



УДК 622.245.514

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ТАМПОНАЖНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОДОБАВОК

IMPROVING THE QUALITY OF PLUGGING MATERIALS USING NANO-ADDITIVES

Григорьев Александр Юрьевич

аспирант кафедры бурения нефтяных и газовых скважин,
Уфимский государственный нефтяной технический университет
alexgrigu@gmail.com

Аннотация. Для повышения качества тампонажных материалов предлагается использование нанодобавок, ввиду высокой удельной поверхности и меньших энергозатрат на активацию частиц. Проведены исследования прочностных характеристик нано- CaCO_3 и нано-Fe.

Ключевые слова: тампонажный раствор, цементирование, нанодобавки, повышение качества.

Grigoriev Alexander Yurievich

Postgraduate Student of the Department of
Oil and Gas Well Drilling,
Ufa State Petroleum Technological University
alexgrigu@gmail.com

Annotation. To improve the quality of plugging materials, it is proposed to use nano-additives, due to the high specific surface area and lower energy consumption of the activation of particles. Studies of the strength characteristics of nano- CaCO_3 and nano-Fe have been carried out.

Keywords: cement slurry, cementing, nano-additives, quality improvement.

Повышение качества тампонажных материалов является одной из актуальных задач при цементировании скважин. Полученная в итоге крепь должна иметь высокую адгезионную прочность и прочность на сжатие, устойчивость к загрязнению как буровым раствором в процессе цементирования, так и к пластовым флюидам, которые, в противном случае, приведут к возникновению межколонных перетоков / давлений.

Одним из перспективных направлений в области заканчивания скважин является применение наноразмерных модифицирующих добавок. Обладая крайне малым размером частиц подобные добавки имеют высокую удельную поверхность, соответственно, это ведет к повышенной химической реактивности за счет меньшей энергии, необходимой для их активации.

К примеру, в 2016 году М. Murtaza, М.К. Rahman и А.А. Al-Majed исследовали влияние наноглины на прочностные характеристики цементного камня и, в результате, получили прирост прочности на сжатие с 3268 до 6967 psi (22,53 до 48,04 Мпа) при добавлении 1 % добавки, при этом реологические характеристики тампонажной смеси практически не изменились. В дополнение их исследования показали, что применение наноглины уменьшает пористость, то есть, часть пор занимает наночастицами, к тому же при увеличении концентрации данной добавки не отмечается образование микротрещин при высоких температурах [1].

Исследование Б.А. Сулейманова и Э.Ф. Велиева показало, что использование нанодобавок SiO_2 и TiO_2 в концентрациях 1,5–2 % от массы сухого цемента дает положительную динамику прироста прочности. Итоговое изменение прироста прочности на сжатие для нанопорошка SiO_2 составило 35,71 % и 18 % на ранних и поздних этапах твердения, для TiO_2 – 37,14 и 20 %, соответственно [2].

При твердении вяжущего происходит два процесса, противоположных друг другу: растворение составляющих цемента в дисперсной среде и выкристаллизовывание продуктов твердения из перенасыщенного раствора [4]. Под действием воды зерна цемента создают перенасыщенный раствор, из которого выделяются кристаллы продуктов гидратации. Этот процесс носит флуктуационный характер. При наличии подложки зародыши возникают в виде тонких мономолекулярных пленок на поверхности – это происходит из-за беспорядочной миграции молекул новообразований по поверхности подложки.

В соответствии с уравнением Фольмера при прочих равных условиях необходимо уменьшить энергию образования для большей вероятности возникновения зародыша. Эта энергия прямо пропорциональна площади поверхности зародыша и удельной поверхностной энергии новообразования, и для образования в объеме требуется большее количество энергии, чем на границе раздела фаз.

Таким образом, для образования на подложке зародышей меньшего размера необходимо уменьшить между ними удельную межфазную поверхностную энергию – она минимально, если граница фаз энергетически ненасыщена и велика, а материал, создающий эти границы по своим кристаллохимическим характеристикам идентичен выделяющейся фазе [5].

Для проведения исследований были выбраны нанопорошки карбоната кальция и железа, как материалы, соответственно, ввиду большей и малой идентичности с участвующими в процессе гидратации веществами и, соответственно, различным влиянием на этот процесс.



Во время проведения исследований проводилось измерение реологических характеристик цементных растворов, а также прочности цементного камня на ультразвуковом анализаторе прочности Fann 420 ATC при 30 и 60 градусов по Цельсию. В качестве эталона был принят цементный раствор на основе портландцемента ПЦТ-1-G-СС-1. Концентрация нанодисперсных добавок была принята 0,01 % от массы сухого цемента, так как по результатам предыдущих исследований при 24 °С она показала наиболее эффективный прирост прочности для ПЦТ-1-G-СС-1 [3].



Рисунок 1 – Ультразвуковой анализатор прочности Fann 420 ATC

Приготовление цементных растворов, а также их испытание проводилось в соответствии с ISO-10426-2-2003.

По результатам исследований были получены следующие данные:

1. Реологические характеристики при комнатной температуре и после циркуляции в атмосферном консистометре при 30 и 60 °С были полностью аналогичны. Отклонение от эталонных значений составляло 1–2.

