

## TỔNG HỢP VÀ BIẾN TÍNH VẬT LIỆU NANO OXIT SẮT TỪ ỨNG DỤNG TRONG TĂNG CƯỜNG THU HỒI DẦU

NGUYỄN THỊ LIỄU<sup>1</sup>, BẠCH THỊ MỸ HIỀN<sup>1</sup>, ĐẶNG THỊ THU TRANG<sup>1</sup>, NGUYỄN VĂN LỤC<sup>1</sup>, NGUYỄN PHƯƠNG TÙNG<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Khoa Công nghệ Hóa học - Trường Đại học Công nghiệp Thành phố Hồ Chí Minh

<sup>2</sup> Phòng vật liệu nano và chuyển hóa năng lượng- Viện Vật liệu ứng dụng

Lieubk49@gmail.com

**Tóm tắt.** Quá trình tăng cường thu hồi dầu (TCTHD) nhằm mục đích thu hồi dầu bị bẫy lại trong các lỗ xốp của đá vữa sau quá trình khai thác sơ cấp và thứ cấp bằng cách bơm vào vỉa các tác nhân ngoại lai. Các hạt nano với các chuỗi polymer ghép trên bề mặt được gọi là các hạt nano bọc polymer được ứng dụng cho TCTHD do cải thiện được khả năng phân tán và độ ổn định cao so với vật liệu nano thông thường. Trong nghiên cứu này, vật liệu nano từ tính Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> bọc copolymer (methyl methacrylate) – (2-acrylamide –2-methyl-propanesulfonate) (MMA-co-AMPS), với cầu nối là Oleic acid, để giúp các hạt nano ổn định các tính chất trong môi trường phân tán khắc nghiệt. Quá trình tổng hợp nano từ tính sử dụng phương pháp đồng kết tủa. Phương pháp vi nhũ – polymer hoá được sử dụng để tổng hợp lớp vỏ polymer bao bọc nano từ tính. Vật liệu tổng hợp được có cấu trúc lõi – vỏ phân tán tốt trong môi trường nước biển, ổn định nhiệt cao. Đặc điểm về cấu trúc hóa học, hình thái của vật liệu được khảo sát bằng các phương pháp phân tích FTIR, DLS, TEM, PXRD, VSM và TGA. Các hạt nano có kích thước trung bình 16nm bền nhiệt, có tiềm năng ứng dụng trong TCTHD.

**Từ khóa.** Tăng cường thu hồi dầu, nano oxit sắt từ, cấu trúc lõi - vỏ, chất lỏng nano.

## SYNTHESIC AND DENATURATION OF MAGNETIC IRON OXIDE NANO MATERIAL FOR ENHANCE OIL RECOVERY

**Abstract.** Enhanced oil recovery processes focus on recovering oil trapped in reservoir rocks after primary and secondary recovery state by introducing alien agents into reservoirs. Nanoparticles grafted with polymer onto the surface, known as polymer-coated nanoparticles (PNPs), possess better dispersity and stability compared with nanoparticles. In this research, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles were coated with copolymer (methyl methacrylate) – (2-acrylamide –2-methyl-propanesulfonate) (MMA-co-AMPS) connected via oleic acid bridge, in order to stabilize nanoparticles in salinity and high-temperature environments. Magnetic nanoparticles were synthesized by co-precipitation method. Subsequently, mini-emulsion polymerization was carried out to fabricate polymer-coated magnetic nanoparticles. Said material adopted core-shell structure with high dispersity and temperature-stable properties. Structure and morphology of material were characterized by FTIR, DLS, TEM, PXRD, VSM and TGA methods. Obtained nanoparticles with an average size of 16nm and temperature-stable could be utilized in enhanced oil recovery processes.

**Keywords:** Enhance oil recovery, magnetic nano particles, core shell structure, nano fluids.

### 1. GIỚI THIỆU

Với các kỹ thuật khai thác dầu khí hiện nay, sau khi trải qua giai đoạn khai thác sơ cấp và thứ cấp trong mỏ vẫn còn lại 70-75% lượng dầu tại chỗ bị bẫy lại trong vỉa [1]. Do đó, tăng cường thu hồi dầu (TCTHD) từ các mỏ dầu “già” luôn là mối quan tâm của các chuyên gia và những nhà điều hành khai thác mỏ. Tăng cường thu hồi dầu là quá trình bơm một tác nhân chưa có trong vỉa trước đó vào vỉa nhằm cải thiện một hoặc một vài tính chất của các chất lưu, đá vỉa để cải thiện hệ số quét hoặc hệ số đẩy hoặc cả hai. Từ đó, dầu khai thác được nhiều hơn hoặc lâu hơn. Các công nghệ tăng cường thu hồi dầu đang được sử dụng hiện nay mới chỉ có thể giúp khai thác thêm được 1-3% lượng dầu tại chỗ [1]. Rất nhiều thách thức cho quá trình TCTHD trong vỉa như nhiệt độ cao, độ muối cao, quá trình hấp thụ và giải hấp thụ trên bề mặt đá vỉa, bề mặt 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 gây thất thoát do hấp thụ, dẫn đến hiệu quả

