DOI: 10.17122/ntj-oil-2019-5-11-27

УДК 622.245

Ф.А. Агзамов, Э.Р. Исмагилова, З.И. Оздоев (Уфимский государственный
нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация)

АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЛЕЧИВАНИЯ ВОДОПРОВОДЯЩИХ КАНАЛОВ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Farit A. Agzamov, Elvira R. Ismagilova, Zelimkhan I. Ozdov (Ufa State
Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation)

ANALYSIS OF MATERIALS FOR THE HEALING OF WATER PASSAGES IN THE CEMENT STONE

Введение

Работы по получению самовосстанавливающихся материалов начались в 1980-х годов с Дональда Джуда. Широкую известность получили работы Сибрандван дер Цваага, Шеба Д. Бергмана и Фреда Вудла, Ричарда П. Вула, Д.И. Ву, Н.Р. Соттоса, исследователей из Университета Кардиффа. В обзоре Эрин Б. Мерфи и Фреда Вудла представлены активаторные механизмы и способы залечивания каналов. Под руководством Хенка Джонкерса проводились исследования самовосстанавливающегося бетона, основанные на введении бактерий, способных производить отложения кальция.

Однако только компания Шлюмберже является единственной, разработавшей и успешно применяющей для цементирования скважин «самозалечивающийся» цемент Futur. Кроме воды роль активации цементной системы Futur выполняют углеводородные газы.

Цели и задачи

Поиск материалов для модифицирования тампонажных цементов, способных к автономному «залечиванию» водопроводящих каналов за счет пластовой воды. При этом добавка должна набухать, не позволяя жидкости фильтроваться через цементный камень.

Background

The concept of self-healing polymeric materials has been known since the 1980s. It features a possibility of the polymeric components for healing micro-cracks which studied by Donald Jud. The most fundamental works are by Sybrand van der Zwaag, Sheba D. Bergman and Fred Wudl, Richard P. Wool, D.Y. Wu, N.R. Sottos, and researchers from the Cardiff University. The overview of Erin B. Murphy and Fred Wudl encompasses the triggering mechanisms and the ways of channels mending. The study of self-healing concrete under the control of Henk Jonkers demonstrated the ability of bacteria species to produce calcium precipitate while incorporated into the concrete.

However, Schlumberger is the only service company which elaborated and successfully applied the «self-healing» well cement called Futur. Besides, the healing mechanism of the cement systems Futur is triggered not only by water but also by hydrocarbon gases.

Aims and Objectives

To search for materials for well cement modification demonstrating the capability of autonomous «healing» of water-conducting channels by the formation water passed through. At the same time, the additive should swell thus blocking the water passing channels in the cement stone.

В исследованиях использованы: полиакриламид (ПАА), водонабухающий полимер (ВНП В-615), полиакрилат натрия (ПАН), сшитые сополимеры ПАА, активные гидроизолирующие минеральные добавки и набухающие эластомеры. Для повышения эффективности добавки подвергались дополнительной диспергации в дезинтеграторе при скоростях соударения 150 м/с.

Результаты

Рассмотрено самовосстановление цементного камня после создания искусственных трещин. Произведена оценка набухания реагента в воде. Определена эффективность действия различных гидрофобизаторов. Исследованы влияние различных сред на кинетику набухания, а также влияние температуры среды на процесс самовосстановления. Результаты исследования доказывают принципиальную возможность существования самозалечивающихся цементов, и, как следствие, возможность восстановления крепи скважины.

The next materials were used in the study: polyacrylamide (PAA), water-swelling polymer (VNP V-615), sodium polyacrylate (SP), cross-linked PAA copolymers, active waterproofing mineral additives and swelling elastomers. In order to increase the efficiency, the additives were additionally dispersed by the disintegrator at the impact velocities of 150 m/s.

Results

The paper discusses the self-healing of cement stone after creating artificial cracks. The evaluation of the swelling of the reagent in water. The effectiveness of the action of various water repellents is determined. The effect of various media on the kinetics of swelling, as well as the effect of medium temperature on the self-healing process, is investigated. The research results prove the fundamental possibility of the existence of self-healing cements and the possibility of the restoration of cement sheath.

