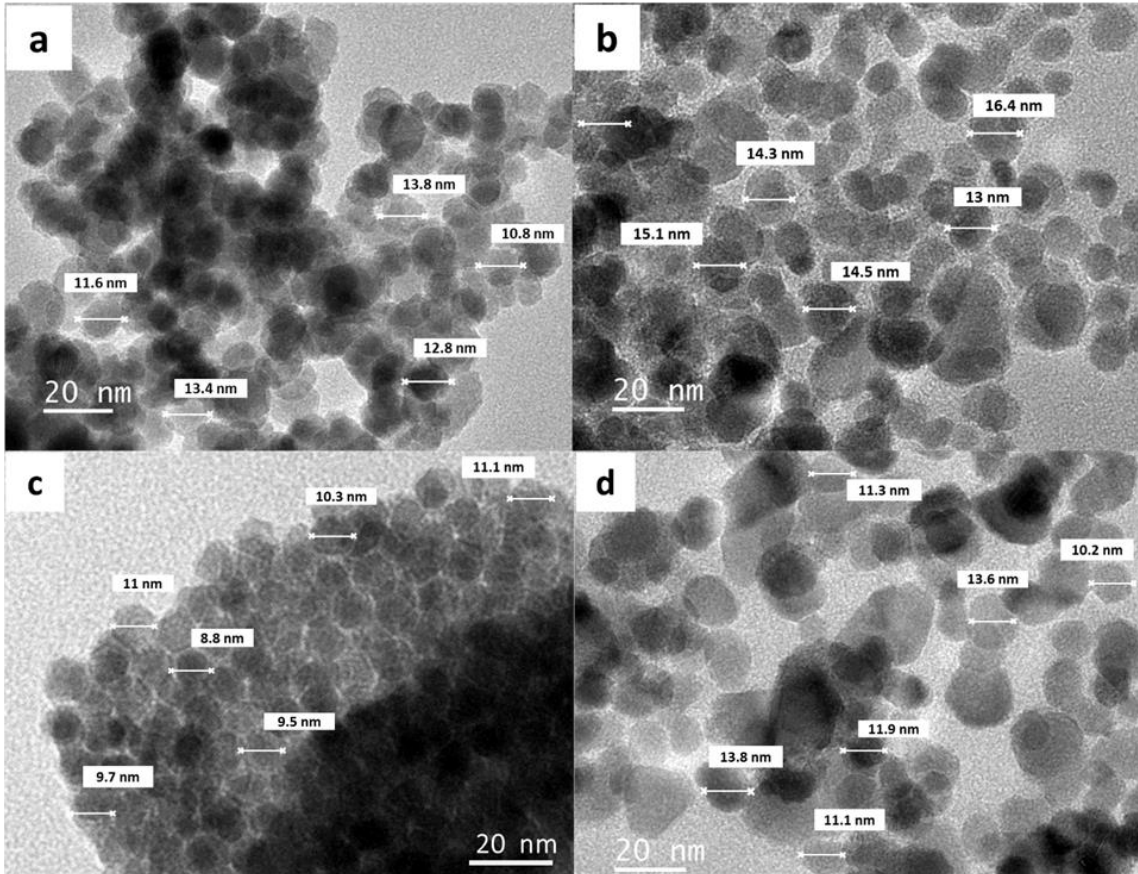


Hình 3.4. Phổ XPS của PMNPs (a) và phổ XPS của Fe2p (b), O1s(c), C1s (d), N1s (e) và sự phân bố nguyên tố của PMNPs

3.1.2. Kích thước và hình thái hạt

Kích thước và hình thái hạt của vật liệu MNPs và PMNPs được phân tích thông qua kính hiển vi điện tử truyền qua TEM. Kích thước thủy động học của vật liệu được xác định thông qua phương pháp tán xạ động học DLS. Khả năng phân tán của vật liệu trong nước biển được xác định thông qua phương pháp đo thế zeta.

3.1.2.1. Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

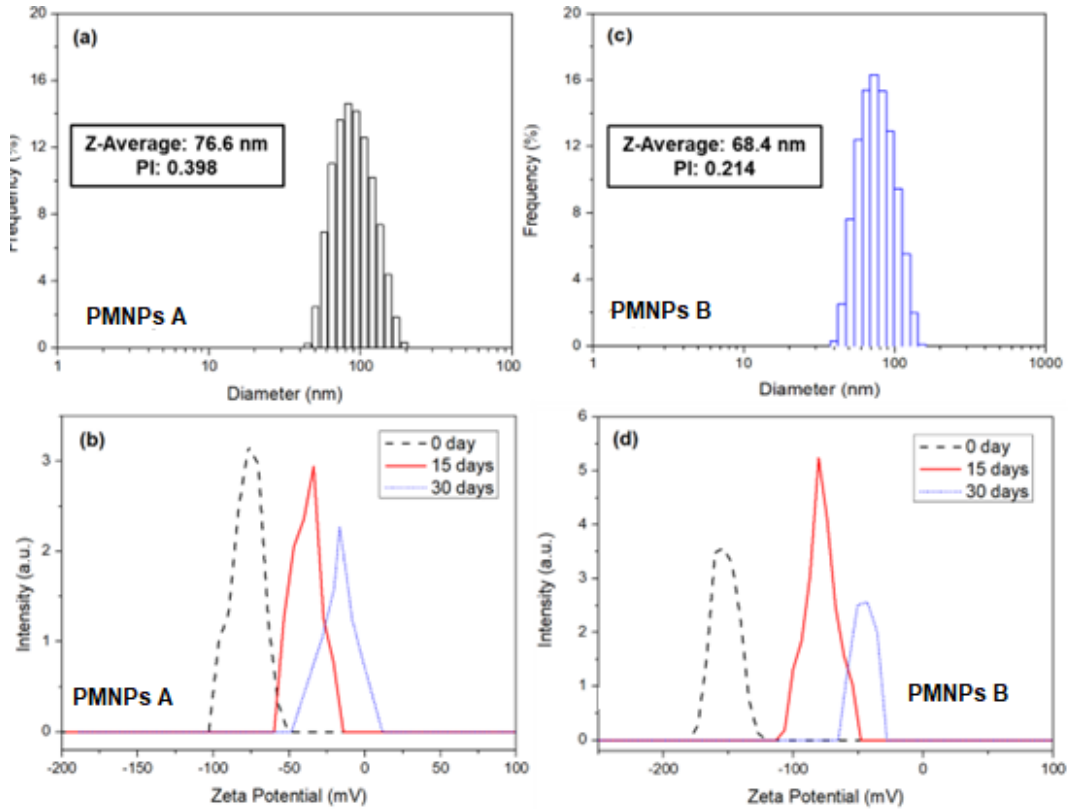


Hình 3.5. Ảnh TEM của MNPsA (a) và MNPs B (b); Ảnh TEM của PMNPsA(c) và PMNPsB(d)

Hình 3.5 thể hiện ảnh TEM của MNPs được tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa (Hình 3.5a) và MNPs được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt (Hình 3.5c) và các NP được bọc polymer: PMNPs A (Hình 3.5b) và PMNPs B (Hình 3.5d). Ảnh TEM của MNPs (Hình 3.5 a và c) cho thấy các hạt Fe_3O_4 khi chưa được bọc polymer phân tán không tốt chủ yếu kết tụ, các hạt dạng hình cầu với kích thước hạt tương ứng khoảng $12 \pm 2\text{nm}$ và $10 \pm 2\text{nm}$. Kích thước hạt Fe_3O_4 này nhỏ hơn so với kích thước Fe_3O_4 trong nghiên cứu tổng hợp Fe_3O_4 phủ polymer Oleic Acid and Cis-1,2-Cyclohexanedicarboxylic Anhydride (14 nm) đã được công bố trước đó [106]. Sự khác biệt về kích thước MNPs thu được là do sử dụng hai phương pháp đồng kết tủa và phương pháp thủy nhiệt. Theo Mizutani và cộng sự [119] quá trình tạo mầm của các hạt nano Fe_3O_4 tiến triển nhanh chóng trong giai đoạn đầu của quá trình tổng hợp thủy nhiệt dẫn đến sự hình thành các hạt tinh thể nhỏ hơn khi tỷ lệ mol của Fe(II)/Fe(III) là 0.25 hoặc 0.5. Do vậy, quá trình tổng hợp cần phải thêm nhanh lượng NH_4OH . Vì quá trình tổng hợp thủy nhiệt được thực hiện ở nhiệt độ và áp suất cao

nên tránh được hiện tượng phản ứng cục bộ tại bề mặt hệ phản ứng. Trong khi đó, quá trình tổng hợp đồng kết tủa nhiệt độ phản ứng và áp suất thấp hơn cho phép quá trình tạo mầm của các hạt nano Fe_3O_4 tiến triển chậm hơn và không kiểm soát được kích thước dẫn đến các hạt kết tinh ở vùng lớn hơn và phân bố rộng hơn. So với các hạt nano Fe_3O_4 không bọc polymer, các hạt nano PMNPs phân tán tốt được thể hiện Hình 3.5b và Hình 3.5d, chỉ ra tác động của các maxtric polymer xung quanh, làm cho sự tương tác giữa các hạt nano oxit sắt từ giảm. Các hạt nano MNPs tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa được bọc polymer được gọi là PMNPs A, và MNPs tổng hợp theo phương pháp thủy nhiệt được bọc polymer được gọi là PMNPs B cũng có kích thước khác nhau tương ứng là 16 nm và 13 nm. Kích thước MNPs bọc polymer tăng lên ở hai mẫu có thể được giải thích là do độ dày của polymer bọc vào. Điều đó cũng chứng minh rằng sự thành công trong việc bao phủ MNPs bằng các polymer AM-NVP thông qua oleic acid. Sự có mặt của các nhóm chức của AM-NVP trong cấu trúc của PMNPs cũng đã được chứng minh bằng phân tích quang phổ hồng ngoại FTIR. Bên cạnh đó, kích thước hạt của MNPs được xác định từ ảnh TEM gần bằng với kích thước được tính toán trong nghiên cứu phổ nhiễu xạ tia X cũng củng cố thêm đặc tính của vật liệu. Ngoài ra kết quả phân tích nhiệt trọng lượng TGA cho PMNPs cũng chỉ ra rằng phần trăm khối lượng của polymer được phủ lên MNPs là khoảng 10.7 % đối với PMNPs A và 10.5 % đối với PMNPs B.

3.1.2.2. Tán xạ động học và thế zeta

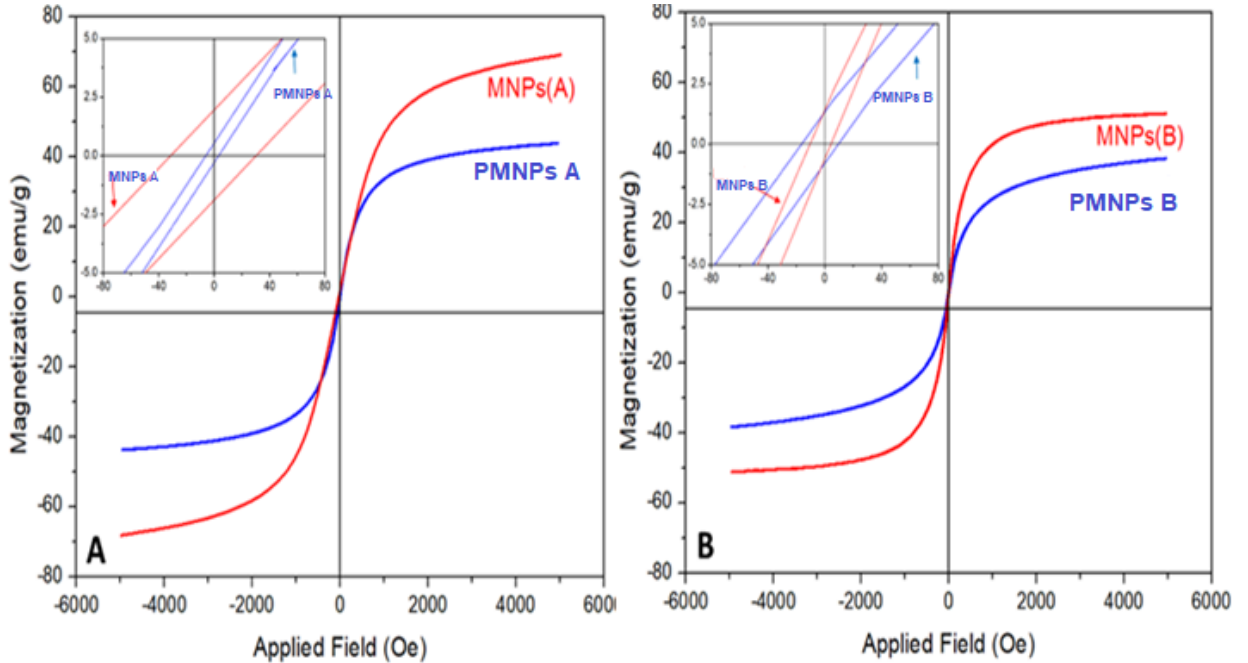


Hình 3.6. Phân bố kích thước hạt DLS và thế zeta của PMNPs với MNPs tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa (A) và phương pháp thủy nhiệt (B) trong nước biển

Hình 3.6 thể hiện kết quả DLS và thế zeta của PMNPs A và B trong nước biển. Sự phân bố kích thước thủy động lực học của các PMNPs phân tán trong nước biển được xác định thông qua phép đo DLS. Hình 3.6 và b cho thấy sự phân bố kích thước thủy động học của PMNPs A từ 40 nm- 140 nm và của PMNPs B từ 40 nm -130 nm. Kích thước thủy động học trung bình của PMNPs A và B là 76 nm và 68 nm với các chỉ số PI lần lượt là 0.398 và 0.214. Điều đó cho thấy rằng tính đơn phân tán của PMNPs trong nước biển [120]. Các hạt PMNPs B thể hiện sự phân tán trong nước biển tốt hơn so với PMNPs A. Điều này cũng phù hợp với kết quả TEM ở trên. Ngoài ra giá trị điện thế zeta âm cao của PMNPs B trong dung dịch nước biển sau khi ủ nhiệt thay đổi từ -150mV ban đầu thành -75 mV sau khi ủ nhiệt 15 ngày và -45 mV sau 31 ngày ủ nhiệt so với -75 mV, -40 mV và -30 mV tương ứng của PMNPs A cho thấy tính ổn định của các hạt nano từ tính được bọc polymer của các PMNPs B. Ngoài ra, kết quả này tốt hơn nhiều so với kết quả điện thế zeta -26 mV tới -30 mV đạt được ở bài báo cáo tương tự về chất lỏng nano của vật liệu citric bọc nano oxit sắt từ [51].

3.1.3. Đặc trưng từ tính của vật liệu PMNPs

Đặc trưng từ tính của vật liệu PMNPs được phân tích thông qua phân tích từ kế mẫu rung VSM



Hình 3.7. Kết quả VSM của MNPs và PMNPs với MNPs tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa (A) và phương pháp thủy nhiệt (B)

Tính chất từ của MNPs được tổng hợp bằng hai phương pháp và PMNPs của chúng ở nhiệt độ phòng được biểu thị qua đồ thị VSM thể hiện ở Hình 3.7 (A, B). Cả hai mẫu đều được tiếp xúc với vật liệu siêu thuận từ với từ hóa giảm từ giá trị ổn định xuống 0 khi loại bỏ từ trường. Kết quả cho thấy các MNPs trần có độ từ hóa bão hòa (M_s) là 69 emu/g đối với mẫu MNPs A và 53 emu/g đối với mẫu MNPs B. Trong khi đó độ từ hóa bão hòa của PMNPs A và PMNPs B là 42 emu/g và 39 emu/g. Việc giảm giá trị M_s của các MNPs được bọc polymer là hợp lý vì hiệu ứng từ tính tỷ lệ thuận với lượng từ tính có trong vật liệu. Lực kháng từ của MNPs và PMNPs lần lượt là 35,2 và 38,1 trong khi độ từ dư của các vật liệu này là 2,9 và 4,4 emu/g. Điều này chứng tỏ ra các vật liệu MNPs và PMNPs có các tính chất từ tương tự nhau biểu thị trạng thái siêu thuận từ được duy trì tốt sau khi MNPs được bọc polymer [120], [115]. Ngoài ra tính năng từ tính là một thuộc tính quan trọng của vật liệu tổng hợp để cải thiện tính kinh tế của các hoạt động thu hồi dầu do chúng dễ dàng được thu hồi sau khi sử dụng.

3.1.4. Kết quả tối ưu hóa quá trình polymer hóa

Quá trình bọc polymer AM-NVP vào vật liệu MNPs sẽ được tối ưu hóa theo % polymer được bọc vào MNPs. Kết quả thí nghiệm được thể hiện ở Bảng 3.2:

Bảng 3.2. Ma trận kế hoạch trực giao cấp hai của phản ứng polymer hóa

STT	Giá trị thực		Giá trị mã hóa						Hàm mục tiêu, %m _{copo}
	Z ₁	Z ₂	x ₀	x ₁	x ₂	x ₁ x ₂	x' ₁	x' ₂	
1	80	8	1	1	1	1	0.33	0.33	8.91
2	60	8	1	-1	1	-1	0.33	0.33	9.14
3	80	6	1	1	-1	-1	0.33	0.33	7.62
4	60	6	1	-1	-1	1	0.33	0.33	4.21
5	80	7	1	1	0	0	0.33	-0.67	6.69
6	60	7	1	-1	0	0	0.33	-0.67	5.34
7	70	8	1	0	1	0	-0.67	0.33	9.98
8	70	6	1	0	-1	0	-0.67	0.33	9.13
9	70	7	1	0	0	0	-0.67	-0.67	9.35

3 thí nghiệm bổ sung tại trung tâm với kết quả thu được:

$$y_{01} = 9.35\%; y_{02} = 9.52\%; y_{03} = 8.88\% . \text{ Phương sai:}$$

$$s_{th}^2 = \frac{\sum_{u=1}^3 (y_{0u} - \bar{y}_0)^2}{3-1} = 0.2198$$

Các hệ số của phương trình hồi quy và sai số của chúng được tính toán như sau:

$$b_0 = 7.8189; b_1 = 0.755; b_2 = 1.1783; b_{12} = -0.91; b_{11} = -2.6188; b_{22} = 0.921$$

$$s_{b0} = 0.1563; s_{b1} = 0.1914; s_{b2} = 0.1914; s_{b12} = 0.2344; s_{b11} = 0.3312; s_{b22} = 0.3314$$

Ý nghĩa của các hệ số trong phương trình hồi quy được kiểm định theo tiêu chuẩn Student:

$$t_0 = 64.6; t_1 = 5.06; t_2 = 8.06; t_{12} = 4.94; t_{11} = 10.36; t_{22} = 4.48$$

Các giá trị này đều lớn hơn $t_{0.05}(2) = 4.43$ do đó không có hệ số nào bị loại.

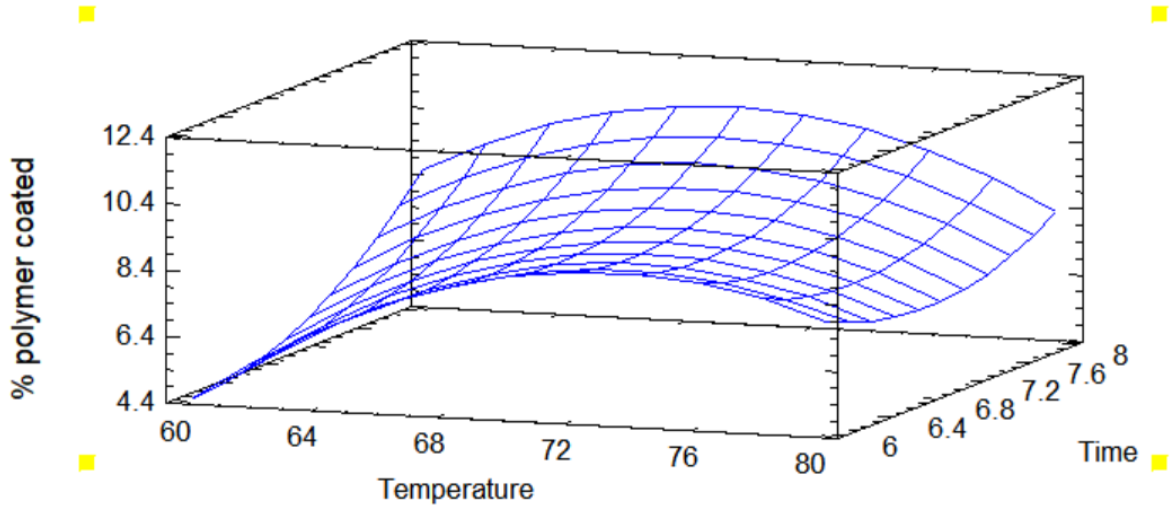
Phương trình hồi quy :

$$\begin{aligned}\hat{y} &= 7.8189 + 0.755x_1 + 1.1783x_2 - 0.91x_1x_2 - 2.6188x_1' + 0.921x_2' \\ &= 7.8189 + 0.755x_1 + 1.1783x_2 - 0.91x_1x_2 - 2.6188\left(x_1^2 - \frac{2}{3}\right) + 0.921\left(x_2^2 - \frac{2}{3}\right)\end{aligned}$$

Do đó phương trình hồi quy với các biến thực như sau:

$$\%m_{co-po} = \hat{y} = 7.8189 + 0.755\left(\frac{T-70}{10}\right) + 1.1783(t-7) - 0.91\left(\frac{T-70}{10}\right)(t-7) - 2.6188\left[\left(\frac{T-70}{10}\right)^2 - \frac{2}{3}\right] + 0.921\left[(t-7)^2 - \frac{2}{3}\right]$$

Bề mặt đáp ứng về % copolymer bọc lên trên MNP theo nhiệt độ T và thời gian phản ứng t được thể hiện ở hình 3.8.



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

Để tối ưu hóa phần trăm khối lượng của copolymer được bọc lên MNPs, giá trị hàm mục tiêu %mco-po với $T \in [60; 80]$ và $t \in [6; 8]$ đã được xác định bằng cách lấy đạo hàm riêng và giải hai phương trình tìm các giá trị T và t ở các vị trí cực trị.

$$\begin{cases} \frac{\partial(\%m_{co-po})}{\partial T} = 0.0755 - 0.091(t-7) - 2.6188 \times 2 \left(\frac{T-70}{10}\right) = 0 \\ \frac{\partial(\%m_{co-po})}{\partial t} = 1.1783 - 0.091(T-70) + 0.921 \times 2(t-7) = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T = 70.25 \\ t = 6.37 \end{cases}$$

%mco-po (T,t) được tính tại giá trị cực trị như sau:

$$\begin{aligned}\%m_{co-po} (70.25; 6.37) &= 8.6 \% \\ \%m_{co-po} (70.25; 6) &= 8.72 \% \\ \mathbf{\%m_{co-po} (70.25; 8) = 11.04\%} \\ \%m_{co-po} (60; 6.37) &= 10.01 \% \\ \%m_{co-po} (80; 6.37) &= 10.05 \% \\ \%m_{co-po} (60; 6) &= 8.5 \% \\ \%m_{co-po} (60; 8) &= 8.64 \%\end{aligned}$$

$$\%m_{\text{co-po}}(80; 6) = 8.85 \%$$

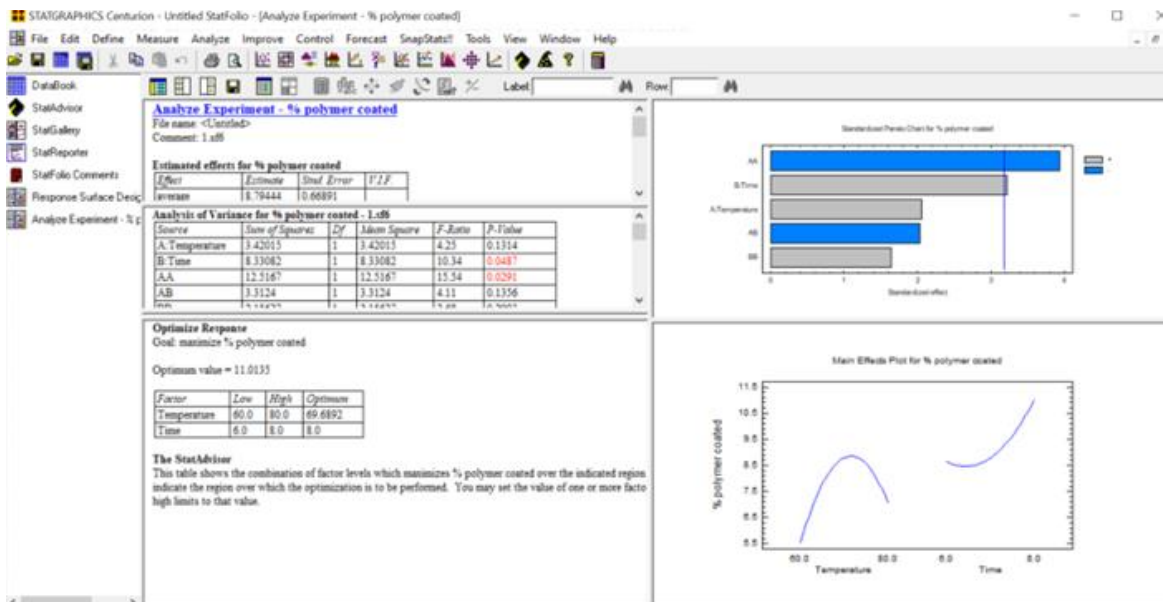
$$\%m_{\text{co-po}}(80; 8) = 9.38 \%$$

Từ các tính toán trên, điều kiện cho phản ứng polymer hóa là ở 70,25 °C và thời gian phản ứng là 8 giờ. Phần trăm khối lượng co-polymer được bọc vào MNPs là 11,04 %. Quá trình polymer hóa được thực hiện ở 70 °C và 8 h để so sánh với kết quả tính toán. Và phần trăm khối lượng của copolymer được bọc lên MNPs là 11,0135%. Kết quả này phù hợp với kết quả tính toán. Kết quả tính toán từ phần mềm stagraphics Centurion :

Optimize Response
Goal: maximize % polymer coated

Optimum value = 11.0135

Factor	Low	High	Optimum
Temperature	60.0	80.0	69.6892
Time	6.0	8.0	8.0



Hình 3.9. Kết quả tối ưu hóa phản ứng polymer hóa bằng phần mềm Stargraphics

Tóm lại, để tối ưu hóa quá trình bọc polymer AM-NVP vào vật liệu nano oxit sắt từ thông qua cầu nối là acid oleic (OMNPs) thì thực hiện phản ứng polymer hóa ở điều kiện 70 °C trong thời gian 8 h. Phần % copolymer AM-NVP được bọc vào là 11,0135 %.

