

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VẬT LIỆU NANOSILICA PHỤC VỤ QUÁ TRÌNH THU HỒI DẦU TRONG KHAI THÁC VÀ VẬN CHUYỂN THU GOM DẦU THÔ TẠI VIỆT NAM

ThS. Hoàng Thị Phương¹, GS.TS. Đinh Thị Ngọc²
 TS. Nguyễn Đăng Toàn², ThS. Trịnh Thanh Sơn¹
 KS. Nguyễn Thị Ngọc Bích¹, KS. Ngô Hồng Anh¹
 ThS. Nguyễn Lan Anh¹, KS. Phạm Hồng Trang¹

¹Viện Dầu khí Việt Nam

²Đại học Bách khoa Hà Nội

Email: phuonghth@vpi.pvn.vn

Tóm tắt

Bài báo giới thiệu kết quả nghiên cứu tổng hợp vật liệu nanosilica theo phương pháp hóa ướt, đồng thời đánh giá ảnh hưởng của nồng độ chất hoạt động bề mặt cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) đến cấu trúc của vật liệu nanosilica bằng các phương pháp đặc trưng hóa lý như: XRD, SEM, TEM, EDX, BET... Quá trình nghiên cứu đã lựa chọn được mẫu nanosilica có nồng độ 5% CTAB tại pH là 9,5, thời gian phản ứng trong 1 giờ và nhiệt độ là 550°C có khả năng hấp phụ dầu lớn (có diện tích bề mặt riêng lớn $SBET = 158,862\text{m}^2/\text{g}$, tỷ trọng khối thấp $0,2312\text{g}/\text{cm}^3$). Kết quả đánh giá các thông số của quá trình hấp phụ dầu thô Bạch Hổ cho thấy tại điều kiện nhiệt độ 30°C trong 1 giờ, 1g vật liệu nanosilica có khả năng hấp phụ được 9,27g dầu thô.

Từ khóa: Nanosilica, thu hồi dầu, hấp phụ, dầu thô.

1. Giới thiệu

Nanosilica là loại vật liệu nano có tiềm năng ứng dụng cao do có ưu điểm: tỷ trọng thấp, bền nhiệt và cơ học và trơ hóa học [1, 2]. Kích thước hạt có vai trò quan trọng trong quá trình ứng dụng vật liệu nanosilica, do đó có nhiều nghiên cứu đã tập trung vào việc giảm kích thước hạt của vật liệu này. Stöber và các cộng sự [3] đã nghiên cứu phương pháp tổng hợp các hạt nanosilica đơn lớp dạng cầu trong các dung dịch ancol khác nhau chứa các silicon alkoxide, với có mặt của xúc tác NH_3 , đạt được các hạt nanosilica có kích thước từ 50nm đến 1 μm . Chrusciel và Slusarski đã công bố quá trình tổng hợp vật liệu nanosilica dùng tiền chất là sản phẩm trao đổi ester giữa tetraethoxysilan với n-dexyl ancol và (aminopropyl) trimethoxysilane trong môi trường chất nhũ hóa [4]. Venkatathri [5] nghiên cứu ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt đến kích thước và sự phân bố kích thước các hạt nanosilica cho kết quả khi có sự xuất hiện của các chất hoạt động bề mặt, hiệu suất tạo nanosilica cũng như kích thước các hạt đều được cải thiện. Từ đó có thể thấy, quy trình chung để tổng hợp vật liệu nanosilica phải có các tiền chất chứa Si như các silicon alkoxide, môi trường phân tán có thể là nước hoặc các rượu như ethanol, isopropanol và chất xúc tác giúp đẩy nhanh quá trình thủy phân tiền chất như NH_3 và một số amin bậc thấp khác. Trong bài báo này, nhóm tác giả giới thiệu quy trình tổng hợp vật liệu nanosilica theo phương pháp hóa ướt, đồng thời nghiên

cứu ảnh hưởng của nồng độ chất hoạt động bề mặt CTAB đến tính chất của hạt nanosilica tạo thành và ứng dụng vật liệu nanosilica đã tổng hợp hấp phụ dầu thô Bạch Hổ trong điều kiện phòng thí nghiệm cho kết quả rất khả quan.

2. Thực nghiệm và kết quả tổng hợp vật liệu nanosilica

2.1. Hóa chất

Các hóa chất sử dụng: Tetraethyl orthosilicate (TEOS), dung dịch NH_3 25% khối lượng, ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) và cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). Nước cất được điều chế tại phòng thí nghiệm [6, 7].

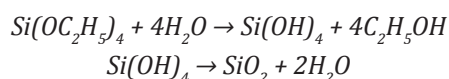
2.2. Tổng hợp vật liệu nanosilica

Chuẩn bị 6 cốc có cánh khuấy, cho ethanol vào từng cốc, khuấy đều với tốc độ 400 vòng/phút; nhỏ từ từ TEOS đồng thời với dung dịch NH_3 25% vào các cốc, tiếp tục khuấy đều trong 10 phút và siêu âm khoảng 40 phút.

Lần lượt cho vào từng cốc dung dịch CTAB có nồng độ 0% (ký hiệu mẫu M0), 5% (ký hiệu mẫu M5), 7% (ký hiệu mẫu M7), 8% (ký hiệu mẫu M8), 10% (ký hiệu mẫu M10), 12% (ký hiệu mẫu M12). Các mẫu được khuấy đều trong thời gian 1 giờ rồi đậy kín và để tĩnh qua đêm (khoảng 12 giờ). Lọc sản phẩm kết tủa trắng thu được bằng phễu lọc chân không và rửa bằng ethanol tuyệt đối đến khi pH của nước rửa tương đương với pH của ethanol. Sau đó, kết tủa

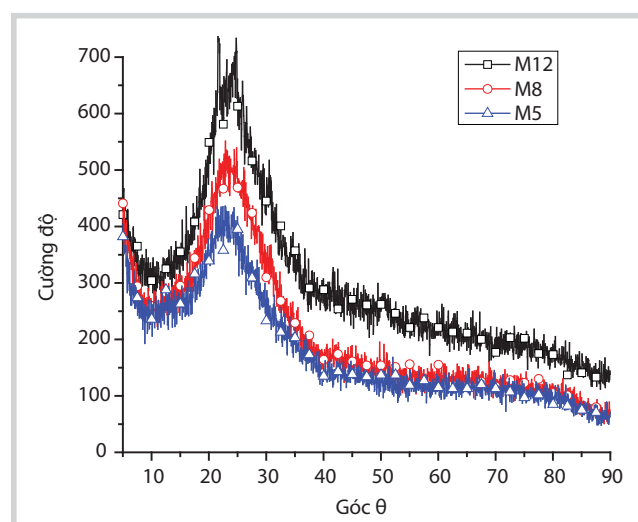
được đưa vào tủ sấy tại nhiệt độ 80°C trong vòng 10 - 15 giờ để sấy khô mẫu, sau đó nghiền mịn và nung tại nhiệt độ 550°C trong thời gian 3 giờ.