Ключевые слова: цементный камень; водопроводящие каналы; самовосстанавливающиеся материалы; триггерный механизм; автономное самовосстановление цементного камня

Key words: cement stone; water passages; self-healing materials; triggering mechanism; autonomous cement sheath repair

Исторический обзор

История эксплуатации разновозрастных скважин показывает, что цементный камень является наиболее уязвимым звеном и способен легко разрушаться под действием динамических нагрузок и давлений, действующих изнутри обсадной колонны, от воздействия агрессивных пластовых флюидов, действующих со стороны горных пород [1]. Однако существует возможность сохранения целостности крепи скважины при соответствующей модификации цементов. Задачу по улучшению качества цементного камня с использованием специальных добавок, способного

эффективно герметизировать пространство между стенкой скважины и обсадной колонной, а также устранять каналообразование до момента образования системы трещин и заколонной циркуляции воды (ЗКЦ), ставят перед собой многие российские и иностранные ученые. Одним из перспективных решений указанной задачи является применение «самозалечивающихся» цементов.

Концепция самовосстанавливающихся полимерных материалов известна уже с 1980-х гг. В 1981-м в своей работе Дональд Джуд отразил возможность исцеления невидимых микротрещин с целью продления срока службы полимерных компонентов [2].

Первыми статьями, которые продемонстрировали способность ряда полимерных материалов «самозалечивать» трещину были: «Пассивное умное самовосстановление в полимерных матричных композиционных материалах», опубликованная в Вирджинии, США [3] и «Автономное исцеление полимерных композитов» [4], где были обнародованы успешные попытки оценить закономерность разрастания трещины в полимерных материалах и их восстановление. В 2003 г. группа исследователей из разных американских университетов продемонстрировала самовосстанавливающийся армированный волокнами структурный полимер, который представлял собой матричный композитный материал с микрокапсулированным химическим катализатором, подвергавшийся трещинообразованию при комнатной температуре [5]. С тех пор многократно возрос интерес, связанный с поиском материалов и исследованием механизма самовосстановления, притянув внимание различных стратегически важных организаций - от архитектурных агентств, гражданского строительства до ВВС США [6] и Европейского космического агентства [7], которые вложили значительные средства для проведения исследований самовосстанавливающихся полимеров.

Первый обзор широкого спектра самовосстанавливающихся материалов был написан профессором Делфтского технического университета, доктором Сибрандван дер Цваагом, который описал категории, различные подходы к разработке и фактические строительные способности таких материалов, как керамика, полимеры и металлы [8]. Наиболее убедительные исследования, связанные с явлением самовосстановления материалов, были продемонстрированы Делфтским техническим университетом во время проведения в 2007 г. Первой международной конференции по самовосстанавливающимся материалам, проходившей в Нидерландах. В то же время группа американских исследователей разработала концепцию эффективного размера частиц инкапсулированных самовосстанавливающихся полимеров, которые были соразмерны максимально возможному размеру трещины, таким образом, результат ис-

следований продемонстрировал достижение желаемого восстановительного эффекта [9].

В журнале «Химия материалов», опубликованном в 2008 г., доктор Шеба Д. Бергман и профессор Фред Вудл, основываясь на свойстве обратимости, полностью описали способность полимеров к восстановлению [10]. Те же результаты были подтверждены и дополнены исследовательской группой из Университета Уорика, которая более детально изучила явление самовосстановления в полимерах [11]. Профессор Ричард П. Вул внес вклад в материаловедение, описав механическое и термическое повреждение и заживление полимеров [12]. Команда Д.И. Ву в своей статье описала механизм разрушения и концепцию заживления в полимерных системах, а также предложила методы оценки эффективности самовосстановления [13]. Полный спектр применения самовосстанавливающих способностей материалов был обобщен в работах китайских исследователей [14]. Команда авторитетных и опытных исследователей под руководством Н.Р. Сотоса представила общественности новую концепцию в статье «Биоинспирированные материалы для самоочистки и самовосстановления», которая продемонстрировала перспективу самовосстановления с помощью интегрированных биосистем и автономного реагирования на повреждения [15]. Первое «Потенциальное применение самовосстанавливающихся материалов в строительной отрасли» было официально опубликовано группой исследователей из Университета Кардиффа, которые подняли проблему долговечности цементных материалов и предсказали высокий спрос на самовосстанавливающиеся бетоны [16].