TCTHD không cao. Gần đây, Viện Khoa học vật liệu Ứng dụng đã tiến hành thử nghiệm công nghiệp trên hệ dung dịch chất hoạt động bề mặt (HĐBM) và polyme và thu được nhiều kết quả tốt. Tuy nhiên, việc sử dụng các chất HĐBM có giá thành cao và mức độ bền nhiệt không cao. Ở một lý thuyết khác, các hạt nano phân tán ổn định với cấu trúc tương tự cấu trúc keo hoặc micel trong môi trường lỏng (nước) được gọi là chất lỏng nano. So với các hệ phân tán khác, hệ phân tán các hạt nano có những ưu điểm như tác động đến các hợp phần lắng đọng, các tính chất nhiệt, quang học, cơ học, điện, lưu biến, hoặc tính từ... của một loại vật liệu gốc và tăng cường hiệu quả của nó [2]. Mặc dù khi so sánh với các chất HĐBM thì khả năng làm giảm sức căng bề mặt của các hạt nano là thấp hơn nhưng chúng lại không xảy ra hiện tượng đảo hấp phụ trên bề mặt liên diện – thuận lợi cho quá trình ổn định nhũ [3]. Việc hình thành nhũ/hệ bọt khi có sự tiếp xúc của dòng lưu chất chứa các chất HĐBM/ hệ các hạt nano và dầu trong vỉa đã làm tăng độ nhớt tại bề mặt tiếp xúc giữa hai dòng giúp cải thiện hệ số linh động. Đồng thời với các đặc tính về lưu biến học, hệ bọt/ nhũ giúp cải thiện tốc độ của quá trình thu hồi dầu.

Tiềm năng ứng dụng công nghệ nano trong quá trình tăng cường thu hồi dầu trở thành tâm điểm chú ý từ hơn một thập kỷ trước [4]. Hiện nay, có rất nhiều nghiên cứu về chúng và đã cho thấy được nhiều kết quả thành công [5, 6]. Cụ thể có khả năng thu hồi được khoảng 80-90 % lượng dầu ban đầu [7]. Về khả năng cải thiện hệ số linh động, Shah và Rusheet tiến hành thêm 1% CuO vào hệ chất lỏng CO<sub>2</sub>, thấy rằng cả hai thông số tỷ trọng và độ nhớt đều tăng, độ nhớt tăng 140 lần so với chất lỏng CO<sub>2</sub> ban đầu [8]. Ngày nay, lĩnh vực nghiên cứu các hạt nano ứng dụng trong tăng cường thu hồi dầu chuyển sang nhiều vật liệu mới Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nhiều kết quả cho thấy một số sự kết hợp mang lại hiệu quả tốt hơn. Cụ thể, trong lĩnh vực này một hướng nghiên cứu mới là tổng hợp các chất lỏng điện môi để kết hợp với vật liệu từ tính với mục tiêu tăng cường hiệu quả của quá trình tăng cường thu hồi dầu thông qua việc giảm sức căng bề mặt [9]. Có những ưu điểm vượt trội hơn với các loại hạt nano khác như khi phối trộn chất lỏng nano từ tính với dòng lưu chất bơm thì có thể kiểm soát hướng dịch chuyển khi áp đặt từ trường ngoài, kiểm soát sự di chuyển của dòng lưu chất bên trong vỉa [10]. Nhóm nghiên cứu của giáo sư Chun Huhp thiết kế hệ thống mô phỏng phòng thí nghiệm đánh giá được độ bão hòa dầu dư [11]. Với đặc điểm mang tính kinh tế là dễ dàng thu hồi và tái sử dụng, hệ chất lỏng nano từ tính trở thành đề tài rất được quan tâm trong lĩnh vực nghiên cứu của ngành dầu khí.