3.1.5. Đánh giá khả năng ứng dụng trong TCTHD của vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer-PMNPs

3.1.5.1. Đánh giá khả năng phân tán của hệ PMNPs trong nước biển

Hình 3.13 cho thấy khi phân tán vật liệu PMNPs vào trong dung dịch nước biển với các nồng độ 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 % đều cho khả năng phân tán tốt và ổn định. Kết quả này cũng được chứng minh trong phép đo DLS ở trên. Điều này chứng tỏ vật liệu ổn định và phân tán tốt trong nước biển, có thể sử dụng làm chất bơm ép trong TCTHD.



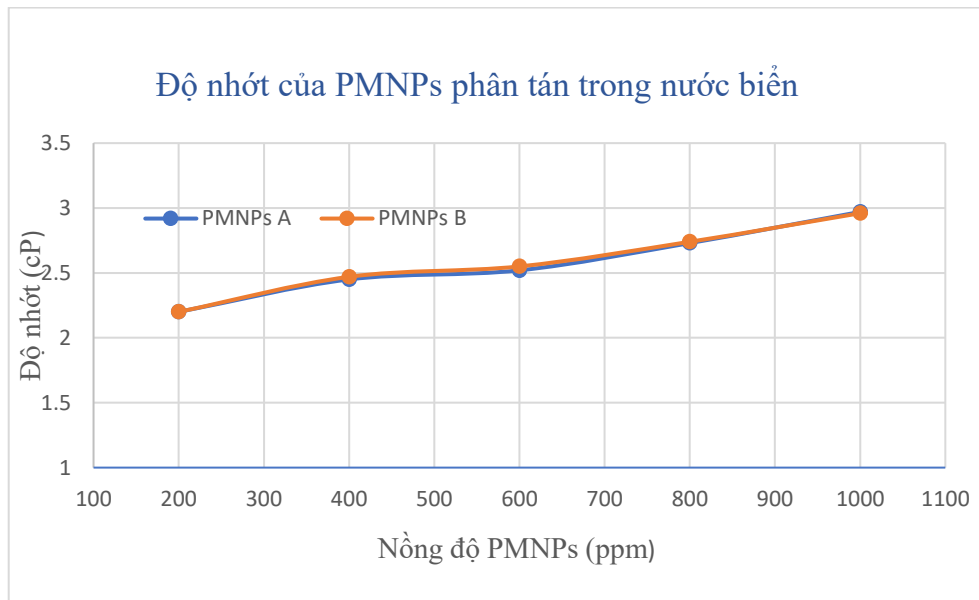
Hình 3.10. Kết quả tối ưu hóa phản ứng polymer hóa bằng phần mềm Stargraphics

3.1.5.2. 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. Các dung dịch hóa chất bơm ép ngoài giàn khoan đặc biệt là nhằm TCTHD bị lưu giữ một thời gian dài trong vỉa. Nếu sử dụng các dung dịch bơm ép có độ bền nhiệt và độ ổn định hóa học không phù hợp với điều kiện vỉa, chúng sẽ bị phân hủy, giảm cấp dẫn đến giảm hiệu quả, thậm chí lắng đọng gây tắc mao dẫn trong đá vỉa [121]. Do đó, việc xác định khả năng ổn định nhiệt của vật liệu nanocomposite PMNPs bằng phương pháp ủ 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. Độ nhớt động lực học của dung dịch PMNPs A và PMNPs B phân tán trong nước biển ở các nồng độ khác nhau như là một hàm của nồng độ được thể hiện ở bảng 3.3:

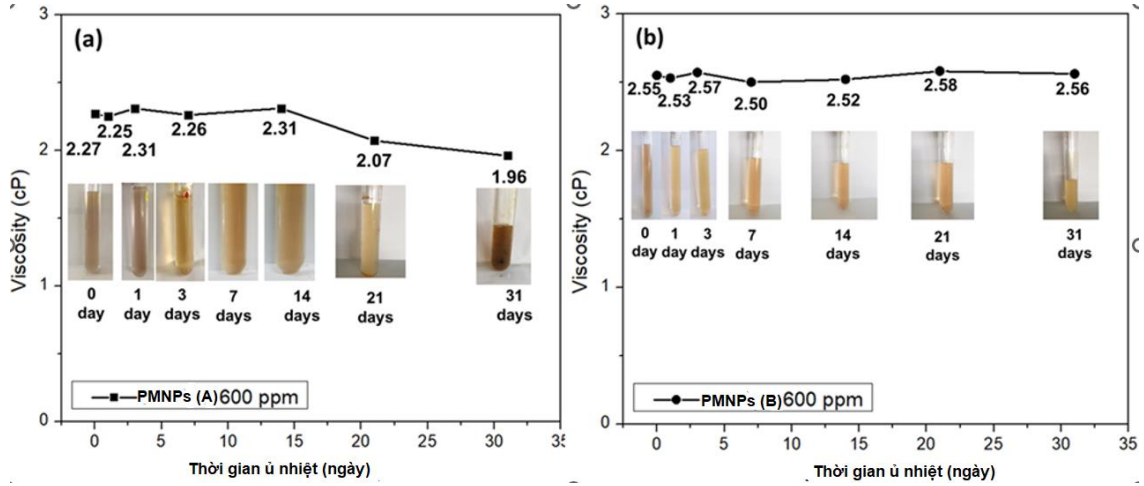
Bảng 3.3. Độ nhớt của PMNPs A và B phân tán trong nước biển tại các nồng độ khác nhau

Nồng độ (ppm)		200	400	600	800	1000
Độ nhớt (cP)	A	2.20	2.45	2.52	2.73	2.97
	B	2.20	2.47	2.55	2.74	2.96



Hình 3.11. Đồ thị biểu diễn độ nhớt của PMNPs A và PMNPs B ở các nồng độ

Bảng 3.3 và hình 3.11 cho thấy rằng vật liệu PMNPs A và vật liệu PMNPs B ở cùng các nồng độ như nhau thì độ nhớt xấp xỉ nhau, không có sự khác biệt nhiều. Dựa vào tính chất của đá vôi và điều kiện nhiệt độ của tầng Miocene và Oligocene ở mỏ Bạch Hổ và ước tính chi phí vật liệu nano composite. Dung dịch PMNPs A và PMNPs B với nồng độ 600 ppm (bảng 3.2) đã được chọn cho thử nghiệm ủ nhiệt ở 120 °C và 135 °C tương ứng.



Hình 3.12. Đồ thị biểu diễn độ nhớt của PMNPs A và PMNPs B ở các nồng độ

Hình 3.12 a, b thể hiện độ nhớt và ngoại quan của dung dịch PMNPs A 600ppm phân tán trong nước biển được ủ ở 120 °C và 600 ppm PMNPs B phân tán trong nước biển được ủ ở 135 °C trong 31 ngày. Hình 3.12a cho thấy dung dịch PMNPs A 600 ppm khi ủ nhiệt ở 120 °C trong 14 ngày có độ nhớt và ngoại quan gần như không thay đổi. Tuy nhiên, sau 21 ngày và 31 ngày, độ nhớt của dung dịch giảm lần lượt là 8,81 % và 13,66 %. Điều đó chứng tỏ việc tăng độ nhớt của nước bơm ép bằng cách thêm polymer hoặc như trong nghiên cứu này là sử dụng các hạt nano bọc polymer được thiết kế phù hợp sẽ cải thiện được tỷ lệ linh động của chất lỏng bơm ép theo hướng thuận lợi hơn. Do đó hiệu quả quét dọc và quét ngang tăng lên so với phương pháp bơm ép nước đơn giản. Thấy rằng dầu trong tất cả các mỏ ở tầng Miocene bể Cửu Long có độ nhớt trung bình và thấp từ 0,6-5 cP [122]. Độ nhớt của dung dịch PMNPs A 600 ppm khi ủ nhiệt ở 120 °C trong 31 ngày vẫn ở mức 1,96 cP (Hình 3.11a) nằm trong vùng độ nhớt của dầu, chứng tỏ độ nhớt vẫn phù hợp để ứng dụng trong TCTHD. Điều đó cũng xác nhận rằng độ nhớt của dung dịch chất lỏng nano PMNPs sẽ ngày càng giảm nếu được sử dụng ở nhiệt độ cao hơn ví dụ như tầng Oligocene mỏ Bạch Hổ. Vì vậy, chất lỏng nano dựa trên PMNPs B với tính ổn định nhiệt và hóa học tuyệt vời của nó có thể được sử dụng để giải quyết vấn đề này. Hình 3.12b cho thấy dung dịch chất lỏng nano PMNPs B 600 ppm 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. Theo kết quả này cho thấy nanocomposite PMNPs B 600 ppm ổn định nhiệt hơn so với dung dịch nanocomposite PMNPs A 600 ppm (135 °C so với 120 °C). Hơn nữa kết quả phân tích nhiệt trọng lượng TGA ở mục 3.1.1.3 cũng chỉ ra rằng vật liệu PMNPs B ổn

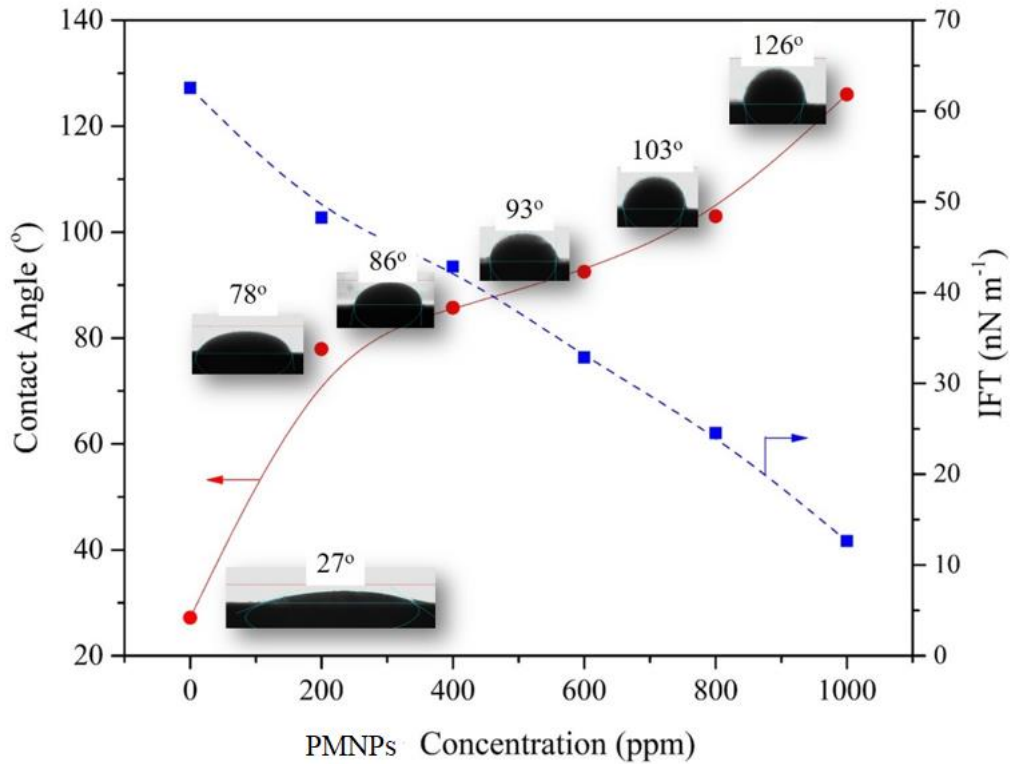
định nhiệt hơn so với vật liệu PMNPs A. Các tính chất này bước đầu đáp ứng yêu cầu ổn định nhiệt cho các ứng dụng TCTHD tại các mỏ ở tầng Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ.

3.1.5.3. Đánh giá khả năng làm thay đổi tính dính ướt của đá vôi và giảm SCBM liên diện của dung dịch chất lỏng nano PMNPs

Khả năng làm thay đổi tính dính ướt của đá vôi của dung dịch chất lỏng nano PMNPs được xác định thông qua sự thay đổi góc tiếp xúc giữa giọt dầu thô trong dung dịch PMNPs với mẫu đá cát kết của mỏ Bạch Hổ. Hình 3.13 thể hiện sự thay đổi góc tiếp xúc và sức căng bề mặt liên diện của giọt dầu thô trong chất lỏng nano PMNPs ở các nồng độ khác nhau. Kết quả chi tiết được tóm tắt trong bảng 3.4. Kết quả cho thấy rằng, 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 pha loãng luôn cao hơn góc tiếp xúc quan sát được trong dung dịch nước biển mô phỏng (27 độ) 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. Kết quả này cũng phù hợp với một vài nghiên cứu trước đó[123], [124].

Bảng 3.4. Đồ thị biểu diễn độ nhớt của PMNPs A và PMNPs B ở các nồng độ

PMNPs Nồng độ (ppm)	Khối lượng riêng (g.cm⁻³)	Độ nhớt (cP)	Góc tiếp xúc (°)	SCBM (nN.m⁻¹)
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



Hình 3.13. Ảnh hưởng của nồng độ PMNPs tới góc tiếp xúc và SCBM liên diện

Sự thay đổi tính dính ướt này có thể là do sự hấp phụ và cơ chế tự sắp xếp của các hạt nano lên bề mặt đá rắn dẫn đến thay đổi năng lượng tự do bề mặt [125][24]. Kết quả cho thấy khi tăng nồng độ dung dịch PMNPs từ 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm, 800 ppm, đến 1000 ppm thì góc tiếp xúc cũng tăng từ 78°, 86°, 93°, 103° lên 126° chứng tỏ khả năng thay đổi tính dính ướt của bề mặt đá cát kết của dung dịch PMNPs từ ưa dầu sang ưa nước so với dung dịch nước muối bơm ép không chứa PMNPs. Ngoài ra, sức căng bề mặt liên diện của dầu thô và hệ chất lỏng nano suy giảm đáng kể khi tăng nồng độ PMNPs từ 0-1000ppm. Điều này có thể được giải thích là do các hạt nano tự sắp xếp trên bề mặt liên diện giữa hai pha đóng vai trò là chất hoạt động bề mặt rắn và chúng hấp phụ lên bề mặt làm giảm SCBM [126].











3.1.5.4. Đánh giá khả năng thu hồi và tái sử dụng của PMNPs

Dung dịch chất lỏng bơm ép chứa PMNPs sau khi sử dụng có thể thu hồi và tái sử dụng dựa vào đặc tính đặc trưng của vật liệu PMNPs là nó có từ tính. Vật liệu PMNPs là vật liệu có lõi là Fe_3O_4 là vật liệu vô cơ, nếu bị giữ lại trong vỉa sau quá trình khai thác cũng có thể gây hại đến vỉa. Ngoài ra, nếu dầu thô sau khi khai thác từ vỉa có lẫn một lượng PMNPs dù rất nhỏ thì cũng làm giảm chất lượng sản phẩm do chúng có thể gây ăn mòn động cơ, ăn mòn thiết bị. Vì vậy việc đánh giá khả năng

thu hồi và tái sử dụng của vật liệu PMNPs giúp việc khai thác dầu một cách hiệu quả và mang tính kinh tế.

❖ *Khả năng thu hồi và tái sử dụng của vật liệu PMNPs*

Hình 3.14 là hình ảnh về ngoại quan của vật liệu PMNPs sau khi thu hồi và tái sử dụng

STT	Ban đầu	Tái sử dụng lần 1	Tái sử dụng lần 2	Tái sử dụng lần 3	Tái sử dụng lần 4
MNPs					
PMNPs					

Hình 3.14. Ngoại quan của dung dịch MNPs và PMNPs sau khi tái sử dụng

Sau quá trình ủ nhiệt ở 135 °C, hiệu suất thu hồi PMNPs khoảng 55 % so với ban đầu. Hình 3.14 cho thấy độ ổn định của MNPs và PMNPs sau khi sử dụng. Đặc biệt dung dịch PMNPs vẫn phân tán tốt sau lần sử dụng thứ tư còn dung dịch MNPs thì không. Sau lần sử dụng thứ hai, các MNPs có xu hướng kết tụ lại. Điều này xảy ra do sự hiện diện của các ion hóa trị II có trong nước biển đặc biệt là nước biển có độ mặn và độ cứng cao của mỏ Bạch Hổ, ngoài ra do tính ổn định hóa học kém của MNPs có thể dẫn đến sự kết tụ. Còn PMNPs giảm sự kết tụ do có lực đẩy tĩnh điện và không gian do lớp copolymer được phủ lên bề mặt MNPs. Thí nghiệm này cho thấy PMNPs là vật liệu tiềm năng để sử dụng trong TCTHD ở vỉa có điều kiện khác

nghiệt có nhiệt độ cao và độ mặn cao. Ngoài ra, khả năng tái sử dụng của vật liệu PMNPs còn thể hiện ở sự ổn định về độ nhớt và SCBM của dung dịch.

Tiến hành khảo sát độ nhớt và SCBM của chất lỏng nano PMNPs 600 ppm cho kết quả ở bảng 3.5 sau:

Bảng 3.5. Sức căng bề mặt liên diện và độ nhớt của chất lỏng nano MNPs và PMNPs sau khi thu hồi và tái sử dụng

STT	Sức căng bề mặt			Độ nhớt (cP)		
	Nước biển	MNPs	PMNPs	Nước biển	MNPs	PMNPs
Ban đầu	34.1401	32.9654	32.8754	0.98	1.12	2.43
Tái sử dụng lần 1	34.1411	32.9701	32.8723	0.99	1.11	2.41
Tái sử dụng lần 2	34.1408	32.9682	32.8712	1.01	1.09	2.40
Tái sử dụng lần 3	34.1403	32.9691	32.8718	1.00	1.08	2.41
Tái sử dụng lần 4	34.1409	32.9702	32.8703	0.98	1.11	2.42

Kết quả ở Bảng 3.5 cho thấy cả MNPs và PMNPs đều ổn định và có thể sử dụng lại. Sức căng bề mặt và độ nhớt của cả hai vật liệu thay đổi không đáng kể khi được tái phân tán trong nước biển. Đây là một lợi thế của vật liệu PMNPs khi triển khai quy mô công nghiệp. Điều này có ý nghĩa về kinh tế và bảo vệ môi trường.

Như vậy, khả năng ứng dụng của vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer- PMNPs trong TCTHD đã được nghiên cứu thông qua việc đánh giá độ ổn định nhiệt và ổn định hóa học của chất lỏng nano PMNPs bằng phương pháp ủ nhiệt ở nhiệt độ 123 °C và 135 °C tương ứng với điều kiện nhiệt độ của tầng Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ. Kết quả khảo sát cho thấy vật liệu PMNPs 600ppm ổn định nhiệt và hóa học khi ủ ở nhiệt độ 123 °C và 135 °C sau 31 ngày và phù hợp ứng dụng trong TCTHD. Ngoài ra, tiềm năng ứng dụng trong TCTHD của vật liệu PMNPs cũng được nghiên cứu thông qua khả năng làm thay đổi tính dính ướt của đá vôi và giảm sức căng bề mặt liên diện giữa hai pha dầu nước. Kết quả khảo sát cho thấy dung dịch PMNPs có thể làm tăng góc tiếp xúc từ 27° lên 126°. Điều này dẫn đến bề mặt của đá

via chuyển từ ky nước sang ur nước và dầu có thể được loại bỏ dễ dàng khi bơm ép dung dịch nước biển có chứa PMNPs vào via. Ngoài ra PMNPs cũng cho thấy khả năng tái sử dụng sau khi xử lý bằng ethanol và gạn bằng nam châm. PMNPs vẫn phân tán tốt và ổn định nhiệt cho đến lần sử dụng thứ tư. Kết quả này cho thấy vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer -PMNPs là một ứng cử viên tiềm năng để định hướng sử dụng trong TCTHD tại via dầu xa bờ nhiệt độ cao, độ cứng, độ muối cao của nước biển.

3.2. Kết quả tổng hợp vật liệu GO-P(AM-NVP)

Mặc dù đã nghiên cứu thành công vật liệu nano oxit sắt từ bọc polymer và khảo sát khả năng ứng dụng chúng trong TCTHD đạt nhiều kết quả khả quan như: Làm thay đổi tính chất của đá via từ ướt dầu sang ướt nước; làm giảm SCBM liên diện giữa hai pha dầu nước từ đó tăng thêm hệ số thu hồi dầu. Tuy nhiên dung dịch chất lỏng nano PMNPs làm tăng độ nhớt chất lỏng bơm ép rất ít, cơ chế chính của TCTHD là khả năng tự sắp xếp lại của các hạt nano cải thiện các tính chất của đá via và chất lưu.

Trong khi đó bơm ép polymer vẫn là công nghệ chủ đạo được dùng trong TCTHD. Vì vậy, với mong muốn tổng hợp một hệ nano composite polymer ứng dụng trong TCTHD có thể cải thiện tỷ số linh động giữa hai pha dầu/nước, quá trình tổng hợp đạt hiệu suất cao, có tính khả thi và sản phẩm ổn định trong môi trường via có nhiệt độ cao, nước biển có độ muối cao và chứa nhiều ion đa hóa trị. Chúng tôi tiếp tục nghiên cứu hệ vật liệu mới là hệ dung dịch polymer AM-NVP gắn lên GO và hệ dung dịch polymer AM-PVP gắn lên GO.

3.2.1. Khảo sát ảnh hưởng của liều chiếu xạ tia gama tới sản phẩm P(AM-NVP)

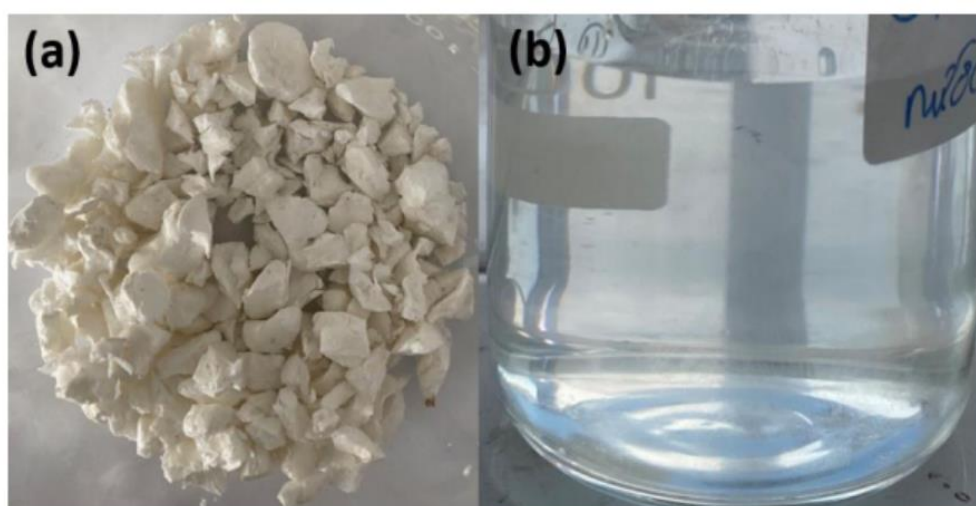
Tiến hành chiếu xạ các monomer AM và NVP với liều chiếu xạ 2, 5, 10, 15 KGy. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của liều chiếu xạ tia gama tới sản phẩm copolymer P(AM-NVP) thể hiện ở Bảng 3.6 sau:

Bảng 3.6. Ảnh hưởng của liều chiếu xạ gama tới sản phẩm P(AM-NVP)

Copolymer	Liều chiếu xạ (kGy)	Kết quả
P(AM-NVP)	2	Dễ phân tán, dung dịch loãng, độ nhớt thấp
	5	Dễ phân tán, độ nhớt cao
	10	Khó phân tán

	15	Không phân tán
--	----	----------------

Kết quả cho thấy ở liều chiếu xạ 2 KGy cho sản phẩm copolymer dễ phân tán, nhưng dung dịch sản phẩm loãng, độ nhớt thấp. Điều này có thể được giải thích do liều chiếu xạ chưa đủ lớn nên lượng gốc tự do tạo ra trong hệ chưa đủ nhiều nên sản phẩm tạo ra có khối lượng phân tử bé, độ nhớt thấp. Trong khi đó chiếu xạ liều chiếu xạ 10 KGy và 15 KGy thì cho sản phẩm copolymer khó tan và không tan được trong nước do sản phẩm bị khâu mạch tạo gel. Khi chiếu xạ ở liều 5 KGy thì cho sản phẩm copolymer có khả năng tan tốt trong nước biển và có độ nhớt cao. Ngoại quan của copolymer thể hiện ở hình 3.15. Như vậy, trong luận án này chúng tôi chọn liều chiếu xạ là 5 KGy cho phản ứng tổng hợp copolymer P(AM-NVP).