Phản ứng xảy ra theo cơ chế như sau:

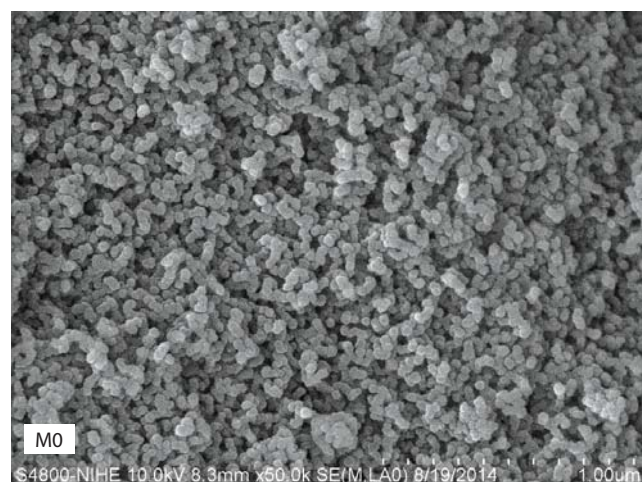


2.3. Các phương pháp đánh giá thực nghiệm

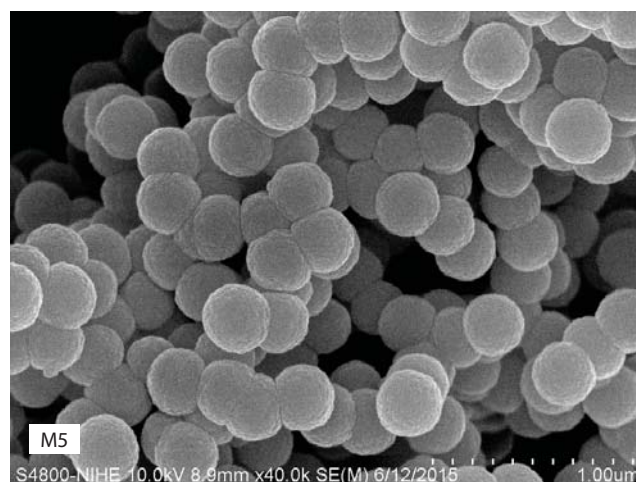
Sản phẩm của vật liệu tổng hợp được khảo sát qua ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) và ảnh hiển vi điện tử truyền qua (TEM - JEM 1010, M = x50 - 600.000), tại Phòng vi cấu trúc của Viện Vệ sinh Dịch tễ Trung ương. Khảo sát bằng máy nhiễu xạ tia X, Bruker D8 Advance (Cu K α , λ = 0,154046nm). Tốc độ quét 0,02°s⁻¹, tại Trung tâm Khoa học Vật liệu, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học



Hình 1. Giảm đồ đo nhiễu xạ tia X của vật liệu nanosilica M5, M8, M12 được nung ở nhiệt độ 550°C, trong thời gian 3 giờ



(a)



(b)

Hình 2. Mẫu nanosilica M0 (a) và M5 (b)

Quốc gia Hà Nội. Phổ hồng ngoại Fourier (FT-IR), phân tích nhiệt, tán xạ năng lượng (EDS) tại Viện Kỹ thuật Quân sự. Phương pháp BET tại Đại học Bách khoa Hà Nội.

2.3.1. Nghiên cứu tính chất cấu trúc vật liệu

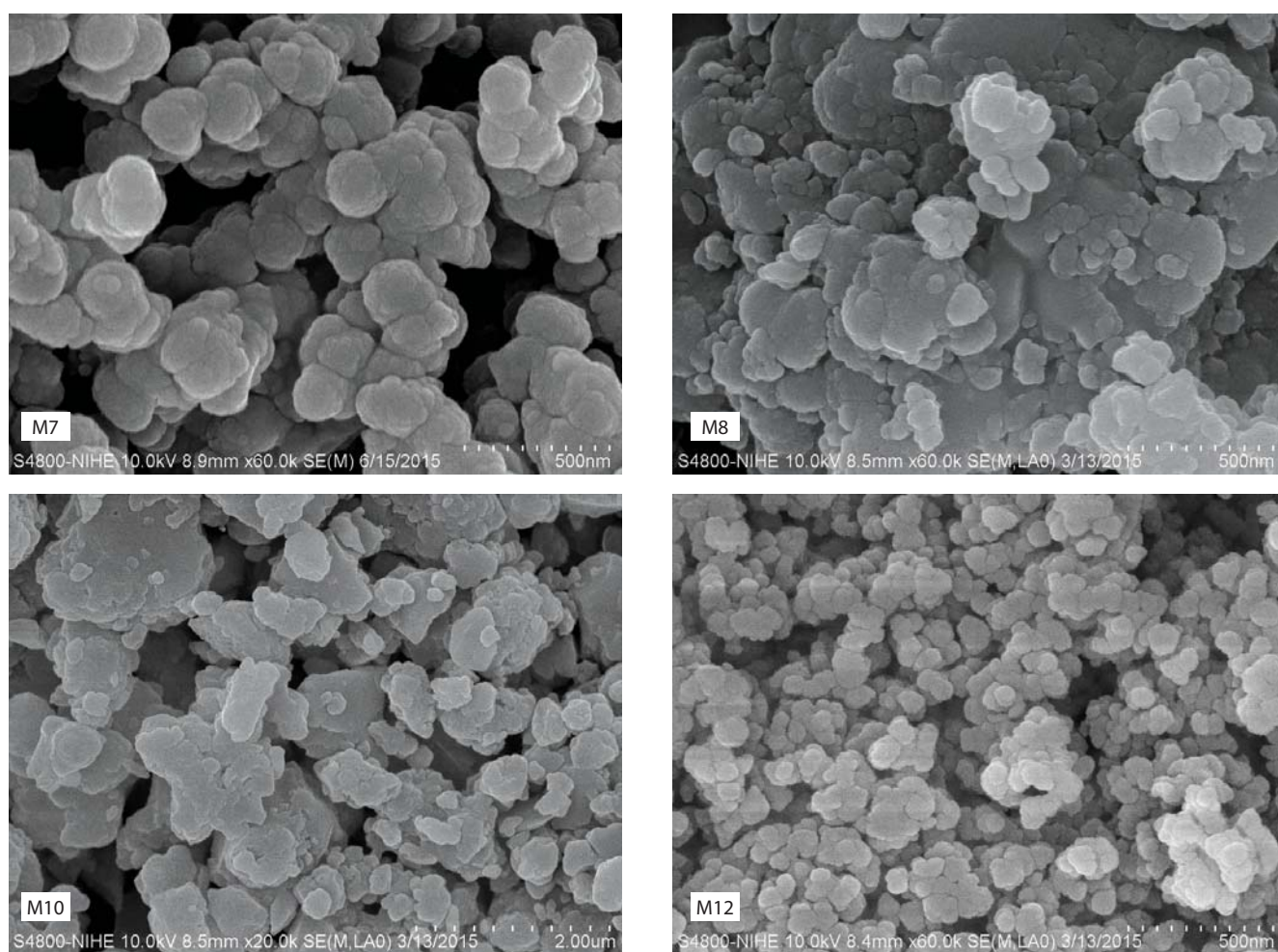
Kết quả đo nhiễu xạ tia X của các mẫu nanosilica tổng hợp từ mẫu M5 (màu xanh), M8 (màu đỏ) và M12 (màu đen) nung ở nhiệt độ 550°C được thể hiện trên Hình 1.

Trong Hình 1, các mẫu được đặc trưng bởi một đỉnh nhiễu xạ tia X có độ rộng bán phổ lớn nằm trong khoảng 19 - 22°, chứng tỏ mẫu có kích thước hạt nhỏ và cường độ yếu, gần như vô định hình. Độ rộng bán phổ của các mẫu M5, M8 gần như nhau, không thay đổi nhiều [8]. Điều này chứng tỏ rằng các hạt nanosilica có cấu trúc nano gần giống nhau.

