

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANO GRAPHENE OXIDE TỪ NGUỒN NGUYÊN LIỆU GRAPHITE VIỆT NAM LÀM PHỤ GIA GIẢM THẢI NƯỚC CHO DUNG DỊCH KHOAN Ở NHIỆT ĐỘ CAO

**ThS. Nguyễn Thị Thu Hiền¹, KS. Lương Văn Thường¹
ThS. Hoàng Mai Chi¹, ThS. Tạ Quang Minh¹
TS. Nguyễn Trần Hùng², KS. Vũ Văn Hưng³**

¹Viện Dầu khí Việt Nam

²Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự

³Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế Dầu khí biển - Vietsovpetro

Email: hienntt@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Trong ngành công nghiệp dầu khí, các vật liệu nano (như nano - silica, nano - graphene...) đã được nghiên cứu sử dụng làm phụ gia cho các hệ dung dịch khoan hay hóa phẩm dầu khí. Trong đó, nano - graphene oxide (GO) - graphite có cấu trúc lớp đơn có mạng tinh thể dạng tổ ong gồm các nguyên tử carbon chứa các nhóm định chức chứa oxy nằm ngoài vòng như hydroxyl, epoxy, cacboxyl... Cấu trúc này giúp cho nano - GO phân tán tốt trong môi trường phân cực, đặc biệt là môi trường nước, đồng thời cho phép mở rộng ứng dụng vật liệu này trong dung dịch khoan gốc nước. Nghiên cứu này trình bày phương pháp tổng hợp nano - GO từ nguyên liệu graphite tự nhiên và nghiên cứu khả năng ứng dụng của vật liệu này làm phụ gia giảm tải nước và ổn định nhiệt cho dung dịch khoan khi sử dụng ở nhiệt độ cao lên đến 150°C.

Từ khóa: Graphene oxide, graphite, cấu trúc nano, phụ gia giảm tải nước, dung dịch khoan, HTHP.

1. Giới thiệu

Các nghiên cứu gần đây cho thấy, nano - GO là hợp chất công nghệ sạch thân thiện với môi trường, có nguồn gốc từ graphite thiên nhiên với các tính chất vượt trội như: có cấu trúc màng mỏng nhất, có diện tích bề mặt lớn nhất (2.700m²/g) [1], vật liệu rắn nhất (rắn hơn cả kim cương), độ dẫn nhiệt cao, không thấm, độ linh động riêng cao nhất...

GO là sản phẩm của quá trình oxy hóa graphite. Nghiên cứu đầu tiên về GO được thực hiện cách đây hơn 150 năm [2], cho thấy có thể sản xuất vật liệu này trên cơ sở graphite với giá thành tương đối thấp. GO được tổng hợp bằng 3 phương pháp chính: Brodie [2], Staudenmaier [3] và Hummers [4], Hình 1.

Phương pháp Brodie và Staudenmaier sử dụng sự kết hợp của potassium chlorate (KClO₃) và acid nitric (HNO₃) để oxy hóa graphite. Trong khi đó, phương pháp Hummers sử dụng cách xử lý graphite với potassium permanganate (KMnO₄) và acid sulfuric (H₂SO₄). Với phương pháp Brodie bằng các phương pháp phân tích nguyên tố, phân tử của sản phẩm cuối cùng có công thức C₁₁H₄O₅. Sản phẩm này có tính acid nhẹ và có khả năng phân tán trong môi trường kiềm, song lại có cấu trúc không hoàn hảo. Với phương pháp Staudenmaier đã có sự thay đổi so với phương pháp Brodie khi sử dụng tác nhân oxy hóa KClO₃

để tăng mức độ oxy hóa của GO. Tuy nhiên, phương pháp này rất nguy hiểm vì KClO₃ là chất dễ gây kích nổ và sản phẩm khí dioxide chlorine được tạo thành có nguy cơ gây cháy nổ. Phương pháp Hummers được phát triển từ năm 1957 sử dụng hỗn hợp H₂SO₄, NaNO₃ và KMnO₄ giúp cho sản phẩm GO có mức độ oxy hóa cao hơn các sản phẩm được tổng hợp bằng các phương pháp trước đó [4]. Song sản phẩm của quá trình vẫn được đánh giá là GO oxy hóa chưa hoàn toàn.

Năm 2010, nhóm nghiên cứu của Giáo sư Tour tại Đại học Rice (Mỹ) đã công bố phương pháp mới với thay đổi cơ bản so với phương pháp Hummers là không sử dụng NaNO₃, tăng lượng KMnO₄ và sử dụng thêm acid phosphoric (H₃PO₄) [5]. Sản phẩm thu được có mức độ oxy hóa cao. Hơn nữa, ưu điểm nổi bật của phương pháp này là không sử dụng NaNO₃ nên không tạo ra các khí độc hại như NO₂, N₂O₄. Điều này làm cho quá trình tổng



Hình 1. Các phương pháp chính tổng hợp GO

hợp thân thiện với môi trường. Đây chính là phương pháp được lựa chọn để tổng hợp GO từ graphite tự nhiên.

Các phương pháp trên đều dựa trên cơ sở oxy hóa graphite bằng các tác nhân khác nhau, tạo thành cấu trúc có chứa các nhóm phân cực -OH, như Hình 2 [6].

Các nhóm chức chứa oxy phân cực của GO làm cho vật liệu này có xu hướng ưa nước. GO phân tán tốt trong nước và có thể bị tách lớp trong nhiều loại dung môi. Phân tán GO trong dung môi có thể được thực hiện bằng cách khuấy thông thường hoặc dưới sự trợ giúp của thiết bị phân tán siêu âm để đạt được nồng độ phân tán cao hơn. Từ dung dịch phân tán GO trong các dung môi khác nhau cho phép sử dụng vật liệu này cho các ứng dụng khác nhau.

Các nghiên cứu ứng dụng vật liệu GO cho dung dịch khoan đều nhằm cải thiện tính lưu biến và kiểm soát độ thải nước của dung dịch. Dựa trên cấu trúc lớp, GO có thể dễ dàng biến dạng để phù hợp với bề mặt vỉa chứa của giếng khoan tạo thành các lớp màng bọc chống thấm dung dịch vào các khe nhỏ. Sau đó, tiếp tục thử nghiệm để xem xét khả năng kiểm soát mất nước của dung dịch trong giếng khoan [7].

Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả trình bày khả năng tổng hợp vật liệu GO từ nguyên liệu graphite và thử nghiệm khả năng ứng dụng làm phụ gia cho dung dịch khoan gốc nước.

2. Tổng hợp GO

2.1. Hóa chất

Graphite Việt Nam, graphite nhập ngoại (Sigma-Aldrich), H_3PO_4 85% (Merck), H_2SO_4 96% (Merck), $KMnO_4$ 99,5% (Merck), HCl 35% (Merck).