Hình 3.15. Copolymer P(AM-NVP) sau khi tinh chế (a) và copolymer P(AM-NVP) phân tán trong nước biển

3.2.2. Khảo sát ảnh hưởng của thành phần và nồng độ monomer đến hiệu suất sản phẩm, trọng lượng phân tử và độ nhớt copolymer P(AM-NVP)

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thành phần và nồng độ monomer AM và NVP đến hiệu suất copolymer P(AM-NVP) được thể hiện ở Bảng 3.7 sau:

Bảng 3.7. Ảnh hưởng của thành phần monomer và nồng độ đến hiệu suất sản phẩm và trọng lượng phân tử

Tỷ lệ mol (AM/NVP)	Nồng độ monomer (%kl)	Hiệusuat (%)	Phân tử lượng trung bình khối (10^6 u)	Phân tử lượng trung bình số (10^4 u)
0.8/1	25	94.4	2.89	11.80
1/1	15	87.7	2.61	8.65
	20	80.3	2.31	8.28
	25	80.6	3.33	7.08
1.5/1	15	84.5	2.58	5.09
	20	82.4	3.65	8.46
	25	84.7	3.27	6.14
2/1	15	80.0	3.08	7.09
	20	80.7	3.46	8.14
	25	80.9	3.40	8.78

Bảng 3.7. cho thấy ảnh hưởng của tỷ lệ mol AM/NVP và nồng độ monomer đến hiệu suất và khối lượng phân tử của copolymer P(AM-NVP). Kết quả bảng này chỉ ra rằng hiệu suất sản phẩm và trọng lượng phân tử tăng lên khi tăng nồng độ monomer ở một tỷ lệ mol cố định. Ngoài ra, hiệu suất sản phẩm và khối lượng phân tử sẽ trở nên ổn định ở tỷ lệ mol 2/1 và nồng độ 20-25 % trọng lượng. Tương tự, ảnh hưởng của tỷ lệ mol AM/NVP và nồng độ monomer đến độ nhớt của sản phẩm được minh họa trong Bảng 3.8 sau:

Bảng 3.8. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol(AM/NVP) và nồng độ monomer đến độ nhớt của sản phẩm

Tỷ lệ mol (AM/NVP)	Nồng độ monomer (% kl)	Độ nhớt (cP)/ nồng độ (%kl)					
		0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5
0.8/1	20	2.04	3.15	3.68	4.99	5.95	9.67
1/1	15	1.86	2.75	3.30	3.76	5.60	6.20
	20	1.61	3.04	3.79	4.35	5.79	7.57
	25	2.15	3.37	4.46	5.45	7.45	14.68
1.5/1	15	1.67	3.12	3.37	4.42	5.78	8.81
	20	2.31	4.22	4.88	6.69	8.89	18.15
	25	1.82	3.14	4.01	4.74	6.63	10.99
2/1	15	1.67	2.75	3.11	3.42	4.66	7.77
	20	2.21	3.57	4.63	6.20	8.70	18.97
	25	1.92	3.20	4.94	6.10	8.55	18.79

Cho đến nay, hầu hết các phản ứng trùng hợp tiến hành bằng các phản ứng hóa học dựa trên sự khơi mào thông thường hoặc xúc tác kết hợp với kích hoạt bằng nhiệt [127]. Trong quá trình trùng hợp gốc tự do do bức xạ gây ra, bước khơi mào không phụ thuộc vào nhiệt độ và năng lượng kích hoạt tổng thể nhỏ hơn nhiều so với quá trình khơi mào bằng chất hóa học [128]. Qua tất cả các bước khảo sát thu được sản phẩm copolymer với hiệu suất cao, độ tinh khiết cao và không chứa tạp chất.

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

Dựa vào kết quả bảng 3.8 cho thấy dung dịch polymer P(AM-NVP) 0,5 % trọng lượng có độ nhớt trung bình trong khoảng 4,6-4,9 cP phù hợp với dầu thô của mỏ Bạch Hổ. Do đó, dải độ nhớt này được sử dụng làm đầu vào cho quá trình tối ưu hóa được thể hiện ở bảng 3.9:

Bảng 3.9. Giá trị độ nhớt của dung dịch polymer 0,5 % khối lượng ở các điều kiện trùng hợp khác nhau

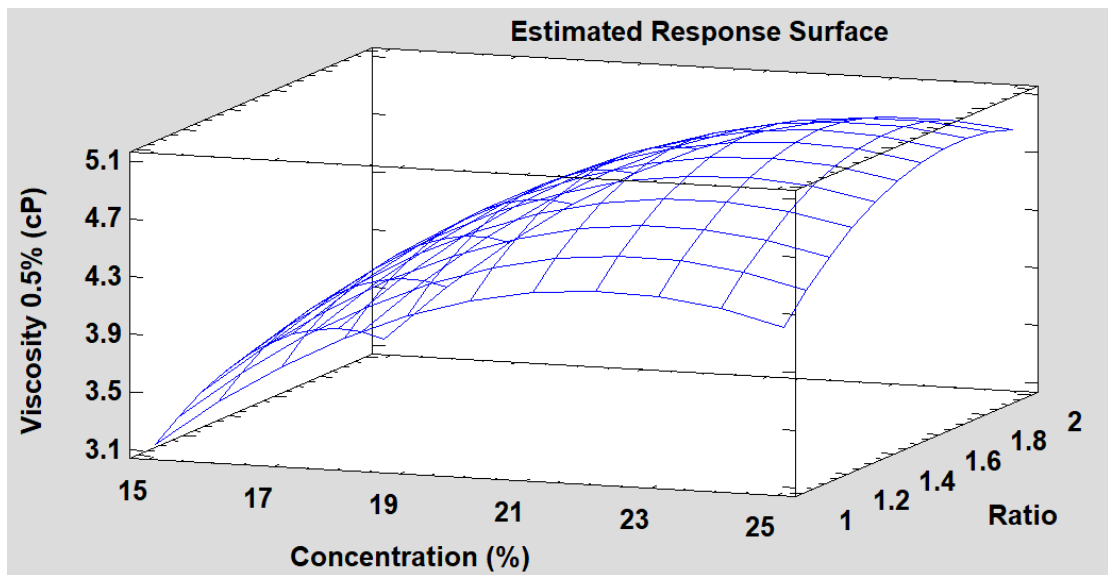
Tỷ lệ mol (AM/NVP)	Nồng độ monomer (% kl)	Độ nhớt dung dịch polymer 0,5 % kl (cP)
1/1	15	3.30
	20	3.79
	25	4.46
1.5/1	15	3.37
	20	4.83
	20	4.88
	20	4.91
	20	4.88
	25	4.54
2/1	15	3.11
	20	4.63
	25	4.91

Bảng 3.10. Kết quả tối ưu hóa

Nhân tố	Thấp	Cao	Tối ưu
Nồng độ monomer (%kl)	15.0	25.0	23.19
Tỷ lệ mol	1.0	2.0	1.71
Độ nhớt tối ưu (cP) (0.5 % kl dung dịch copolymer)			5.02

Nhân tố	Thấp	Cao	Tối ưu
Phương trình hồi quy	$y = -9.135 + 0.989667a + 3.13667b - 0.0237a^2 + 0.064ab - 1.35b^2$		
Phương sai	$R^2 = 0.91$		
Hệ số tương quan	$r = 0.954$		

Trong đó a, b và y lần lượt là nồng độ của monomer, tỷ lệ mol và độ nhớt tối ưu của dung dịch copolymer 0.5 % khối lượng.



Hình 3.16. Bề mặt đáp ứng độ nhớt của dung dịch copolymer 0.5 % khối lượng

Hệ số tương quan thu được $r = 0.954$ và hệ số xác định $R^2 = 0.91$ là tương đối cao. Các giá trị của r và R^2 cho thấy sự giống nhau giữa kết quả dự đoán và kết quả thử nghiệm. Điều đó cũng chứng minh rằng phương trình hồi quy được sử dụng để tối ưu hóa đã mô tả chính xác dữ liệu thực nghiệm [129]. Ngoài ra, việc tính toán bề mặt đáp ứng khi sử dụng phần mềm Stargraphics trong hình 3.16 cũng chỉ ra rằng các giá trị tỷ lệ mol monomer (AM/NVP), nồng độ monomer tối ưu và độ nhớt của dung dịch chứa 0,5 % khối lượng copolymer tối ưu thu được lần lượt là 1,71; 23,19 % trọng lượng và 5,02 cP. Quá trình tổng hợp copolymer sau đó được thực hiện theo điều kiện tối ưu trên và độ nhớt ở các nồng độ khác nhau được thể hiện ở bảng 3.11. sau:

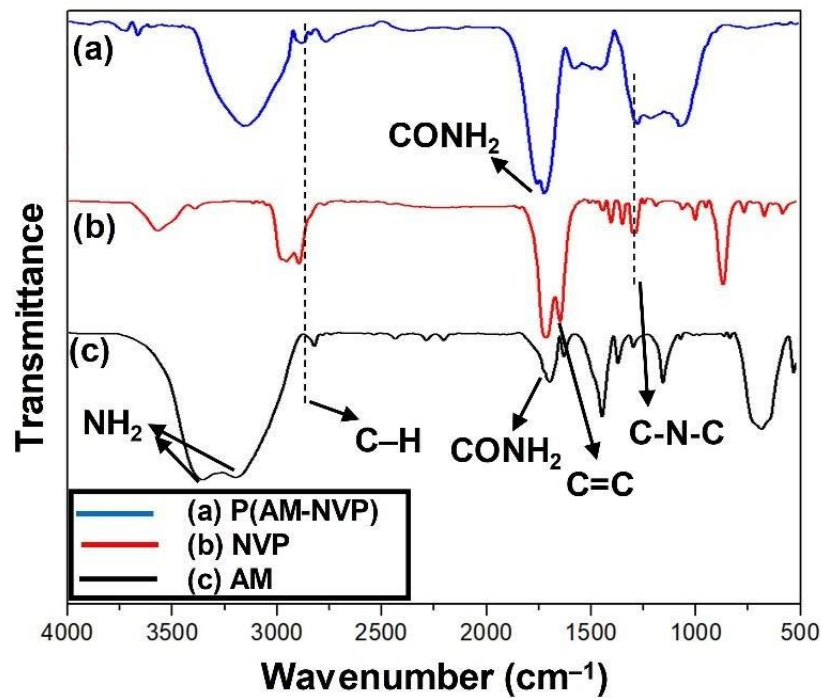
Bảng 3.11. Độ nhớt của dung dịch polymer ở điều kiện tối ưu ở các nồng độ khác nhau

Nồng độ (% kl)	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5
Độ nhớt (cP)	2.24	4.15	5.01	6.89	8.83	17.16

Kết quả chỉ ra rằng độ nhớt của dung dịch tại nồng độ 0,5 % khối lượng sau khi được tổng hợp từ các điều kiện tối ưu có độ nhớt là 5,01 cP gần tương đương với độ nhớt tính toán (5,02 cP).

3.2.4. Các đặc trưng lý hóa của P(AM-NVP) và GO-P(AM-NVP)

3.2.4.1. Kết quả FTIR của P(AM-NVP) và GO-P(AM-NVP)



Hình 3.17. Phổ FT-IR của P(AM-NVP) (a), NVP(b) và AM(c)

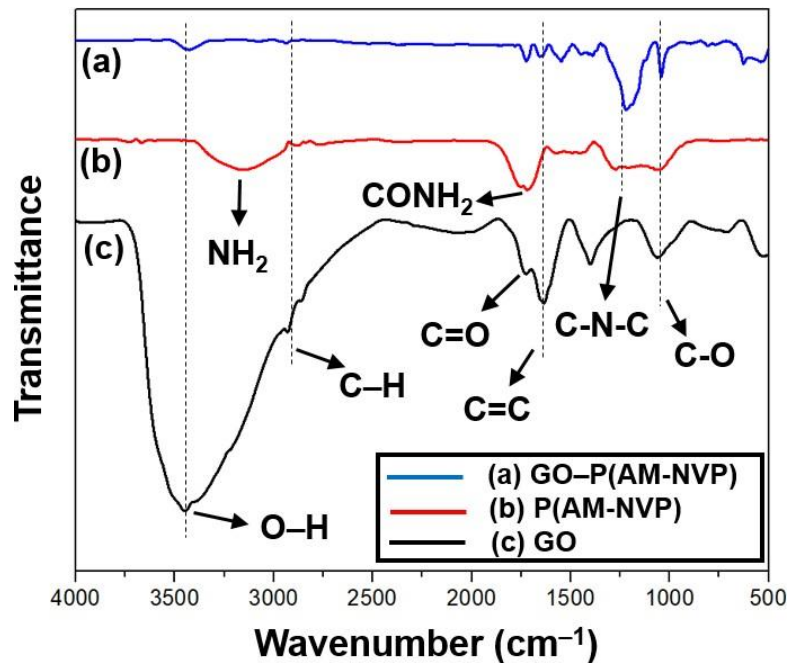
Sự có mặt của NVP và AM trong copolymer được xác nhận thông qua phổ FT-IR ở hình 3.17. Các dao động ở dải hấp thụ bước sóng từ 1320-1293 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài không đối xứng của nhóm C-N-C của các vòng NVP chứng tỏ rằng có sự xuất hiện của NVP trong cấu trúc vật liệu, điều này cũng phù hợp với báo cáo trước đây của Uranta [115]. Ngoài ra các dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm carbonyl C=O là các dao động kéo dài ở số sóng 1660-1650 cm^{-1} của phổ P(AM-NVP) thể hiện ở hình 3.17a được quan sát thấy trong AM tương tự như một báo cáo khác [130]. Ngoài ra, các dải xuất hiện ở số sóng 3361-3298 cm^{-1} của phổ FT-IR P(AM-NVP) tương ứng với các dao động kéo dài của liên kết -NH- không đối xứng

của amit sơ cấp (NH_2) phù hợp với một báo cáo trước đó [131]. Tuy nhiên dao động giãn dài tại bước sóng 1612 và 1629cm^{-1} của liên kết đôi $\text{C}=\text{C}$ tương ứng với các nhóm chức của acrylamide và N-vinylpyrrolidone không xuất hiện trong phổ của P(AM-NVP). Sự vắng mặt của các nhóm chức này cho thấy rằng các monomer đã được loại bỏ hoàn toàn khỏi copolymer sau phản ứng [127].

Các peak và liên kết tương ứng được thể hiện ở bảng 3.12. sau:

Bảng 3.12. Các peak và liên kết của vật liệu

TT	Vật liệu	Peak (cm^{-1})	Liên kết	Ghi chú
1	AM, NVP, P(AM-NVP)	2900–2800	C–H	$\text{Csp}^3\text{-H}$
2	AM, P(AM-NVP)	3361–3298	N–H	Amine
3	AM, P(AM-NVP)	1660–1650	C = O	Amide
4	NVP, P(AM-NVP)	1320–1293	C–N–C	
5	AM, NVP	1700–1650	C=C	



Hình 3.18. Phổ FT-IR của GO-P(AM-NVP) (a), P(AM-NVP) (b), GO(c)

Phổ FT-IR của nanocomposite 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 3.18. Nhìn vào phổ FT-IR của P(AM-NVP) ta thấy rằng có sự xuất hiện các peak ở dải sóng $3361\text{-}3298\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với các dao động kéo dài của liên kết -NH- không đối xứng của nhóm NH_2 sơ cấp. Còn ở phổ FT-IR của GO-P(AM-NVP) và GO có sự

xuất hiện các peak ở các dải sóng ở 3450-3350 cm^{-1} thay vì các dải sóng ở 3361-3298 cm^{-1} điều này có thể giải thích rằng các dải 3450-3350 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài của nhóm O-H của GO. Hơn nữa, trong phổ GO-P(AM-NVP) các liên kết N-O được hình thành giữa các chất đồng trùng hợp và GO làm cho amit sơ cấp bị loại bỏ, do đó các tín hiệu của NH_2 trong phổ FT-IR biến mất hoặc bị chùng lấp với dao động kéo dài của liên kết O-H. Trong khi những peak quan sát được ở 2900-2800 cm^{-1} và 1090 -1110 cm^{-1} có liên quan đến dao động kéo giãn của liên kết $\text{Csp}^3\text{-H}$ ($\text{-CH}_2\text{-}$) và dao động kéo dài của nhóm C-O tương ứng. Các peak xuất hiện ở dải bước sóng 1660-1650 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=O (nhóm carbonyl) được quan sát thấy trong AM [130]. Ngoài ra các peak xuất hiện ở dải sóng 1320-1293 cm^{-1} trong phổ FTIR của GO-P(AM-PVP) và P(AM-NVP) là dao động kéo dài không đối xứng của nhóm C-N-C của các vòng của NVP chứng tỏ rằng NVP đã được ghép thành công trên vật liệu này, điều này phù hợp với tài liệu [115]. Đặc biệt các peak xuất hiện ở các dải sóng 1550-1500 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 rằng P(AM-NVP) đã được liên kết cộng hóa trị với GO.

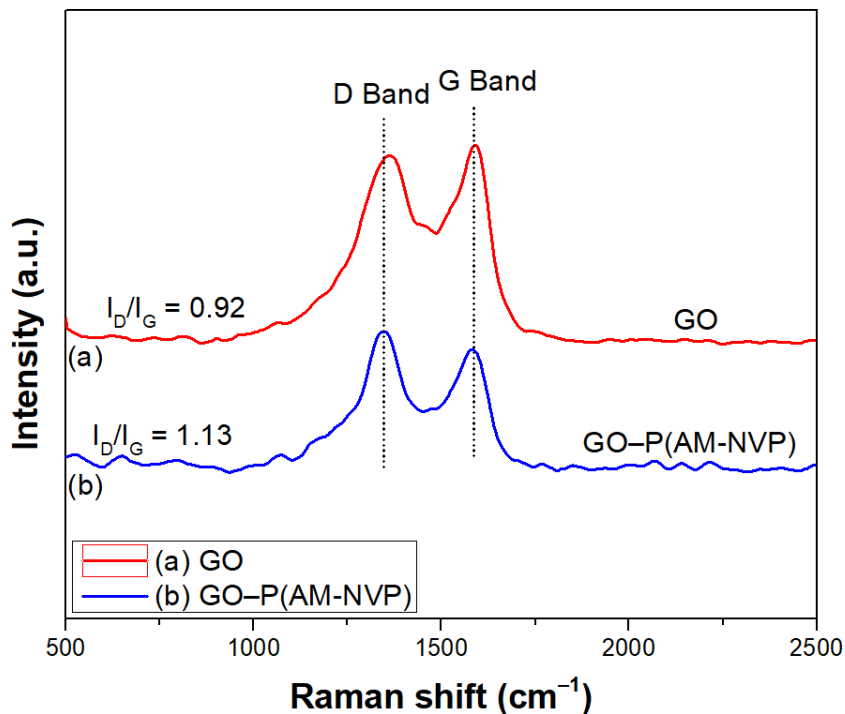
Bảng 3.13. Kết quả FTIR của GO-P(AM-NVP), P(AM-NVP), GO

STT	Vật liệu	Peak (cm^{-1})	Liên kết	Ghi chú
1	GO	3500–3400	O–H	
2	GO	1700–1650	C=O	Carboxylic
3	GO	1650–1550	C=C	Ring
4	GO, P(AM-NVP), GO–P(AM-NVP)	2900–2800	C–H	$\text{Csp}^3\text{-H}$
5	P(AM-NVP)	3361–3298	N–H	Amine
6	P(AM-NVP)	1660–1650	C = O	Amide
7	NVP, P(AM-NVP)	1320–1293	C–N–C	NVP ring
8	AM, NVP	1700–1650	C=C	
9	GO–P(AM-NVP)	1550–1500	N–O	Liên kết giữa P(AM-NVP)

3.2.4.2. Phổ Raman của GO và GO-P(AM-NVP)

Hình 3.19 thể hiện phổ Raman của GO và GO-P(AM-NVP). Có thể quan sát thấy rằng cả hai phổ đều xuất hiện hai peak đặc trưng của graphene tại dải D với bước sóng 1361 cm^{-1} của GO và 1336 cm^{-1} của GO-P(AM-NVP) được giải thích do các khiếm khuyết cấu trúc với lai hóa sp^3 từ các nhóm chức oxy và tại dải G với bước sóng 1592 cm^{-1} của GO và 1582 cm^{-1} của GO-P(AM-NVP) chỉ ra sự lai hóa sp^2 hoặc liên kết C=C trong cấu trúc GO [132], [133].

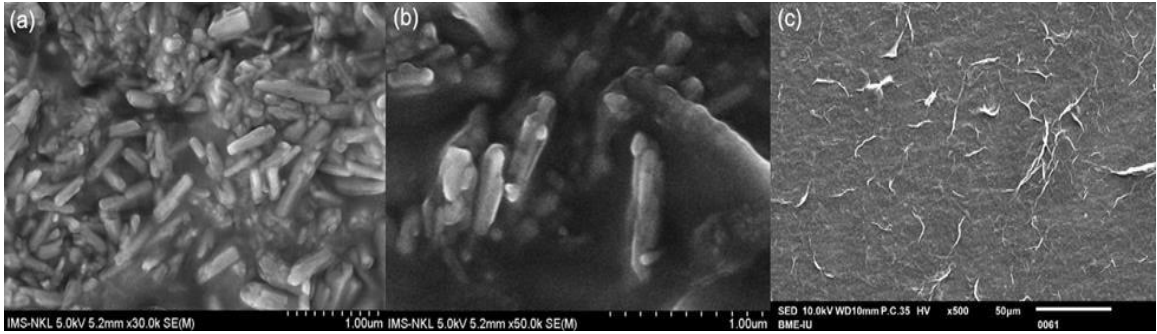
Kết quả cũng chứng minh được sự chức năng hóa oxy tốt trên các cấu trúc GO làm tăng tính ổn định của chúng trong pha nước trong quá trình TCTHD. Các nhóm oxy làm cho GON ổn định. Do đó việc có các nhóm chức oxy nhỏ có thể dẫn đến làm bít các lỗ mao quản của GO. Hơn nữa, không có sự khác biệt đáng kể giữa hai phổ Raman. Tuy nhiên, 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.



Hình 3.19. Phổ Raman của GO và nanocomposite GO-P(AM-NVP)

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

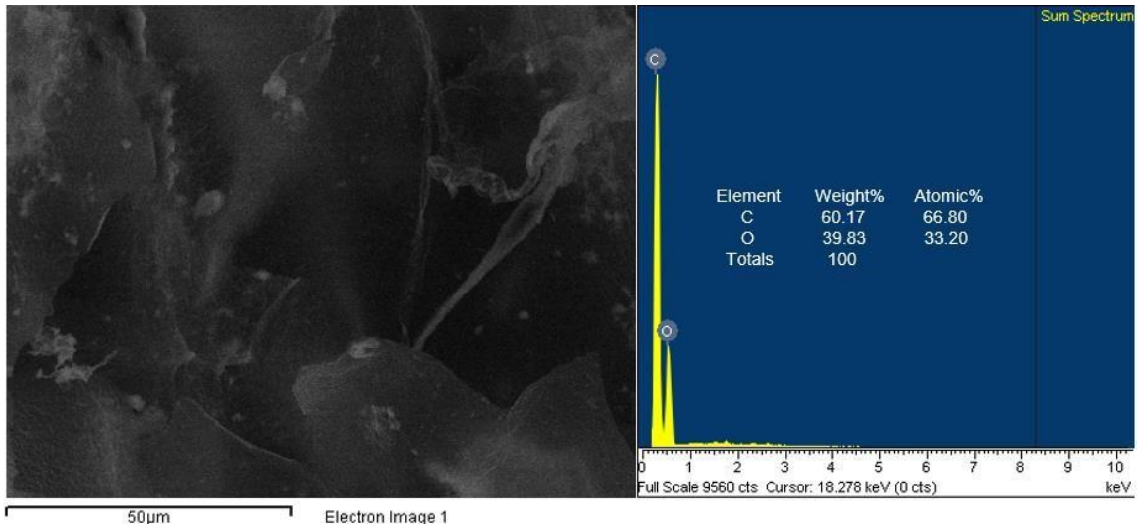
Hình thái bề mặt của vật liệu P(AM-NVP) và GO-P(AM-NVP) được phân tích thông qua kính hiển vi điện tử quét (SEM).



Hình 3.20. Ảnh SEM của copolymer P(AM-NVP) (a, b) và nanocomposite GO-P(AM-NVP)

Ảnh SEM của copolymer P(AM-NVP) và GO-P(AM-NVP) được thể hiện ở hình 3.20. Ảnh SEM cho thấy rõ về hình thái của vật liệu với cấu trúc dạng hình que (hình 3.20 a, b). Những cấu trúc này được hình thành bởi sự liên kết chặt chẽ giữa các chuỗi polymer có kích thước khoảng 100-200 nm. Tuy nhiên, khi gắn P(AM-NVP) lên GO tạo thành GO-P(AM-NVP) có thể thấy sự phân tán ổn định của polymer (sợi trắng) trên bề mặt tấm GO ở hình 3.15c. Điều này cũng chỉ ra rằng polymer đã được ghép thành công lên các tấm GO. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích Raman ở trên.

Bề mặt vật liệu và thành phần nguyên tố trên bề mặt vật liệu GO-P(AM-NVP) được phân tích thông qua phương pháp quang phổ khuếch tán năng lượng tia X kết hợp với kính hiển vi điện tử quét (SEM-EDX).