Hệ chất lỏng nano từ tính (bao gồm các hạt nano có kích thước từ 1 – 100nm) với các hiệu ứng vật lý đặc biệt có nhiều tiềm năng ứng dụng trong nhiều lĩnh vực : hóa học, ceramic, y sinh... Trong quá trình tăng cường thu hồi dầu, các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> đã chứng minh khả năng thay đổi tính dính ướt của đá vỉa, giảm sức căng bề mặt liên diện dầu và nước, dễ dàng thu hồi và tái sử dụng. Tuy nhiên, chúng lại rất dễ bị oxy hóa trong môi trường không khí, cụ thể trong môi trường không khí ẩm sẽ dễ hình thành hỗn hợp sắt oxit và sắt oxyhydroxite. Đã có nhiều nghiên cứu tăng độ bền của các oxit sắt từ [12, 13]. Một trong những cách hiệu quả nhất là ghép các hạt nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> với các chuỗi polymer - còn gọi là PNPs- là vật liệu có những đặc tính tối ưu hơn các hạt nano thông thường trong TCTHD bởi vì chúng cải thiện được độ tan và tính ổn định [14].

Trong nghiên cứu này, chúng tôi tập trung vào tổng hợp vật liệu nanocomposite dạng lõi vỏ (nano Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> – lõi, polymer – vỏ) định hướng ứng dụng trong quá trình tăng cường thu hồi dầu.

## 2. THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên liệu

Methyl methacrylate (MMA), 2 – acrylamide – 2 – methyl – propanesulfonate (AMPS) , sắt (III) clorua hexahydrate (FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O) (Merk 99–102%), sắt (II) clorua tetrahydrate (FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O) (TQ ≥98%), oleic acid (98%), ammonium persulfate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) (TQ ≥98%), ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), cyclohexan (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>), span 80, ammonium hydrochloric (NH<sub>4</sub>OH) (TQ 25–28%), oleic acid (98%), natri clorua (NaCl), canxi clorua (CaCl<sub>2</sub>), axit clohydric (HCl).

### 2.2. Quy trình thực nghiệm

#### Tổng hợp nano sắt từ (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) bọc oleic axit (OMNPs)

4,75 g FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O và 1,75 g FeCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O (tỷ lệ mol 2:1) hoà tan với 80 ml H<sub>2</sub>O cất đã sục khí N<sub>2</sub>. Cho dung dịch này vào bình cầu ba cổ 500 ml đã được đẩy khí oxi. Sau đó hỗn hợp được khuấy ổn định trong 5 phút với tốc độ 300v/p và gia nhiệt lên 80°C. Phản ứng bắt đầu khi thêm 10 ml NH<sub>4</sub>OH (28%) thật nhanh vào bình phản ứng, gia nhiệt hỗn hợp trong 2 giờ. Cuối cùng, cho 1,5ml axit oleic vào hỗn hợp và

gia nhiệt trong 2 giờ nữa, sản phẩm OMNPs thu được rửa lại với nước và ethanol (tỷ lệ 1:1) đến khi pH=7. Khí N<sub>2</sub> được sục liên tục và hệ thống sinh hàn được sử dụng trong suốt quá trình tổng hợp [12].

### Tổng hợp copolymer bọc OMNPs

MMA – co – AMPS / OMNPs được tổng hợp bằng phương pháp vi nhũ – polymer hoá. Cụ thể quá trình tổng hợp như sau:

Dung dịch A bao gồm 10 ml OMNPs, 20 ml nước cất (H<sub>2</sub>O); AMPS, MMA với tỷ lệ mol là 2:1; 0,0416 g SDS; cho vào beaker thứ nhất, khuấy trong 5 phút. Dung dịch B bao gồm 5 ml cyclohexan (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>); 0,1427 g Span 80; cho vào beaker thứ hai, khuấy trong 5 phút. Quá trình vi nhũ hoá được tiến hành như sau: trộn lẫn hai dung dịch vừa chuẩn bị, khuấy nhẹ trong 10 phút, sau đó đưa hỗn hợp này đi siêu âm trong 1 giờ. Lắp hệ thí nghiệm tương tự như trong giai đoạn tổng hợp OMNPs, cho dung dịch đã được vi nhũ vào bình ba cổ 250 ml, khuấy nhẹ cho hỗn hợp ổn định trong 5 phút rồi gia nhiệt phản ứng lên 70°C. Khi nhiệt độ ổn định tiếp tục cho chất khơi mào (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (5% monome) từng giọt vào phản ứng và bắt đầu quá trình polyme hoá. Sau 6 giờ tổng hợp, sản phẩm được thu hồi bằng nam châm, rửa lại và phân tán trong nước. Trong suốt thời gian tổng hợp, luôn giữ cho phản ứng trong môi trường trơ (sục khí N<sub>2</sub>), nhiệt độ và tốc độ khuấy luôn giữ ổn định.

### 2.3. Các phương pháp phân tích hoá lý

Các thiết bị hỗ trợ cho quá trình tổng hợp vật liệu được sử dụng trong nghiên cứu như: Ultrasonic Hielscher UP 100H, máy siêu âm Powersonic 603 – Hwashin technology, tủ sấy, máy quay ly tâm Hermle Z206A, Ampule ACE GLASS Inc, thiết bị ủ nhiệt.