2.2. Thiết bị và dụng cụ

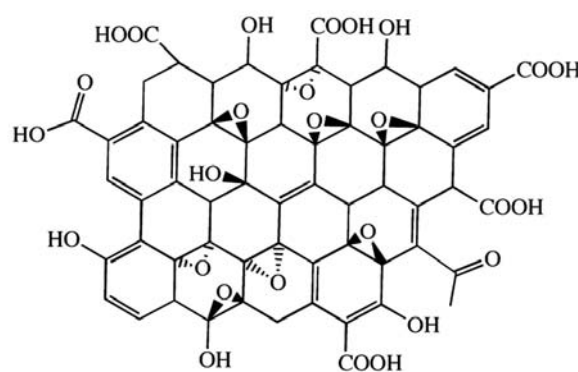
Bếp gia nhiệt, khuấy từ, bình cầu chịu nhiệt 3 cổ 500ml, nhiệt kế, khay nước đá làm lạnh, cân phân tích (độ chính xác 0,001g), thiết bị phân tán siêu âm, thiết bị ly tâm 6.000 vòng/phút.

Sơ đồ thí nghiệm được lắp đặt như Hình 3.

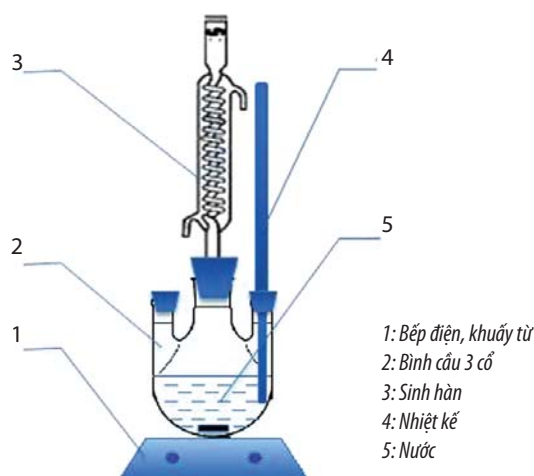
2.3. Thử nghiệm

Nhóm tác giả sử dụng phương pháp Tour (do giáo sư Tour - Đại học Rice, Mỹ công bố) để tổng hợp GO. Điểm khác cơ bản của phương pháp này so với phương pháp Hummers là không sử dụng $NaNO_3$, tăng hàm lượng $KMnO_4$ và sử dụng H_3PO_4 [5].

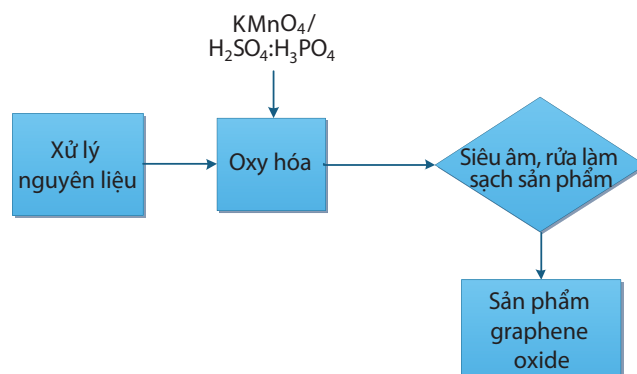
Các bước tiến hành thực nghiệm gồm:



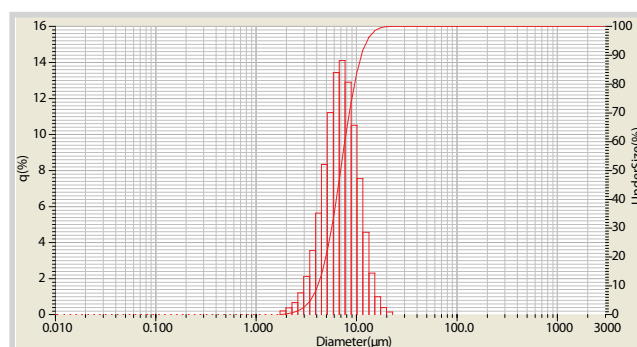
Hình 2. Cấu trúc của GO [6]



Hình 3. Sơ đồ thí nghiệm phân ứng oxy hóa graphite



Hình 4. Sơ đồ quá trình chế tạo GO từ graphite



Hình 5. Phân bố kích thước hạt của nguyên liệu graphite Việt Nam

2.3.1. Xử lý nguyên liệu

Graphite Việt Nam có dạng bột, kích thước hạt khoảng 5 - 10µm (theo phân bố kích thước hạt và SEM - Hình 5 và 6).

Trước khi oxy hóa, graphite được làm sạch theo phương pháp tuyển nổi để loại bỏ các tạp chất rắn [8]: Bột graphite được phân tán trong nước với tỷ lệ 100g/lít, khuấy mạnh trong 30 phút ở nhiệt độ 50°C, để lắng trong 30 phút, tách bỏ phần cặn rắn phía dưới. Graphite được lọc, rửa sạch bằng nước cất, sấy khô ở nhiệt độ 110°C.

Ngoài ra, sử dụng graphite Sigma-Aldrich cho quá trình tổng hợp GO có kích thước hạt phân bố vào khoảng 2 - 6µm để so sánh đối chứng với graphite Việt Nam. Nguyên liệu này có hàm lượng tạp chất cơ học thấp, độ sạch cao nên được sử dụng trực tiếp, không cần xử lý.

2.3.2. Quá trình oxy hóa

Theo phương pháp Tour [5], cho hỗn hợp acid H₂SO₄ và H₃PO₄ theo tỷ lệ thể tích 9:1 vào bình cầu, đặt trên khay đá làm lạnh, đảm bảo nhiệt độ không vượt quá 10°C. Graphite và KMnO₄ được sử dụng với tỷ lệ khối lượng 1:6. Trong khi đó, nhóm tác giả sẽ tiến hành khảo sát tỷ lệ hỗn

hợp acid/graphite trong khoảng 80 - 150ml/1g. Graphite được đưa vào hỗn hợp acid, khuấy nhẹ. Cho từ từ KMnO₄ vào hỗn hợp và khuấy cho tới khi hỗn hợp đồng nhất. Loại bỏ khay nước đá, bắt đầu cấp nhiệt bằng bếp điện, giữ hỗn hợp phản ứng ở nhiệt độ 50 - 80°C trong thời gian từ 2 - 5 giờ (Bảng 1). Hỗn hợp sau phản ứng được làm lạnh tới nhiệt độ phòng, pha loãng với nước cất.

2.3.3. Quá trình siêu âm, rửa, làm sạch sản phẩm

Đây là quá trình loại bỏ các hóa chất còn lại sau khi thực hiện quá trình oxy hóa. Sản phẩm được rửa nhiều lần bằng nước cất với sự trợ giúp của thiết bị siêu âm và thiết bị ly tâm để tách sản phẩm GO lắng ra khỏi tạp chất tan trong nước (gồm acid dư, muối...). Tuy nhiên, khi pH của hỗn hợp gần trung tính thì khó có thể tách được GO, do đó nhóm tác giả bổ sung dung dịch HCl 5% để tiếp tục thực hiện rửa siêu âm và để lắng GO trong quá trình ly tâm. Ở đây, thiết bị siêu âm vừa đóng vai trò giúp rửa triệt để acid nhờ khả năng phân tán GO trong nước, đồng thời lực siêu âm còn có tác dụng tách các lớp GO sau khi đã được chèn bởi các phân tử acid vào khoảng trống giữa các lớp.