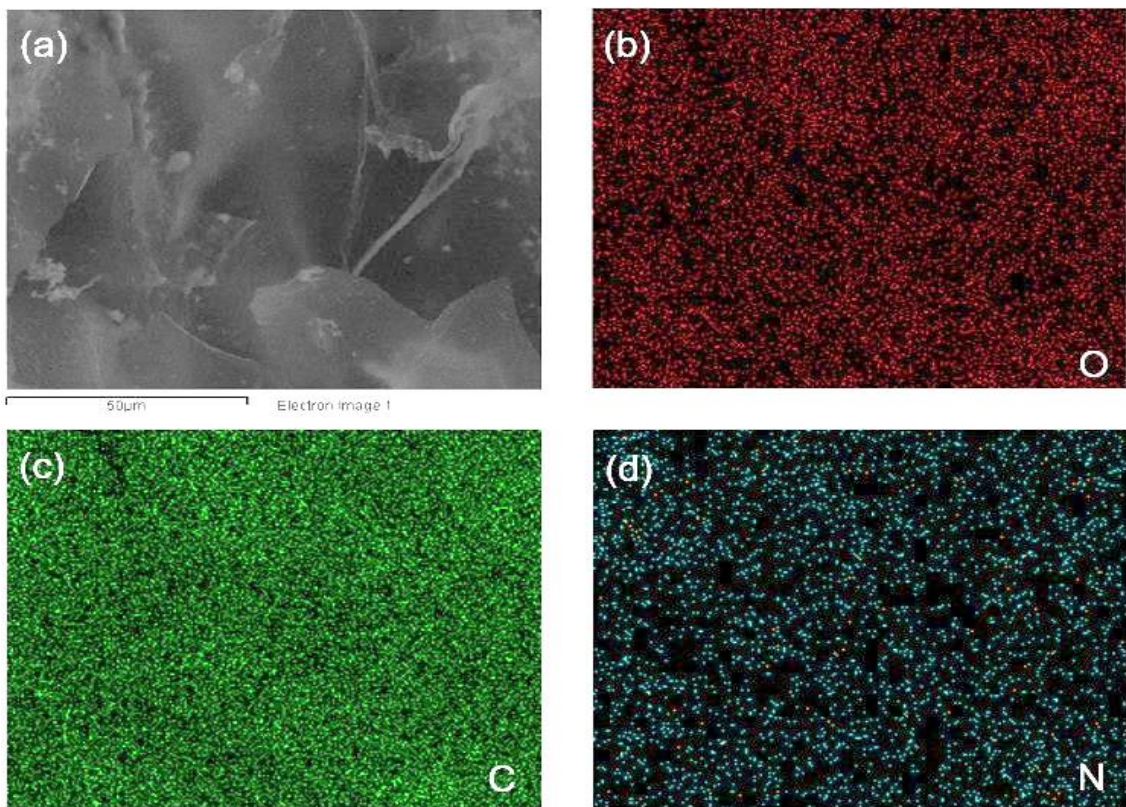


Hình 3.21. Kết quả SEM-EDX của GO-P(AM-NVP)

Hình 3.21 là kết quả phân tích thành phần nguyên tố bằng SEM-EDX của GO-P(AM-NVP). Kết quả cho thấy chưa có sự xuất hiện của nguyên tử nitơ trong GO-P(AM-NVP). Điều này có thể giải thích rằng 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. Do đó, mặc dù các nguyên tử nitơ có thể thoát ra trong GO-P(AM-NVP) nhưng chúng chiếm một lượng rất nhỏ so với các nguyên tử cacbon và oxy và do đó không nhìn thấy được trong phân tích SEM-EDX. Tuy nhiên khi phân tích ảnh ánh xạ SEM về cấu trúc đứt gãy của GO-P(AM-NVP) thì cho thấy có sự xuất hiện của nitơ.

Hình ảnh ánh xạ nguyên tố của GO-P(AM-NVP) đối với oxy, cacbon và nitơ được thể hiện trong hình 3.22 cho thấy sự phân bố của các nguyên tử nitơ trên bề mặt GO (Hình 3.22d) tương đối phong phú và đồng nhất. Kết quả ánh xạ nguyên tố SEM này chứng minh rằng các chất đồng trùng hợp – copolymer đã được liên kết thành công trên bề mặt GO.



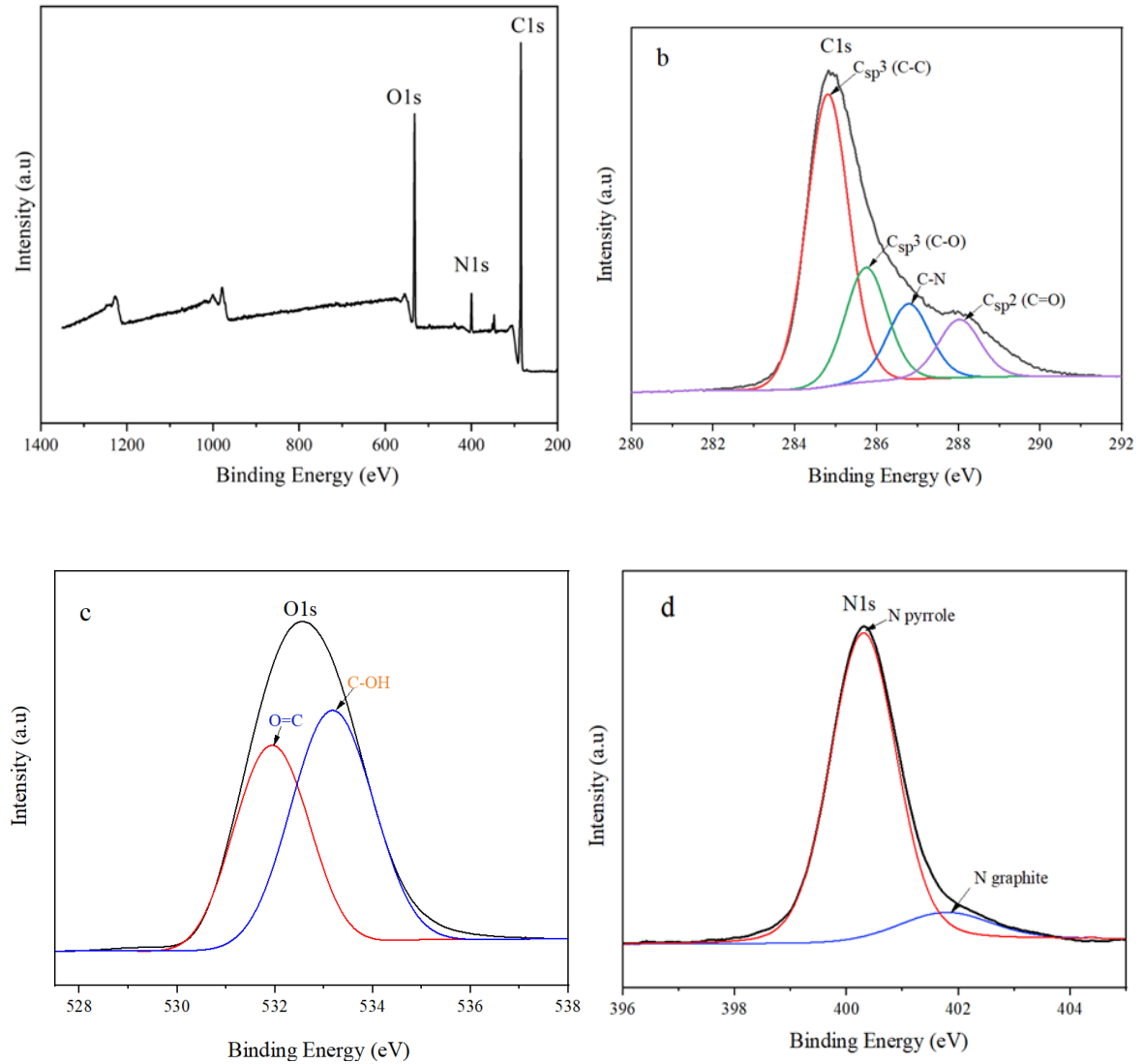
Hình 3.22. Ảnh ánh xạ SEM về cấu trúc đứt gãy của GO-P(AM-NVP)(a); Ảnh ánh xạ nguyên tố của GO-P(AM-NVP):(b) oxy; (c) cacbon; (d) nitơ

3.2.4.4. Kết quả phân tích quang phổ quang điện tử tia X (XPS)

Thành phần hóa học và trạng thái nguyên tố của vật liệu GO-P(AM-NVP) được xác định bởi quang phổ quang điện tử tia X (XPS) thể hiện ở hình 3.23. Kỹ thuật XPS cho biết định tính, bán định lượng và hóa trị của các nguyên tố có trong vật liệu.

Kết quả phổ ở Hình 3.23a cho thấy ngoài sự xuất hiện của peak C1s ở vùng năng lượng liên kết 285 eV và O1s ở 532 eV đặc trưng của GO, còn có sự xuất hiện một

peak mới ở vùng năng lượng liên kết 400 eV được phát hiện trong GO-P(AM-NVP) được quy cho N1s [134]. Điều này chứng tỏ trong vật liệu GO-P(AM-NVP) có sự hiện diện của 3 nguyên tố C, O, N và cũng chứng tỏ rằng đã gắn thành công copolymer AM-NVP lên GO.



Hình 3.23. Phổ XPS của GO-P(AM-NVP)(a) và phổ XPS của C1s(b), O1s(c), N1s(d)

Trong phổ của nguyên tố C1s độ phân giải cao trong GO-P(AM-NVP) được phân tách thành 4 peak như hình 3.23 b phân bố ở vùng năng lượng liên kết 284.8e V; 285.7 eV; 286.8eV và 288eV được gán cho C lai hóa sp^3 (C_{sp}³) trong chuỗi cacbon (C-C), C_{sp}³ trong liên kết C-O của GO, liên kết C-N mới hình thành và C_{sp}² trong liên kết C=O của NVP và AM tương ứng [134], [135].

Dải phổ O1s và N1s độ phân giải cao được thể hiện ở hình 3.23 c và d. Dải phổ O1s (Hình c) 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

[136]. Dải phổ N1s (Hình 3.23d) bao gồm 2 peak phân bố ở vùng năng lượng liên kết lần lượt là 400.3eV và 401.9eV được gán cho nitơ pyrrole và nitơ than chì liên quan đến N^{3-} trong NVP và AM. Nitơ pyrrole dùng để chỉ N lai hóa sp^2 liên kết với hai nguyên tử Csp^2 và một nguyên tử H tạo thành một dị vòng 5 cạnh của NVP. Nitơ than chì dùng để chỉ một nguyên tử N lai hóa sp^2 liên kết với ba nguyên tử C lai hóa sp^2 liên kết tạo thành dị vòng sáu cạnh không liên hợp. Kết quả này cũng phù hợp với một báo cáo trước đó [134].

3.2.5. Đánh giá khả năng ứng dụng vật liệu GO-P(AM-NVP) trong TCTHD

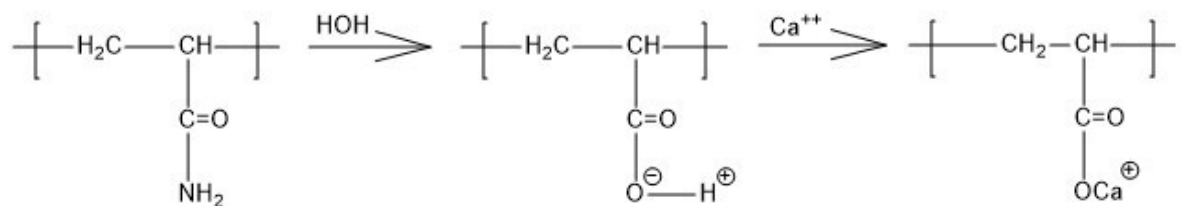
❖ *Đánh giá độ bền nhiệt và bền hóa học của vật liệu GO-P(AM-NVP)*

Trong cơ chế TCTHD đã trình bày trong phần tổng quan, độ nhớt cao của dung dịch polymer giúp cải thiện tỷ số linh động dầu/ nước. Do đó, chỉ số về độ nhớt được quan tâm nghiên cứu trước tiên trong các yêu cầu ứng dụng bơm ép polymer để TCTHD.

Ngoài ra, các yêu cầu về độ ổn định nhiệt và ổn định hóa học của các tác nhân bơm ép là bắt buộc để ứng dụng trong môi trường vỉa xa bờ có nhiệt độ cao, nước biển có độ muối cao và nhiều ion đa hóa trị. Sự có mặt của các ion hóa trị hai trong nước biển đã làm giảm mức độ hấp thụ nước của vật liệu và cũng là nguyên nhân làm giảm độ nhớt của dung dịch P(AM-PVP) và GO-P(AM-PVP) so với nước thường.

Theo tác giả Stahl G.A., Moradi-Araghi [137] polyacrylamide bị thủy phân trong môi trường nước biển, các polymer này khi bị thủy phân thường bị kết tủa bởi các ion hóa trị 2 như Ca^{2+} và Mg^{2+} kết quả làm giảm nồng độ polymer hoà tan trong dung dịch và làm giảm độ nhớt của dung dịch, trong môi trường nhiệt độ cao phản ứng thủy phân xảy ra nhanh hơn.

Cơ chế lão hoá làm giảm độ nhớt của polyacrylamide cũng như polyacrylamide thủy phân được tác giả G.A.Stahl và A. Moradi-Araghi [137] lý giải theo phản ứng:



Đánh giá sơ bộ về độ bền nhiệt và bền hóa học được thực hiện thông qua khảo sát độ nhớt và quan sát ngoại quan trong quá trình ủ dung dịch ở nhiệt độ vừa trong thời gian 31 ngày.













Dựa trên kích thước mao quản của đá vôi ở tầng Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ và ước tính chi phí của nanocomposite, P(AM-NVP) và GO-P(AM-NVP) với nồng độ lần lượt là 0.5 % và 1.0 % khối lượng (độ nhớt của chúng được thể hiện ở bảng 3.14) được chọn cho thử nghiệm ủ nhiệt.

Bảng 3.14. Độ nhớt của hệ phân tán GO-P(AM-NVP) trong nước biển ở các nồng độ khác nhau

Nồng độ (% kl)	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0	1.5
Độ nhớt (cP)	2.75	3.02	3.10	4.25	4.58	5.35

❖ *Ngoại quan của hệ phân tán P(AM-NVP) và GO-P(AM-NVP) trong quá trình ủ*

Bảng 3.15. Ngoại quan của dung dịch P(AM-NVP) 0.5% kl và hệ phân tán GO-P(AM-NVP) 1.0 %kl trong quá trình ủ

STT	Hệ phân tán	Ngày ủ					
		0	3	7	14	21	31
1	P(AM-NVP) 0,5%kl						
2	GO-P(AM-NVP) 1,0%kl						

Hình ảnh ở bảng 3.15 cho thấy độ ổn định của copolymer P(AM-NVP) 0,5 % kl ở 120 °C và của hệ phân tán GO-P(AM-NVP) 1,0 %kl trong nước biển sau khi ủ ở 123 °C và 135 °C tương ứng. Kết quả cho thấy trong 7 ngày đầu tiên độ phân tán P(AM-NVP) 0.5 % trọng lượng thể hiện ngoại quan gần như không thay đổi. Sau đó, bề ngoài của chúng chuyển sang màu tối. Trong khi đó, hình ảnh của GO-P(AM-NVP) cho thấy nanocomposite GO-P(AM-NVP) 1.0 % khối lượng phân tán trong nước biển khi được ủ ở 135 °C trong 31 ngày có bề ngoài hầu như không thay đổi.

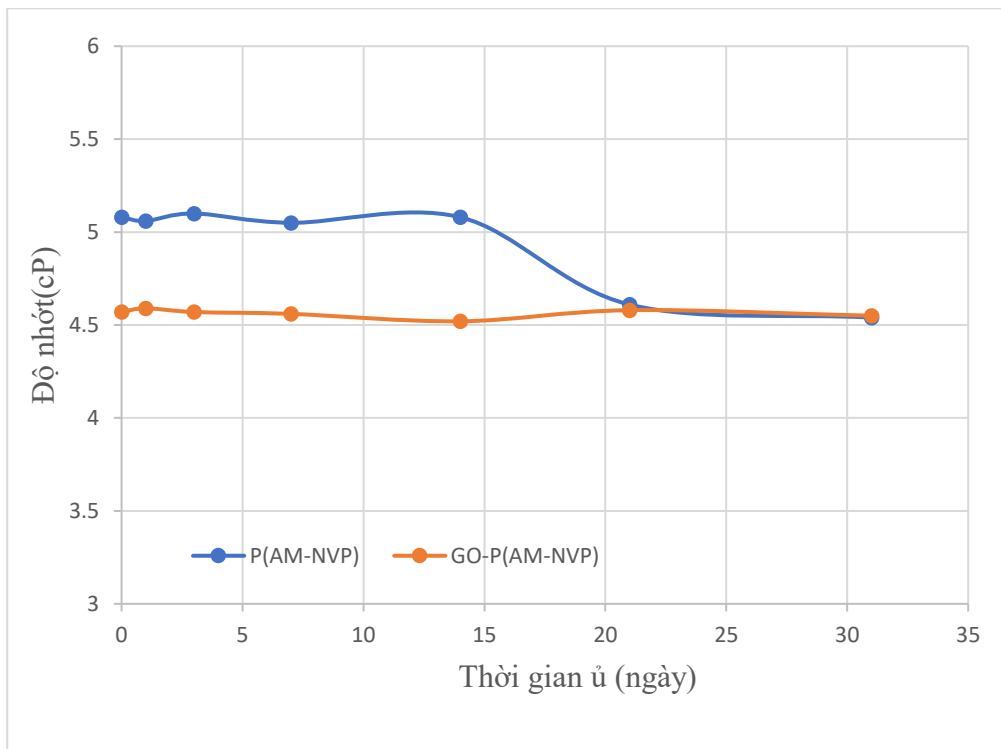
❖ *Độ nhớt của vật liệu P(AM-NVP) và GO-P(AM-NVP) sau khi ủ*

Bảng 3.16. Độ nhớt của dung dịch P(AM-NVP) và của hệ phân tán GO-P(AM-NVP) trong quá trình ủ

Thời gian ủ nhiệt (Ngày)	Độ nhớt (cP)	
	P(AM-NVP) 0.5 %kl	GO-P(AM-NVP) 1.0 %kl
0	5.08	4.57
1	5.06	4.59
3	5.10	4.57
7	5.05	4.56
14	5.08	4.52
21	4.61	4.58
31	4.54	4.55

Kết quả thử nghiệm đo độ nhớt trong quá trình ủ nhiệt dung dịch copolymer P(AM-NVP) 0.5 % và hệ phân tán GO-P(AM-NVP) 1.0% khối lượng được thể hiện ở bảng 3.15 cho thấy các chất đồng trùng hợp P(AM-NVP) 0.5 % khối lượng trong nước biển được ủ ở 123 °C trong 14 ngày có độ nhớt hầu như không thay đổi. Nhưng ở 21 và 31 ngày độ nhớt giảm xuống lần lượt khoảng 9.3 % và 10.63 %. Tuy vậy độ nhớt của P(AM-NVP) sau thử nghiệm ủ trong 31 ngày cho thấy chúng vẫn phù hợp để ứng dụng trong TCTHD. Điều đó xác nhận rằng độ nhớt của copolymer P(AM-NVP) sẽ bị giảm hơn nữa nếu được sử dụng ở nhiệt độ cao hơn như ở tầng Oligocene mỏ Bạch Hổ và sự giảm cấp này cũng được đánh giá trong báo cáo [138]. Vì vậy hệ phân tán GO-P(AM-NVP) có thể là giải pháp tốt để giải quyết vấn đề này. Hình 3.24

trình bày kết quả thử nghiệm ủ nhiệt chất lỏng nano GO-P(AM-NVP) 1.0 % khối lượng. Và cho thấy ở nhiệt độ 135 °C trong 31 ngày, dung dịch chất lỏng nano GO-P(AM-NVP) có độ nhớt gần như không thay đổi. Như vậy, hệ phân tán được thử nghiệm ổn định nhiệt và ổn định hóa học trong điều kiện tĩnh tương tự như tầng Miocene và tầng Oligocene mỏ Bạch Hổ. Các kết quả thu được cho thấy dung dịch phân tán GO-P(AM-NVP) ổn định nhiệt tốt hơn so với dung dịch copolymer P(AM-NVP) (135 °C so với 123 °C). Các thông số này bước đầu đáp ứng được các yêu cầu đối với chất lỏng bơm ép ứng dụng trong TCTHD tại các mỏ như Miocene và Oligocene Bạch Hổ.



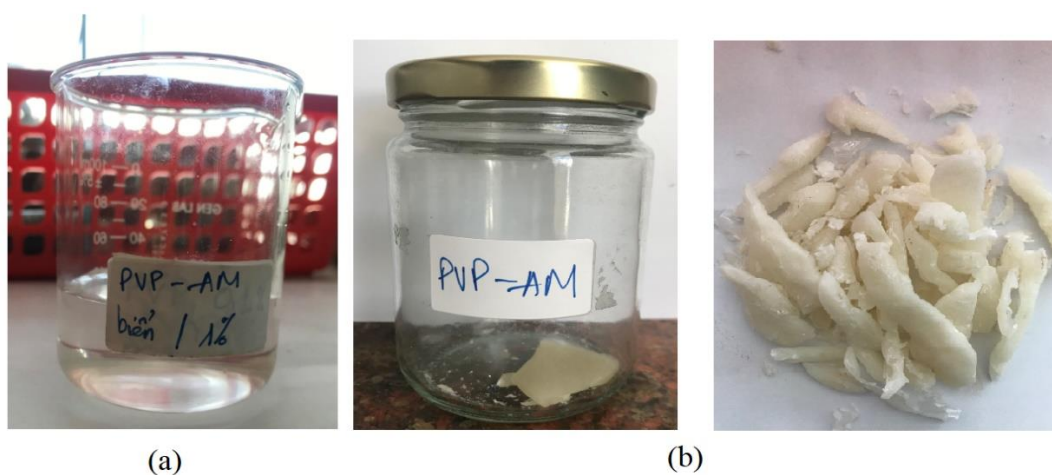
Hình 3.24. Kết quả độ nhớt P(AM-NVP) 0.5 % khối lượng phân tán trong nước biển ủ ở nhiệt độ 123 °C và GO-P(AM-NVP) 1.0 % khối lượng phân tán trong nước biển ủ ở nhiệt độ 135 °C theo thời gian ủ

3.3. Tổng hợp vật liệu GO-P(AM-PVP)

Dù quá trình tổng hợp vật liệu và đánh giá khả năng ứng dụng trong TCTHD của hệ phân tán GO-P(AM-NVP) ở mục 3.2 đã đạt được một số kết quả và cho thấy được tiềm năng ứng dụng thực tế trong TCTHD. Tuy nhiên, khi chiếu xạ trực tiếp hỗn hợp dung dịch NVP và AM mới chỉ chiếu xạ ở liều xạ >5 Kgy sản phẩm đã bị khâu mạch tạo gel không tan được trong nước. Trong khi đó, yêu cầu của sản phẩm trong các ứng dụng TCTHD là phải tan được trong nước đặc biệt là nước biển. Bên cạnh đó, copolymer thu được có độ bền nhiệt chưa cao do khi chiếu xạ ở liều xạ thấp

thì sản phẩm có các mạch ghép chưa đủ lớn dẫn tới trọng lượng phân tử chưa cao. Ngoài ra, nồng độ monomer ứng dụng trong phản ứng polymer hóa chiếu xạ tia gamma chỉ là 10% nên sẽ rất tốn kém khi phải vận chuyển một lượng rất lớn chất lỏng ra ngoài giàn khai thác xa bờ từ nơi sản xuất có máy chiếu xạ. Vì vậy, với mong muốn sản xuất vật liệu tại chỗ trên các giàn khai thác của mỏ giúp tối ưu các chi phí khai thác và sản xuất. Chúng tôi nghiên cứu tổng hợp polymer hóa ghép acrylamide lên mạch polymer PVP đã được chiếu xạ trước.

Polyvinyl pyrrolidone khi chiếu xạ tạo các gốc POOP trên khung polymer, các peroxit hình thành không bị phân hủy ở nhiệt độ đến 50 °C trong thời gian từ 2-3 tháng, gốc peroxit chỉ phân hủy ở nhiệt độ > 50 °C. Nguyên liệu polymer sau khi chiếu xạ được lưu giữ trong kho để thực hiện các quá trình tiếp theo phục vụ cho việc sản xuất hệ vật liệu GO-P(AM-PVP). Hình 3.5 là sản phẩm polymer hóa ghép P(AM-PVP) sau khi tổng hợp bằng phương pháp chiếu xạ trước PVP sau đó ghép AM lên khung PVP.