Vật liệu sau khi tổng hợp sẽ được đánh giá các tính chất hoá lý dựa vào các phương pháp phân tích như: FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) – thiết bị BRUKER – TENSOR 27, TGA (Thermo gravimetric analysis) – thiết bị Malvern Zetasizer Ver. 6.20, TEM (Transmission Electron Microscopy) – thiết bị hiển vi JEM – 1400, VSM (Vibrating sample magnetometer) – thiết bị MicroSense Version 9.13L, DLS (dynamic light scattering) – SZ – 100.

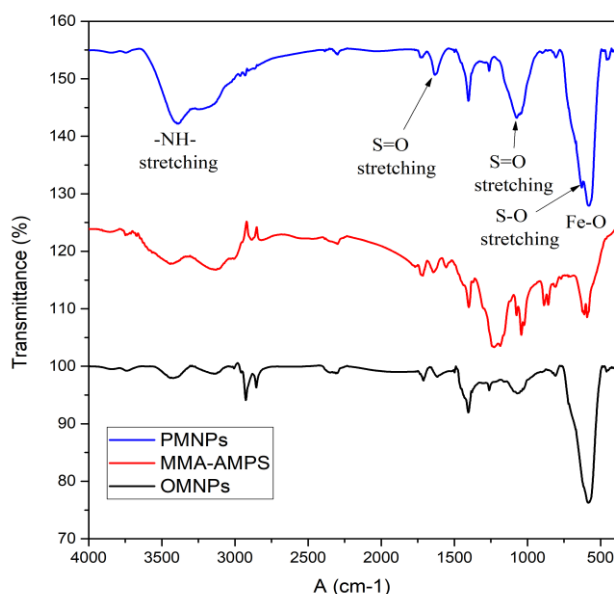
### 2.4. Các phương pháp đánh giá khả năng TCTHD

Các thiết bị hỗ trợ đánh giá khả năng TCTHD sử dụng trong nghiên cứu như: Tensiometer Temco 500 Instrument- Thiết bị đo sức căng bề mặt.

## 3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

### 3.1. Tính chất hóa lý của vật liệu

#### 3.1.1. Kết quả đo FTIR

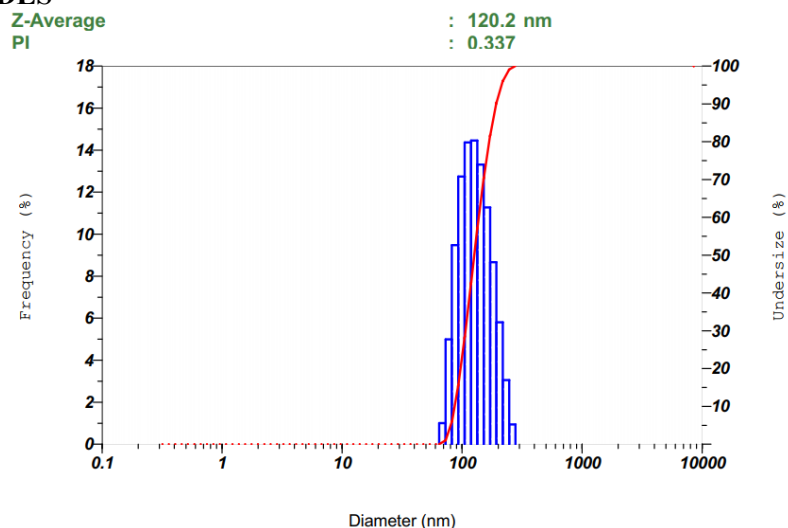


Hình 1. Kết quả phổ IR của OMNPs (a), Copolymer MMA-AMPS (b), PMNPs (c).

Kết quả FTIR ở hình 1 cho thấy sự hiện diện của AMPS-MMA trên bề mặt OMNPs. Ở vùng sóng

582  $\text{cm}^{-1}$  biểu hiện sự tồn tại liên kết Fe- O trong cấu trúc  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ở các vùng sóng 659, 1099, 1250 và 3200 -3500  $\text{cm}^{-1}$  là đặc trưng của các liên kết S-O, C-S, S = O, và -NH-, nghĩa là có sự xuất hiện của AMPS. Hơn nữa, sự rung động của nhóm  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ , và -COONa trong MMA đã được quan sát rõ ràng tại các vùng sóng 1389- 2956, 1502 và 1567 -1385  $\text{cm}^{-1}$ . Ngoài ra, các dải hấp thụ ở 1747 và 1196  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với các rung động của nhóm cacbonyl (C = O) và C-O-C, cho thấy axit oleic phủ lên bề mặt MNPs. Do đó, phổ FT-IR thể hiện tất cả các tín hiệu thành phần trong cấu trúc vỏ lõi của  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và copolymer AMPS-MMA.