Однако на сегодняшний день компания Шлюмберже является единственной нефтесервисной компанией, разработавшей и успешно применяющей «самозалечивающийся» цемент Futur, который активно применяется для цементирования скважин. Кроме того, роль триггерного механизма для активации цементной системы Futur выполняют углеводородные газы. Таким образом, при появлении трещин в цементном камне некоторые компоненты проникнувшего углеводородного

газа вступают в контакт со специальными добавками, интегрированными при затворении цемента, после их взаимодействия ранее поврежденный цементный камень восстанавливается до первоначального вида, сохраняя исходную прочность. Цементное кольцо герметизируется в течение нескольких часов, после чего миграции жидкости не происходит [17].

Обзор Эрин Б. Мерфи и Фреда Вудла «Мир умных исцеляющих материалов» представляет собой глубокий взгляд на область самовосстанавливающихся материалов, в нем описаны некоторые активаторные механизмы и способы залечивания каналов, вкратце обсуждается долговечность и многократность использования композитных материалов [18].

В «Ежегодном обзоре исследований новых материалов» группа именитых авторов сообщила о новом подходе к разработке безопасного, долговечного класса эластомеров, а также о различных способах нанесения покрытий на материалы [19]. С 2010 г. значительный объем исследований был посвящен проблемам инкапсуляции и транспортировки различных самозалечивающих агентов [20–22], а также ингибиторов для защиты от коррозии [23, 24].

Почти 9 лет группой ученых из Делфтского технического университета под руководством микробиолога профессора Хенка Джонкерса проводились исследования и разработка самовосстанавливающегося бетона, успешное применение которого было объявлено 14 мая 2015 г. Концепция данной разработки заключалась во введении особого вида бактерий – бацилл – в состав строительного бетона и обеспечении им питательной среды. Эти бактерии были заключены в биоразлагаемый пластик, который разлагался при взаимодействии с водой. После того, как капсулы с бактериями подвергались воздействию воды, бактерии начинали питаться лактатом кальция и производить отложения кальция, которые, в свою очередь, являются гомогенными по отношению к цементному материалу, демонстрируя идеальную адгезию к последнему. Соответственно, прочно сцепляясь с базовым материалом,

продукт жизнедеятельности бацилл перекрывает канал, тем самым запечатывая канал миграции газа [25]. Как утверждает автор разработки, его продукт лучше всего подходит для строительства подземных хранилищ опасных отходов, а также для прокладки подземных туннелей, фундаментов, автодорожных мостов, бетонных перекрытий и гидротехнических сооружений. Наука, изучающая материалы и механизмы самовосстановления, существует уже более 35 лет, однако самый большой прорыв был сделан менее чем за 15 лет. Это объясняется развитием нового направления инженерной и химической наук, название которому нанотехнология, которое дает возможность работать со структурой атома и, подвергая его различным манипуляциям, создавать новый продукт.

Так, основополагающие исследования были проведены учеными из США и Нидерландов. Американцами был определен спектр материалов, демонстрирующих способности к самовосстановлению; изучен механизм автономного самозалечивания. Голландцами разработаны: способы инкапсулирования самозалечивающих агентов, их транспортировка до места назначения, триггерные механизмы, среды обитания самозалечивающих агентов, методы оценки эффективности самовосстановления, условия для тестирования их функциональной пригодности и многое другое.

Самовосстанавливающиеся системы нашли свое применение в различных областях, особенно успешно были применены в промышленном строительстве. Однако подобная «умная» цементная система является новой тенденцией для нефтяной промышленности, поэтому требует более детального изучения механизмов активации и восстановления. В том числе требуется задание системе специальных свойств, обеспечивающих ее надежное функционирование в сложных пластовых условиях.

Требования к материалам для получения самозалечивающихся цемента

Авторами данной статьи была поставлена задача по определению спектра мате-

риалов, наиболее пригодных для модифицирования тампонажных цементов с целью придания им способностей к автономному «залечиванию» водопроводящих каналов, появляющихся в цементном камне внутри скважины. Исходя из условий эксплуатации скважин, воздействия знакопеременных температур, высоких давлений, влажности и периодических динамических нагрузок, происходящих на крепь скважины, определены требования к свойствам добавок, используемых для модификации цемента.