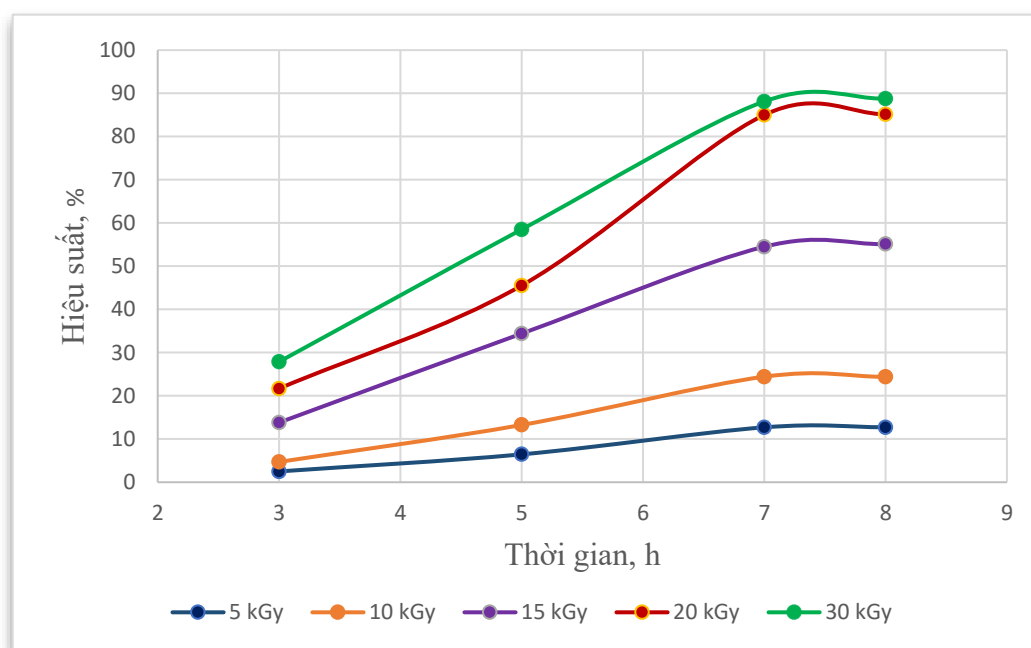
Hình 3.25. (a) Polymer P(AM-PVP) phân tán trong nước biển với nồng độ 1.0 %;
(b) Polymer P(AM-PVP) sau khi đã được làm sạch bằng Soxhlet

Acrylamide khi được ghép lên PVP sẽ tạo copolymer chứa hai thành phần tan tốt trong nước, đồng thời hạn chế sự kết tủa trong môi trường khoáng hóa cao và nhiệt độ cao. Khi PVP được ghép với monomer AM thì trọng lượng phân tử và độ nhớt của dung dịch polymer được gia tăng. Chúng tôi đã tiến hành khảo sát khả năng ghép của AM lên PVP theo phương pháp chiếu xạ PVP trước, sau đó thực hiện phản ứng ghép.

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của thời gian chiếu xạ và liều chiếu xạ PVP tới hiệu suất phản ứng được thể hiện ở bảng 3.17 và hình 3.26:

Bảng 3.17. Hiệu suất phản ứng polymer hóa ghép ở các thời gian và liều chiếu xạ PVP khác nhau

STT	Liều chiếu xạ (kGy)		Hiệu suất phản ứng				
	Thời gian (h)		5	10	15	20	30
1	3		2.50	4.70	13.80	21.67	27.87
2	5		6.45	13.25	34.40	45.52	58.50
3	7		12.70	24.42	54.50	85.00	88.12
4	8		12.72	24.38	55.10	85.15	88.78



Hình 3.26. Đồ thị biểu diễn ảnh hưởng của thời gian và liều chiếu xạ tới hiệu suất phản ứng

Bảng 3.17 và hình 3.26 thể hiện sự ảnh hưởng của thời gian và liều chiếu xạ PVP tới hiệu suất của phản ứng polymer hóa ghép. Trong trường hợp các liều xạ khác nhau, hiệu suất sản phẩm copolymer P(AM-PVP) đều đạt giá trị bão hòa sau 7 giờ phản ứng và cụ thể như sau: 5 kGy(12.70%); 10 kGy(24.42%); 15 kGy(54.5%); 20 kGy(85.0%) và 30 kGy (88.12%).

Xét tại thời điểm sau 7 giờ phản ứng, hiệu suất copolymer P(AM-PVP) tăng dần theo liều xạ và đạt giá trị cao nhất 88.12 % ứng với liều xạ 30 kGy. Điều này có thể giải thích là do phản ứng polymer hóa ghép xảy ra theo cơ chế gốc tự do, liều

chiều xạ càng cao dẫn đến gốc tự do càng tạo ra nhiều và thời gian càng lâu thì mạch phát triển càng dài dẫn đến hiệu suất phản ứng càng cao. Tuy nhiên tại liều xạ 30 K Gy sản phẩm thu được chỉ tan được trong nước 40 % điều này đã minh chứng rằng PVP chiếu xạ 30 K Gy đã xảy ra phản ứng khâu mạch tạo liên kết ngang 60 %. Từ các công trình nghiên cứu về khâu mạch bức xạ của các loại polymer tác giả Chapiro [139], [140] đã chứng minh rằng đặc trưng hóa lý cơ bản của polymer khâu mạch là chỉ trương mà không tan trong bất cứ dung môi nào. Trong khi đó yêu cầu kỹ thuật của sản phẩm là phải tan được trong nước và đặc biệt là nước biển, do vậy liều xạ tối ưu được chọn là 20 K Gy.

3.3.1. Kết quả tối ưu hóa các thông số thời gian phản ứng và nồng độ AM của phản ứng polymer hóa ghép

Dựa vào kết quả ở bảng 3.17 cho thấy liều chiếu xạ PVP 20 K Gy cho sản phẩm có hiệu suất cao và phù hợp nhất. Do đó, liều chiếu xạ này được sử dụng làm đầu vào cho quá trình tối ưu hóa phản ứng polymer hóa ghép. Ngoài ra mối tương quan giữa hiệu suất sản phẩm phản ứng ghép theo các nồng độ dung dịch AM khác nhau cũng được khảo sát. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.18.

Bảng 3.18. Hiệu suất phản ứng polyme hóa ghép ở các điều kiện trưng hợp khác nhau

Số thí nghiệm	Thời gian phản ứng (h)	Nồng độ monomer AM (%)	Hiệu suất phản ứng(%)
1	5	10	34.7
2	5	20	45.52
3	5	30	45.8
4	7	10	73.6
5	7	20	85.03
6	7	30	72.8
7	8	10	73.70
8	8	20	85.15
9	8	30	72.70

10	7	20	85.01
11	7	20	84.98
12	7	20	85.00

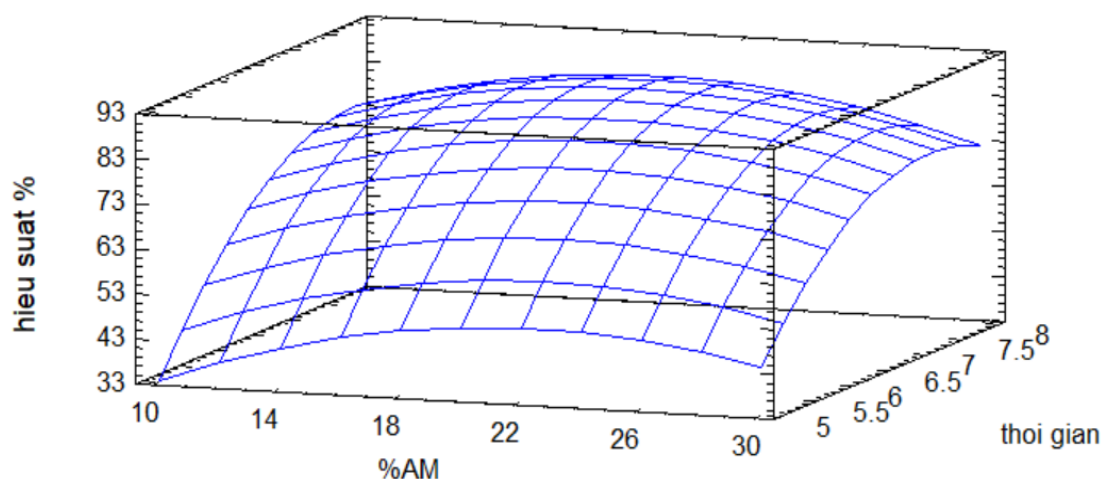
Bảng 3.19. Kết quả tối ưu hóa các thông số ảnh hưởng của quá trình polymer hóa ghép

Thông số	Thấp	Cao	Tối ưu
Nồng độ monomer AM (%kl)	10.0	30.0	19.92
Thời gian (h)	5	8	7.46
Hiệu suất phản ứng			85.77
Phương trình hồi quy	$y = -326.801 + 5.67621a + 95.4365b - 0.102137a^2 - 0.215357ab - 6.10799$		
Phương sai	$R^2 = 98.65$		
Hệ số tương quan	$r = 99.26$		

Trong đó a, b và y lần lượt là nồng độ của monomer AM, thời gian phản ứng và hiệu suất tối ưu của phản ứng polymer hóa ghép.

Hệ số tương quan thu được $r=0.9926$ và phương sai $R^2= 0.99$ là rất cao. Các giá trị của r và R^2 cho thấy sự giống nhau gần như tuyệt đối giữa kết quả dự đoán và kết quả thử nghiệm. Điều đó cũng chứng minh rằng phương trình hồi quy được sử dụng để tối ưu hóa đã mô tả chính xác dữ liệu thực nghiệm [129]. Ngoài ra, việc tính toán bề mặt đáp ứng khi sử dụng phần mềm Stargarphics trong hình 3.27 cũng chỉ ra giá trị hiệu suất phản ứng tối ưu đạt 85.77 % khi nồng độ monomer AM và thời gian phản ứng tối ưu lần lượt là 19.92 % và 7.46 h .

Quá trình tổng hợp copolymer sau đó được thực hiện theo điều kiện tối ưu trên và đo độ nhớt của dung dịch polymer ở các nồng độ khác nhau.



Hình 3.27. Bề mặt đáp ứng hiệu suất của phản ứng polymer hóa ghép

❖ *Độ nhớt của dung dịch polymer P(AM-PVP)*

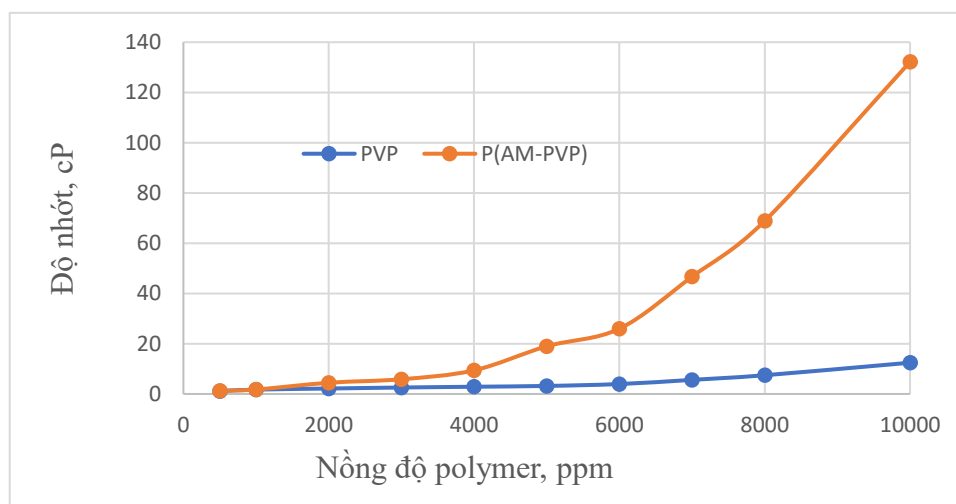
Độ nhớt của các dung dịch polymer ghép P(AM-PVP) và PVP phụ thuộc vào nồng độ được thể hiện ở bảng 3.19 và hình 3.28:

Đối với polymer ghép P(AM-PVP), độ nhớt của dung dịch tăng nhanh theo nồng độ. Tại nồng độ 500 ppm (0.05% TL/TT) độ nhớt là 1.24 cP và tại nồng độ 10000 ppm (1% TL/TT) độ nhớt của dung dịch là 132.17 cP. Trong khi đó đối với dung dịch PVP là polymer chưa ghép độ nhớt tăng rất chậm theo nồng độ. Tại nồng độ 10000ppm độ nhớt của polyme ghép P(AM-NVP) cao gấp 10 lần so với độ nhớt của PVP thành phần ở cùng nồng độ.

Bảng 3.20. Độ nhớt dung dịch polymer ở điều kiện tối ưu ở các nồng độ khác nhau

TT	Nồng độ, ppm	Độ nhớt, cP	
		PVP	P(AM-PVP)
			Trọng lượng phân tử trung bình khối : $M_w = 5,5 \cdot 10^6$
			Trọng lượng phân tử trung bình số $M_n = 6,57 \cdot 10^4$
1	500	1.13	1.24
2	1000	1.74	1.77
3	2000	2.16	4.45
4	3000	2.56	5.86

TT	Nồng độ, ppm	Độ nhớt, cP	
5	4000	2.87	9.40
6	5000	3.19	18.98
7	6000	3.94	25.96
8	7000	5.61	46.69
9	8000	7.45	68.87
10	10.000	12.44	132.17



Hình 3.28. Độ nhớt của polymer P(AM-PVP) và PVP theo nồng độ

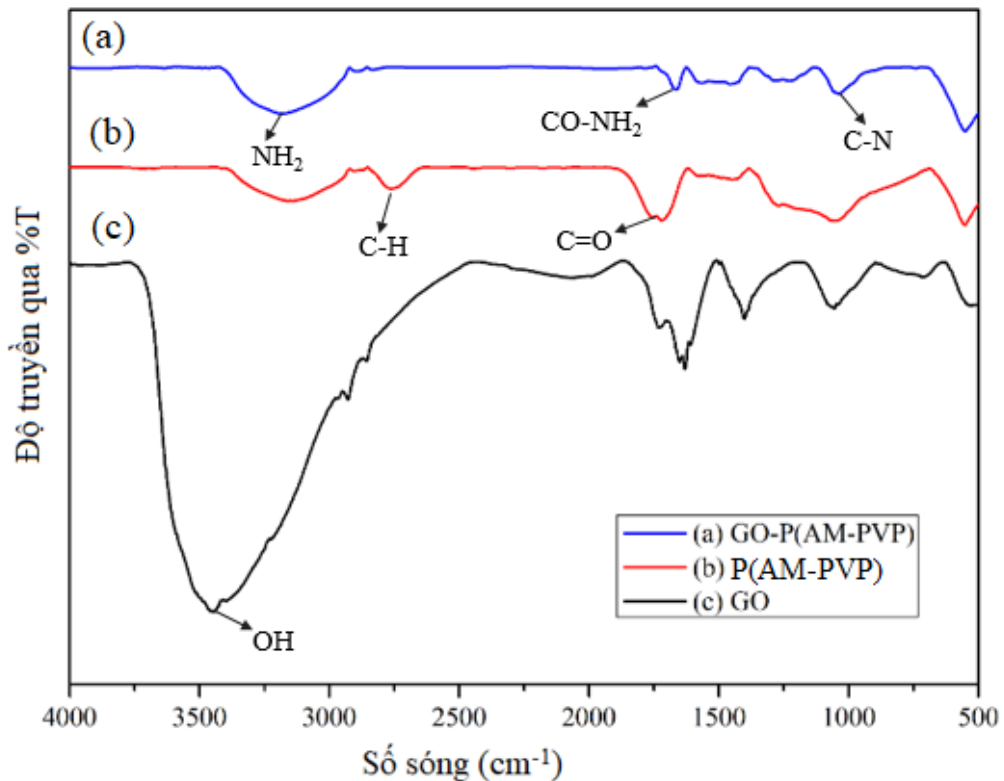
Như vậy có thể thấy đã thực hiện được phản ứng biến tính ghép monomer AM lên mạch polymer PVP đã chiếu xạ trước, thu được polymer ghép P(AM-PVP) là loại polymer mới có độ nhớt cao gấp nhiều lần so với polymer PVP ban đầu. Sự gia tăng độ nhớt của polymer ghép do sự gia tăng khối lượng phân tử và gia tăng mạch nhánh Acrylamide trong cấu trúc của polymer.

3.3.2. Các đặc trưng hóa lý của P(AM-PVP) và GO-P(AM-PVP)

3.3.2.1. Kết quả FT-IR của P(AM-PVP) và GO-P(AM-PVP)

Phổ FT-IR của vật liệu nanocomposite GO-P(AM-PVP) xác nhận sự hiện diện của P(AM-PVP) trên GO được thể hiện qua hình 3.29a. Sự có mặt của PVP và AM trong copolymer được xác nhận thông qua phổ FT-IR ở hình 3.29b. Các dao động ở dải hấp thụ số sóng khoảng 1203 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dài không đối xứng của nhóm C-N-C của các vòng NVP chứng tỏ rằng có sự xuất hiện của PVP trong cấu trúc vật liệu, điều này cũng phù hợp với báo cáo trước đây của Uranta [115].

Ngoài ra các dải hấp thụ đặc trưng cho nhóm carbonyl C=O là các dao động kéo dài ở số sóng 1660-1650 cm^{-1} của phổ P(AM-PVP) và phổ của GO-P(AM-PVP) thể hiện ở hình 3.29a được quan sát thấy trong AM tương tự như một báo cáo khác [130]. Điều đó chứng tỏ đã ghép thành công AM và PVP lên vật liệu GO. Ngoài ra, các dải xuất hiện ở bước sóng 3300-3050 cm^{-1} của phổ FT-IR P(AM-PVP) và GO-P(AM-PVP) (hình 3.29b và hình 3.29a) tương ứng với các dao động kéo dài của liên kết -NH- không đối xứng của amit sơ cấp (NH_2) phù hợp với một báo cáo trước đó [131]. Tuy nhiên khi nhìn vào phổ FT-IR của GO (hình 3.29c) lại không xuất hiện dao động của liên kết này mà thay vào đó là dao động kéo dài ở dải sóng 3469-3432 cm^{-1} của nhóm O-H. Điều này có thể được giải thích là trong phổ GO-P(AM-NVP) các liên kết N-O được hình thành giữa các chất đồng trùng hợp và GO làm cho amide sơ cấp bị loại bỏ, do đó các tín hiệu của NH_2 trong phổ FT-IR biến mất hoặc bị chồng lấp với dao động kéo dài của liên kết O-H.



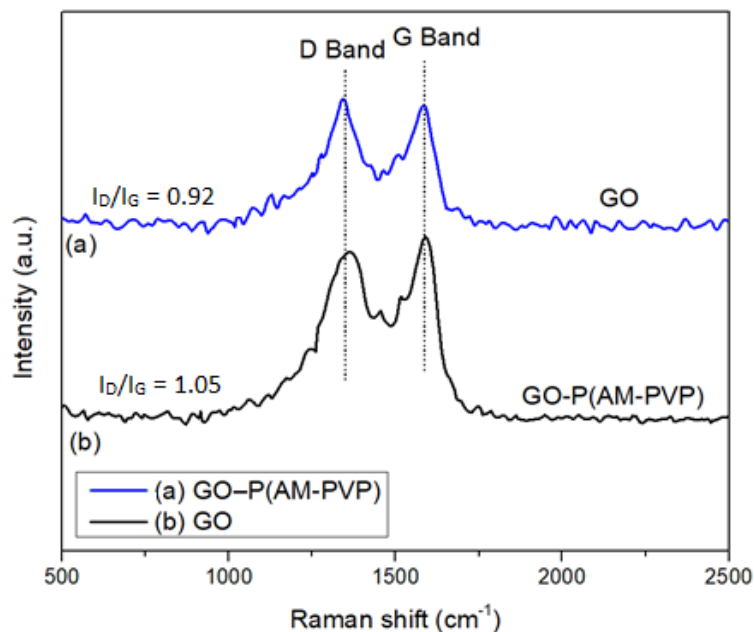
Hình 3.29. Phổ FT-IR hệ phân tán GO-P(AM-PVP) (a), P(AM-PVP) (b) và GO (c)

Bảng 3.21. Kết quả FTIR của GO-P(AM-PVP), P(AM-PVP), GO

STT	Vật liệu	Peak (cm ⁻¹)	Liên kết	Ghi chú
1	GO	3500–3400	O–H	
2	GO	1700–1650	C=O	Carboxylic
3	GO	1650–1550	C=C	ring
4	GO, P(AM-PVP), GO–P(AM-PVP)	2900–2800	C–H	Csp ³ –H
5	P(AM-PVP), GO– P(AM-PVP)	3300–3050	N–H	Amine
6	P(AM-PVP)	1660–1650	C = O	amide
7	P(AM-PVP)	1203	C–N–C	NVP ring
8	GO–P(AM-PVP)	1550–1500	N–O	Liên kết giữa GO– P(AM-NVP)

3.3.2.2. Phổ Raman của GO và GO-P(AM-PVP)

Để phân tích cấu trúc phân tử của vật liệu cũng như phân tích các khuyết tật cấu trúc của graphene khi ghép polymer lên GO chúng tôi nghiên cứu phổ Raman của vật liệu.



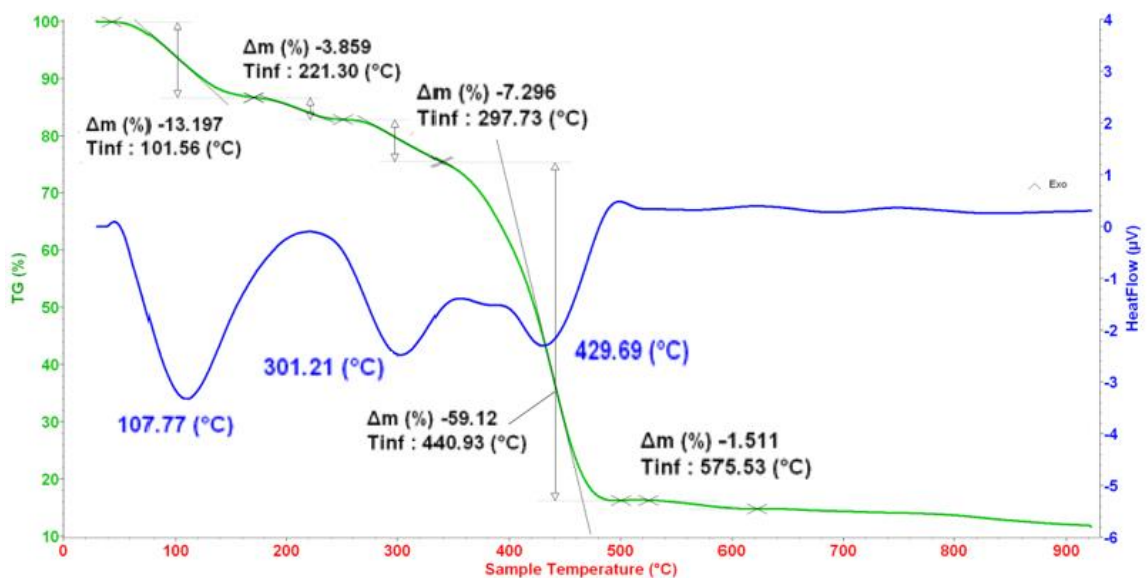
Hình 3.30. Phổ Raman của GO và nanocomposite GO-P(AM-PVP)

Hình 3.30 thể hiện phổ Raman của GO và GO-P(AM-PVP). Chúng ta có thể quan sát thấy rằng cả hai phổ đều xuất hiện hai 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) và tại dải G với bước sóng 1591.58 cm^{-1} của GO và 1585.9 cm^{-1} của GO-P(AM-PVP). Peak đặc trưng của graphene tại dải D được giải thích là bắt nguồn từ sự dao động của các nguyên tử cacbon lai hóa sp^3 bị khuyết tật cấu trúc do bị hạn chế chủ yếu bởi các nhóm chứa oxy [141] [142]. Peak đặc trưng của graphene tại dải G chỉ ra sự lai hóa sp^2 hoặc liên kết C=C trong cấu trúc của GO [142].

Kết quả cũng chứng minh được sự chức năng hóa oxy tốt trên các cấu trúc GO làm tăng tính ổn định của chúng trong pha nước trong quá trình TCTHD. Các nhóm oxy làm cho GON ổn định. Vì thế làm giảm các nhóm oxy làm cho hệ khó phân tán. Hơn nữa, không có sự khác biệt đáng kể giữa hai phổ Raman. Tuy nhiên, giá trị tỷ lệ cường độ dải D và G là I_D/I_G của GO và GO-P(AM-NVP) lần lượt là 0,92 và 1,05 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 [143]. So sánh với kết quả Raman của vật liệu GO-P(AM-NVP) ở hình 3.19 thấy rằng tỷ lệ I_D/I_G của vật liệu GO-P(AM-PVP) thấp hơn so với vật liệu GO-P(AM-NVP) 1,05 so với 1,13. Điều đó cho thấy rằng 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).

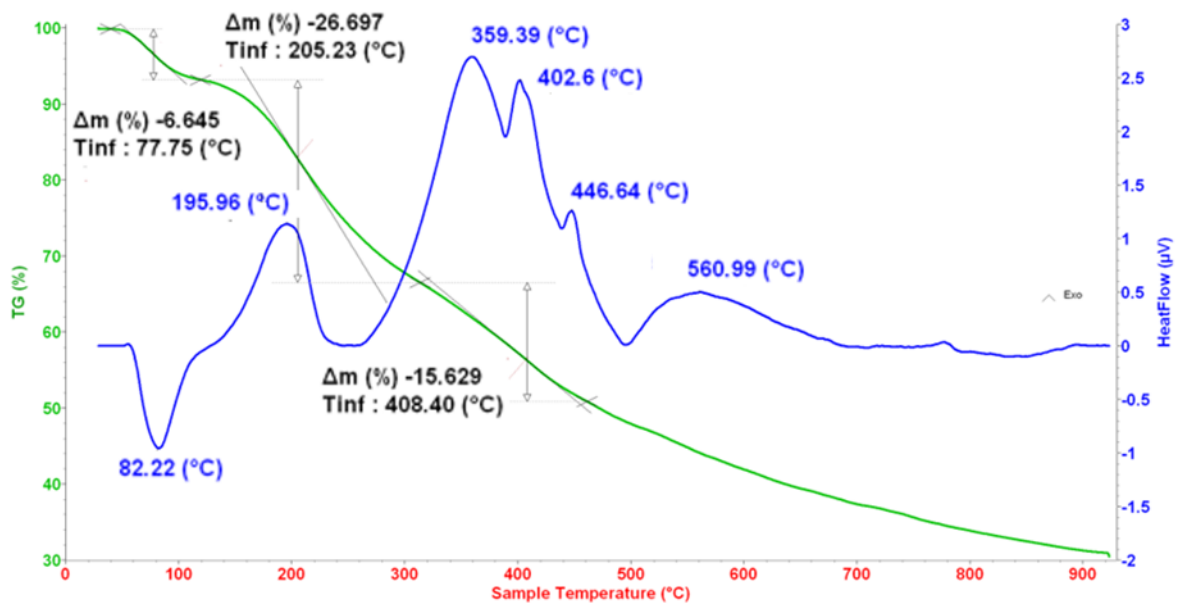
3.3.2.3. Kết quả phân tích nhiệt trọng lượng TGA

Để khảo sát sự ổn định nhiệt của vật liệu và xác định một phần cấu trúc của vật liệu chúng tôi đã phân tích nhiệt trọng lượng TGA của vật liệu.