2.3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất CTAB

Theo Hình 2, mẫu M0 khi chưa bổ sung chất tạo cấu trúc CTAB, sức căng bề mặt của mẫu lớn, các tiền chất Si(OH)₄ được tạo ra do quá trình thủy phân của TEOS phân tán không tốt trong dung dịch, nên các hạt có xu hướng kết tụ lại trong quá trình ngưng tụ. Khi có chất tạo cấu trúc CTAB, sức căng bề mặt của dung dịch giảm làm tăng khả năng phân tán của các tiền chất vào dung dịch, dẫn đến các hạt rời rạc hơn (mẫu M5). Tuy nhiên, khi nồng độ CTAB tăng lên 7%, 8%, 10%, 12%, sức căng bề mặt của dung dịch giảm xuống rất thấp, tạo điều kiện cho các hạt kết tụ trở lại (Hình 3).

Với mục đích tạo ra các hạt nanosilica vừa có kích thước nhỏ, vừa phân bố đồng đều rời rạc thì mẫu M5 với nồng độ 5% CTAB phù hợp hơn cả. Điều này chứng tỏ nồng độ CTAB có ảnh hưởng đến hình thái cấu trúc của



Hình 3. Ảnh SEM của các mẫu nanosilica M7, M8, M10, M12

vật liệu nanosilica. Nhóm tác giả cũng chụp các ảnh SEM của các mẫu nanosilica được tổng hợp ở các nồng độ khác nhau để khẳng định lựa chọn tối ưu này (Hình 3). Mẫu nồng độ tối ưu là mẫu M5 (5% CTAB/TEOS/ NH_3) được tiếp tục nghiên cứu tiếp ở các điều kiện khác như: môi trường pH, thời gian phản ứng...

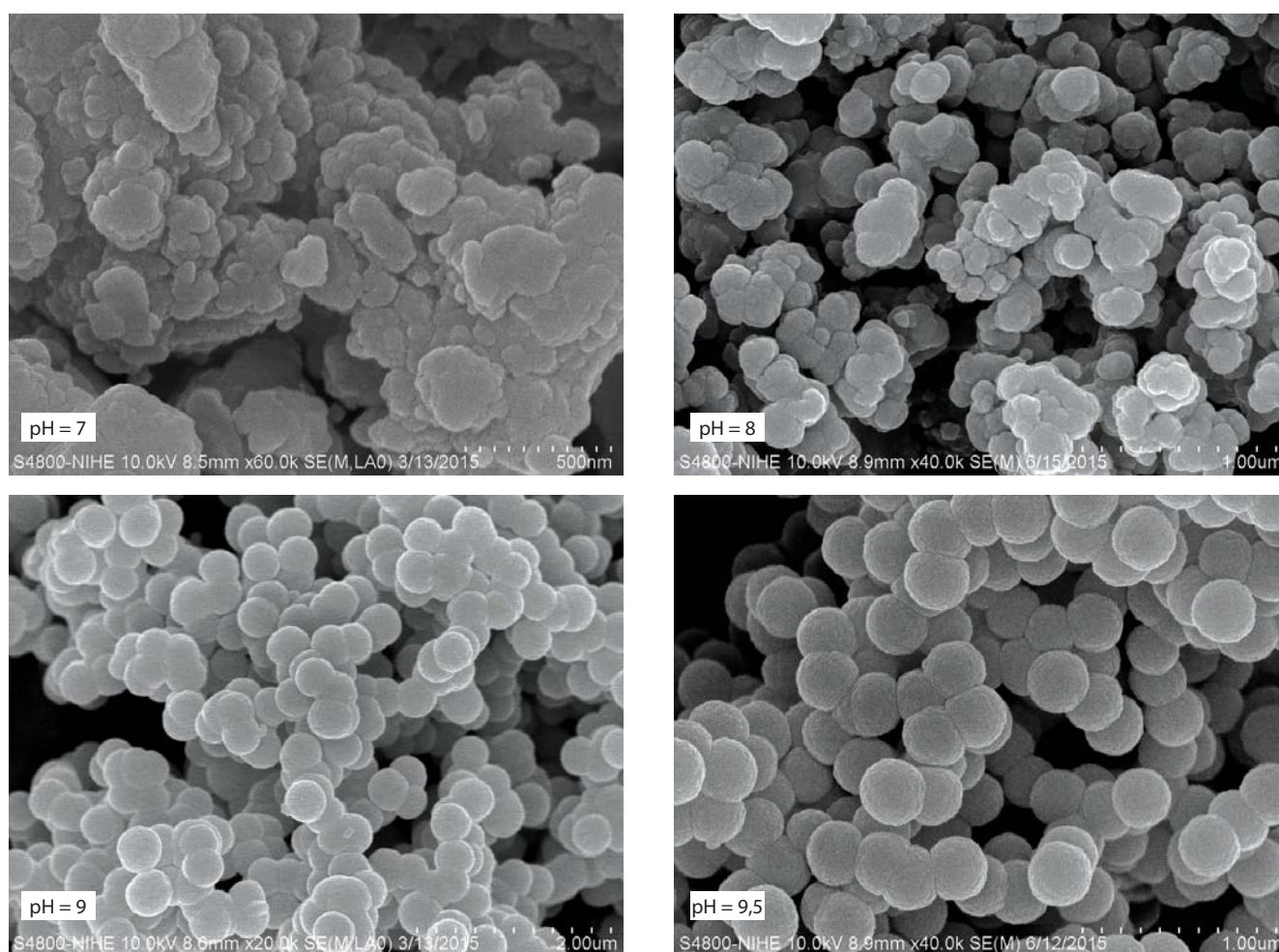
2.3.3. Nghiên cứu khảo sát ảnh hưởng của môi trường pH

Kết quả nghiên cứu độ pH của mẫu M5 với 5% CTAB/TEOS/ NH_3 cho thấy tốc độ phản ứng thủy phân (trong dung dịch TEOS được khuấy trộn ban đầu) tăng nhanh theo số mũ của nồng độ $[\text{OH}^-]$, nghĩa là với độ pH = 7 tốc độ của các phản ứng thủy phân lớn hơn rất nhiều so với pH = 8 - 10. Tốc độ phản ứng ngưng tụ cũng phụ thuộc vào nồng độ $[\text{OH}^-]$, khi khảo sát trong vùng pH > 7 tốc độ phản ứng ngưng tụ lớn hơn và lớn nhất ở pH = 9,5. Do vậy, với pH = 7 - 8 thì các hạt nanosilica được tạo thành có kích thước lớn hơn so với pH = 9 - 10. Nhóm tác giả thực hiện nghiên cứu này tại pH = 9,5 cho kết quả kích thước hạt tròn đều, tách rời nhau rõ rệt, phù hợp với kết quả nghiên cứu trước đó [3].