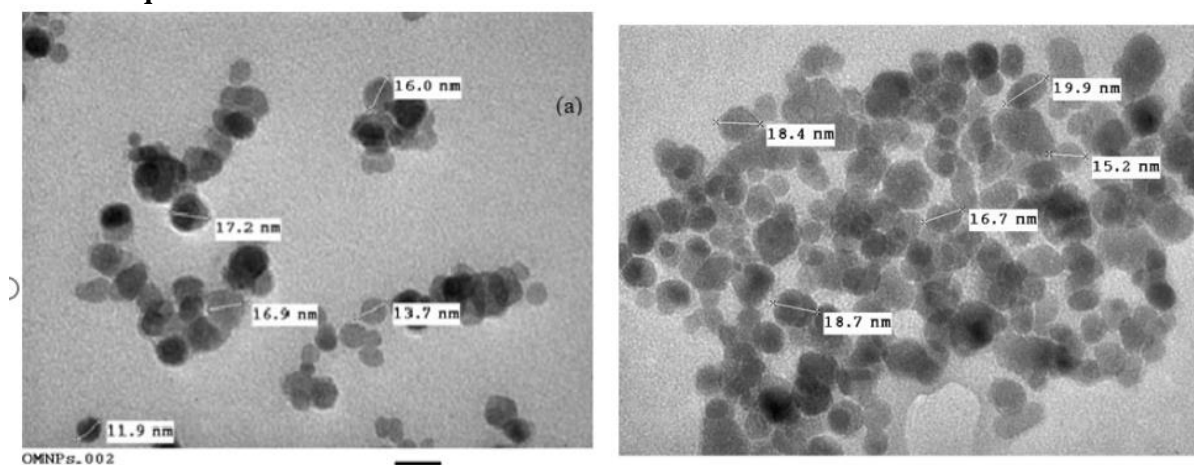
### 3.1.2. Kết quả đo DLS



Hình 2. Giảm đo DLS vật liệu PMNPs phân tán trong môi trường nước biển.

Hình 2 thể hiện kết quả về độ phân tán và kích thước thủy động học của vật liệu PMNPs nhờ thiết bị đo DLS. Có thể thấy dạng phân bố của vật liệu đều có tính chất chung là cân bằng đối xứng, đỉnh hẹp và đáy rộng, chỉ số PI là 0.337 cho thấy sự phân bố các hạt khá đồng đều trong phạm vi hẹp. Một phần chứng tỏ được nước biển cũng là một dung môi tốt cho sự phân tán của PMNPs. Kích thước thủy động học trung bình của PMNPs tổng hợp được là 120.2 nm. Tuy nhiên, chúng ta biết rằng phép đo DLS chỉ cho kết quả kích thước thủy động học, tức bên ngoài bề mặt hạt còn có lớp solvate bao bọc nên kích thước thực tế của hạt sẽ nhỏ hơn kích thước trong DLS nhiều, từ đó có thể khẳng định PMNPs có kích thước dưới 100 nm, đảm bảo kích thước nano.

### 3.1.3. Kết quả TEM

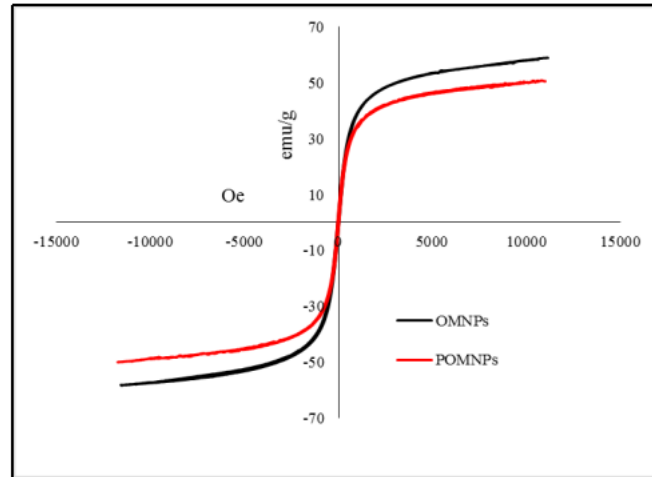


Hình 3. Kết quả ảnh TEM của OMNPs (a) và PMNPs

Kết quả ảnh TEM ở hình 3 Error! Reference source not found. của vật liệu OMNPs và PMNPs thể hiện các hạt nano có dạng hình cầu, cấu trúc đặc, kích thước nằm trong khoảng 12 nm – 17 nm và 15-19nm. Ảnh TEM của vật liệu PMNPs cho thấy độ phân tán khá đồng đều do OMNPs đã được bọc lớp vỏ

copolymer bên ngoài, giúp chúng ổn định tốt hơn trong môi trường phân tán. Như vậy có thể kết luận rằng cả 2 vật liệu tổng hợp được đều đạt kích thước nano và nằm dưới giới hạn siêu thuận từ và đơn domain như các nghiên cứu trước đây [15, 16].