Hình 3.31. Kết quả TGA của P(AM-PVP)

Hình 3.31 thể hiện kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của copolymer P(AM-PVP). Kết quả cho thấy rằng với copolymer có ba giai đoạn sụt giảm khối lượng lớn, giai đoạn đầu tiên sụt giảm khoảng 13,197 % khối lượng ở nhiệt độ 108 °C có thể được giải thích do sự bay hơi của nước và các chất dễ bay hơi. Sự sụt giảm khối lượng ở giai đoạn 2 khoảng 11,2% ở nhiệt độ lên tới 302 °C liên quan đến sự phân hủy của các monomer và một phần của PAM. Ở giai đoạn cuối cùng, khối lượng giảm 59,12 % ở 450 °C có thể là do P(AM-PVP) đã phân hủy hoàn toàn. Qua kết quả TGA của copolymer P(AM-PVP) có thể thấy được rằng vật liệu polymer khá bền nhiệt ở khoảng nhiệt độ 150 °C (sự thất thoát của vật liệu khoảng 15% chủ yếu là các chất dễ bay hơi còn sót lại trong quá trình tổng hợp). 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 rằng vật liệu này phù hợp cho định hướng ứng dụng trong TCTHD ở các via xa bờ với nhiệt độ khoảng 130 °C.

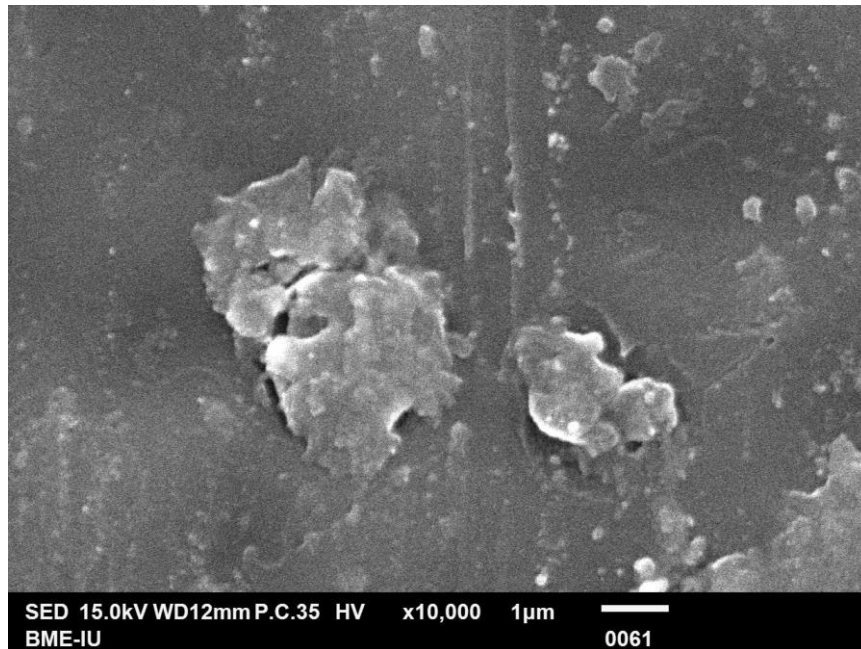


Hình 3.32. Kết quả TGA của GO-P(AM-PVP)

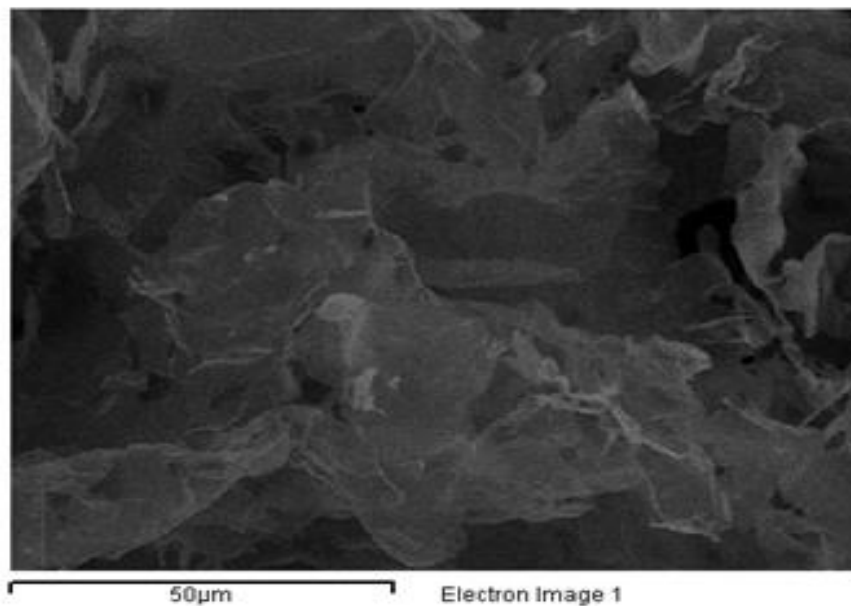
Hình 3.32 thể hiện kết quả phân tích nhiệt trọng lượng của vật liệu GO-P-(AM-PVP). Kết quả cho thấy rằng vật liệu có ba giai đoạn sụt giảm khối lượng lớn, giai đoạn đầu tiên sụt giảm khoảng 6,6 % khối lượng ở khoảng nhiệt độ dưới 100 °C có thể được giải thích do sự bay hơi của nước và các chất dễ bay hơi. Sự sụt giảm khối lượng ở giai đoạn 2 ở khoảng nhiệt độ 180 °C-350 °C mất khoảng 26,7 % trọng lượng liên đến sự phân hủy của các monome và một phần của PAM. Ở giai đoạn cuối cùng, khối lượng giảm 15 % ở 350 °C-450 °C có thể là do P(AM-PVP) đã phân hủy hoàn

toàn. Kết quả này cũng chứng tỏ được copolymer P(AM-NVP) đã được gắn lên GO thành công. Thông qua kết quả TGA của copolymer P(AM-PVP) có thể thấy được rằng vật liệu polymer khá bền nhiệt ở khoảng nhiệt độ 150 °C (sự thất thoát của vật liệu khoảng 13 % chủ yếu là các chất dễ bay hơi còn sót lại trong quá trình tổng hợp). 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 rằng vật liệu này phù hợp cho định hướng ứng dụng trong TCTHD tại tầng Oligocene mỏ Bạch Hổ.

3.3.2.4. Kết quả SEM-EDX và SEM-Mapping



Hình 3.33. Kết quả SEM của copolymer P(AM-PVP)



Hình 3.34. Kết quả SEM của GO-P(AM-PVP)

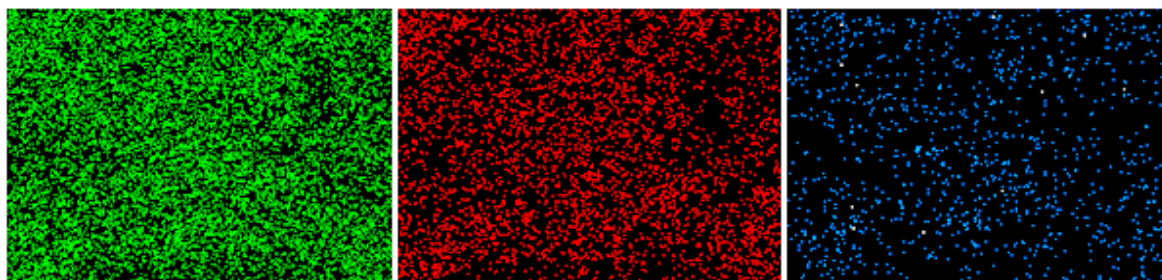
Hình 3.33 thể hiện kết quả SEM của copolymer P(AM-NVP). Hình 3.34 thể hiện kết quả SEM của vật liệu GO-P(AM-PVP). Kết quả SEM của hai vật liệu cho thấy rằng bề mặt vật liệu không mịn mà sần sùi. Ngoài ra, kết quả SEM của vật liệu GO-P(AM-PVP) cũng cho thấy sự phân bố polymer (AM-PVP) lên GO tương đối đồng đều.

Ngoài ra thành phần nguyên tố trong vật liệu GO-P(AM-PVP) cũng được phân tích thông qua phương pháp quang phổ khuếch tán năng lượng tia X kết hợp với kính hiển vi điện tử quét (SEM-EDX). Kết quả thể hiện ở bảng 3.22 sau:

Bảng 3.22. Kết quả SEM-EDX của vật liệu GO-P(AM-PVP)

Nguyên tố	% Khối lượng	% Nguyên tử
C	59.36	66.32
O	39.56	33.18
Al	0.56	0.28
S	0.51	0.21
Tổng	100	100

Kết quả SEM mapping P(AM-PVP) gồm C, O, N được thể hiện ở hình 3.35 sau:

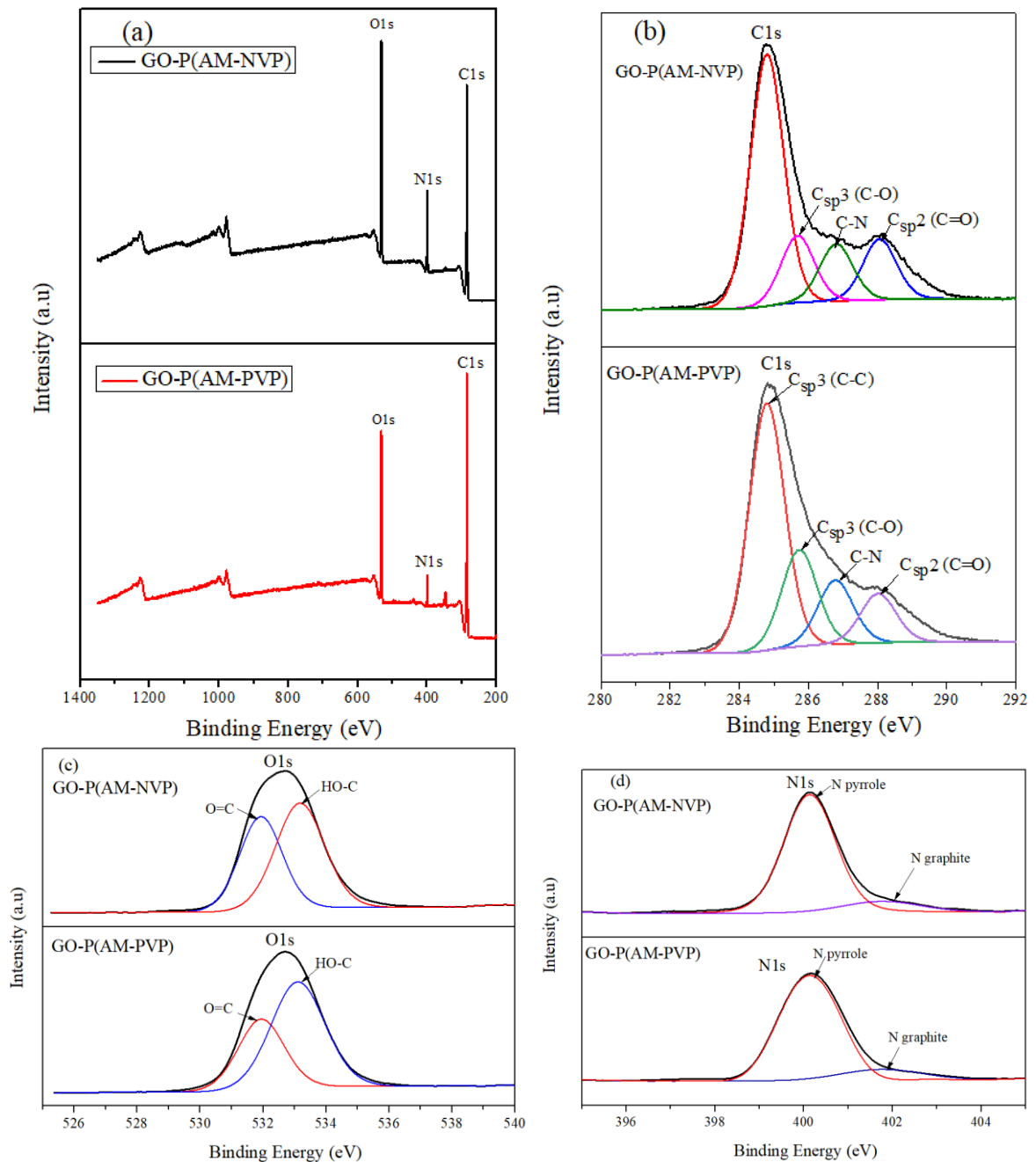


Hình 3.35. Kết quả SEM mapping GO-P(AM-PVP)

Kết quả SEM-EDX (bảng 3.22) cho thấy trong cấu trúc vật liệu polymer không thấy xuất hiện nguyên tố nitơ. Điều này có thể được giải thích do nitơ là nguyên tố gần với C, O nên việc xác định N là rất khó. Mặt khác, do thành phần N chiếm trong polymer đã thấp, polymer sau đó lại được ghép thêm lên GO càng làm giảm phần trăm khối lượng của N trong vật liệu, có thể khi đó phần trăm khối lượng N nằm ở dưới giới hạn xác định của hệ thống EDX. Nhưng khi nhìn vào kết quả SEM mapping của GO-P(AM-NVP) (hình ảnh ánh xạ nguyên tố) thể hiện ở hình 3.35 thì mật độ xuất hiện của N trên bề mặt vật liệu khá dày và đồng đều. Kết quả ánh xạ nguyên tố

SEM này chứng minh rõ ràng rằng các chất đồng trùng hợp copolymer đã được liên kết thành công trên bề mặt GO.

3.3.2.5. Kết quả quang phổ quang điện tử tia X (XPS)



Hình 3.36. 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

Thành phần hóa học và trạng thái nguyên tố của vật liệu GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) được đặc trưng bởi quang phổ quang điện tử tia X (XPS) thể hiện ở hình 3.36. Kỹ thuật XPS cho biết định tính, bán định lượng và hóa trị của các nguyên tố có trong vật liệu. Kết quả phổ ở hình 3.36a cho thấy ở cả 2 phổ ngoài sự xuất hiện của peak C1s ở 285 eV và O1s ở 532 eV đặc trưng của GO còn có sự xuất hiện của 1

peak mới ở vùng năng lượng liên kết 400eV được phát hiện trong GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) được quy cho N1s [134]. Điều này chứng tỏ trong vật liệu GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) có sự hiện diện của 3 nguyên tố C, O, N và cũng chứng tỏ được rằng đã gắn thành công copolymer AM-NVP và AM-PVP lên GO. Hình a cũng cho thấy rằng peak đặc trưng cho N1s trong phổ GO-P(AM-PVP) có cường độ thấp hơn so với peak N1s trong phổ GO-P(AM-NVP) điều này có thể được lý giải là do quá trình chiếu xạ trước vật liệu NVP để tạo PVP làm cho các liên kết với N bị giảm đi.

Trong phổ của nguyên tố C1s độ phân giải cao trong GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) được phân tách thành 4 peak như hình b phân bố ở vùng năng lượng liên kết 284.8 eV, 285.7 eV, 286.8 eV và 288.0 eV được gán cho C lai hóa sp^3 (Csp^3) trong chuỗi cacbon (C-C), Csp^3 trong liên kết C-O của GO, liên kết C-N mới hình thành và Csp^2 trong liên kết C=O của NVP và AM tương ứng [134], [135]. Có thể thấy rằng vị trí xuất hiện các peak của C1s ở các vùng năng lượng liên kết của cả hai vật liệu không có gì thay đổi. Tuy nhiên hình 3.36 b cho thấy có sự khác biệt về cường độ peak, cường độ peak đặc trưng cho C lai hóa sp^3 trong liên kết C-O của vật liệu GO-P(AM-PVP) cao hơn so với trong vật liệu GO-P(AM-NVP).

Dải phổ O1s và N1s độ phân giải cao được thể hiện ở hình 3.36 c và d. Dải phổ O1s (Hình c) được phân tách thành 2 peak phân bố ở vùng năng lượng liên kết 531.9 eV và 533.2 eV được gán cho liên kết C=O của NVP và AM và HO-C của GO [144]. Kết quả cho thấy trong vật liệu GO-P(AM-NVP), 2 peak đặc trưng của liên kết C=O và HO-C có cường độ tương đương nhau. Còn trong vật liệu GO-P(AM-PVP) cường độ peak của liên kết C=O thấp hơn nhiều so với cường độ peak của liên kết HO-C.

Sự khác biệt về cường độ các peak trong dải phổ O1s và C1s của hai vật liệu GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) có thể được giải thích do cơ chế phản ứng polymer hóa AM-NVP bởi chiếu xạ và phản ứng polymer hóa ghép AM lên mạng PVP đã được tạo thành thông qua chiếu xạ trước khác nhau. Với phản ứng chiếu xạ trước tạo PVP và sau đó ghép AM lên để tạo polymer P(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.

Dải phổ N1s (hình 3.36 d) bao gồm 2 peak phân bố ở vùng năng lượng lần lượt là 400.3 eV và 401.9 eV được gán cho nitơ pyrrole và nitơ than chì liên quan đến N³⁻ trong NVP và AM. Nitơ pyrrole dùng để chỉ N lai hóa sp² liên kết với hai nguyên tử Csp² và một nguyên tử H tạo thành một dị vòng 5 cạnh của NVP. Nitơ than chì dùng để chỉ một nguyên tử N lai hóa sp² liên kết với ba nguyên tử C lai hóa sp² liên kết tạo thành dị vòng sáu cạnh không liên hợp. Hình 3.36 d cũng cho thấy rằng cường độ peak N1s của vật liệu GO-P(AM-PVP) thấp hơn so với vật liệu GO-P(AM-NVP) giống như là kết quả phổ chung của 2 vật liệu ở hình 3.36 a. Kết quả này cũng phù hợp với một báo cáo trước đó [145].

3.3.3. Đánh giá khả năng ứng dụng vật liệu GO-P(AM-PVP) trong TCTHD

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

Theo như cơ chế TCTHD đã nêu, độ nhớt cao của polymer giúp cải thiện tỷ lệ linh động giữa hai pha dầu/nước, từ đó nâng cao hệ số thu hồi dầu. Do đó, chỉ số về độ nhớt được quan tâm nghiên cứu trước tiên trong các ứng dụng TCTHD khi bơm ép polymer. Do đó, việc đánh giá độ ổn định nhiệt của polymer bằng phương pháp ủ nhiệt thông qua việc khảo sát độ nhớt và quan sát ngoại quan trong quá trình ủ nhiệt là cần thiết cho ứng dụng của nó trong TCTHD.

Sự có mặt của các ion hóa trị hai trong nước biển đã làm giảm mức độ hấp thụ nước của vật liệu và cũng là nguyên nhân làm giảm độ nhớt của dung dịch P(AM-PVP) và GO-P(AM-PVP) so với nước thường.

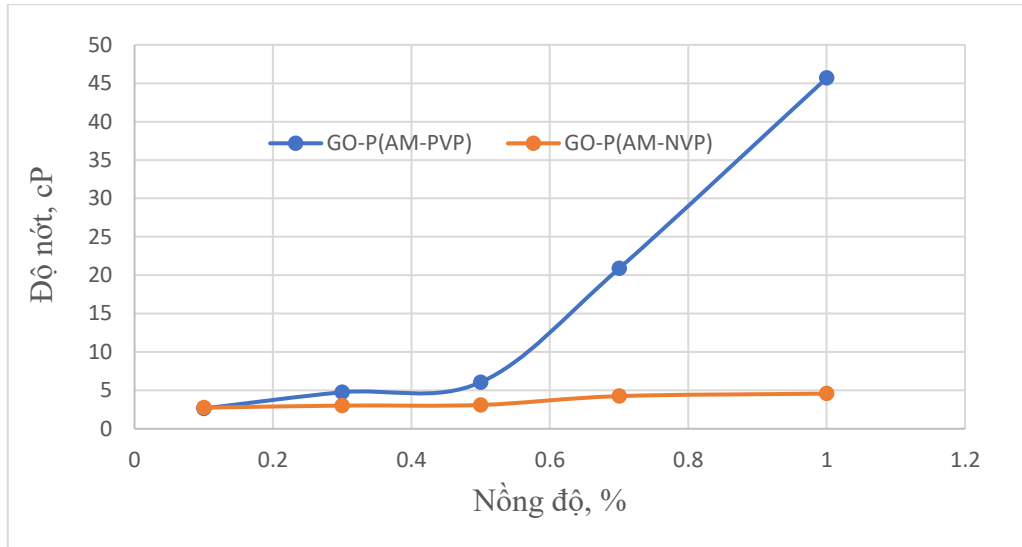
Kết quả khảo sát độ nhớt của dung dịch nanocomposite GO-P(AM-PVP) trong nước biển ở các nồng độ khác nhau được trình bày ở bảng 3.23 sau:

Bảng 3.23. Độ nhớt của hệ dung dịch phân tán GO-P(AM-PVP) trong nước biển ở các nồng độ khác nhau

Nồng độ, %	0.1	0.3	0.5	0.7	1.0
Độ nhớt, cP	2.65	4.76	6.06	20.87	45.68

So sánh với kết quả độ nhớt của hệ dung dịch phân tán GO-P(AM-NVP) trong nước biển ở các nồng độ khác nhau tương ứng đã trình bày ở bảng 3.14 cho thấy độ nhớt của dung dịch phân tán GO-P(AM-PVP) cao hơn. Điều này được giải thích do copolymer P(AM-PVP) được tổng hợp theo phương pháp chiếu xạ trước với liều xạ 20 K Gy so với 5 K Gy khi tổng hợp copolymer P(AM-NVP). Liều chiếu xạ cao hơn,

các gốc tự do tạo ra nhiều hơn, sản phẩm chứa mạch dài hơn, khối lượng phân tử cao hơn dẫn tới độ nhớt cao hơn. Hình 3.37 cho thấy độ nhớt của hệ phân tán GO-P(AM-PVP) tăng nhanh theo nồng độ trong khi đó độ nhớt của hệ GO-P(AM-NVP) tăng không đáng kể, kết quả này phù hợp với kết quả bảng 3.11 và 3.20.















Hình 3.37. Đồ thị biểu diễn độ nhớt của GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP)

Dựa trên kích thước mao quản của đá vôi ở tầng Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hổ và ước tính chi phí của nanocomposite, P(AM-PVP) và GO-P(AM-PVP) với nồng độ lần lượt là 0,3 % và 0,5 % khối lượng (độ nhớt của P(AM-PVP) được thể hiện ở bảng 3.20) được chọn cho thử nghiệm ủ nhiệt để đánh giá khả năng bền nhiệt của vật liệu.

Thông qua khảo sát độ nhớt của hệ P(AM-PVP) ở bảng 3.20 và GO-P(AM-PVP) ở bảng 3.23 với các nồng độ khác nhau thì thấy hệ P(AM-PVP) 0,3 % kl và hệ GO-P(AM-PVP) 0,5 % kl có độ nhớt khoảng 5.86 và 6.06 cP, tương tự với độ nhớt của dầu thô ở mỏ Bạch Hổ (4–6 cP). Từ các kết quả phân tích lý hóa của vật liệu ở mục 3.3.3. cho thấy polymer P(AM-PVP) và hệ phân tán GO-P(AM-PVP) bền nhiệt ở khoảng nhiệt độ 150 °C (kết quả TGA), có sự phân bố đồng đều trên bề mặt vật liệu (kết quả SEM). Ngoài ra để chứng minh vật liệu phù hợp với môi trường vữa thực tế trong môi trường nước biển (được mô phỏng theo bảng 2.2) ở nhiệt độ 135 °C của tầng Oligocene mỏ Bạch Hổ chúng tôi đã khảo sát độ bền nhiệt và độ bền hóa học của vật liệu thông qua độ nhớt của hệ trong 31 ngày. Ngoại quan sau khi ủ nhiệt của hệ phân tán P (AM-PVP) 0,3 % kl và GO-P(AM-PVP) 0,5 %kl được thể hiện ở bảng sau:

Bảng 3.23. Ngoại quan của dung dịch P(AM-PVP) 0,3 % kl và của hệ phân tán GO-P(AM-PVP) 0,5kl trong quá trình ủ

STT	Vật liệu	Thời gian ủ (ngày)					
		0	3	7	14	21	31
1	P(AM-PVP) 0,3 %kl						
2	GO-P(AM- PVP) 0,5 %kl						

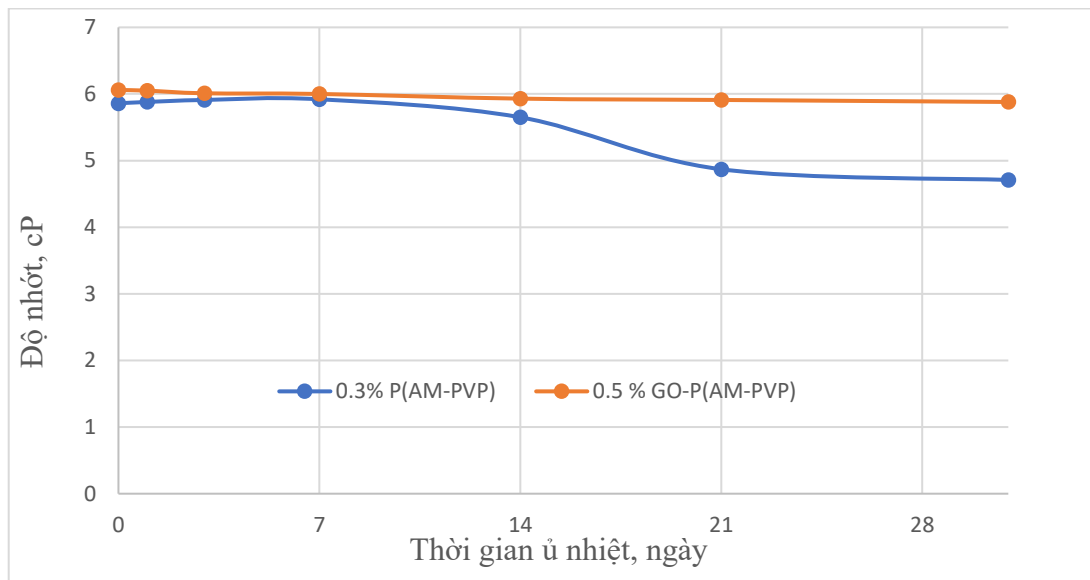
- ❖ Độ nhớt của dung dịch P(AM-PVP) và của hệ phân tán GO-P(AM-PVP) trong quá trình ủ nhiệt

Các kết quả nghiên cứu polymer ghép P(AM-PVP) và hệ phân tán GO-P(AM-PVP) thể hiện trong bảng 3.25 và hình 3.37.