Sản phẩm thu được ở dạng gel màu nâu đen, được phân tích xác định nồng độ GO trong gel, độ phân tán của GO trong nước, hiệu suất GO sản phẩm.

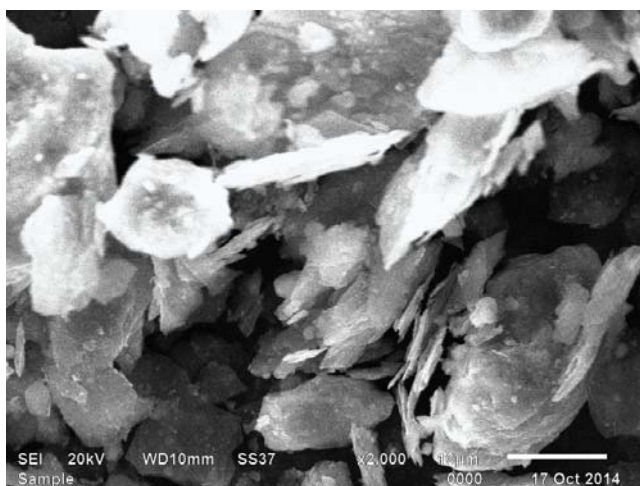
Hiệu suất sản phẩm được tính theo công thức:

$$Z = \frac{M(GO)}{M(G)} \times 100(\%)$$

Gel GO được làm khô trong điều kiện chân không ở nhiệt độ không vượt quá 60°C. Ở nhiệt độ này, sản phẩm được làm khô từ từ để tránh xảy ra hiện tượng loại nước từ cấu trúc GO thành graphene không mong muốn khi sử dụng nhiệt độ cao.

2.4. Kết quả và thảo luận

Các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất quá trình và chất lượng GO sản phẩm gồm: tỷ lệ hỗn hợp acid/khối lượng graphite nguyên liệu; nhiệt độ oxy hóa; thời gian oxy hóa



Hình 6. Hình ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) của nguyên liệu graphite Việt Nam

Bảng 1. Các chế độ oxy hóa graphite

Tỷ lệ thể tích H ₂ SO ₄ :H ₃ PO ₄ = 9:1; Tỷ lệ khối lượng KMnO ₄ :Graphite = 6:1				
Thời gian / Nhiệt độ	2 giờ	3 giờ	4 giờ	5 giờ
50°C	-	M ₅₀₋₃	M ₅₀₋₄	M ₅₀₋₅
60°C	M ₆₀₋₂	M ₆₀₋₃ , N ₆₀₋₃	M ₆₀₋₄	M ₆₀₋₅
70°C	M ₇₀₋₂	M ₇₀₋₃ , N ₇₀₋₃	M ₇₀₋₄	-
80°C	M ₈₀₋₂	M ₈₀₋₃	M ₈₀₋₄	-

Mẫu M: Graphite Việt Nam; Mẫu N: Graphite Sigma-Aldrich

và loại nguyên liệu graphite được khảo sát. Với mục đích tổng hợp sản phẩm GO có cấu trúc màng mỏng chống thấm để giảm tải nước trong dung dịch khoan, nên sản phẩm GO tạo ra càng có kích thước màng mỏng, bề mặt lớn, ít khuyết tật trên bề mặt càng có lợi. Vì vậy, sản phẩm GO được tổng hợp từ graphite tự nhiên theo quy trình trên được đánh giá chất lượng sơ bộ thông qua các chỉ tiêu "Test nhanh" gồm có:

- Độ phân tán sản phẩm trong môi trường nước;
- Hiệu suất của quá trình.

2.4.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ hỗn hợp acid/khối lượng graphite nguyên liệu

Tỷ lệ hỗn hợp acid/khối lượng graphite được lựa chọn để đánh giá là từ 80 - 150ml/1g. Theo lý thuyết cũng như thực tế thì quá trình oxy hóa luôn sử dụng dư các tác nhân oxy hóa gồm hỗn hợp H_3PO_4 và $KMnO_4$ kết hợp cùng H_2SO_4 đậm đặc. Điều đó có nghĩa, với tỷ lệ nhỏ nhất là 80ml hỗn hợp acid đã đủ cho phản ứng oxy hóa 1g graphite. Tuy nhiên, ở tỷ lệ này, độ nhớt của hỗn hợp phản ứng rất cao, khó khăn cho việc khuấy trộn nên tỷ lệ hỗn hợp acid/khối lượng graphite 100ml/1g được lựa chọn.

2.4.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nhiệt độ phản ứng được khảo sát trong khoảng 50 - 80°C với chênh lệch 10°C. Thời gian phản ứng trong 3 giờ. Sản phẩm GO được xác định hiệu suất và độ phân tán trong nước (Hình 7).

Kết quả cho thấy, hiệu suất và độ phân tán của GO đi từ graphite của Sigma-Aldrich thấp hơn so với các giá trị này của GO đi từ graphite Việt Nam, do bản chất 2 nguồn nguyên liệu khác nhau.

Độ phân tán có xu hướng tăng khi nhiệt độ oxy hóa tăng, tương ứng với mức độ oxy hóa tăng. Đó là do mức độ oxy hóa tương ứng với số lượng nhóm chức chứa oxy trên bề mặt GO, tức là khả năng phân cực của GO tăng.

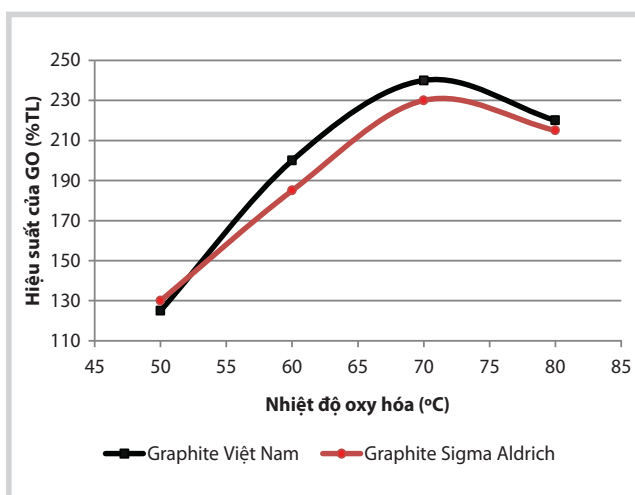
Hiệu suất sản phẩm GO có xu hướng tăng theo chiều tăng của nhiệt độ từ 50°C lên đến 70°C, đạt cực đại ở khoảng 65 - 70°C, nhưng sau đó lại giảm dần đến nhiệt độ 80°C. Hiện tượng này do khi nhiệt độ tăng làm tăng mức độ oxy hóa, dẫn đến số lượng nhóm chức chứa oxy tăng, làm tăng khối lượng GO. Tuy nhiên, khi nhiệt độ quá cao (từ 70 - 80°C) sẽ phá vỡ một phần cấu trúc GO, tạo thành các mảnh nhỏ, dẫn tới giảm hiệu suất GO thu được. Sự sụt giảm lượng GO sản phẩm là do các mảnh GO nhỏ không thể tách được bằng phương pháp ly tâm.