Мы полагаем, что требования к тампонажным материалам, применяемым при креплении скважин, можно сформулировать следующим образом:

- начало активации водопоглощения - не менее чем через 6 ч после окончания цементирования;
- длительность эффекта самозалечивания - до полного прекращения поступления воды;
- способность перекрывать трещины размерами от 50 до 150 мкм;
- сохранение способности многократного действия на периодическое возникновение дефектов;
- отсутствие влияния на технологические свойства тампонажного раствора и цементного камня.

Объекты исследования

По причине непрерывного роста количества капитальных ремонтов, связанных с проведением водоизоляционных работ и работ по восстановлению цементной крепи скважин, в качестве триггера «самозалечивающего» механизма была выбрана вода. Находясь в порах цементного камня, водонабухающая добавка, обернутая водорастворимой оболочкой, жестко закрепляется в порах и не вымывается водой. При образовании системы трещин и поступлении пластовой воды добавка должна набухать, заполняя весь объем полости, что не позволяет воде фильтроваться через цементный камень [26].

Для проведения исследований обоснованы и выбраны следующие материалы: полиакриламид (ПАА), водонабухающий поли-

мер (ВНП) В-615, полиакрилат натрия (ПАН), сшитые сополимеры ПАА, активные гидроизолирующие минеральные добавки и набухающие эластомеры.

Для каждого материала обоснована его пригодность в качестве водопоглотителя, также представлены результаты экспериментов по определению кинетики набухания материалов и стойкости механическому разрушению.

Полиакриламид технический $[-CH_2CH(CONH_2)-]_n$ представляет собой сополимер полиакриламида с акрилатами при содержании последних не более 10 %, производится из нитрила акриловой кислоты $CH_2=CH-CN$, который при гидролизе в присутствии серной кислоты дает акриламид и частично акриловую кислоту. ПАА - белый аморфный порошок, молекулярная масса которого от $3 \cdot 10^4$ до $1,5 \cdot 10^7$, хорошо растворимый в воде, плотностью $1,302 \text{ г/см}^3$ (при 23°C).

Низкомолекулярные разновидности ПАА могут быть использованы для создания добавок с целью герметизации и снижения фильтрации цементного камня, высокомолекулярные разновидности ПАА подходят для создания эластичной и прочной пленки с высокой водопоглощающей способностью. В настоящее время водопоглощающие свойства ПАА эффективно используются для создания водоизолирующих материалов, применяемых в ремонтно-изоляционных работах в скважине.

Однако существуют температурные ограничения, поскольку ПАА термически устойчив до 100°C , а при $120-130^\circ\text{C}$ происходит деструкция полимера, выделяется аммиак, возникает трехмерная структура, и теряется растворимость. При этом температура стеклования ПАА приблизительно равна 190°C .

Свойства сухого ПАА не изменяются при длительном хранении, он стоек к действию масел, жиров, восков, однако водные растворы полиакриламида подвержены действию микроорганизмов.

Водонабухающий полимер представляет собой единые макромолекулы, сшитые из молекулярных цепочек. Цепочки и связи между ними образуют упругую сетку, которая в

сухом геле или частично наполненном водой скручена и плотно упакована в небольшом объеме крупинок, для которых осмотическое давление является водопоглощающим механизмом.

По внешнему виду ВНП представляет собой плотные крупинки белого цвета, которые не растворяются в воде, а при взаимодействии с водой набухают. Размер частиц гранул ВНП - не более 2 мм, плотность от 1150 до 1200 кг/м³.

Водонабухающие полимеры широко используются в бурении для повышения структурно-реологических свойств буровых растворов. Также используются в качестве флокулянта для обработки сточных вод, очистки питьевой воды и др.

Порошкообразный ВНП набухает во времени в пресной воде в 80-100 раз, а в пластовой воде (с минерализацией 150 г/л и больше) - в 50-60 раз по объему. Процесс набухания и расширения ВНП не зависит от давления на него, также он стоек к воздействию температуры (до 170 °С).

Полиакрилат натрия - это натриевая соль полиакриловой кислоты, имеет химическую формулу вида $[-CH_2-CH(COONa)-]_n$. Представляет собой анионный полиэлектролит с отрицательно заряженной карбоксильной группой в основной цепи. Наиболее часто используется натриевая соль полиакриловой кислоты, но существуют также соли калия, лития, аммония.