Bảng 3.24. Độ nhớt của vật liệu P(AM-PVP) 0.3 %kl và GO-P(AM-PVP) 0.5 %kl

Thời gian ủ nhiệt (Ngày)	Độ nhớt (cP)	
	P(AM-PVP) 0.3 %kl	GO-P(AM-PVP) 0.5 %kl
0	5.56	6.06
1	5.88	6.05
3	5.91	6.01
7	5.92	6.0
14	5.65	5.93
21	4.87	5.91

31	4.71	5.88
----	------	------



Hình 3.38. 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 123°C và 135°C theo ngày ủ

Polymer P(AM-PVP) 0,3 %kl và hệ nanocomposite GO-P(AM-PVP) 0,5 %kl phân tán trong nước biển được tiến hành ủ nhiệt ở nhiệt độ 123 °C nhiệt độ 135 °C.

Kết quả cho thấy đối với hệ dung dịch P(AM-PVP) trong 7 ngày đầu ủ nhiệt ở 123 °C độ nhớt tăng từ 5.56 cP -5.92 cP. Việc gia tăng độ nhớt của dung dịch polymer trong giai đoạn nung 1-7 ngày đầu tiên được giải thích bằng hiệu ứng tiếp tục nối mạch sau phản ứng ban đầu của polymer biến tính bức xạ. Trong khoảng thời gian 8-20 ngày độ nhớt giảm nhưng không đáng kể. Sau 21 và 31 ngày độ nhớt của hệ giảm lần lượt 12,5 % và 15 %. Như vậy có thể kết luận rằng hệ P(AM-PVP) đã bị giảm cấp sau khi ủ nhiệt sau 21 ngày tuy nhiên độ nhớt của chúng vẫn phù hợp ứng dụng trong TCTHD trong điều kiện tĩnh. Điều đó còn xác nhận rằng độ nhớt của polymer P(AM-NVP) sẽ bị giảm ngày càng nhiều nếu nó được sử dụng ở nhiệt độ cao hơn như ở tầng Oligocene mỏ Bạch Hổ và sự giảm này cũng được đánh giá trong báo cáo [138]. Vì vậy nanocomposite GO-P(AM-PVP) được sử dụng để giải quyết vấn đề này. Hình 3.37 và bảng 3.22 cho thấy kết quả của thử nghiệm ủ nhiệt vật liệu GO-P(AM-PVP) 0,5 % khối lượng. Điều đó chứng minh rằng nanocomposite GO-P(AM-PVP) 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 rằng 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. Theo kết quả này cho thấy dung dịch phân tán GO-P(AM-PVP) ổn định

nhệt hơn nhiều so với dung dịch copolymer P(AM-NVP). Các đặc tính này ban đầu đáp ứng được các yêu cầu đối với các ứng dụng về TCTHD tại các mỏ như Miocen và Oligocene Bạch Hồ.

So sánh với hệ dung dịch P(AM-NVP) và hệ phân tán GO-P(AM-NVP) thì hệ dung dịch P(AM-PVP) và hệ GO-P(AM-PVP) chỉ sử dụng nồng độ ít hơn với 0,3 % và 0,5 % khối lượng so với 0,5 % và 1,0 % khối lượng giúp tối ưu được chi phí sản xuất.

Như vậy, các kết quả đánh giá độ ổn định nhiệt và ổn định hóa học của hệ chất lỏng nano PMNPs, hệ phân tán GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) thông qua các khảo sát sự thay đổi về độ nhớt sau thời gian ủ nhiệt ở điều kiện vỉa của tầng Miocene và Oligocene mỏ Bạch Hồ (120 °C và 135 °C) được trình bày ở trên cho thấy rằng cả ba hệ đều có sự thay đổi về ngoại quan và độ nhớt rất ít. Chứng tỏ rằng chúng khá ổn định nhiệt, ổn định hóa học và có thể ứng dụng trong TCTHD.

3.3.4. Bảng kết luận so sánh các vật liệu đã được tổng hợp

Bảng 3.25. So sánh đặc tính các loại vật liệu đã tổng hợp

Vật liệu	Cơ chế TCTHD	SCBM	Tính dính ướt	Độ nhớt	Độ bền nhiệt
PMNPs	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Tăng N_c $N_c = \frac{\nu\mu}{\sigma\cos\theta}$ $= \left(\frac{K_0}{\varepsilon\sigma}\right)\left(\frac{\Delta P}{L}\right)$ <ul style="list-style-type: none"> ❖ Giảm sức căng bề mặt σ ❖ Thay đổi tính dính ướt, (thay đổi góc tiếp xúc θ) 	<p>σ giảm từ 62.53 nN/m xuống còn 12.64 nN/m</p>	<p>Bề mặt đá vôi thay đổi từ ưa dầu sang ưa nước</p>	<p>Làm tăng độ nhớt dung dịch bơm ép nhưng không đáng kể</p>	<p>Bền nhiệt ở nhiệt độ 135°C</p>
GO-P(AM-NVP)	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Tăng hiệu suất quét vĩ mô $M = \frac{k/\mu}{k_0/\mu_0}$	-	-	Tăng độ nhớt dung	Bền nhiệt ở nhiệt độ 135°C

Vật liệu	Cơ chế TCTHD	SCBM	Tính dính ướt	Độ nhớt	Độ bền nhiệt
	❖ Tăng độ nhớt dòng lưu chất thay thế			dịch bơm ép	
GO-P(AM-PVP)	❖ Tăng hiệu suất quét vĩ mô $M = \frac{k/\mu}{k_0/\mu_0}$ ❖ Tăng độ nhớt dòng lưu chất thay thế	-	-	Tăng độ nhớt dung dịch bơm ép	Bền nhiệt ở nhiệt độ 135°C

Trong luận án này chúng tôi đã nghiên cứu tổng hợp 2 hệ vật liệu để TCTHD theo hai cơ chế TCTHD :

i. Cơ chế làm tăng hệ số thu hồi dầu thông qua việc tăng số mao dẫn N_c bằng cách bơm ép dung dịch có khả năng làm giảm SCBM liên diện giữa 2 pha dầu nước và làm thay đổi tính dính ướt của đá vỉa- sử dụng vật liệu PMNPs

ii. Cơ chế làm thay đổi tỷ số linh động dầu/ nước bằng cách bơm ép dung dịch có độ nhớt cao sử dụng hệ vật liệu GO gắn polymer gồm GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP)

Hệ phân tán GO-Polymer gồm hệ phân tán GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) đều cho thấy chúng có độ phân tán tốt trong nước biển, có độ nhớt cao và ổn định nhiệt, ổn định hóa học tốt bởi thử nghiệm chai (bottle test) trong điều kiện vỉa. Tuy nhiên với hệ GO-P(AM-NVP) do phải chiếu xạ trong lúc thực hiện phản ứng tạo copolymer AM-NVP do đó hạn chế về mặt thiết bị, điều kiện chiếu xạ nếu thực hiện phản ứng ở ngoài giàn khai thác. Còn hệ GO-P(AM-PVP), do đặc điểm là có thể chiếu xạ trước để tạo PVP chiếu xạ ở phòng có đầy đủ thiết bị chiếu xạ và mang đi đến nơi thực hiện phản ứng. Điều này là một thuận lợi cho quá trình đưa ra thực tế sản xuất (có thể thực hiện phản ứng tạo copolymer ở ngoài giàn khai thác).

Tuy mới được khảo sát trong điều kiện tĩnh, cần tiếp tục khảo sát khả năng ứng dụng trong TCTHD bằng phương pháp động học (bơm ép trên mô hình mẫu lõi) và thử nghiệm bơm ép ngoài giàn để tìm ra các thông số tối ưu phục vụ cho quá trình ứng dụng trong thực tế TCTHD.

KẾT LUẬN

Trên cơ sở các kết quả đạt được có thể rút ra một số kết luận chính như sau:

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 và 39emu/g

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

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

❖ Tổng hợp thành công vật liệu 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 các vật liệu PMNPs, GO-P(AM-NVP) và GO-P(AM-PVP) trong TCTHD. Dung dịch chất lỏng nano PMNPs 600ppm, hệ phân tán GO-P(AM-NVP) 1% kl và hệ phân tán GO-P(AM-PVP) 0.5% kl đều ổn định nhiệt và hóa học sau 31 ngày ủ ở nhiệt độ 120 °C và 135 °C và phù hợp để ứng dụng TCTHD ở các vỉa ngoài khơi có nhiệt độ và độ muối cao.

❖ Chứng minh được dung dịch chất lỏng nano PMNPs 1000ppm 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 vôi 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.

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, 628 (2021) 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, 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 - 011 November 2023.

- [1] Energy Information Administration, “International Energy Outlook,” vol. 0484, pp. 70–99, Jul. 2019, doi: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/ieo2019.pdf>.
- [2] T. Sharma, G. S. Kumar, and J. S. Sangwai, “Comparative effectiveness of production performance of Pickering emulsion stabilized by nanoparticle-surfactant-polymer over surfactant-polymer (SP) flooding for enhanced oil recovery for Brownfield reservoir,” *J Pet Sci Eng*, vol. 129, pp. 221–232, May 2015, doi: 10.1016/j.petrol.2015.03.015.
- [3] M. Zargartalebi, R. Kharrat, and N. Barati, “Enhancement of surfactant flooding performance by the use of silica nanoparticles,” *Fuel*, vol. 143, pp. 21–27, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.11.040.
- [4] S. Al-Anssari, A. Barifcani, S. Wang, L. Maxim, and S. Iglauer, “Wettability alteration of oil-wet carbonate by silica nanofluid,” *J Colloid Interface Sci*, vol. 461, pp. 435–442, Jan. 2016, doi: 10.1016/j.jcis.2015.09.051.
- [5] J. A. Ali, K. Kolo, A. K. Manshad, and A. H. Mohammadi, “Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding,” *Egyptian Journal of Petroleum*, vol. 27, no. 4. Egyptian Petroleum Research Institute, pp. 1371–1383, Dec. 01, 2018. doi: 10.1016/j.ejpe.2018.09.006.
- [6] I. Nowrouzi, A. K. Manshad, and A. H. Mohammadi, “Effects of ions and dissolved carbon dioxide in brine on wettability alteration, contact angle and oil production in smart water and carbonated smart water injection processes in carbonate oil reservoirs,” *Fuel*, vol. 235, pp. 1039–1051, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2018.08.067.
- [7] E. Tzimas, A. Georgakaki, G. Cortes, and S. D. Peteves, *Enhanced Oil Recovery using Carbon Dioxide in the European Energy System*. European Commission Joint Research Center, Netherlands, 2005.
- [8] D. W. Green and G. Paul Willhite, *Enhanced Oil Recovery*. Society of Petroleum Engineers, USA, 2018.
- [9] Phùng Đình Thực, “Nghiên cứu đề xuất các giải pháp công nghệ và kỹ thuật nâng cao hệ số thu hồi dầu giai đoạn cuối móng mỏ Bạch Hổ,” *Tạp chí dầu khí*, vol. 8, pp. 16–33, 2018.
- [10] L. Romero-Zerón, *Advances in Enhanced Oil Recovery Processes*. InTech, Croatia, 2012.
- [11] L. W. Lake, Russell. Johns, and Bill. Rossen, *Fundamentals of Enhanced Oil Recovery.*, Larry W. Lake, . SPE, 2014.
- [12] S. Ayatollahi, “Nanotechnology-Assisted EOR Techniques: New Solutions to Old Challenges,” *SPE International*, vol. 157094, pp. 12–14, 2012.
- [13] P.-T. Nguyen *et al.*, “Evaluation on the EOR Potential Capacity of the Synthesized Composite Silica-Core/ Polymer-Shell Nanoparticles

Blended with Surfactant Systems for the HPHT Offshore Reservoir Conditions,” pp. 12–14, 2012.

- [14] Y. Kryachko, “Novel approaches to microbial enhancement of oil recovery,” *Journal of Biotechnology*, vol. 266. Elsevier B.V., pp. 118–123, Jan. 20, 2018. doi: 10.1016/j.jbiotec.2017.12.019.
- [15] TS. Nguyễn Chu Chuyên, “Tạp chí dầu khí Việt Nam,” Aug. 2018.
- [16] N. Y. T. Le, D. K. Pham, K. H. Le, and P. T. Nguyen, “Design and screening of synergistic blends of SiO₂ nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery in high-temperature reservoirs,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, no. 3, 2011, doi: 10.1088/2043-6262/2/3/035013.
- [17] N. Y. T. Le, D. K. Pham, K. H. Le, and P. T. Nguyen, “Design and screening of synergistic blends of SiO₂ nanoparticles and surfactants for enhanced oil recovery in high-temperature reservoirs,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 2, no. 3, 2011, doi: 10.1088/2043-6262/2/3/035013.
- [18] C. G. J. Nmegbu, Wemedo, B. A. Obah, and George, “Application of Buckley-Leverett Equation in Modeling the Radius of Invasion in a Reservoir Undergoing Microbial Enhanced Oil Recovery,” 2015. [Online]. Available: www.ijerd.com
- [19] D. A. Z. Wever, F. Picchioni, and A. A. Broekhuis, “Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 36, no. 11. pp. 1558–1628, Nov. 2011. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2011.05.006.
- [20] Y. H. Shokrlu and T. Babadagli, “Transportation and Interaction of Nano and Micro Size Metal Particles Injected to Improve Thermal Recovery of Heavy-Oil,” *Society of Petroleum Engineer.*
- [21] G. M. Homsy, “VISCOUS FINGERING IN POROUS MEDIA,” 1987. [Online]. Available: www.annualreviews.org
- [22] S. Al-Anssari, M. Arif, S. Wang, A. Barifcani, M. Lebedev, and S. Iglauer, “Wettability of nanofluid-modified oil-wet calcite at reservoir conditions,” *Fuel*, vol. 211, pp. 405–414, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2017.08.111.
- [23] A. Nikolov, K. Kondiparty, and D. Wasan, “Nanoparticle self-structuring in a nanofluid film spreading on a solid surface,” *Langmuir*, vol. 26, no. 11, pp. 7665–7670, Jun. 2010, doi: 10.1021/la100928t.
- [24] A. Karimi *et al.*, “Wettability alteration in carbonates using zirconium oxide nanofluids: EOR implications,” *Energy and Fuels*, vol. 26, no. 2, pp. 1028–1036, Feb. 2012, doi: 10.1021/ef201475u.
- [25] L. Hendraningrat, S. Li, and O. Torsæter, “A coreflood investigation of nanofluid enhanced oil recovery,” *J Pet Sci Eng*, vol. 111, pp. 128–138, Nov. 2013, doi: 10.1016/j.petrol.2013.07.003.
- [26] S. Ko, H. Lee, and C. Huh, “Efficient Removal of EOR Polymer from Produced Water Using Magnetic Nanoparticles and Regeneration/Re-

- Use of Spent Particles,” *Society of Petroleum Engineer*, pp. 11–13, 2016.
- [27] R. Hashemi, N. N. Nassar, and P. Pereira Almaso, “Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges,” *Applied Energy*, vol. 133. Elsevier Ltd, pp. 374–387, Nov. 15, 2014. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.07.069.
- [28] D. Luo *et al.*, “Nanofluid of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets for tertiary or enhanced oil recovery: High performance at low concentration,” *Proc Natl Acad Sci U S A*, vol. 113, no. 28, pp. 7711–7716, Jul. 2016, doi: 10.1073/pnas.1608135113.
- [29] G. Cheraghian, S. Kiani, N. N. Nassar, S. Alexander, and A. R. Barron, “Silica Nanoparticle Enhancement in the Efficiency of Surfactant Flooding of Heavy Oil in a Glass Micromodel,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 56, no. 30, pp. 8528–8534, Aug. 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b01675.
- [30] H. Ma, M. Luo, and L. L. Dai, “Influences of surfactant and nanoparticle assembly on effective interfacial tensions,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 16, pp. 2207–2213, 2008, doi: 10.1039/b718427c.
- [31] S. ; H. L. ; T. Li, “Improved Oil Recovery by Hydrophilic Silica Nanoparticles Suspension: 2-Phase Flow Experimental Studies,” *Int. Petro. Technol. Conference; Society of Pet. Engineers*, 2013, doi: Doi:10.2523/16707-ms.
- [32] T. N. Hunter, R. J. Pugh, G. V. Franks, and G. J. Jameson, “The role of particles in stabilising foams and emulsions,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 137, no. 2. pp. 57–81, Mar. 18, 2008. doi: 10.1016/j.cis.2007.07.007.
- [33] E. Rodriguez, M. R. Roberts, H. Yu, C. Huh, and S. L. Bryant, “Enhanced Migration of Surface-Treated Nanoparticles in Sedimentary Rocks,” *SPE International*, vol. 124418, pp. 4–7, 2009.
- [34] B. Engeset, *The Potential of Hydrophilic Silica Nanoparticles for EOR Purposes*. Earth Sciences and Petroleum Engineering, 2012.
- [35] B. Yuan and R. G. Moghanloo, “Nanofluid pre-treatment, an effective strategy to improve the performance of low-salinity waterflooding,” *J Pet Sci Eng*, vol. 165, pp. 978–991, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.petrol.2017.11.032.
- [36] Y. Li, C. Dai, H. Zhou, X. Wang, W. Lv, and M. Zhao, “Investigation of Spontaneous Imbibition by Using a Surfactant-Free Active Silica Water-Based Nanofluid for Enhanced Oil Recovery,” *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 1, pp. 287–293, Jan. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03132.
- [37] H. Mohammadi and G. R. Jerauld, “Mechanistic Modeling of the Benefit of Combining Polymer with Low Salinity Water for Enhanced Oil Recovery,” *Society of Petroleum Engineer*, pp. 14–18, 2012.

- [38] B. Shaker Shiran and A. Skauge, "Enhanced oil recovery (EOR) by combined low salinity water/polymer flooding," *Energy and Fuels*, vol. 27, no. 3, pp. 1223–1235, Mar. 2013, doi: 10.1021/ef301538e.
- [39] K. S. Sorbie, "A Proposed Pore-Scale Mechanism for How Low Salinity Waterflooding Works," *Society of Petroleum Engineer*, 2010, doi: 10.2523/129833-ms.
- [40] H. Aksulu, D. Håmsø, S. Strand, T. Puntervold, and T. Austad, "Evaluation of low-salinity enhanced oil recovery effects in sandstone: Effects of the temperature and pH gradient," in *Energy and Fuels*, Jun. 2012, pp. 3497–3503. doi: 10.1021/ef300162n.
- [41] P. Lemon, "Effects of Injected Water Chemistry on Waterflood Sweep Efficiency via Induced Fines Migration," *Society of Petroleum Engineer*, pp. 11–13, 2011.
- [42] D. Arab and P. Pourafshary, "Nanoparticles-assisted surface charge modification of the porous medium to treat colloidal particles migration induced by low salinity water flooding," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 436, pp. 803–814, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.colsurfa.2013.08.022.
- [43] W. Qin *et al.*, "A nano-Fe₃O₄ material coated with AM/AMPS copolymer for viscosity enhancement at harsh reservoir conditions," *J Appl Polym Sci*, vol. 138, no. 25, Jul. 2021, doi: 10.1002/app.50601.
- [44] M. L. D. O. Pereira *et al.*, "Fe₃O₄ Nanoparticles as Surfactant Carriers for Enhanced Oil Recovery and Scale Prevention," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 3, no. 6, pp. 5762–5772, Jun. 2020, doi: 10.1021/acsanm.0c00939.
- [45] Z. Xu, Z. Li, A. Jing, F. Meng, F. Dang, and T. Lu, "Synthesis of Magnetic Graphene Oxide (MGO) and Auxiliary Microwaves to Enhance Oil Recovery," *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 10, pp. 9585–9595, Oct. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b01841.
- [46] E. Esmailnezhad *et al.*, "An experimental study on enhanced oil recovery utilizing nanoparticle ferrofluid through the application of a magnetic field," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 58, pp. 319–327, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jiec.2017.09.044.
- [47] N. Yahya, M. Kashif, N. Nasir, M. N. Akhtar, and N. M. Yusof, "Cobalt ferrite nanoparticles: An innovative approach for enhanced oil recovery application," *Journal of Nano Research*, vol. 17, pp. 115–126, Feb. 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.17.115.
- [48] N. Songvorawit, K. Tuitemwong, and P. Tuitemwong, "Single Step Synthesis of Amino-Functionalized Magnetic Nanoparticles with Polyol Technique at Low Temperature," *ISRN Nanotechnology*, vol. 2011, pp. 1–6, Jun. 2011, doi: 10.5402/2011/483129.
- [49] H. Veisi *et al.*, "Bio-inspired synthesis of palladium nanoparticles fabricated magnetic Fe₃O₄ nanocomposite over *Fritillaria imperialis* flower extract as an efficient recyclable catalyst for the reduction of

- nitroarenes,” *Sci Rep*, vol. 11, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-83854-1.
- [50] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, and Y. Li, “A general strategy for nanocrystal synthesis,” *Nature*, vol. 437, no. 7055, pp. 121–124, Sep. 2005, doi: 10.1038/nature03968.
- [51] N. Izadi, M. M. Koochi, A. Amrollahi, and M. Pourkhalil, “Investigation of functionalized polyelectrolyte polymer-coated Fe₃O₄ nanoparticles stabilized in high salinity brine at high temperatures as an EOR agent,” *J Pet Sci Eng*, vol. 178, pp. 1079–1091, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.petrol.2019.01.074.
- [52] M. Zhou, J. Zou, Y. Gu, R. J. Yi, and H. Tu, “Preparation of magnetic polymer nanosphere and its profile control,” *J Dispers Sci Technol*, vol. 41, no. 4, pp. 557–565, Mar. 2020, doi: 10.1080/01932691.2019.1593860.
- [53] H. Divandari, A. Hemmati-Sarapardeh, M. Schaffie, and M. Ranjbar, “Integrating synthesized citric acid-coated magnetite nanoparticles with magnetic fields for enhanced oil recovery: Experimental study and mechanistic understanding,” *J Pet Sci Eng*, vol. 174, pp. 425–436, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.petrol.2018.11.037.
- [54] B. Ju, T. Fan, and M. Ma, “Enhanced oil recovery by flooding with hydrophilic nanoparticles,” *China Particuology*, vol. 4, no. 1, pp. 41–46, 2006, doi: 10.1016/s1672-2515(07)60232-2.
- [55] M. A. Ahmadi, Z. Ahmad, L. T. K. Phung, T. Kashiwao, and A. Bahadori, “Evaluation of the ability of the hydrophobic nanoparticles of SiO₂ in the EOR process through carbonate rock samples,” *Pet Sci Technol*, vol. 34, no. 11–12, pp. 1048–1054, Jun. 2016, doi: 10.1080/10916466.2016.1148052.
- [56] A. Agi *et al.*, “Ultrasound-assisted weak-acid hydrolysis of crystalline starch nanoparticles for chemical enhanced oil recovery,” *Int J Biol Macromol*, vol. 148, pp. 1251–1271, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.099.
- [57] S. Li, Y. H. Ng, H. C. Lau, O. Torsæter, and L. P. Stubbs, “Experimental investigation of stability of silica nanoparticles at reservoir conditions for enhanced oil-recovery applications,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 8, pp. 1–15, Aug. 2020, doi: 10.3390/nano10081522.
- [58] P. Rostami, M. Sharifi, B. Aminshahidy, and J. Fahimpour, “Enhanced oil recovery using silica nanoparticles in the presence of salts for wettability alteration,” *J Dispers Sci Technol*, vol. 41, no. 3, pp. 402–413, Feb. 2020, doi: 10.1080/01932691.2019.1583575.
- [59] J. A. Ali, K. Kolo, A. Khaksar Manshad, and K. D. Stephen, “Low-Salinity Polymeric Nanofluid-Enhanced Oil Recovery Using Green Polymer-Coated ZnO/SiO₂ Nanocomposites in the Upper Qamchuqa Formation in Kurdistan Region, Iraq,” *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 2, pp. 927–937, Feb. 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b03847.