Khi sử dụng GO cho dung dịch khoan với nồng độ trong khoảng 0,1 - 1g/l thì độ phân tán của GO không nhất thiết phải cao quá. Vì vậy, nhóm tác giả lựa chọn nhiệt độ tối ưu cho quá trình oxy hóa trên cơ sở đánh giá cả 2 yếu tố: hiệu suất, độ phân tán. Tại nhiệt độ 60 - 70°C, GO sản phẩm có độ phân tán đạt yêu cầu và có hiệu suất đạt giá trị cho phép.

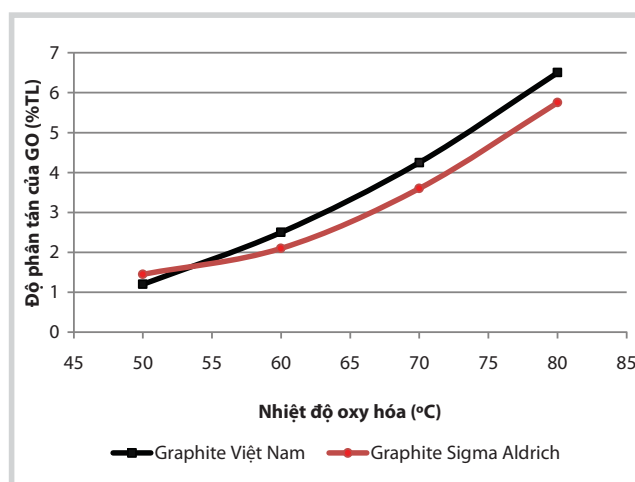
2.4.3. Ảnh hưởng của thời gian oxy hóa

Thời gian oxy hóa graphite được lựa chọn từ 2 - 5 giờ. Thời gian oxy hóa càng dài thì mức độ oxy hóa càng sâu, dẫn tới tăng độ phân tán của sản phẩm GO. Tuy nhiên, ở nhiệt độ cao, thời gian oxy hóa dài cũng làm vỡ cấu trúc các lớp, dẫn tới giảm kích thước tấm màng của GO.

Nghiên cứu được thực hiện với tỷ lệ hỗn hợp acid/khối lượng graphite tương đương 100ml/1g, nhiệt độ



(a)



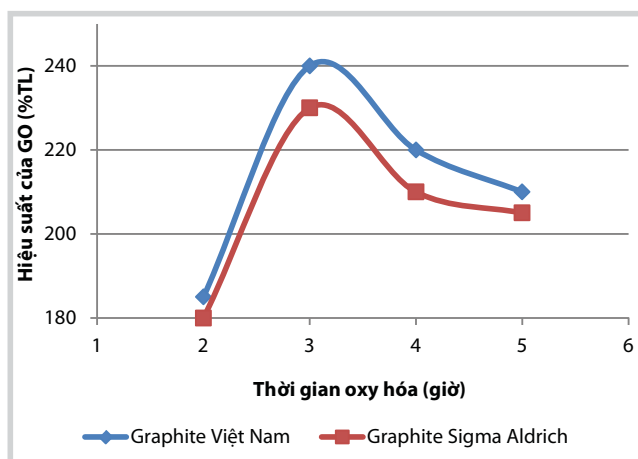
(b)

Hình 7. Ảnh hưởng của nhiệt độ oxy hóa tới hiệu suất (a) và độ phân tán (b) của sản phẩm GO

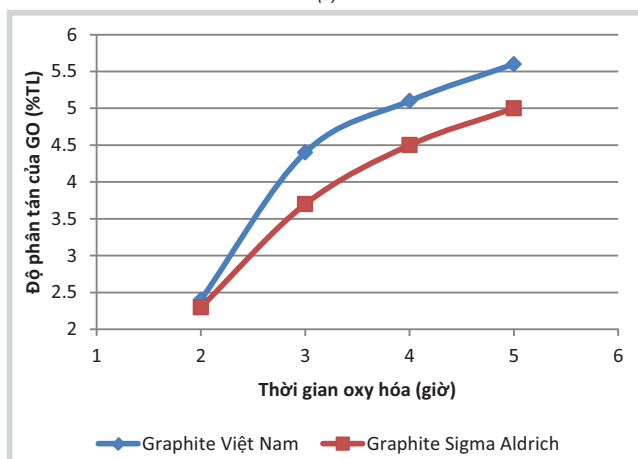
oxy hóa 70°C, thời gian oxy hóa khác nhau. Kết quả về độ phân tán và hiệu suất GO được thể hiện trong Hình 8.

2.4.4. Ảnh hưởng của nguyên liệu

Với kết quả đánh giá độ phân tán và hiệu suất sản phẩm GO (Bảng 2 và 3) cho thấy, tại cùng điều kiện oxy hóa, GO từ graphite Sigma-Aldrich có độ phân tán và hiệu suất thấp hơn so với GO từ graphite Việt Nam. Kết quả này



(a)



(b)

Hình 8. Ảnh hưởng của thời gian oxy hoá tới hiệu suất (a) và độ phân tán (b) của GO sản phẩm

Bảng 2. Hiệu suất và độ phân tán của sản phẩm GO theo nhiệt độ oxy hóa

H ₂ SO ₄ :H ₃ PO ₄ = 9:1 (v/v); KMnO ₄ :graphite = 6:1 (w/w); 100ml acid/1g G; 70°C				
Thời gian	2 giờ	3 giờ	4 giờ	5 giờ
Hiệu suất GO (%) / Độ phân tán của GO trong nước (g/l)				
Graphite Việt Nam	185/2,4	240/4,3	220/5,0	210/5,5
Graphite Sigma-Aldrich	180/2,3	230/3,7	210/4,5	205/5,0

Bảng 3. Hiệu suất và độ phân tán của sản phẩm GO theo thời gian oxy hóa

H ₂ SO ₄ :H ₃ PO ₄ = 9:1 (v/v); KMnO ₄ :graphite = 6:1 (w/w); 100ml acid/1g graphite; 3 giờ				
Nhiệt độ	50°C	60°C	70°C	80°C
Hiệu suất GO (%) / Độ phân tán của GO trong nước (g/l)				
Graphite Việt Nam	125/1,1	200/2,5	240/4,3	220/6,4
Graphite Sigma-Aldrich	130/1,3	185/2,1	230/3,7	215/5,8

có thể do sự khác nhau về đặc điểm của 2 loại nguyên liệu, đặc biệt là sự phân bố kích thước hạt. Graphite Sigma-Aldrich có kích thước phân bố hạt nhỏ hơn, có xu hướng tạo ra các sản phẩm GO có kích thước nhỏ hơn, sẽ khó tách hơn trong quá trình rửa siêu âm làm sạch sản phẩm nên sẽ làm hiệu suất giảm. Với mục đích tạo ra sản phẩm GO có kích thước màng lớp đơn và do tính kinh tế (graphite Sigma-Aldrich giá thành cao hơn so với graphite Việt Nam) nên nhóm tác giả lựa chọn graphite Việt Nam.