Одним из основных свойств соединения является способность абсорбирования жидкости в 200-300 раз больше собственного веса. ПАН хорошо растворяется в воде, при этом легко набухает, поэтому является хорошим загустителем и гелеобразователем.

Предполагается, что повышение закупоривающей способности трещин цементного камня с применением добавок ПАН может произойти за счет значительного увеличения выхода скоагулированной гелеобразной массы при контакте с водой.

Гидроизолирующие минеральные добавки (ГМД) также можно применять для восстановления герметичности цементного камня. Пуццоланическая активность ГМД определяется присутствием в их составе

аморфного кремнезема, который взаимодействует с $Ca(OH)_2$, образуя высокодисперсные гидросиликаты кальция с повышенными вяжущими свойствами, что способствует как увеличению прочности камня, так и уменьшению размеров пор, что снижает проницаемость цементного камня. Такой активностью обладают кислые золы, представляющие собой преимущественно алюмосиликатное стекло с преобладанием силикатной составляющей. Пуццолановая реакция зол развивается постепенно. Она начинается в возрасте бетона 7-14 сут, а основная ее часть протекает в период 30-90 сут. Заметная скорость реакции сохраняется до 1 года [28].

Высокодисперсные ГМД, такие как микрокремнезем, метакаолин, наиболее активно взаимодействуют с известью в раннем возрасте, начиная с 3 сут. Высокая химическая активность микрокремнезема приводит к тому, что по некоторым данным 25-30 % от массы цемента могут полностью связать $Ca(OH)_2$ в цементном камне, тогда как при 60 % золы примерно 3-4 % его остается в свободном состоянии.

Водонабухающие эластомеры - это каучуки и резиновые смеси, которые работают по принципу осмоса - процесса, который действует движению частиц воды через полупроницаемую мембрану, когда с обеих сторон мембраны есть различие в солёности. Фактически, вода втягивается в эластомер и удерживается в нем из-за перепада солёности поперек поверхности эластомера [29]. Это вызывает его вулканизацию. Основным применением эластомерных композиций является использование набухающих эластомерных пакеров для изоляции обводняющихся участков скважин.

Набухающие эластомеры-полимеры обладают высокоэластическими свойствами - регулируя рецепт эластомерных композиций, можно задавать динамику набухания в конкретной среде (до 400 % и более), скорость набухания, температуру эксплуатации, физико-механические требования изделия и т.д.

Существуют эластомерные композиции, обладающие способностью к набуханию в пресной и в пластовой воде с минерализацией от 3 % до 25 % с динамикой набухания в

пределах 7 сут, выдерживающие перепад давления в зоне герметизации до 17 МПа.

Сшитый сополимер АА - суперабсорбент на основе анионного поликриламида. Он представляет собой нерастворимые в воде сшитые сополимеры акриламида и акрилата калия. Полимеры содержат набор полимерных цепочек, параллельных друг другу. Они регулярно соединены сшивающими агентами, образуя сетку. Когда вода контактирует с одной из этих цепочек, она втягивается в молекулу полимера благодаря осмосу. Таким образом, вода сохраняется, быстро мигрируя внутрь полимерной сетки. Сшитый сополимер АА абсорбирует количество воды до 500 раз больше своей массы, переходя в гель.

Методика экспериментальных исследований

Физико-механические свойства модифицирующих добавок, раствора и цементного камня из модифицированного цемента определялись при водоцементном отношении 0,5 на стандартных приборах согласно ГОСТ 1581-96 и ГОСТ 310.1.96. Гранулометрический состав компонентов определялся стандартным методом ситового анализа.

Оценка кинетики набухания проводилась на приборе ПКН-2. Степень набухания образца определялась по ее массовому выражению, %:

$$M = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100,$$

где m - вес набухшего полимера;

m_0 - исходный вес полимера.

Проницаемость цементного камня определялась на приборе OFITE MODEL 90 Cement Permeameter при прохождении струи азота через испытуемый цилиндрический образец. Предел прочности цементного камня на изгиб и сжатие определялся в возрасте 2 сут на машине прочности МАТЕСТ.