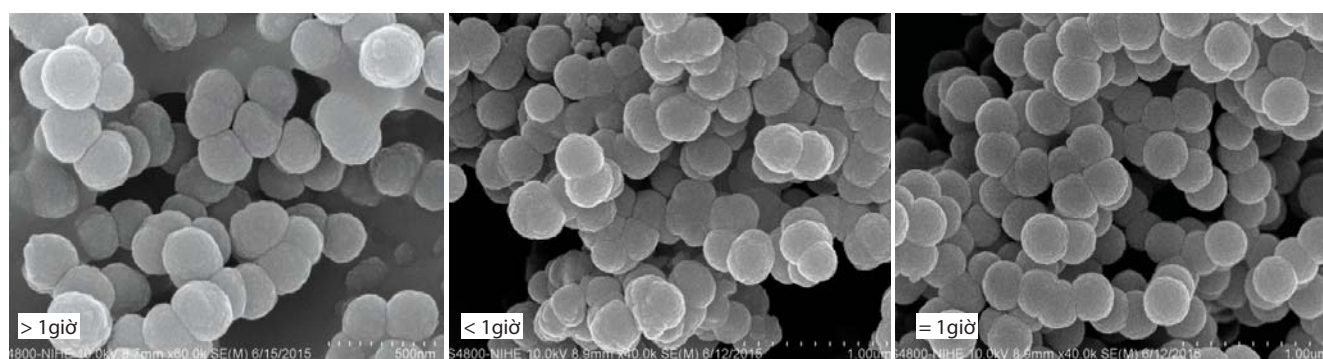
Với xúc tác bazơ (pH = 9,5), phản ứng thủy phân TEOS dễ dàng tạo thành dạng $\text{Si}(\text{OH})_4$ do ion OH^- có thể xâm nhập trực tiếp vào nguyên tử Si và thay thế từng phần các nhóm $-\text{OC}_2\text{H}_5$ của phân tử TEOS. Do đó, khi ngưng tụ các nhóm $\equiv\text{Si}(\text{OH})$ gel silica tạo thành có cấu trúc phân nhánh ưu tiên đều cho các phía, kết quả là vật liệu nanosilica tạo thành thường có dạng hình cầu như Hình 4 [9 - 14].

2.3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian phản ứng

Thời gian phản ứng có ảnh hưởng đến quá trình tạo hạt của vật liệu nanosilica. Nhóm tác giả đã thực hiện mẫu M5 với thời gian phản ứng < 1 giờ thì thấy các cấu trúc mắt xích liên kết $\text{Si} = \text{O}$ tạo thành chưa phát triển hết, các hạt kết tụ thành đám dính chặt vào nhau. Khi nhóm tác giả khảo sát tiếp ở thời gian > 1 giờ thì phản ứng kéo dài, các hạt bị già hóa, bám tụ vào nhau. Còn khi khảo sát ở thời gian 1 giờ thì độ tạo mầm kết tinh của các hạt vừa đạt nên cho cấu trúc hạt đồng đều hơn (Hình 5).



Hình 4. Mẫu nanosilica M5 ở pH = 7; pH = 8; pH = 9; pH = 9,5



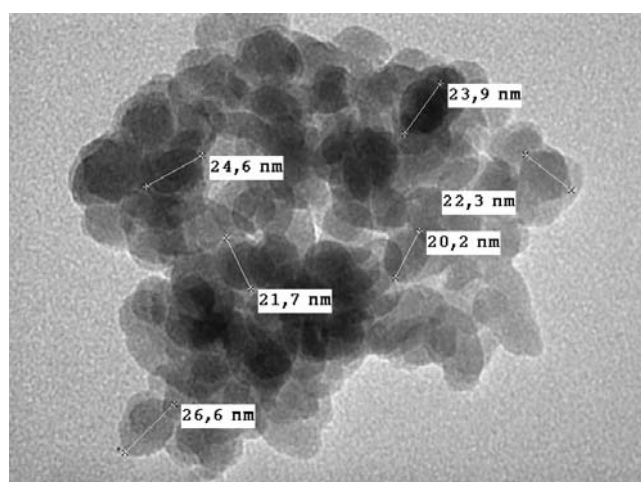
Hình 5. Mẫu M5 khảo sát ở các khoảng thời gian phản ứng khác nhau

Từ các nghiên cứu ảnh hưởng của môi trường pH và thời gian phản ứng khác nhau, nhóm tác giả chọn mẫu M5 tại thời gian 1 giờ và điều kiện pH = 9,5 tiếp tục nghiên cứu xác định trên hình ảnh TEM, phổ hồng ngoại IR, EDX và phân tích nhiệt độ.

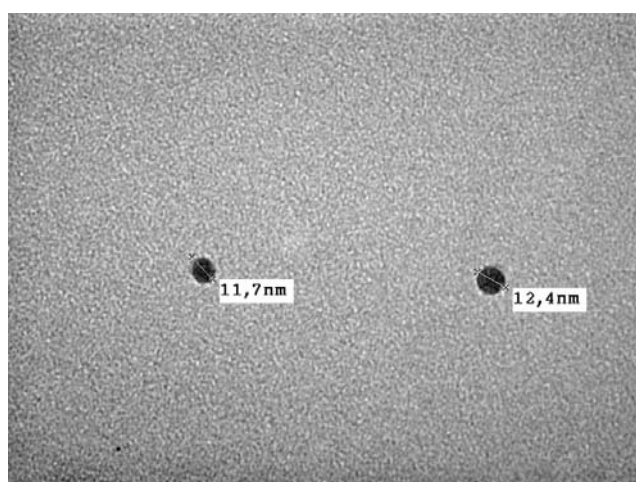
2.3.5. Nghiên cứu trên phổ hồng ngoại (FT-IR)

Phổ hồng ngoại của silica được tổng hợp từ TEOS bằng phương pháp sol - gel với xúc tác kiềm (NH_3) trên

Hình 7 cho thấy dao động hóa trị không đối xứng là dao động đối xứng của nhóm Si - O tương xứng xuất hiện ở số sóng δ không đối xứng ($\text{Si} - \text{O}$) = 1.100cm^{-1} và V đối xứng ($\text{Si} - \text{O}$) = 984cm^{-1} (số sóng không đối xứng), dao động biến dạng của nhóm Si - O ở số sóng δ ($\text{Si} - \text{O}$) = 450cm^{-1} (d - ký hiệu cho dao động biến dạng). Peak rộng ở vùng $3.000 - 3.750\text{cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm OH (trong đó Si - OH và nước liên kết) với đỉnh số sóng ν (OH) = 3.775cm^{-1} [15, 16].

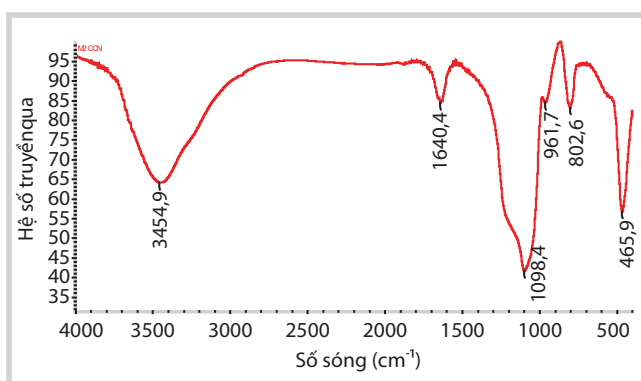


Nano Silica.002
Print Mag: 208000x @ 51mm
2:31:47 p 11/18/14
TEM Mode: Imaging
20nm
HV=80,0kV
Direct Mag: 100000x
EMLab-NIHE