3. Phân tích cấu trúc và các đặc tính của sản phẩm GO tổng hợp được

GO sản phẩm được phân tích theo các phương pháp: phân bố kích thước hạt, kính hiển vi điện tử quét (SEM), kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM), quang phổ hồng ngoại (IR), phổ huỳnh quang tia X (XPS). Trong các mẫu sản phẩm GO được phân tích đánh giá có 2 mẫu GO M₇₀₋₃ và GO M₆₀₋₃ cho kết quả phân tích rõ ràng hơn cả.

- Mẫu M₇₀₋₃ có màu đen khi ở trạng thái gel; màu đen nhạt.
- Mẫu M₆₀₋₃ có màu nâu khi ở trạng thái gel; màu nâu vàng.

3.1. Phân tích sự phân bố kích thước hạt

Đây là phương pháp sử dụng tia laser để khảo sát kích thước của hạt rắn trong môi trường lỏng (trong trường hợp GO được phân tán trong nước cất với nồng độ 1g/l) được phân tích trên thiết bị HORIBA Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950 (Nhật Bản), do đó kích thước đo được phần lớn là đường kính của các tấm GO (Hình 9 và 10).

Kết quả cho thấy, mẫu GO M₇₀₋₃ có kích thước từ 200nm đến 10µm, tập trung chủ yếu trong khoảng 2,3 - 5,1µm, chiếm 68,5%. Nếu so sánh kết quả này với mẫu graphite nguyên liệu cho thấy, kích thước trung bình của

GO giảm 1/2 so với graphite nguyên liệu. Điều này chứng tỏ quá trình oxy hóa không làm phá vỡ nhiều cấu trúc của graphite, đảm bảo GO có diện tích bề mặt phù hợp cho ứng dụng tạo màng trong dung dịch khoan.

Ở mẫu GO M_{60-3'}, nhiệt độ oxy hóa thấp hơn so với mẫu M_{70-3'}, dung dịch phân tán có màu nâu vàng. Kết quả phân tích cho thấy, GO có kích thước hạt lớn hơn, nằm trong khoảng 1,0 - 10,2μm, tập trung trong khoảng 4,0 - 8,8μm, chiếm 78%. Chứng tỏ nhiệt độ có ảnh hưởng rõ rệt tới mức độ oxy hóa và phân bố kích thước của GO sản phẩm. Đây là điều tất yếu của phản ứng hóa học thu nhiệt, làm tăng mức độ phản ứng của graphite với các tác nhân oxy hóa.

3.2. Phân tích cấu trúc bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM)

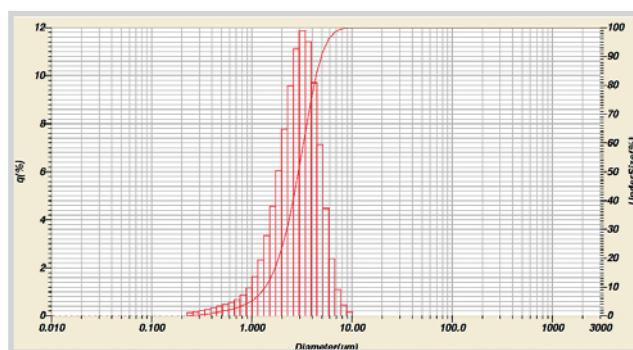
Đây là phương pháp phân tích cấu trúc bề mặt của vật liệu. Mẫu phân tích SEM trong dung dịch phân tán được làm khô dần dần (trong trường hợp sản phẩm GO là môi trường nước) sau khi được nhỏ thành giọt trên bề mặt phẳng của chất bán dẫn silica để phân tích trên thiết bị Scanning Electronic Microscop JEOL LA 650.

Khi tồn tại trong dung dịch phân tán, các tấm GO được tồn tại ở dạng lơ lửng. Trong quá trình làm khô trên bề mặt phẳng, các tấm GO tự sắp xếp tạo thành màng mỏng như kết quả phân tích SEM (Hình 11, 12). Kết quả phân tích SEM mẫu GO M₆₀₋₃ cho thấy, sau khi làm khô GO sản phẩm có cấu trúc lớp rõ rệt, được cấu tạo từ các mảnh GO nhỏ. Kết quả này cho thấy khả năng tự tạo màng (self assembled) khi làm khô của GO. Điều này có ý nghĩa thực tế đối với mục đích của nghiên cứu. Đối với mẫu M₆₀₋₃ có thể nhìn thấy rõ các lớp màng mỏng tách biệt của GO. Trong khi đó, mẫu M₇₀₋₃ do nhiệt độ quá trình oxy hóa cao hơn, nên cấu trúc màng đã bị phá vỡ khó có thể thấy rõ lớp màng mỏng của sản phẩm. Mục đích sử dụng sản phẩm GO trong dung dịch khoan dầu khí là cần một lớp màng mỏng chống thấm, do đó từ kết quả phân tích cấu trúc của 2 mẫu trên mẫu GO M₆₀₋₃ là đáp ứng yêu cầu.

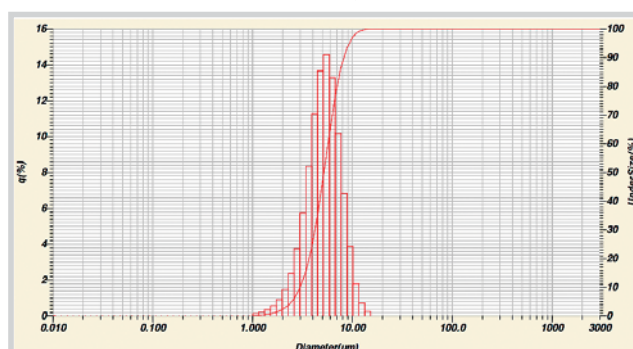
3.3. Phân tích cấu trúc bằng phương pháp phổ huỳnh quang tia X (XPS)

Phương pháp này được sử dụng để đánh giá định lượng các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt GO. Mẫu GO M₆₀₋₃ được phân tích trên thiết bị ESCA2000 VG Microtech với nguồn bức xạ Al Kα (1486.6 eV) và Mg Kα (1253.6 eV).

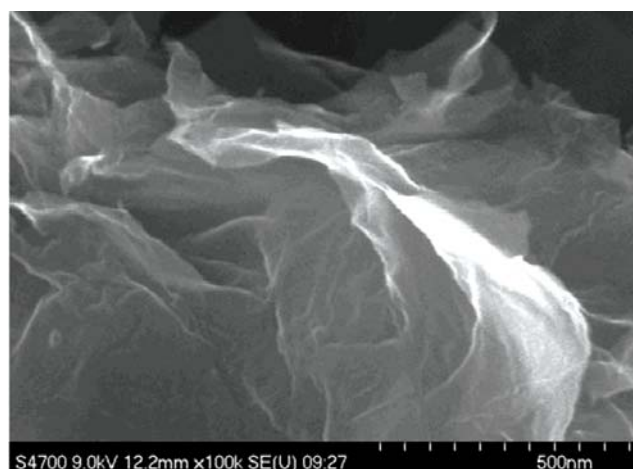
Kết quả phân tích tỷ lệ các nhóm chức chứa oxy cho thấy liên kết nhóm hydroxyl -C-OH (với mức năng lượng 287,17eV) chiếm khoảng 21% so với khoảng 10% của