Известно, что скорость водопоглощения дополнительно измельченной модифицирующей добавки значительно увеличивается, что связано с феноменом механоактивации - приобретением высокой реологической активности при деформации микроде-

фектов, концентрирующих на себе напряжения. Следовательно, с повышением удельной поверхности добавки повышается скорость ее гидратации [27]. Поэтому, чтобы повысить эффективность использования выбранных модифицирующих добавок, каждый из кандидатов-материалов подвергался дополнительному помолу в лабораторном дезинтеграторе ДЕЗИ 12М1Ф при скоростях соударения 150 м/с.

Экспериментальная часть

Для проверки принципиальной возможности применения *полиакриламида* в качестве водонабухающего компонента добавки были изготовлены образцы модифицирующих добавок, в которых ядро представлено ПАА, а оболочка - кремнийорганическим полимером.

Оценка кинетики набухания (рисунок 1) показала, что добавка начала набухать через 2 ч, и далее продолжала в течение 7 ч при максимальном увеличении объема до 150 % по сравнению с исходным объемом добавки.

Далее были изготовлены образцы «самозалечивающегося» цемента, представляющие собой тампонажный цемент, модифицированный добавкой на основе ПАА в оболочке (1 %), затворенных на воде с водоцементным соотношением 0,5.

При определении проницаемости на приборе при прохождении струи азота через испытуемый цилиндрический образец с модифицирующей добавкой на основе ПАА образец получил сквозные дефекты и развалился на части.

При тестировании образца на изгиб в возрасте 2 сут результаты не превысили 3,3 МПа. На рисунке 2 представлен снимок образца, на сломе которого визуализируются гелеобразные волокна ПАА, весь образец покрыт слизью, при этом камень обладает неоднородной структурой, замечены средних размеров полости.

Недостатками данного материала являются сложности при оболочивании ПАА. В связи с микроразмерами порошка ПАА гранулирование практически невозможно. Активное водопоглощение ПАА требует создания на добавке многослойной оболочки.

Рисунок 1. Динамика набухания ППА

Рисунок 2. Образцы с добавкой ППА (1 %) после испытания на изгиб

Испытания *водонабухающего полимера* показали, что процесс активнее протекает в первые 10 ч, далее процесс замедляется и стабилизируется. Так, степень набухания за первые 10 ч достигает 144 % от первоначального объема, за первые сутки - 174 % и за 4 сут - 321 %, после этого наступает фаза стабилизации. Затем к 5 сут объем образца уменьшается на 85 % от максимального (рисунок 3).

Образцы, изготовленные из «самозалечивающегося» цемента, модифицирован-

ного добавкой ВНП (1 %), при испытании на проницаемость показали $0,002 \text{ мкм}^2$.

При тестировании образцов в возрасте 2 сут в воде и 5 сут на воздухе результаты составили 7,4 МПа.

Как видно из рисунка 4, образец балки при приложении изгибающей нагрузки сломался не до конца, при этом на трещине видны стягивающие гелевидные волокна. После 5 дней пребывания на открытом воздухе балки с гелевидными волокнами (рисунок 4, а) зазор практически исчез (рисунок 4, б).

Рисунок 3. Динамика набухания ВВП

Рисунок 4. Образцы с добавкой ВВП (1 %)

Недостатком данного материала также явились сложности при создании оболочки на ВВП. Эксперимент по грануляции ВВП с получением оболочки из жидкой серы показал, что она ложится неоднородно и вызывает комкование ВВП, гранулы которого быстро твердеют. Вторая кремнийорганическая оболочка ложится на ВВП равномерно, разрыхляя частички ВВП в серной оболочке. В слу-

чае повреждения такой оболочки и появления уязвимых участков при замешивании тампонажного раствора даже при добавлении пластификатора быстро пропадает растекаемость, в итоге увеличивается капиллярная пористость цементного камня.

Набухание *полиакрилата натрия* протекает в первые 13 ч с увеличением объема до 175 % (рисунок 5).

Рисунок 5. Динамика набухания ПАН

Образцы, изготовленные из цемента, модифицированного добавкой ПАН (1 %), показали проницаемость $0,0012 \text{ мкм}^2$, что в несколько раз меньше проницаемости камня с добавкой ВНП и в десятки раз меньше проницаемости цементного камня без добавок.