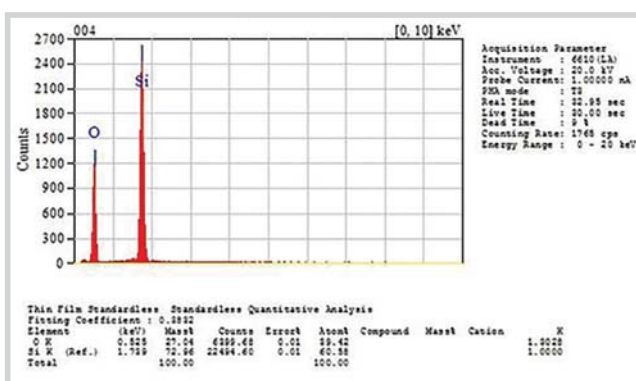


Nano Silica.004
Print Mag: 208000x @ 51mm
2:32:40 p 11/18/14
TEM Mode: Imaging
20nm
HV=80,0kV
Direct Mag: 100000x
EMLab-NIHE

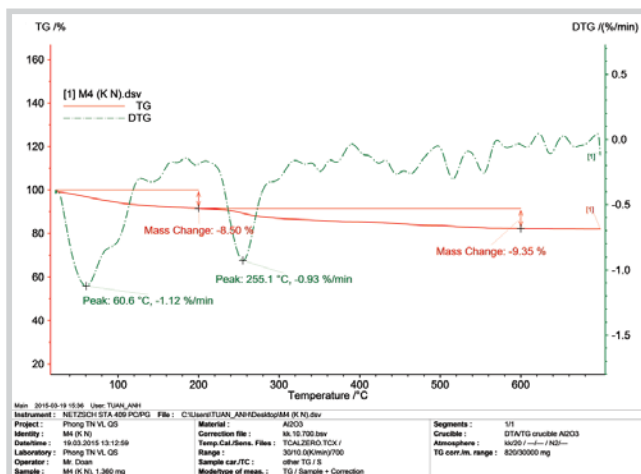
Hình 6. Ảnh TEM của mẫu M5 tại pH = 9,5



Hình 7. Phổ hồng ngoại của mẫu nanosilica M5



Hình 8. Phổ EDX của mẫu nanosilica M5



Hình 9. Giải đồ phân tích nhiệt độ của mẫu nanosilica M5

2.3.6. Nghiên cứu xác định trên phổ tán xạ năng lượng (EDX)

Nhóm tác giả thực hiện đo phổ tán xạ năng lượng (EDX) mẫu M5 để khảo sát thành phần chính của vật liệu nanosilica (Hình 8). Có 2 peak năng lượng chứa các nguyên tố thành phần Si và O, trong đó Si chiếm tỷ lệ 60% và O

chiếm tỷ lệ 40% khối lượng mẫu nanosilica tổng hợp được. Điều này cho thấy mẫu tinh khiết đặc trưng của vật liệu nanosilica và không có chứa peak các thành phần khác.

2.3.7. Khảo sát độ bền nhiệt của vật liệu

Hình 9 cho thấy có 2 khoảng mất khối lượng chính. (i) Từ nhiệt độ bắt đầu nung đến 210°C, là khoảng nhiệt độ tách nước hấp phụ vật lý có trong vật liệu nanosilica [17]. Đỉnh mất khối lượng trên đường DTG xuất hiện ở khoảng 60 - 100°C, phù hợp với sự bốc hơi mạnh của nước tại nhiệt độ sôi. (ii) Từ nhiệt độ 210 - 600°C (khoảng nhiệt độ đạt cao nhất), là khoảng mất khối lượng chủ yếu do quá trình ngưng tụ các nhóm -OH bề mặt - tức là quá trình ngưng tụ tách nước với TEOS để khóa các nhóm silanol. Quá trình này làm tăng tính kỵ nước cho sản phẩm. Đỉnh mất khối lượng tập trung ở nhiệt độ khoảng 255°C do tốc độ ngưng tụ các nhóm -OH mạnh nhất. Nhóm tác giả chọn nhiệt độ nung vật liệu nanosilica sau biến tính tại nhiệt độ 550°C nhằm thực hiện triệt để việc ngưng tụ các nhóm silanol có trong vật liệu.

Bảng 1. Các tính chất hóa lý cơ bản của mẫu M5

TT	Tính chất	Đơn vị	Phương pháp thử (hoặc tài liệu)	Giá trị
1	Tỷ trọng khối	g/cm ³	D 6683	0,2312
2	Độ tan trong nước	%	D 1110	0,01
3	Kích thước hạt trung bình	nm	TEM	23

Bảng 2. Các tính chất hóa lý quan trọng của dầu thô Bạch Hổ

TT	Tính chất	Đơn vị	Phương pháp thử	Giá trị
1	Tỷ trọng ở 20°C	-	D 3505	0,8467
2	Nhiệt độ đông đặc	°C	D 87	32,5
3	Trọng lượng phân tử	g/mol	D 6579	252,1
4	Độ nhớt tại 50°C	cSt	D 445	11,21
5	Hàm lượng lưu huỳnh	% khối lượng	D 4294	0,0358
6	Hàm lượng paraffin	% khối lượng	D 5443	24,8
7	Hàm lượng nhựa và asphaltene	% khối lượng	D 6560	4,38

Từ các kết quả nghiên cứu trên, nhóm tác giả lựa chọn được mẫu M5 tối ưu nồng độ là 5% CTAB xác định pH tại 9,5 với thời gian phản ứng 1 giờ và nhiệt độ phản ứng 550°C. Các tính chất hóa lý cơ bản của mẫu M5 (5% CTAB/TEOS/NH₃) được thể hiện trong Bảng 1.

Với các kết quả cho mẫu nanosilica tổng hợp được ở trên nhóm tác giả sẽ thử nghiệm hấp phụ dầu thô trong mục 3.

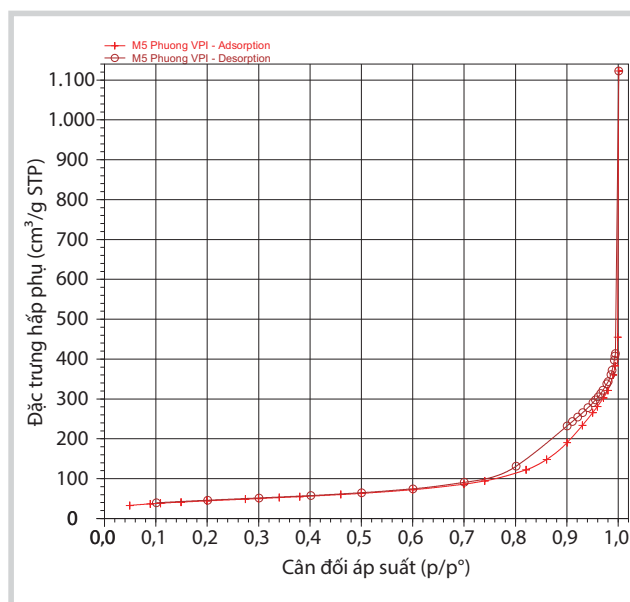
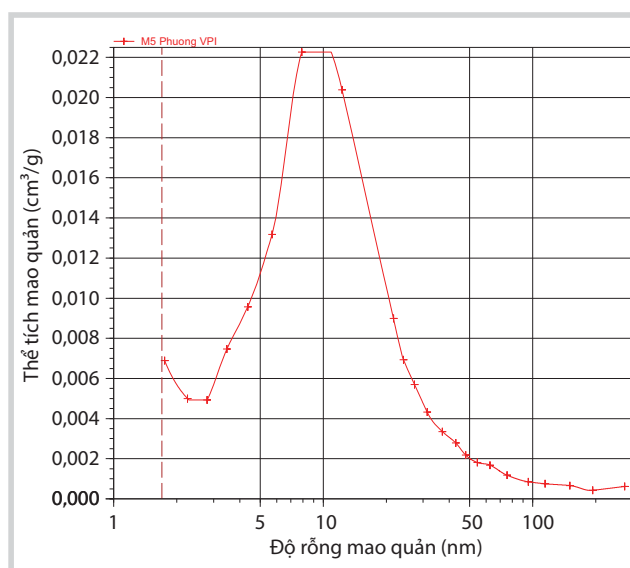
3. Kết quả nghiên cứu hấp phụ dầu thô trên mẫu nanosilica tổng hợp