Hình 9. Phân bố kích thước hạt của mẫu GO M70-3



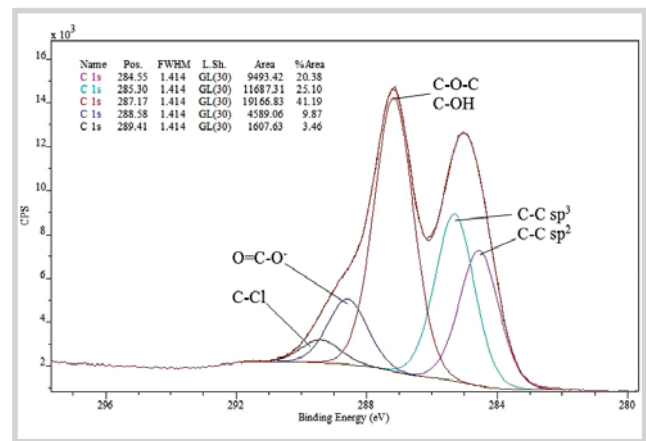
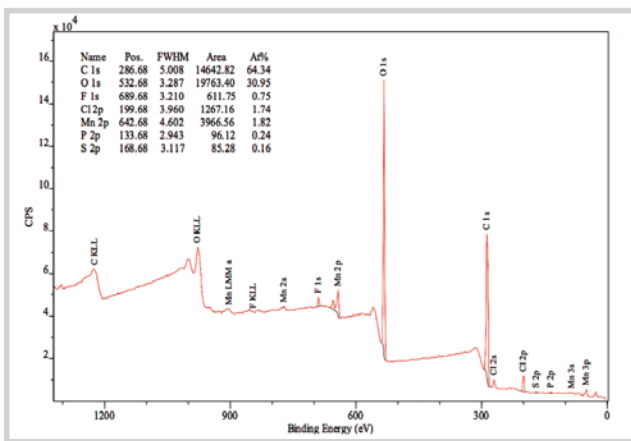
Hình 10. Phân bố kích thước hạt của mẫu GO M60-3



Hình 11. Mẫu GO M60-3



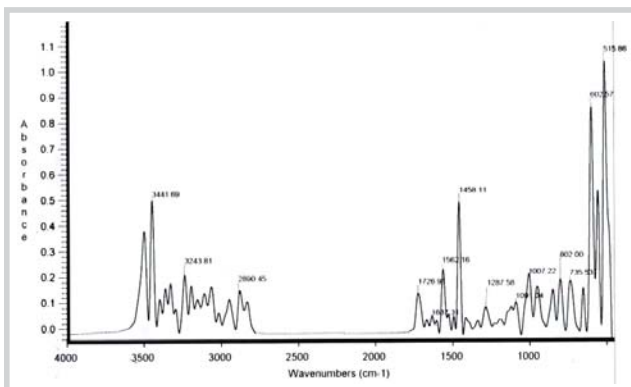
Hình 12. Mẫu GO M70-3



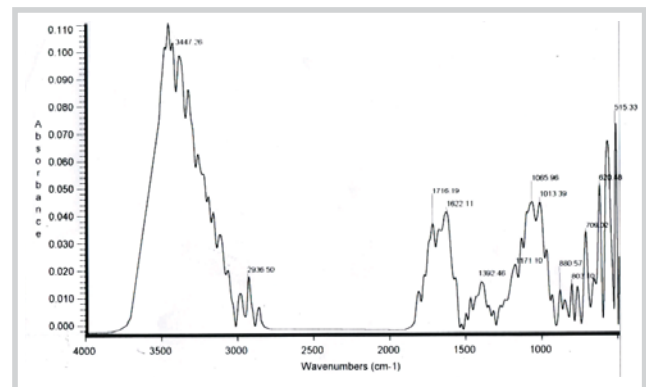
Hình 13. Kết quả phân tích XPS mẫu GO M60-3

Bảng 4. Thành phần khối lượng và thành phần nguyên tử của mẫu GO₆₀₋₃

Nguyên tố	Peak, eV	Tỷ lệ khối lượng, %	Thành phần, at. %
C	277	52,87	60,58
O	525	43,43	38,01
S	230	2,42	1,06
Cl	262	0,55	0,22
Mn	863	0,63	0,13
Tổng		100,00	100,00



(a)



(b)

Hình 14. Kết quả phân tích FT-IR của graphite nguyên liệu (A), GO M60-3 (B)

liên kết nhóm carboxylic -C(OOH) tại mức năng lượng 288,58eV. Điều này cho thấy ưu tiên tạo thành nhóm hydroxyl của quá trình oxy hóa graphite. Về tỷ lệ nguyên tố, oxy chiếm 38,01at.% so với 60,58at.% của carbon. Như vậy, mức độ oxy hóa của graphite đã đạt yêu cầu với số lượng lớn các nhóm chức chứa oxy. Điều này tương ứng với kết quả phân tích FT-IR ở phần sau.

3.4. Phân tích cấu trúc bằng phương pháp phổ hồng ngoại Frontier (FT-IR)

Mẫu phân tích dạng bột, được trộn cùng bột KBr, nén thành viên mỏng, phân tích trên thiết bị FT-IR Thermo Scientific Inc., NICOLET iS10. Kết quả được thể hiện trong Hình 14.

Đối với graphite nguyên liệu, hầu hết không chứa các nhóm chức chứa oxy. Sau quá trình oxy hóa, trên bề mặt GO đã xuất hiện các nhóm chức như sau: liên kết của nhóm hydroxyl -O-H (~3.400cm⁻¹), liên kết C=O của nhóm carboxylic (~1.720cm⁻¹) và liên kết C-O-C (1.250cm⁻¹). So sánh liên kết của nhóm hydroxyl trên hình ảnh phổ của graphite và GO cho thấy có sự khác nhau rõ rệt. Trên phổ FTIR của 2 mẫu GO xuất hiện nhóm hydroxyl trong cấu trúc của GO.

Trong cấu trúc của GO vẫn duy trì liên kết C=C của hydrocarbon thơm tại peak hấp phụ ~1.620cm⁻¹, các tấm mỏng GO vẫn duy trì cấu trúc, đa số các nhóm chức chứa oxy được đính ở biên của tấm GO. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích XPS đã trình bày ở trên. Tại peak

1.620cm⁻¹ cũng có thể là dao động của các phân tử nước bị hấp phụ trên bề mặt GO.