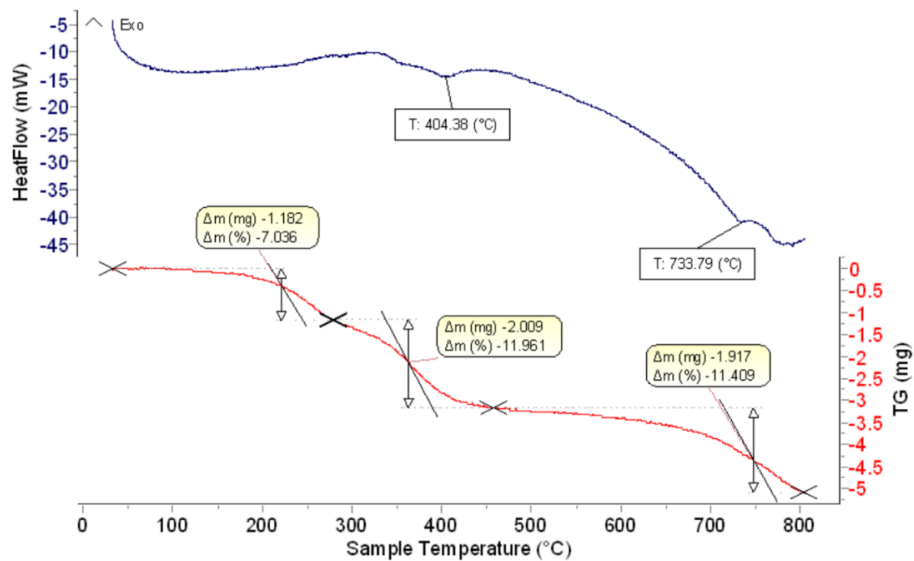
### 3.1.4. Kết quả VSM



Hình 4. Đường cong từ hoá OMNPs và PMNPs

Trên hình 4 thể hiện kết quả độ từ tính của hạt nano  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  và vật liệu PMNPs. Cụ thể giá trị  $M_s=58 \text{ emug}^{-1}$  đối với vật liệu OMNPs và  $M_s = 50 \text{ emug}^{-1}$  tương ứng với vật liệu PMNPs, bé hơn giá trị  $M_s$  của vật liệu khối  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $92 \text{ emug}^{-1}$ ). Có thể thấy vật liệu PMNPs sau quá trình tổng hợp làm giảm giá trị từ độ bão hòa của OMNPs xuống, điều này có thể lý giải là do có PMNPs có gắn copolymer là MMA – co – AMPS làm tăng trọng lượng phân tử của vật liệu, do đó với cùng khối lượng nhưng lượng  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  là ít hơn nên độ từ tính sẽ thấp hơn. Kết quả khảo sát cũng cho thấy vật liệu gần như không xuất hiện hiện tượng từ trễ, các đường cong cũng thể hiện tính đối xứng cao. Như vậy, PMNPs tổng hợp có tính chất siêu thuận từ. Và với giá trị từ độ thu được, PMNPs vẫn có thể được tách loại nhờ áp một từ trường ngoài của nam châm vào khi được phân tán trong chất lỏng, từ đó có thể thu hồi dễ dàng.

### 3.1.5. Kết quả đo phân tích nhiệt trọng lượng TGA



Hình 5. Kết quả đo TGA của PMNPs.

Hình 5 là kết quả phân tích TGA của PMNPs cho thấy có ba giai đoạn có sự sụt giảm về khối lượng. Giai đoạn thứ nhất là trong khoảng nhiệt độ 200 – 250°C, AMPS mất khoảng 10% về khối lượng trong cấu trúc của POMNPs. Giai đoạn thứ hai là trong khoảng nhiệt độ từ 350 – 500°C có sự thất thoát về khối lượng của MMA được tính toán vào khoảng 10% của PMNPs. Và giai đoạn cuối cùng, ở khoảng trên 500°C là sự phân hủy của Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Kết quả này đã cho thấy được khả năng ổn định ở nhiệt độ cao của mẫu tổng hợp.