Bảng 1 cho thấy vật liệu nanosilica tổng hợp được rất nhẹ (tỷ trọng khối 0,2312g/cm³) giúp cho vật liệu nổi trên mặt nước dễ dàng hơn. Tuy nhiên, khi tiếp tục quan sát thí nghiệm, vẫn có một lượng nhỏ vật liệu nanosilica bị chìm xuống nước, chứng tỏ tính kỵ nước chưa cao và cần phải cải thiện tính chất này. Vật liệu nanosilica có tính kỵ nước tốt vừa giúp giữ vật liệu trên mặt thoáng chất lỏng, vừa tăng khả năng hấp phụ thu hồi dầu thô - hợp phần có tính kỵ nước mạnh.

Đặc điểm nổi bật khác của vật liệu nanosilica là tan rất ít trong nước, giúp tránh thất thoát chất hấp phụ vào môi trường nước. Bề mặt riêng của nanosilica khá cao, đạt 158,862m²/g, phù hợp kích thước hạt nano 11 - 25nm.

Tính chất bề mặt của vật liệu nanosilica đặc trưng bằng phương pháp BET. Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ của vật liệu được thể hiện trong Hình 10.

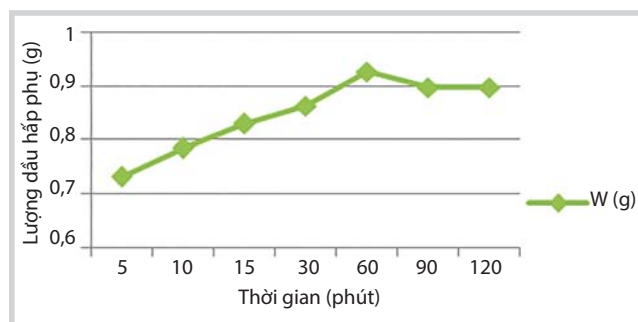
Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ của nanosilica cho thấy đây là vật liệu có chứa cấu trúc mao quản trung bình nhờ xuất hiện vòng trễ trong vùng áp suất tương đối trong khoảng 0,74 - 0,96. Tuy nhiên, vòng trễ khá hẹp chứng tỏ các mao quản trung bình có kích thước lớn. Diện tích bề mặt riêng của vật liệu nanosilica theo BET

**Hình 10.** Đường đẳng nhiệt hấp phụ - giải hấp N₂ của vật liệu nanosilica mẫu M5**Hình 11.** Đường phân bố mao quản của vật liệu nanosilica M5

là $158,862\text{m}^2/\text{g}$, khi phân tích theo phương pháp t-Plot tìm ra được thể tích mao quản là $0,005214\text{cm}^3/\text{g}$, chứng tỏ đây là vật liệu nanosilica chứa đa số các mao quản trung bình. Nguyên nhân của việc xuất hiện nhiều mao quản trung bình là do trong quá trình tổng hợp có sử dụng chất hoạt động bề mặt CTAB, đóng vai trò như một chất tạo cấu trúc, thúc đẩy quá trình tự sắp xếp các tiểu phân silica trên các bó mixen tạo thành trong dung dịch. Đường phân bố mao quản của vật liệu nanosilica được thể hiện trong Hình 11.

Các tính toán dựa trên đường phân bố mao quản chỉ ra đường kính mao quản trung bình của vật liệu nanosilica là khoảng $14,3\text{nm}$, lớn hơn khá nhiều so với một số vật liệu mao quản trung bình. Giảm đồ Hình 10 cho thấy đường kính mao quản tập trung trong khoảng $8 - 15\text{nm}$, khá gần với đường kính mao quản trung bình. Với kích thước mao quản tập trung trong khoảng này, các phân tử có trong dầu thô đều có khả năng khuếch tán vào trong mao quản, tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình hấp phụ thu hồi dầu.

Nhóm tác giả khảo sát ảnh hưởng của thời gian hấp phụ dầu lên hàm lượng dầu bị hấp phụ trong vật liệu nanosilica. Các khảo sát này đều được thực hiện tại nhiệt độ 40°C trong phòng thí nghiệm. Hình 12 thể hiện hình ảnh của nanosilica trước và sau quá trình hấp phụ dầu.

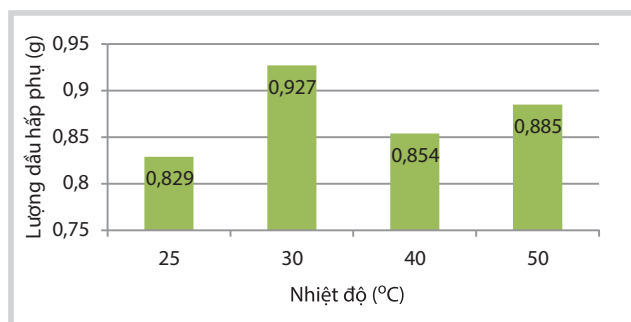


Hình 12. Ảnh hưởng của thời gian khi hấp phụ dầu thô

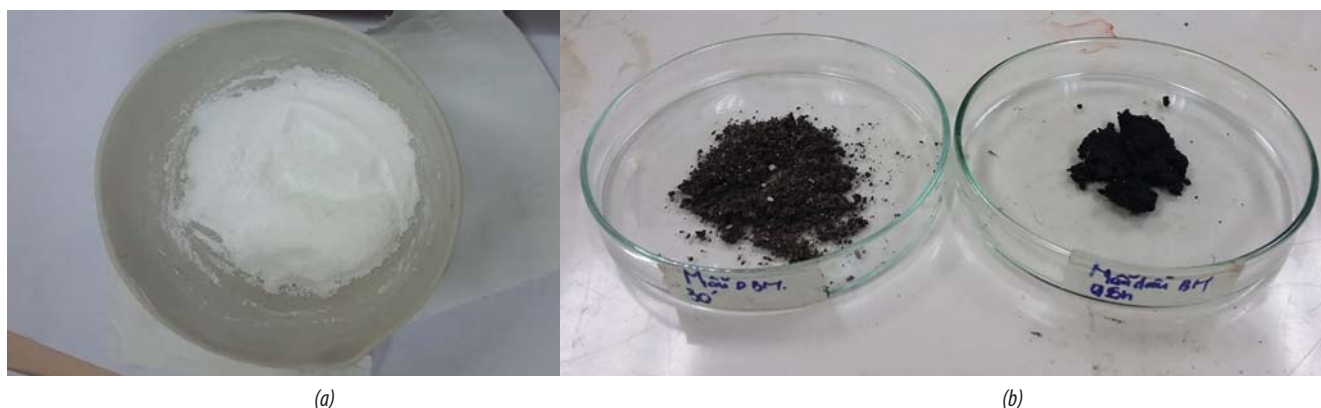
Hình 12 cho thấy lượng dầu hấp phụ trên vật liệu nanosilica tăng theo thời gian, tuy nhiên sau đó tốc độ tăng lại giảm dần. Hiện tượng này là do quá trình hấp phụ luôn đạt tốc độ cao nhất ở giai đoạn đầu khi nồng độ dầu trong nước cao nhất và nanosilica thấp nhất. Ngay sau 5 phút đầu, lượng dầu đi vào vật liệu nanosilica đã đạt tỷ lệ $r = 0,731/0,1 = 7,31$, nghĩa là một khối lượng nanosilica có thể tiếp nhận 7,31 khối lượng dầu thô. Lượng dầu hấp phụ tiếp tục tăng và đạt cực đại tại 1 giờ, với tỷ lệ $r = 0,927/0,1 = 9,27$. Tuy nhiên sau 1 giờ, lượng dầu hấp phụ bắt đầu giảm và sau đó đạt trạng thái cân bằng [1, 17 - 19].