3.5. Phân tích bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM)

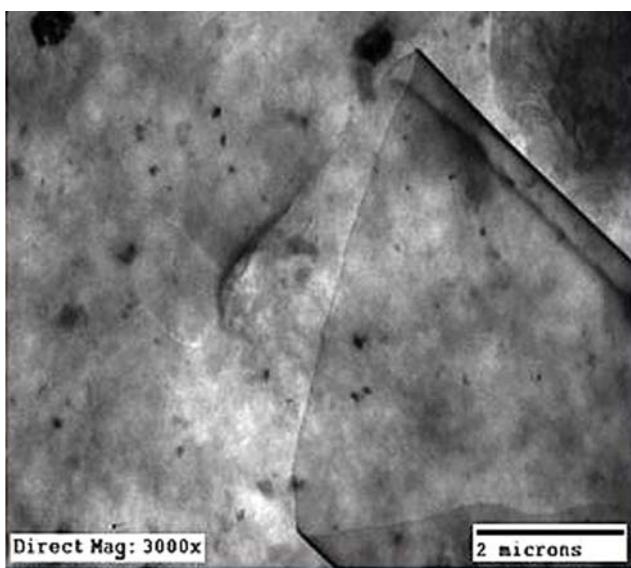
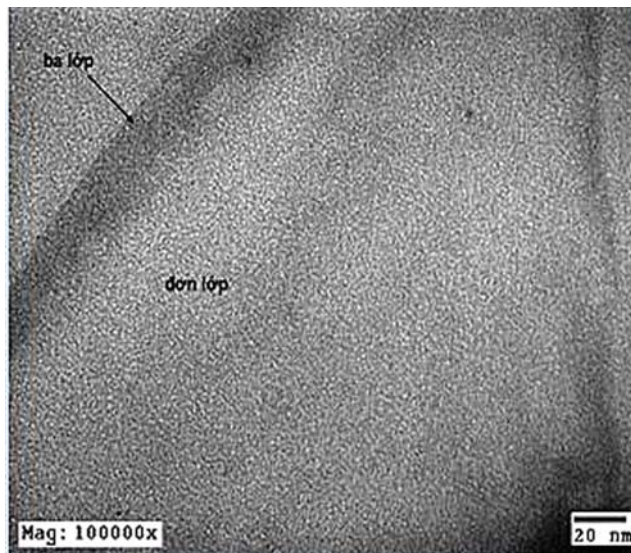
Đây là phương pháp được sử dụng để đánh giá cấu trúc từng lớp chi tiết và mức độ khuyết tật ở mức độ nguyên tử của vật liệu. Mẫu phân tích TEM được phân tán trong nước, đưa lên grid đồng, làm khô và phân tích trên kính hiển vi điện tử truyền qua TEM, JEM1010-JEOL. Mẫu dung dịch phân tán trong nước được pha loãng ở nồng độ 0,05mg/ml. Mẫu được chuẩn bị trên lưới đồng (Cu) có mạng carbon.

Kết quả cho thấy, GO sản phẩm có cấu trúc từ 1 lớp và bề mặt lớp không có các khuyết tật, đảm bảo khả năng tạo màng chống thấm nước của GO khi ứng dụng cho dung dịch khoan. Bình thường trong dung dịch phân tán với nồng độ cao, các phiến GO có xu hướng kết hợp với nhau tạo thành phiến nhiều lớp. Tuy nhiên, trong kết quả phân tích TEM, GO vẫn tồn tại ở dạng đơn lớp, dễ dàng bị cong, uốn trên bề mặt, tạo thành các nếp gấp với độ tương phản khác nhau (Hình 15). Hình ảnh này cho thấy quá trình oxy hóa không làm phá vỡ cấu trúc bề mặt của graphene và sản phẩm có thể ứng dụng cho mục đích của nghiên cứu.

4. Đánh giá tính năng của vật liệu nano GO làm phụ gia giảm tải nước cho dung dịch khoan dầu khí

Hai hệ dung dịch khoan nền được khảo sát so sánh để đánh giá tính năng của vật liệu trước và sau khi bổ sung phụ gia GO chế tạo được là: hệ dung dịch ức chế phèn nhôm FCL/AKK và hệ dung dịch polymer KCl/Glycol. Đây là 2 hệ dung dịch được sử dụng phổ biến hiện tại do dễ pha chế và giá thành rẻ. Tuy nhiên trong quá trình thi công còn những phức tạp về điều kiện giếng khoan, vỉa chứa đòi hỏi cần phải cải thiện các tính chất của 2 hệ dung dịch này. Khi đánh giá tính năng sản phẩm GO

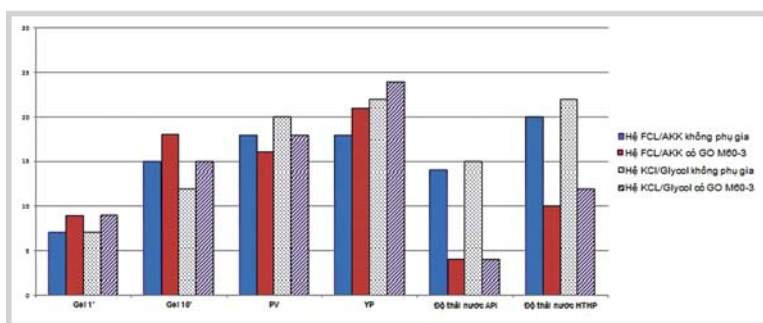
trong 2 hệ dung dịch, cần đo các thông số dung dịch ở điều kiện thường gồm: thông số lưu biến (PV, YP), độ bền gel; độ tải nước API và độ tải nước HTHP. Các mẫu dung dịch còn lại được nung 16 giờ ở nhiệt độ 150°C



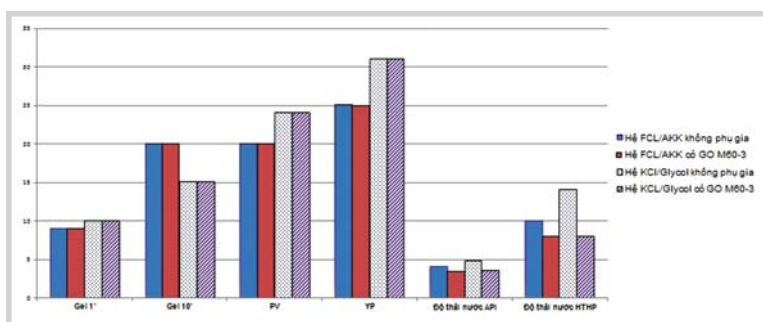
Hình 15. Ảnh TEM mẫu GO sản phẩm ở độ phân giải khác nhau

Bảng 5. Thành phần và nồng độ của các hệ dung dịch

Hệ FCL/AKK		Hệ KCl/Glycol	
Thành phần	Hàm lượng kg/m ³	Thành phần	Hàm lượng kg/m ³
Nước kỹ thuật (nước biển)		Acid citric	1 - 2
Bentonite	30 - 40	Duovis	3 - 5
CMC-HV	6 - 12	Na ₂ CO ₃ hoặc NaHCO ₃	0,5 - 0,7
FCL	10 - 20	Pacseal LV	10 - 15
KOH	2 - 7	PHPA	10
AKK	3 - 5	Polyalkylene glycol	30 - 40
Chất bôi trơn	2 - 4	Oxoscav	1,5 - 2
Graphite	1 - 2	Chất diệt khuẩn	1 - 1,5
Chất khử bọt	0,1 - 0,5	KCl	70 - 120
Chất diệt khuẩn	0,1 - 0,2	Chất bôi trơn	5 - 10
Barite	Theo yêu cầu	Barite	Theo yêu cầu



Hình 16. So sánh các thông số của các hệ dung dịch trước khi nung



Hình 17. So sánh các thông số của các hệ dung dịch sau khi nung

trong thiết bị lò nung quay, sau đó để nguội và đánh giá thông số dung dịch [9]. Các mẫu dung dịch khoan cần được đánh giá ở điều kiện trước và sau nung để đánh giá hoạt tính còn lại của dung dịch khoan sau khi nung nhằm mô phỏng quá trình tuần hoàn của dung dịch trong quá trình thi công thực tế. Các mẫu dung dịch đã bổ sung phụ gia GO với hàm lượng 0,5g/l cũng được đánh giá so sánh. Thành phần và nồng độ của các hệ dung dịch được tham khảo từ các nghiên cứu trước đây khi sử dụng GO trong dung dịch khoan nền (Bảng 5).