### 3.2. Kết quả khảo sát tiềm năng ứng dụng của PMNPs trong TCTHD

#### 3.2.1. Kết quả khảo sát sức căng bề mặt

Bảng 1 thể hiện sức căng bề mặt của các mẫu khảo sát. Kết quả cho thấy rằng, khi giảm nồng độ của chất HĐBM thì giá trị sức căng bề mặt giữa dầu thô và hỗn hợp PMNPs – HĐBM – nước biển tăng lên. Điều đó chứng tỏ rằng HĐBM quyết định đến giá trị SCBM nhiều hơn so với PMNPs, đã được chứng minh [10]. Ngoài ra, mẫu PMNPs – nước biển -2000ppm dầu thô cho giá trị bé hơn giá trị của nước biển/dầu thô ( $17,6737 < 19,1401$ ) cũng chứng minh được khả năng giảm sức căng bề mặt dầu của chúng mặc dù không tốt như HĐBM.

Bảng 1 : Kết quả đo SCBM giữa dầu thô và hỗn hợp (nước biển – HĐBM – PMNPs).

STT	Mẫu	SCBM (dynes/cm)	So với nước biển (lần)	Giảm so với nước biển(%)
1	Dầu thô – nước biển	19,1401		100
2	Dầu thô – (HĐBM/PMNPs/nước biển 1000 – 0 ppm)	0,3898	49,0983	-97.96
3	Dầu thô – (HĐBM/PMNPs/nước biển 800 – 200 ppm)	0,4866	39,3359	-97.45
4	Dầu thô – (HĐBM/PMNPs/nước biển 600 – 400 ppm)	0,9617	19,903	-94.97
5	Dầu thô – (HĐBM/PMNPs/nước biển 200 – 800 ppm)	4,8808	3,9125	-74.5
6	Dầu thô – (HĐBM/PMNPs/nước biển 0 – 1000 ppm)	17,6737	X	-7.68

#### 3.2.2. Kết quả khảo sát độ bền nhiệt

Sau 7 ngày ủ nhiệt ở 95°C, chỉ có mẫu (HĐBM/PMNPs/nước biển 800 – 200 ppm) là không bị sa lắng. Tiếp tục ủ tiếp, sau 25 ngày thì mẫu vẫn không có hiện tượng sa lắng (Hình 6) cho thấy độ bền nhiệt của hỗn hợp này là cao và ổn định.

Ổn định ở nhiệt độ cao là một trong những yếu tố quan trọng khi ứng dụng PMNPs trong môi trường vỉa. Vì là vật liệu vô cơ, nếu không bền trong môi trường khắc nghiệt thì có thể giảm hiệu quả khai thác dầu đồng thời gây tắc vỉa. Do vậy, đây là một yếu tố cơ bản để khẳng định được tiềm năng ứng dụng của chúng trong TCTHD.



Hình 6. Hỗn hợp (HĐBM/PMNPs/nước biển 800 – 200 ppm) sau 25 ngày ủ nhiệt



Như vậy, dựa vào kết quả đo SCBM giữa dầu thô và hỗn hợp ( HĐBM/PMNPs/Nước biển) và kết quả quá trình ủ nhiệt dưới điều kiện via cho thấy rằng tỷ lệ dầu thô – (HĐBM/PMNPs/nước biển 800 – 200 ppm) là thích hợp để ứng dụng làm nước bơm ép sử dụng trong TCTHD.

### 3.2.3. Kết quả thu hồi và tái sử dụng vật liệu

Lượng PMNPs đem đi pha các hỗn hợp cho quá trình ủ nhiệt là 0,048 g, sau khi ủ nhiệt lượng thu hồi đem đi cân là 0,03 g. Hiệu suất thu hồi là 62.5%. Tái phân tán trở lại nước biển, vật liệu vẫn phân tán thành hệ chất lỏng nano như ban đầu ở hình 7.



Hình 7. Tái phân tán PMNPs thu hồi sau 25 ngày ủ nhiệt.

## 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã tổng hợp thành công vật liệu nano axit oleic –  $Fe_3O_4$  (OMNPs) bằng phương pháp đồng kết tủa, thu được vật liệu có kích thước trung bình 14nm. Giá trị từ độ  $M_s = 58$  emu/g. Ngoài ra một nano composite của MNPs bọc bởi co-polymer AMPS-MMA được tổng hợp bằng phương pháp vi nhũ- polymer hóa với sự có mặt của natri dodecyl sunfate được gọi là PMNPs cũng được tổng hợp thành công. Các đặc trưng hóa lý như XRD, FT-IR, DLS, TEM, SEM, TGA và VSM xác nhận cấu trúc lõi (MNPs) - vỏ (polymer) của PMNPs thu được. Kích thước trung bình của PMNPs là 16nm, giá trị từ độ  $M_s = 50$  emu/g. Mô hình cấu trúc lõi vỏ của vật liệu là nguyên nhân của sự suy giảm từ độ của PMNPs. Vật liệu thể hiện sự ổn định trong môi trường nước biển, ổn định ở nhiệt độ 95°C. Có ảnh hưởng đến giá trị sức căng bề mặt giữa dầu và nước, thể hiện tiềm năng kinh tế thông qua việc khảo sát khả năng thu hồi và tái sử dụng.