Như vậy, trong điều kiện nhiệt độ 40°C sau thời gian 1 giờ, một khối lượng nanosilica có thể hấp phụ 9,32g khối lượng dầu thô. Sau đó, nhóm tác giả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ dầu, với điều kiện thời gian hấp phụ được cố định trong 1 giờ (Hình 13).

Khả năng hấp phụ dầu thô của vật liệu nanosilica tăng khi nhiệt độ tăng từ 25°C lên 40°C , sau đó giảm nhanh khi nhiệt độ tăng cao trên 40°C . Nguyên nhân của hiện tượng này là do quá trình hấp phụ luôn xảy ra đồng thời với quá trình giải hấp. Ở nhiệt độ dưới 40°C , tốc độ của quá trình hấp phụ tăng nhanh hơn tốc độ của quá trình giải hấp nên hiệu quả thu hồi dầu tăng. Ngược lại, khi nhiệt độ cao hơn 40°C , tốc độ của quá trình giải hấp



Hình 13. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hấp phụ dầu thô Bạch Hổ



Hình 14. Nanosilica trước hấp phụ (a) và sau khi hấp phụ (b)

lại tăng nhanh hơn so với tốc độ của quá trình hấp phụ, làm giảm hiệu quả thu hồi dầu. Hai nhiệt độ thích hợp nhất trong trường hợp khảo sát này là 30°C và 40°C, tại đó tỷ lệ r gần giống nhau. Vì vậy nhóm tác giả chọn điều kiện cho quá trình hấp phụ dầu thô là nhiệt độ 30°C trong thời gian 1 giờ [20 - 23].

Như vậy, với điều kiện được lựa chọn cho quá trình hấp phụ là nhiệt độ 30°C trong thời gian 1 giờ, cứ 1g nanosilica có khả năng hấp phụ được 9,27g dầu thô, chứng tỏ khả năng hấp phụ dầu của vật liệu khá tốt. Tuy nhiên, khả năng hấp phụ này vẫn có thể cải thiện do tính kỵ nước của vật liệu nanosilica chưa cao. Trong các nghiên cứu tiếp theo, nhóm tác giả sẽ tiến hành biến tính nanosilica bằng cách hữu cơ hóa bề mặt nhằm tăng tính kỵ nước cho vật liệu, giúp quá trình hấp phụ dầu tốt hơn.

4. Kết luận

- Đã tổng hợp được vật liệu nanosilica với nồng độ tối ưu 5% CTAB tại pH = 9,5, thời gian phản ứng trong 1 giờ và nhiệt độ ở 550°C;
- Lựa chọn mẫu nanosilica M5 (5% CTAB/TEOS/NH₃) là mẫu có diện tích bề mặt riêng lớn 158,862m²/g, tỷ trọng khối thấp 0,2312g/cm³ đem thử nghiệm đánh giá khả năng hấp phụ dầu thô Bạch Hổ;
- Khảo sát được các thông số của quá trình hấp phụ dầu thô Bạch Hổ loang trên mặt nước tại điều kiện nhiệt độ thích hợp là 30°C và thời gian 1 giờ. Với 1g vật liệu nanosilica có khả năng hấp phụ được 9,27g dầu. Đây sẽ là kết quả làm cơ sở cho nghiên cứu tiếp theo biến tính vật liệu nhằm tăng hiệu quả thu hồi dầu trong quá trình khai thác.

Tài liệu tham khảo

1. L.T.Zhang, Wenfa Xie, Y.D.Wu, Y.S.Zheng. *Thermal annealing of SiO₂ fabricated by flame hydrolysis deposition*. Chinese Physics Letters. 2003; 20(8): p. 1366 - 1368.
2. Junjun Gu, Wei Jiang, Fenghe Wang, Mudan Chen, Jianyu Mao, Tan Xie. *Facile removal of oils from water surfaces through highly hydrophobic and magnetic polymer nanocomposites*. Applied Surface Science. 2014; 301: p. 492 - 499.
3. W.Stöber, A.Fink, E.Bohn. *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*. Journal of Colloid and Interface Science. 1968; 26(1): p. 62 - 69.
4. J.Chrusciel, L.Slusarski. *Synthesis of nanosilica by the sol-gel method and its activity toward polymers*. Materials Science. 2003; 21(4): p. 461 - 469.
5. N.Venkatathri. *Synthesis of silica nanosphere from homogeneous and heterogeneous systems*. Bulletin of Materials Science. 2007; 30(6): p. 615 - 617.
6. Kimberly S.Butler, Paul N.Durfee, Christophe Theron, Carlee E.Ashley, Eric C.Carnes, C.Jeffrey Brinker. *Protocells. Modular mesoporous silica nanoparticle-supported lipid bilayers for drug delivery*. SMALL 10 Anniversary Special Issue II. 2016; 12(16): p. 2173 - 2185.
7. Tie-Zhen Ren, Zhong-Yong Yuan, Bao-Lian Su. *Surfactant-assisted preparation of hollow microspheres of mesoporous TiO₂*. Chemical Physics Letters. 2003; 374: p. 170 - 175.
8. N.D.Singho, M.R.Johan. *Complex impedance spectroscopy study of silica nanoparticles via sol-gel method*. International Journal of Electrochemical Science. 2012; 7: p. 5604 - 5615.
9. S.Giri. *Synthesis and characterization of zirconia coated silica nanoparticles for catalytic reactions*. National Institute of Technology, Rourkela, India. 2008.
10. Jörg Knipping, Hartmut Wiggers, Bernd Rellinghaus, Paul Roth, Denan Konjhdzic, Cedrik Meier. *Synthesis of high purity silicon nanoparticles in a low pressure microwave reactor*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2004; 4(8): p. 1039 - 1044.
11. Lingyun Hao, Xinglong Gong, Shouhu Xuan, Hong Zhang, Xiuqing Gong, Wanquang Jiang, Zuyao Chen. *Controllable fabrication and characterization of biocompatible core-shell particles and hollow capsules as drug carrier*. Applied Surface Science. 2006; 252(24): p. 8724 - 8733.
12. T.Sugama, B.Lipford. *Hydrothermal light-weight calcium phosphate cements: use of polyacrylnitrile-shelled hollow microspheres*. Journal of Materials Science. 1997; 32(13): p. 3523 - 3534.
13. Q.Sun, P.J.Kooyman, J.G.Grossmann, P.H.H.Bomans, P.M.Frederik, P.C.M.M.Magusin, T.P.M.Beelen, R.A.Van Santen, N.A.J.M.Sommerdijk. *The formation of well-defined hollow silica spheres with multilamellar shell structure*. Advanced Materials. 2006; 15(13): p. 1097 - 1100.
14. S.H.Zhang, I. Laurer, K.K.Unger. *Advance. Material*, 9, 254 (1997).
15. H.Aguiar, J.Serra, P.González, B.León. *Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and raman spectroscopies*. Journal of Non-Crystalline Solids. 2009; 355(8): p. 475 - 480.