Kết quả về tính chất lưu biến và độ thải nước của các hệ dung dịch trước và sau khi nung 16 giờ ở nhiệt độ 150°C được thể hiện trong Hình 16 và 17.

Khi bổ sung phụ gia GO (mẫu M₆₀₋₃) với hàm lượng 0,5g/l vào cả hai hệ dung dịch FCL/AKK và KCl/Glycol thì thông số lưu biến (PV, YP, Gel1/10') tương đương nhau. Riêng các giá trị độ thải nước API, HTHP trước nung thấp hơn so với 2 mẫu dung dịch không chứa phụ gia. Đặc biệt, sau khi nung các mẫu dung dịch cho thấy, phụ gia nano GO đã giúp ổn định các thông số lưu biến của cả 2 hệ dung dịch, và cải thiện độ thải nước API và HTHP đạt yêu cầu kỹ thuật đặt ra. Do vậy, đối với cả 2 hệ dung dịch FCL/AKK và KCl/Glycol sau khi bổ sung phụ gia GO duy trì tính chất lưu biến và giảm độ thải nước của dung dịch ở nhiệt độ cao lên đến 150°C.

5. Kết luận

Nhóm tác giả đã tổng hợp được vật liệu nano GO từ nguồn nguyên liệu graphite tự nhiên của Việt Nam bằng phương pháp oxy hóa kết hợp với siêu âm phân lớp với điều kiện tối ưu cho quá trình oxy hóa cụ thể là: tỷ lệ thể tích H₃PO₄:H₂SO₄ = 9:1; tỷ lệ khối lượng

KMnO₄/graphite = 6:1; tỷ lệ acid/graphite = 100ml/1g; nhiệt độ thực hiện quá trình oxy hóa 60°C; thời gian oxy hóa trong 3 giờ. Kết quả phân tích tính chất, cấu trúc cũng như thành phần nguyên tố của GO sản phẩm cho thấy quá trình oxy hóa đã biến tính thành công các nhóm chức chứa oxy trên bề mặt và biên của tấm GO, với thành phần nhóm -OH cao hơn nhóm -OOH, cũng như GO có độ bền nhiệt tốt, và cho cấu trúc vỏ bùn mỏng chống mất nước giảm độ thải nước của dung dịch, đáp ứng yêu cầu của dung dịch khoan gốc nước đang được sử dụng ở Việt Nam.

Quá trình nghiên cứu chế tạo GO từ nguồn nguyên liệu graphite trong nước cho thấy khả năng tăng quy mô của công nghệ, do quy trình chế tạo đơn giản, nguyên liệu có thể sử dụng các hóa chất công nghiệp dễ tìm và giá thành không cao.

Kết quả nghiên cứu đánh giá tính năng của vật liệu nano GO làm phụ gia trong 2 hệ dung dịch khoan gốc nước cho thấy khả năng giúp giữ ổn định các tính chất của dung dịch, cũng như đạt được mục tiêu giảm thải nước của dung dịch ở nhiệt độ cao. Từ đó, có thể ứng dụng vật liệu này cho hệ dung dịch đang được sử dụng trong nước.

Tài liệu tham khảo

1. Nikhil V.Medhekar, Ashwin Ramasubramaniam, Rodney S.Ruoff, Vivek B.Shenoy. *Hydrogen bond networks in graphene oxide composite paper: Structure and mechanical properties*. ACS Nano. 2010; 4(4): p. 2300 – 2306.
2. B.C.Brodie. *Sur le poids atomique du graphite*. Annales de Chimie et de Physique. 1860; 59: p. 466 - 472.
3. L.Staudenmaier. *Verfahren zur Darstellung der graphitsäure*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 1898; 31(2): p. 1481 - 1487.
4. William S.Hummers Jr, Richard E.Offeman. *Preparation of graphitic oxide*. Journal of American Chemical Society. 1958; 80(6): p. 1339.

5. Daniela C.Marcano, Dmitry V.Kosynkin, Jacob M.Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B.Aleman, Wei Lu, James M.Tour. *Improved synthesis of graphene oxide*. ACS Nano. 2010; 4(8): p. 4806 - 4814.
6. A.Lerf, A.Buchsteiner, J.Pieper, S.Schottl, I.Dekany, T.Szabo, H.P.Boehm, *Hydration behavior and dynamics of water molecules in graphite oxide*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006. 67(5 - 6): p. 1106 - 1110.
7. Dmitry V.Kosynkin, Gabriel Ceriotti, Kurt C.Wilson, Jay R.Lomeda, Jason T.Scoresone, Arvind D.Patel, James E.Friedheim, James M.Tour. *Graphene oxide as a high-performance fluid-loss-control additive in water-based drilling fluids*. ACS Applied Materials & Interfaces. 2012; 4(1): p. 222 - 227.
8. T.Wakamatsu, Y.Numata. *Flotation of graphite*. Minerals Engineering. 1991; 4(7-11): p. 975 - 982.
9. Ngô Văn Tự, Hoàng Hồng Lĩnh, Phạm Thu Giang. *Bài giảng tham dự lớp bồi dưỡng kiến thức dung dịch khoan*. Viện Nghiên cứu Khoa học và Thiết kế Dầu khí biển (NIPI) - Vietsovpetro. 2005.

Synthesis of graphene oxide as a high-temperature fluid-loss-control additive in water-based drilling fluids from Vietnamese graphite

Nguyen Thi Thu Hien¹, Luong Van Thuong¹

Hoang Mai Chi¹, Ta Quang Minh¹

Nguyen Tran Hung², Vu Van Hung³

¹Vietnam Petroleum Institute

²Institute of Material Chemistry, Vietnam Academy of Military Science and Technology

³Research and Engineering Institute-Vietsovpetro

Summary

Nanomaterials such as nano-silica and nano-graphene have been studied and used as additives for drilling fluids or petro-chemicals in the oil and gas industry. In particular, nano-graphene oxide as a single layer of graphite has a honeycomb lattice structure of carbon atoms consisting of oxygen-containing functional groups outside the ring such as hydroxyl, epoxy, and carboxyl. This structure helps nano-graphene oxide in the polar media, especially water, and also allows expanding the applications of this material in water-based drilling fluid. This study presents a method of nano-graphene oxide synthesis from natural graphite material, and researches application capabilities of this material as a fluid-loss-control additive for reducing filtrate and stabilising the thermal properties of water-based drilling fluids when used at high temperatures up to 150°C.

Key words: Graphene oxide, graphite, nano structure, fluid-loss-control additive, drilling fluid, HTHP.