При тестировании образцов в возрасте 2 сут в воде и 5 сут на воздухе предел прочности на изгиб составил 9,9 МПа. Как видно из рисунка 6, добавка ПАН хорошо интегрировалась в цементный раствор и мало заметна на срезе образца цементного камня.

Недостатком данного материала являются сложности при оболачивании ПАН.

Гидроизолирующие минеральные добавки были представлены микрокремнеземом.

Видимого набухания микрокремнезема не происходит (рисунок 7), но по результатам испытаний на определение проницаемости и прочности образцов за счет дополнительно введенного микрокремнезема происходит изменение структуры камня: трансформация $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в гидросиликаты кальция и уменьшение размеров пор в камне (рисунок 8). Образцы с добавкой микрокремнезема при ис-

пытании на проницаемость показали $0,001 \text{ мкм}^2$, а предел прочности на изгиб в возрасте 2 сут составил 8,4 МПа.

Недостатком данного материала являются сложности при его оболачивании в связи с наноразмерами. Кроме того, необходимо регламентировать присутствие ГМД, так как не должно происходить полного связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и нарушения условий пассивирования стальной конструкции.

Водонабухающие эластомеры (резиновые смеси) показали, что величина их объемного набухания в водной среде может варьироваться, для пресной воды - до 850 %, для пластовой воды - до 200 %. Температурный диапазон применения эластомеров от минус 30 °С до 100 °С (рисунки 9, 10).

Цилиндрические образцы с добавкой резиновой смеси во время испытания на проницаемость образцов показали значение $0,0014 \text{ мкм}^2$, а предел прочности на изгиб в возрасте 2 сут составил 7,4 МПа (рисунок 11).

Главными недостатками водонабухающих эластомеров (резиновых смесей) явились слабая адгезия с цементным камнем и сравнительно небольшая степень набухания.

Рисунок 6. Образцы с добавкой ПАН (1 %)

Рисунок 7. Динамика набухания микрокремнезема

Рисунок 8. Образцы с добавкой микрокремнезема (1 %)

1 - резиновая смесь «а»;
2 - резиновая смесь «б»

Рисунок 9. Динамика набухания образцов резиновых смесей в пластовой воде с минерализацией 5 % при 90 °C

1 - при 22 °C; 2 - при 90 °C

Рисунок 10. Динамика набухания образцов резиновой смеси в пластовой воде с минерализацией 25 %

Рисунок 11. Образцы с добавкой водонабухающей резиновой смеси (1 %)

На рисунке 12 представлена динамика набухания *сшитого сополимера АА* суперабсорбента, который при растворении оболочки спустя 6 ч абсорбировал большую часть влаги в течение 1 ч. Замечено, что чем меньше размер гранул суперабсорбента, тем больше скорость и объем адсорбции (рисунок 13).

Образцы с добавкой сшитого сополимера АА (1 %) во время испытания на проницаемость показали $0,0018 \text{ мкм}^2$, а предел прочности на изгиб, в возрасте 2 сут составил 8,0 МПа.

Образцы суперабсорбента легко покрываются водорастворимым полимерным комплексом, не вызывает сложностей его интеграция в цементную систему, так как плотность и вес частиц соразмерны частицам цементного порошка.

На натурном эксперименте с получением системы искусственных трещин при поступлении пластовой воды добавка суперабсорбента начала набухать, заполнив весь объем полости, полностью заблокировав водопроводящие каналы.

Рисунок 12. Динамика набухания суперабсорбента на основе анионного поликриламида

Рисунок 13. Образцы с добавкой сшитого сополимера АА (1 %)

Выводы

1. Рассмотрен и проанализирован ряд реагентов, объединенных в общую группу по двум признакам: увеличение добавки в объеме за счет водопоглощительного механизма и последующая изоляция водопритока блокированием проводящих каналов в результате кратного увеличения объема модифицирующей добавки.

2. Установлено отсутствие влияния модифицирующей добавки на технологические свойства тампонажного раствора и цементного камня. Плотность и вес частиц добавки соразмерны частицам цементного порошка, после интеграции в цементную систему они химически инертны к ней.