- [60] L. Hendraningrat and O. Torsæter, "Metal oxide-based nanoparticles: revealing their potential to enhance oil recovery in different wettability systems," *Applied Nanoscience (Switzerland)*, vol. 5, no. 2, pp. 181–199, Feb. 2015, doi: 10.1007/s13204-014-0305-6.
- [61] L. Hendraningrat, B. Engeset, S. Suwarno, and O. Torsaeter, "Improved Oil Recovery by Nanofluids Flooding: An Experimental Study," *SPE International*, vol. 163335, 2012, doi: 10.2118/163335-ms.
- [62] Y. Kazemzadeh, S. E. Eshraghi, K. Kazemi, S. Sourani, M. Mehrabi, and Y. Ahmadi, "Behavior of asphaltene adsorption onto the metal oxide nanoparticle surface and its effect on heavy oil recovery," *Ind Eng Chem Res*, vol. 54, no. 1, pp. 233–239, Jan. 2015, doi: 10.1021/ie503797g.
- [63] Y. Kazemzadeh, M. Sharifi, M. Riazi, H. Rezvani, and M. Tabaei, "Potential effects of metal oxide/SiO₂ nanocomposites in EOR processes at different pressures," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 559, pp. 372–384, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.09.068.
- [64] H. Rezvani, M. Riazi, M. Tabaei, Y. Kazemzadeh, and M. Sharifi, "Experimental investigation of interfacial properties in the EOR mechanisms by the novel synthesized Fe₃O₄@Chitosan nanocomposites," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 544, pp. 15–27, May 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.02.012.
- [65] X. Y. Hou *et al.*, "Synthesis and characters of Fe₃O₄/AMPS magnetic composite material," in *Advanced Materials Research*, 2012, pp. 1323–1327. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.535-537.1323.
- [66] T. P. Nguyen, U. T. P. Le, K. T. Ngo, K. D. Pham, and L. X. Dinh, "Synthesis of Polymer-Coated Magnetic Nanoparticles from Red Mud Waste for Enhanced Oil Recovery in Offshore Reservoirs," *J Electron Mater*, vol. 45, no. 7, pp. 3801–3808, Jul. 2016, doi: 10.1007/s11664-016-4513-6.
- [67] K. S. Sorbie, *Polymer-Improved Oil Recovery*. Springer Netherlands, 1991. doi: 10.1007/978-94-011-3044-8.
- [68] J. Wang and H. Liu, "A novel model and sensitivity analysis for viscoelastic polymer flooding in offshore oilfield," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 20, no. 2, pp. 656–667, Mar. 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.05.030.
- [69] A. Mohsenatabar Firozjaini and H. R. Saghafi, "Review on chemical enhanced oil recovery using polymer flooding: Fundamentals, experimental and numerical simulation," *Petroleum*, vol. 6, no. 2. KeAi Communications Co., pp. 115–122, Jun. 01, 2020. doi: 10.1016/j.petlm.2019.09.003.
- [70] M. Lin, Q. Zhao, S. Dang, Z. Yang, Z. Dong, and J. Zhang, "Temperature resistance of AM/AMPS/NVP copolymer microspheres," *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, vol. 29, no. 5, pp. 445–453, May 2020, doi: 10.1007/s13726-020-00809-5.

- [71] A. Moradi-araghi, P. Petroleum, C. Peter, and H. Doe, "Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures," 1987.
- [72] rican Cynamid Co, "Chemical Stability Limits of Water-Soluble Polymers Used in Oil Recovery Processes," 1988.
- [73] Q. Li, W. Pu, Y. Wang, and T. Zhao, "Synthesis and assessment of a novel AM-co-AMPS polymer for enhanced oil recovery (EOR)," in *Proceedings - 2013 International Conference on Computational and Information Sciences, ICCIS 2013*, 2013, pp. 997–1000. doi: 10.1109/ICCIS.2013.267.
- [74] Y. Tamsilian and M. Shirazi, "Smart Polymers Used for Enhanced Oil Recovery Process: A Comparative Study," vol. 3, pp. 109–115, 2019.
- [75] S. Masalmeh, A. AlSumaiti, N. Gaillard, F. Daguerre, and T. Skauge, "Extending Polymer Flooding Towards High-Temperature and High-Salinity Carbonate Reservoirs," *Society of Petroleum Engineers*, 2019, doi: <https://doi.org/10.2118/197647-ms>.
- [76] L. Xu *et al.*, "Synthesis and thermal degradation property study of N-vinylpyrrolidone and acrylamide copolymer," *RSC Adv*, vol. 4, no. 63, pp. 33269–33278, 2014, doi: 10.1039/c4ra05720a.
- [77] R. Liu, W. F. Pu, Q. Peng, and F. S. Yao, "Synthesis of AM-co-NVP and thermal stability in hostile saline solution," in *Advanced Materials Research*, 2013, pp. 1349–1354. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.602-604.1349.
- [78] A. N. El-hoshoudy and S. M. Desouky, "Synthesis and evaluation of acryloylated starch-g-poly (Acrylamide/Vinylmethacrylate/1-Vinyl-2-pyrrolidone) crosslinked terpolymer functionalized by dimethylphenylvinylsilane derivative as a novel polymer-flooding agent," *Int J Biol Macromol*, vol. 116, pp. 434–442, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.05.056.
- [79] P. Zhang, S. Bai, S. Chen, D. Li, Z. Jia, and C. Zhou, "Preparation, solution characteristics and displacement performances of a novel acrylamide copolymer for enhanced oil recovery (EOR)," *Polymer Bulletin*, vol. 75, no. 3, pp. 1001–1011, Mar. 2018, doi: 10.1007/s00289-017-2080-5.
- [80] L. Xu *et al.*, "Synthesis and thermal degradation property study of N-vinylpyrrolidone and acrylamide copolymer," *RSC Adv*, vol. 4, no. 63, pp. 33269–33278, 2014, doi: 10.1039/c4ra05720a.
- [81] G. Dupuis *et al.*, "A New Thermally Stable Synthetic Polymer for Harsh Conditions of Middle East Reservoirs. Part I. Thermal Stability and Injection in Carbonate Cores," 2017.
- [82] R. Abirov, A. P. Ivakhnenko, Z. Abirov, and N. A. Eremin, "The associative polymer flooding: an experimental study," *J Pet Explor Prod Technol*, vol. 10, no. 2, pp. 447–454, Feb. 2020, doi: 10.1007/s13202-019-0696-8.

- [83] S. JOUENNE, "Polymer flooding in high temperature, high salinity conditions: Selection of polymer type and polymer chemistry, thermal stability," *J Pet Sci Eng*, vol. 195, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107545.
- [84] S. Masalmeh, A. AlSumaiti, N. Gaillard, F. Daguere, and T. Skauge, "SPE-197647-MS Extending Polymer Flooding Towards High-Temperature and High-Salinity Carbonate Reservoirs," 2019.
- [85] Y. Bhardwaj -India and M. Tamada -Japan, "Workshop on Harmonized Radiation Graft Protocol Vienna, IAEA Headquarters," 2014.
- [86] A. Ashfaq *et al.*, "Polymerization reactions and modifications of polymers by ionizing radiation," *Polymers*, vol. 12, no. 12. MDPI AG, pp. 1–67, Dec. 01, 2020. doi: 10.3390/polym12122877.
- [87] A. G. Ibrahim, A. S. Saleh, E. M. Elsharma, E. Metwally, and T. Siyam, "Gamma radiation-induced preparation of poly(1-vinyl-2-pyrrolidone-co-sodium acrylate) for effective removal of Co(II), Ni(II), and Cu(II)," *Polymer Bulletin*, vol. 76, no. 1, pp. 303–322, Jan. 2019, doi: 10.1007/s00289-018-2379-x.
- [88] M. Micutz, R. M. Lungu, V. Circu, M. Ilis, and T. Staicu, "Hydrogels obtained via γ -irradiation based on poly(acrylic acid) and its copolymers with 2-hydroxyethyl methacrylate," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 14, Jul. 2020, doi: 10.3390/app10144960.
- [89] H. Ochiai, Y. Kurita, and I. Murakami, "Viscosity behavior of the polyelectrolyte poly(vinyl alcohol) having some intrachain crosslinks," 1984.
- [90] W. K. Czerwinski, "Solvent effects on free-radical polymerization, 1 Solvent effect on initiation of methyl methacrylate and N-vinyl-2-pyrrolidone," *Makromol. Chem*, vol. 192, pp. 1285–1296, 1991, doi: 10.1002/macp.1991.021920606.
- [91] A. Singhal and S. M. S. Chauhan, "Free Radical Copolymerization of Acrylamide and N-Vinylpyrrolidone Catalyzed by Iron(III)porphyrins in the Presence of Ionic Liquids," *Org Prep Proced Int*, vol. 50, no. 3, pp. 359–371, May 2018, doi: 10.1080/00304948.2018.1462076.
- [92] G. A. R. Ramos, L. T. Akanji, and W. Afzal, "A Novel Surfactant-Polymer/Alkaline-Surfactant-Polymer Formulation for Enhanced Oil Recovery (EOR) Processes," *Energy and Fuels*, vol. 34, no. 2, pp. 1230–1239, Feb. 2020, doi: 10.1021/acs.energyfuels.9b02275.
- [93] V. Sharma, Y. Jain, M. Kumari, R. Gupta, S. K. Sharma, and K. Sachdev, "Synthesis and Characterization of Graphene Oxide (GO) and Reduced Graphene Oxide (rGO) for Gas Sensing Application," *Macromol Symp*, vol. 376, no. 1, Dec. 2017, doi: 10.1002/masy.201700006.
- [94] J. Kim, L. J. Cote, F. Kim, W. Yuan, K. R. Shull, and J. Huang, "Graphene oxide sheets at interfaces," *J Am Chem Soc*, vol. 132, no. 23, pp. 8180–8186, Jun. 2010, doi: 10.1021/ja102777p.

- [95] M. A. Creighton, Y. Ohata, J. Miyawaki, A. Bose, and R. H. Hurt, "Two-dimensional materials as emulsion stabilizers: Interfacial thermodynamics and molecular barrier properties," *Langmuir*, vol. 30, no. 13, pp. 3687–3696, Apr. 2014, doi: 10.1021/la500216n.
- [96] R. Khoramian, A. Ramazani S. A., M. Hekmatzadeh, R. Kharrat, and E. Asadian, "Graphene Oxide Nanosheets for Oil Recovery," *ACS Appl Nano Mater*, vol. 2, no. 9, pp. 5730–5742, Sep. 2019, doi: 10.1021/acsanm.9b01215.
- [97] B. D. Nguyen, T. K. Ngo, T. H. Bui, D. K. Pham, X. L. Dinh, and P. T. Nguyen, "The impact of graphene oxide particles on viscosity stabilization for diluted polymer solutions using in enhanced oil recovery at HTHP offshore reservoirs," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 6, no. 1, Mar. 2015, doi: 10.1088/2043-6262/6/1/015012.
- [98] M. A. Haruna and D. Wen, "Stabilization of Polymer Nanocomposites in High-Temperature and High-Salinity Brines," *ACS Omega*, vol. 4, no. 7, pp. 11631–11641, Jul. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00963.
- [99] "SÓ 12-2022".
- [100] Dao Thi Hai Ha, H.L., and Luong Van Tuyen, "Synthesis of additive for reducing the melting temperature of crude oil with more content of paraffin at White Tiger in exploiting and transporting on ester substrate of poly-triethanolamine," *Petroleum Journal*, vol. 5, pp. 26–35, 2013.
- [101] H. X. Nguyen, N. T. San, W. Bae, and C. M. Hoang, "Formation mechanism and petroleum system of tertiary sedimentary basins, offshore vietnam," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, vol. 36, no. 15, pp. 1634–1649, Aug. 2014, doi: 10.1080/15567036.2010.551269.
- [102] R. A. El-Ghazawy, A. M. Atta, A. M. El-Saeed, A. E. Abdelmgied, and N. Basiouny, "High Molecular Weight Thermally Stable Poly (Sodium Methacrylate) / Magnetites Nanocomposites Via Emulsion Polymerization," 2014. [Online]. Available: www.ijera.com
- [103] M. R. Mauricio, H. R. de Barros, M. R. Guilherme, E. Radovanovic, A. F. Rubira, and G. M. De Carvalho, "Synthesis of highly hydrophilic magnetic nanoparticles of Fe₃O₄ for potential use in biologic systems," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 417, pp. 224–229, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.colsurfa.2012.11.014.
- [104] J. Liu, L. Wang, J. Wang, and L. Zhang, "Simple solvothermal synthesis of hydrophobic magnetic monodispersed Fe₃O₄ nanoparticles," *Mater Res Bull*, vol. 48, no. 2, pp. 416–421, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.10.060.
- [105] P. Roonasi and A. Holmgren, "A STUDY ON THE MECHANISM OF MAGNETITE FORMATION BASED ON IRON ISOTOPE FRACTIONATION."
- [106] P. da Silva S and C. de Moraes D, "Iron Oxide Nanoparticles Coated with Polymer Derived from Epoxidized Oleic Acid and Cis-1,2-

- Cyclohexanedicarboxylic Anhydride: Synthesis and Characterization,” *Journal of Material Science & Engineering*, vol. 05, no. 03, 2016, doi: 10.4172/2169-0022.1000247.
- [107] P. Druetta and F. Picchioni, “Polymer and nanoparticles flooding as a new method for Enhanced Oil Recovery,” *J Pet Sci Eng*, vol. 177, pp. 479–495, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.petrol.2019.02.070.
- [108] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, and L. Sun, “Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites,” *Nano Materials Science*, vol. 1, no. 1, pp. 31–47, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
- [109] X. Tan, Y. Xu, and C. Wang, “Pre-irradiation-induced graft reaction of maleic anhydride onto polypropylene,” *Radiation Effects and Defects in Solids*, vol. 161, no. 9, pp. 529–535, Sep. 2006, doi: 10.1080/10420150600825826.
- [110] Y. Mizuta, R. Sugimoto, H. Okada, C. Zhao, K. Kobiro, and N. Nishiwaki, “Graft polymerization of methyl methacrylate on the surface of poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) using benzoyl peroxide as initiator,” *J Appl Polym Sci*, vol. 139, no. 25, Jul. 2022, doi: 10.1002/app.52415.
- [111] “Anon ICDD – International Centre for Diffraction Data”.
- [112] R. M. and U. S. Cornell, “The iron oxides: Structure, properties, Reactions, Occurrences and Uses,” in *The Iron Oxides*, Wiley, 2006. doi: 10.1002/3527602097.ins.
- [113] W. Qin *et al.*, “A nano-Fe₃O₄ material coated with AM/AMPS copolymer for viscosity enhancement at harsh reservoir conditions,” *J Appl Polym Sci*, vol. 138, no. 25, Jul. 2021, doi: 10.1002/app.50601.
- [114] L. Rodriguez *et al.*, “A New Thermally Stable Synthetic Polymer for Harsh Conditions of Middle East Reservoirs: Part II. NMR and Size Exclusion Chromatography to Assess Chemical and Structural Changes During Thermal Stability Tests,” *Society of Petroleum Engineers*, pp. 14–18, 2018.
- [115] K. G. Uranta, S. Rezaei Gomari, P. Russell, and F. Hamad, “Application of polymer integration technique for enhancing polyacrylamide (PAM) performance in high temperature and high salinity reservoirs,” *Heliyon*, vol. 5, no. 7, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02113.
- [116] R. M. Patil *et al.*, “Non-aqueous to aqueous phase transfer of oleic acid coated iron oxide nanoparticles for hyperthermia application,” *RSC Adv*, vol. 4, no. 9, pp. 4515–4522, 2014, doi: 10.1039/c3ra44644a.
- [117] J. Ibarra *et al.*, “Synthesis and characterization of magnetite/PLGA/chitosan nanoparticles,” *Mater Res Express*, vol. 2, no. 9, Sep. 2015, doi: 10.1088/2053-1591/2/9/095010.
- [118] Q. Ai *et al.*, “One-pot co-precipitation synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles embedded in 3D carbonaceous matrix as anode for lithium ion batteries,” *J Mater Sci*, vol. 54, no. 5, pp. 4212–4224, Mar. 2019, doi: 10.1007/s10853-018-3141-3.

- [119] N. Mizutani, T. Iwasaki, S. Watano, T. Yanagida, H. Tanaka, and T. Kawai, "Effect of ferrous/ferric ions molar ratio on reaction mechanism for hydrothermal synthesis of magnetite nanoparticles," 2008.
- [120] R. M. Patil *et al.*, "Non-aqueous to aqueous phase transfer of oleic acid coated iron oxide nanoparticles for hyperthermia application," *RSC Adv*, vol. 4, no. 9, pp. 4515–4522, 2014, doi: 10.1039/c3ra44644a.
- [121] L. Qi, C. Song, T. Wang, Q. Li, G. J. Hirasaki, and R. Verduzco, "Polymer-Coated Nanoparticles for Reversible Emulsification and Recovery of Heavy Oil," *Langmuir*, vol. 34, no. 22, pp. 6522–6528, Jun. 2018, doi: 10.1021/acs.langmuir.8b00655.
- [122] L. Hoang *et al.*, "Research on evaluating, selecting and manufacturing the VPI SP chemical product for conducting field test to enhance oil recovery coefficient of oil fields in Cuu Long basin, offshore Vietnam," *Petrovietnam Journal*, vol. 11, pp. 45–54, Nov. 2021, doi: 10.47800/pvj.2021.11-02.
- [123] M. Mohammed and T. Babadagli, "Wettability alteration: A comprehensive review of materials/methods and testing the selected ones on heavy-oil containing oil-wet systems," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 220. Elsevier, pp. 54–77, Jun. 01, 2015. doi: 10.1016/j.cis.2015.02.006.
- [124] K. Babu, N. Pal, A. Bera, V. K. Saxena, and A. Mandal, "Studies on interfacial tension and contact angle of synthesized surfactant and polymeric from castor oil for enhanced oil recovery," *Appl Surf Sci*, vol. 353, pp. 1126–1136, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.196.
- [125] N. Izadi, M. M. Koochi, A. Amrollahi, and M. Pourkhalil, "Investigation of functionalized polyelectrolyte polymer-coated Fe₃O₄ nanoparticles stabilized in high salinity brine at high temperatures as an EOR agent," *J Pet Sci Eng*, vol. 178, pp. 1079–1091, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.petrol.2019.01.074.
- [126] S. Kumar and A. Mandal, "Studies on interfacial behavior and wettability change phenomena by ionic and nonionic surfactants in presence of alkalis and salt for enhanced oil recovery," *Appl Surf Sci*, vol. 372, pp. 42–51, May 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.03.024.
- [127] A. Singhal and S. M. S. Chauhan, "Free Radical Copolymerization of Acrylamide and N-Vinylpyrrolidone Catalyzed by Iron(III)porphyrins in the Presence of Ionic Liquids," *Org Prep Proced Int*, vol. 50, no. 3, pp. 359–371, May 2018, doi: 10.1080/00304948.2018.1462076.
- [128] L. Li *et al.*, "A novel approach to prepare proton exchange membranes from fluoropolymer powder by pre-irradiation induced graft polymerization," *J Memb Sci*, vol. 346, no. 1, pp. 113–120, Jan. 2010, doi: 10.1016/j.memsci.2009.09.027.
- [129] P. C. Bandara, E. T. Nades, and D. F. Rodrigues, "Use of Response Surface Methodology to Develop and Optimize the Composition of a Chitosan-Polyethyleneimine-Graphene Oxide Nanocomposite Membrane Coating to More Effectively Remove Cr(VI) and Cu(II) from

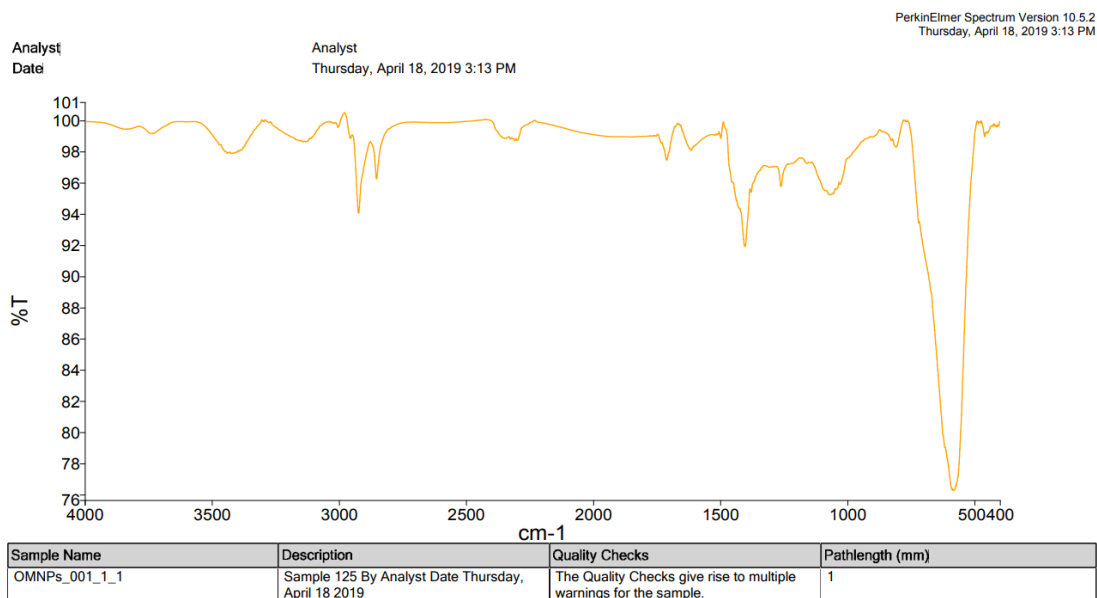
- Water,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 11, no. 19, pp. 17784–17795, May 2019, doi: 10.1021/acsami.9b03601.
- [130] S. H. Shaikh and S. A. Kumar, “Polyhydroxamic acid functionalized sorbent for effective removal of chromium from ground water and chromic acid cleaning bath,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 326, pp. 318–328, 2017, doi: 10.1016/j.cej.2017.05.151.
- [131] A. Gupta, “Aggregation-Induced Emission: A Tool for Sensitive Detection of Amines,” *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 44. Wiley-Blackwell, pp. 12848–12860, Nov. 28, 2019. doi: 10.1002/slct.201903248.
- [132] A. C. Ferrari *et al.*, “Raman spectrum of graphene and graphene layers,” *Phys Rev Lett*, vol. 97, no. 18, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [133] Y. Zhu *et al.*, “Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications,” *Advanced Materials*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, Sep. 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [134] W. Feng *et al.*, “Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphene as lightweight and high-efficient electromagnetic wave absorbers,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 21, pp. 26116–26125, Nov. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06340-4.
- [135] Z. Li *et al.*, “Solvothermal synthesis of nitrogen-doped graphene decorated by superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles and their applications as enhanced synergistic microwave absorbers,” *Carbon N Y*, vol. 115, pp. 493–502, May 2017, doi: 10.1016/j.carbon.2017.01.036.
- [136] S. W. Huang, Y. F. Lin, Y. X. Li, C. C. Hu, and T. C. Chiu, “Synthesis of fluorescent carbon dots as selective and sensitive probes for cupric ions and cell imaging,” *Molecules*, vol. 24, no. 9, 2019, doi: 10.3390/molecules24091785.
- [137] G. A. Stah1, A. Moradi-Araghi, and P. H. Doe, “HIGH TEMPERATURE AND HARDNESS STABLE COPOLYMERS OF VINYLPIRROLIDONE AND ACRYLAMIDE ABSTRACT.”
- [138] S. JOUENNE, “Polymer flooding in high temperature, high salinity conditions: Selection of polymer type and polymer chemistry, thermal stability,” *J Pet Sci Eng*, vol. 195, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.petrol.2020.107545.
- [139] A. Chapiro, “Section III. Organic³ CHEMICAL MODIFICATIONS IN IRRADIATED POLYMERS,” 1988.
- [140] A. Chapiro, “General consideration of the radiation chemistry of polymers,” 1995.
- [141] A. Y. Lee *et al.*, “Raman study of D* band in graphene oxide and its correlation with reduction,” *Appl Surf Sci*, vol. 536, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147990.
- [142] G. Surekha, K. V. Krishnaiah, N. Ravi, and R. Padma Suvarna, “FTIR, Raman and XRD analysis of graphene oxide films prepared by modified Hummers method,” in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute

of Physics Publishing, Jun. 2020. doi: 10.1088/1742-6596/1495/1/012012.

- [143] Trần Đại Lâm, *Các phương pháp phân tích hóa lý vật liệu*. NXB Khoa học tự nhiên và công nghệ, 2017.
- [144] S. W. Huang, Y. F. Lin, Y. X. Li, C. C. Hu, and T. C. Chiu, “Synthesis of fluorescent carbon dots as selective and sensitive probes for cupric ions and cell imaging,” *Molecules*, vol. 24, no. 9, 2019, doi: 10.3390/molecules24091785.
- [145] W. Feng *et al.*, “Hydrothermal synthesis of nitrogen-doped graphene as lightweight and high-efficient electromagnetic wave absorbers,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 32, no. 21, pp. 26116–26125, Nov. 2021, doi: 10.1007/s10854-021-06340-4.

130 PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Kết quả FT-IR của vật liệu OMNPs



Phụ lục 2. Kết quả FT-IR của vật liệu PMNPs