16. T.Matsoukas, E.Gulari. *Monomer-addition growth with a slow initiation step: a growth model for silica particles from alkoxides*. Journal of Colloid and Interface Science. 1989; 132(1).
17. Xiang-yang Zhou, Chang-lin Li, Deng-wei Hou, Jie Li, Shang-yuan Wu. *Thermal stability and oil absorption of aluminum hydroxide treated by dry modification with different modifiers*. Transactions of Nonferrous Metals Society China. 2008; 18(4): p. 908 - 912.
18. X.Shen, Y.Zhai, Y.Sun, H.Gu. *Preparation of monodisperse spherical SiO₂ by microwave hydrothermal method and kinetics of dehydrated hydroxyl*. Journal of Materials Science & Technology. 2010; 26(8): p. 711 - 714.
19. B.Gorji, M.R.Allahgholi Ghasri, R.Fazaeli, N.Niksirat. *Synthesis and characterizations of silica nanoparticles by a new sol-gel method*. Journal of Applied Chemical Research. 2012; 6: p. 22 - 26.
20. Katarzyna Chruszcz Lipska, Ewa Knapik, Stanislaw Rychlicki, Jerzy Stopa. *Assessment of the quality of surface water from selected area of active oil exploitation*. AGH Drilling, Oil, Gas. 2015; 32(1): p. 65 - 76.
21. Hoàng Thị Phương, Nguyễn Trung Thành, Đinh Thị Ngọc. *Nghiên cứu quá trình hấp phụ dầu thô trên vật liệu nano silica*. Tạp chí Xúc tác và Hấp phụ. 2016; 5(1): trang 75 - 80.
22. Đinh Thị Ngọc, Hoàng Thị Phương, Hoàng Xuân Tiến, Nguyễn Trung Thành. *Nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ tiền chất/amoniac đến cấu trúc vật liệu nanosilica*. Tạp chí Hóa học. 2016.
23. Hoàng Thị Phương, Hoàng Xuân Tiến, Đinh Thị Ngọc. *Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ chất hoạt động bề mặt CTAB đến cấu trúc vật liệu nanosilica*. Tạp chí Hóa học. 2016; 51(1): trang 59 - 63.
24. Nano Werk. *Nanotechnology-based solutions for oil spills*. www.nanowerk.com. 21/2/2011.
25. V.Rajakovic, G.Aleksic, M.Radetic, Lj.Rajakovic. *Efficiency of oil removal from real wastewater with different sorbent materials*. Journal of Hazardous Materials. 2007; 143(1 - 2): p. 494 - 499.
26. E.Knapik, J.Stopa, A.Marzec. *Foams stabilized with nanoparticles for gas well deliquification*. Polish Journal of Chemical Technology. 2014; 16(2): p. 114 - 117.
27. B.Gorji, M.R.Allahgholi Ghasri, R.Fazaeli, N.Niksirat. *Synthesis and characterizations of silica nanoparticles by a new sol-gel method*. Journal of Applied Chemical Research. 2012; 6: p. 22 - 26.
28. H.Khorsand, N.Kiayee, A.H.Masoomparast. *Optimization of amorphous silica nanoparticles synthesis from rice straw ash using design of experiments technique*. Particulate Science and Technology: An International Journal. 2013; 31: p. 366 - 371.
29. C.Boissière, M.Kümmel, M.Persin, A.Larbot, E.Prouzet. *Spherical MSU-1 mesoporous silica particles tuned for HPLC*. Advanced Functional Materials. 2001; 11(2): p. 129 - 135.
30. Michael Grün, Iris Lauer, Klaus K.Unger. *The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41*. Advanced Materials. 1997; 9(3): p. 254 - 257.
31. Yawen Zhang, Michael E.Grass, Susan E.Habas, Feng Tao, Tianfu Zhang, Peidong Yang, Gabor A.Somorjai. *One-step polyol synthesis and langmuir-blodgett monolayer formation of size-tunable monodisperse rhodium nanocrystals with catalytically active (111) surface structures*. The Journal of Physical Chemistry. 2007; 111(33): p. 12243 - 12253.
32. Yongchun Chen, Shuxue Zhou, Haihua Yang, Limin Wu. *Structure and properties of polyurethans/nanosilica composites*. Journal of Applied Polymer Science. 2005; 95(5): p. 1032 - 1039.
33. Tserennadmin Dagiisuren, Enkhtur Erdenebileg, Lkhanaajav Nyam, Namsrai Javkhilantugs. *Synthesis and characterization of nanosilica and adsorption of metal ion*. Conference: Strategic Technology. June 2013.
34. N.Y.Rahmawati, A.H.Harisna, W.Khoirunnisa, N.Yasvinawati, S.B.Sumitro. *Production and characterization of nanosilica from bagasse through biosynthesis using lactobacillus bulgaricus*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2016; 16(6): p. 6114 - 6118.
35. H.Khorsand, N.Kiayee, A.H.Masoomparast. *Optimization of amorphous silica nanoparticles synthesis from rice straw ash using design of experiments technique*. Journal Particulate Science and Technology. 2013; 31(4): p. 366 - 371.
36. S.Giri. *Synthesis and characterization of zirconia coated silica nanoparticles for catalytic reactions*. M.Sc. Chemistry Thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India. 2008.
37. Masahiro Toyoda, Kouji Moriya, Jun-ichi Aizawa,

Hidetaka Konno, Michio Inagaki. *Sorption and recovery of heavy oil by using exfoliated graphite*. Part I. Maximum sorption capacity. *Desalination*. 2000; 128(3): p. 205 - 211.

38. Gopalu Karunakaran, Rangaraj Suriyaprabha, Palanisamy Manivasakan, Rathinam Yuvakkumar,

Venkatachalam Rajendran, Periyasamy Prabu, Narayanasamy Kannan. *Effect of nanosilica and silicon sources on plant growth promoting rhizobacteria, soil nutrients and maize seed germination*. *IET Nanobiotechnology*. 2013; 7(3): p. 70 - 77.

Study on the synthesis of nanosilica for oil recovery in Vietnam

Hoang Thi Phuong¹, Dinh Thi Ngo², Nguyen Dang Toan²
Trinh Thanh Son¹, Nguyen Thi Ngoc Bich¹, Ngo Hong Anh¹
Nguyen Lan Anh¹, Pham Hong Trang¹

¹Vietnam Petroleum Institute

²Hanoi University of Science and Technology

Email: phuongth@vpi.pvn.vn

Summary

This paper presents the results of nanosilica preparation by wet chemical synthesis, and evaluates the effect of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) surfactant concentration on the structure of the as-synthesised nanosilica by chemical-physical characterisation methods such as XRD, SEM, TEM, EDX, and BET. The research process has selected a sample of nanosilica with 5% concentration of CTAB, pH at 9.5, reaction time of 1 hour and temperature at 550°C. The sample shows a high adsorbability (having a large surface area with SBET = 158.862 m²/g, and a low bulk density of 0.2312 g/cm³). The results of evaluation of the parameters of Bach Ho crude oil adsorption process show that at the temperature of 30°C, 1 gram of nanosilica is capable of adsorbing 9.27 grams of crude oil in 1 hour.

Key words: Nanosilica, oil recovery, adsorption, crude oil.