2. Показатели прочности при измерении прочности на сжатие при 30 °С и 60 °С указаны в таблице 1:

Таблица 1 – Прочность на сжатие в МПа при температуре 30 и 60 °С

Наименование	Время, ч					
	12		16		24	
Температура, °С	30	60	30	60	30	60
ПЦТ-1-G	6,76	17,7	10,5	20,4	16,24	23,7
ПЦТ-1-G + 0,01 % nanoCaCO ₃	3,82	21,93	6,25	24,89	10,82	28,28
ПЦТ-1-G + 0,01 % nanoFe	6,98	18,28	10,9	20,87	16,83	23,97

Преобразуя полученные данные в процентный прирост прочности на сжатие получаем:

Таблица 2 – Изменение прочности на сжатие от эталонного в процентах

Наименование	Время, ч					
	12		16		24	
Температура, °С	30	60	30	60	30	60
ПЦТ-1-G	–					
ПЦТ-1-G + 0,01 % nanoCaCO ₃	–43,52 %	23,9 %	–40,44 %	22,02 %	–33,35 %	19,28 %
ПЦТ-1-G + 0,01 % nanoFe	3,28 %	3,28 %	3,83 %	2,31 %	3,64 %	1,1 %

3. Прочность на сжатие при 30 °С с добавлением нанопорошка карбоната кальция изменилась в отрицательную сторону, среднее значение 39,1 %. Однако при 60 °С динамика изменения положительная, среднее значение – 21,73 %.

4. Прочность на сжатие с добавлением нанопорошка железа показала положительную динамику при разных температурах. Среднее значение при 30 °С – 3,46 %; при 60 °С – 2,35 %.

Исходя из полученных данных, можно сделать следующие выводы:

1. Отрицательная динамика изменения прочности при 30 °С объясняется недостаточной энергией для активации, так как при 60 °С динамика является положительной (+21,73 %). То есть влияние



температуры для тампонажных смесей с применением нанодобавок в соответствии с уравнением Аррениуса имеет большее значение, чем предполагалось.

2. Динамика изменения прочности при добавлении нанопорошка железа практически одинакова при 30 и 60 °С, соответственно, данная добавка слабо участвует в процессе гидратации и, вероятнее всего, является армирующей добавкой, дополнительно влияя на уменьшение пористости цементного камня.

3. Повышение прочности цементных растворов с применением обеих добавок свидетельствует о образовании зародышей не только в объеме, но и на поверхности наночастиц. Что ведет к более равномерной и плотной кристаллизационной структуре и уменьшению пористости цементного камня. Применение подобного материала при цементировании скважин может уменьшить количество осложнений, связанных с нарушением целостности цементного кольца.

Литература:

1. Murtaza M., Rahman, M.K., Al-Majed A.A. Effect of Nanoclay on Mechanical and Rheological Properties of Oil Well Cement Slurry Under HPHT Environment. International Petroleum Technology Conference (2016, November 12). Doi :10.2523/IPTC-18989-MS. – URL : <https://onepetro.org/IPTCONF/proceedings-abstract/16IPTC/3-16IPTC/D031S047R003/154160> (дата обращения 6.03.2021.)

2. Сулейманов Б.А., Велиев Э.Ф. О влиянии гранулометрического состава и наноразмерных добавок на качество изоляции затрубного пространства в процессе цементирования скважин // SOCAR Proceedings. – 2016. – № 6. – С. 4–10.

3. Григорьев А.Ю. Влияние нанокarbonатных добавок на повышение прочности тампонажного материала // Сборник XII Международной научно-практической конференции молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники – 2019». – Уфа, 2019.

4. Агзамов Ф.А., Измухамбетов Б.С., Токунова Э.Ф. Химия тампонажных и промывочных растворов: учебное пособие. – СПб. : ООО «Недра», 2011. – 268 с.

5. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов: учебник для хим.-технол. спец. вузов. – М. : Высш. шк., 1989. – 384 с.

References:

1. Murtaza M., Rahman, M.K., Al-Majed A.A. Effect of Nanoclay on Mechanical and Rheological Properties of Oil Well Cement Slurry Under HPHT Environment. International Petroleum Technology Conference (2016, November 12). Doi :10.2523/IPTC-18989-MS. – URL : <https://onepetro.org/IPTCONF/proceedings-abstract/16IPTC/3-16IPTC/D031S047R003/154160> (дата обращения 6.03.2021.)

2. Suleymanov B.A., Veliyev E.F. On the influence of granulometric composition and nanosize additives on the quality of isolation of annular space in the process of cementing wells // SOCAR Proceedings. – 2016. – № 6. – P. 4–10.

3. Grigoriev A.Yu. Influence of nanocarbonate additives on increasing the strength of plugging material // Collection of XII International Scientific and Practical Conference of Young Scientists «Actual problems of science and technology – 2019». – Ufa, 2019.

4. Agzamov F.A., Izmukhambetov B.S., Tokunova E.F. Chemistry of plugging and washing solutions: study guide. – SPb. : ООО Nedra, 2011. – 268 p.

5. Kuznetsova T.V., Kudryashov I.V., Timashev V.V. Physical Chemistry of Binder Materials: Textbook for Chemical Engineering Universities. – M. : Higher School, 1989. – 384 p.