## LỜI CẢM ƠN

Nhóm tác giả xin cảm ơn sự hỗ trợ kinh phí từ Trường Đại học Công nghiệp Tp.HCM thông qua đề tài cấp Trường mã số 171.4111. Đồng thời cảm ơn ban chủ nhiệm khoa Công nghệ Hóa học trường Đại học Công nghiệp Tp.HCM; Phòng thí nghiệm vật liệu nano - Viện khoa học Vật liệu ứng dụng đã hỗ trợ để chúng tôi hoàn thành nghiên cứu này.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] S. Thương, "PTSC: Giải pháp cho ngành công nghiệp Dầu khí phát triển," *Công Nghiệp: Khoa học và Công nghệ*, no. 14, pp. 52-53, 2013.
- [2] B. A. Suleimanov, F. Ismailov, and E. Veliyev, "Nanofluid for enhanced oil recovery," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 78, no. 2, pp. 431-437, 2011.
- [3] H. ShamsiJazeyi, C. A. Miller, M. S. Wong, J. M. Tour, and R. Verduzco, "Polymer-coated nanoparticles for enhanced oil recovery," *Journal of applied polymer science*, vol. 131, no. 15, 2014.
- [4] J. Wu, J. He, O. Torsater, and Z. Zhang, "Effect of nanoparticles on oil-water flow in a confined nanochannel: a molecular dynamics study," in *SPE international oilfield nanotechnology conference and exhibition, 2012*: Society of Petroleum Engineers.
- [5] X. Kong and M. Ohadi, "Applications of micro and nano technologies in the oil and gas industry-overview of the recent progress," in *Abu Dhabi international petroleum exhibition and conference, 2010*: Society of Petroleum Engineers.
- [6] Y. Rao, "Nanofluids: stability, phase diagram, rheology and applications," *Particuology*, vol. 8, no. 6, pp. 549-555, 2010.

- [7] M. Parvazdavani, M. Masihi, M. H. Ghazanfari, M. Sherafati, and L. Mashayekhi, "Investigation of the effect of water based nano-particles addition on hysteresis of oil-water relative permeability curves," in *SPE international oilfield nanotechnology conference and exhibition*, 2012: Society of Petroleum Engineers.
- [8] R. D. Shah, "Application of nanoparticle saturated injectant gases for EOR of heavy oils," in *SPE annual technical conference and exhibition*, 2009: Society of Petroleum Engineers.
- [9] H. M. Zaid, N. R. A. Latiff, N. Yahya, H. Soleimani, and A. Shafie, "Application of electromagnetic waves and dielectric nanoparticles in enhanced oil recovery," in *Journal of Nano Research*, 2014, vol. 26, pp. 135-142: Trans Tech Publ.
- [10] H. Yu *et al.*, "Transport and retention of aqueous dispersions of paramagnetic nanoparticles in reservoir rocks," in *SPE improved oil recovery symposium*, 2010: Society of Petroleum Engineers.
- [11] C. Huh, N. Nizamidin, G. A. Pope, T. E. Milner, and W. Bingqing, "Hydrophobic paramagnetic nanoparticles as intelligent crude oil tracers," ed: Google Patents, 2015.
- [12] T. Nguyen, U. Le, K. Ngo, K. Pham, and L. J. J. o. E. M. Dinh, "Synthesis of Polymer-Coated Magnetic Nanoparticles from Red Mud Waste for Enhanced Oil Recovery in Offshore Reservoirs," vol. 45, no. 7, pp. 3801-3808, 2016.
- [13] A. O. Gbadamosi *et al.*, "Recent advances and prospects in polymeric nanofluids application for enhanced oil recovery," vol. 66, pp. 1-19, 2018.
- [14] H. Divandari, A. Hemmati-Sarapardeh, M. Schaffie, M. J. J. o. P. S. Ranjbar, and Engineering, "Integrating synthesized citric acid-coated magnetite nanoparticles with magnetic fields for enhanced oil recovery: Experimental study and mechanistic understanding," vol. 174, pp. 425-436, 2019.
- [15] X. Battle and A. I. Labarta, "Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties," *JOURNAL OF PHYSICS-LONDON-D APPLIED PHYSICS*, vol. 35, no. 6, pp. R15-R42, 2002.
- [16] K. M. Krishnan *et al.*, "Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties," *Journal of materials science*, vol. 41, no. 3, pp. 793-815, 2006.

Ngày nhận bài: 23/04/2020

Ngày chấp nhận đăng: 13/07/2020