Активация добавок происходит в результате длительного и периодического кон-

такта с триггером, которым является пластовая вода, обеспечивая селективную изоляцию водопроводящих каналов.

3. Применение технологического приема механоактивации позволило увеличить скорость гидратации модифицирующих добавок, при этом регулирование скорости их набухания достигается покрытием водопоглощающего реагента в многослойные оболочки.

4. Модифицирующая добавка из сшитого сополимера АА обладает многократностью действия, экологически безопасна, доступна и несложна в изготовлении.

5. Сравнение действий модифицирующих добавок на технологические свойства цементного раствора и получаемого цементного камня показало преимущества сшитого сополимера АА.

Список литературы

1. Агзамов Ф.А., Измухамбетов Б.С. Долговечность тампонажного камня в коррозионно-активных средах. СПб.: Недра, 2005. 317 с.
2. Donald Jud G., James M. Watts Schools and Housing Values // *Land Economics*. 1981. Vol. 57. Issue 3. P. 459-470. DOI: 10.2307/3146025.

References

1. Agzamov F.A., IzmuKhambetov B.S. *Dolgovechnost' tamponazhnogo kamnya v korrozionno-aktivnykh sredakh* [The Durability of the Cement Stone in Corrosive Environments]. Saint-Petersburg, Nedra Publ., 2005. 317 p. [in Russian].
2. Donald Jud G., James M. Watts Schools and Housing Values. *Land Economics*, 1981, Vol. 57, Is-

3. Dry C.M., Sottos N.R.. Passive Smart Self-Repair in Polymer Matrix Composite Materials // 1993 North American Conference on Smart Structures and Materials. Albuquerque, New Mexico, USA. 1993. Vol. 1916. P 438-444. DOI:10.1117/12.148501.
4. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S. Autonomic Healing of Polymer Composites // *Nature*. 2001. Vol. 409. P. 794-797. DOI: 10.1038/35057232.
5. Kessler M.R., Sottos N.R., White S.R. Self-Healing Structural Composite Materials // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2003. Vol. 34. Issue 8. P. 743-753. DOI: 10.1016/S1359-835X(03)00138-6.
6. Carlson H.C., Goretta K.C. Basic Materials Research Programs at the U.S. Air Force Office of Scientific Research // *Materials Science and Engineering B*. 2006. Vol. 132. Issue 1-2. P. 2-7. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.02.054.
7. Semprinosching C. Enabling Self-Healing Capabilities - a Small Step to Bio-Mimetic Materials. Noordwijk: European Space Agency Materials, 2006. Report Number 4476.
8. S. van der Zwaag Self-Healing Materials. An Alternative Approach to XX Centuries of Materials Science. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007. 388 p. DOI: 10.1007/978-1-4020-6250-6.
9. Rule J.D., Sottos N.R., White S.R. Effect of Microcapsule Size on the Performance of Self-Healing Polymers // *Polymer*. 2007. Vol. 48. No. 12. P. 3520-3529.
10. Bergman S.D., Wudl F. Mendable Polymers // *Journal of Materials Chemistry*. 2008. Vol. 18. No. 1. P. 41-62.
11. Syrett J.A., Becer C.R., Haddleton D.M. Self-Healing and Self-Mendable Polymers // *Polymer Chemistry*. 2010. Issue 7. P. 978-987. DOI: 10.1039/C0PY00104J.
12. Wool R.P. Self-Healing Materials: a Review // *Soft Matter*. 2008. Vol. 4. Issue 3. P. 400-418. DOI: 10.1039/B711716G.
13. Wu D.Y., Meure S., Solomon D. Self-Healing Polymeric Materials: A Review of Recent Developments // *Progress in Polymer Science*. 2008. Vol. 33. Issue 5. P. 479-522. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.02.001.
14. Yuan Y.C. Self Healing in Polymers and Polymer Composites. Concepts, Realization and Outlook: A Review // *eXPRESS Polymer Letters*. 2008. Vol. 2. Issue 4. P. 238-250. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2008.29.
15. Youngblood J.P., Sottos N.R., Bioinspired Materials for Self-Cleaning and Self-Healing // *MRS Bulletin*. 2008. Vol. 33. Issue 8. P. 732-741. DOI: 10.1557/mrs2008.158.
16. Joseph C., Lark R., Potential Application of Self-Healing Materials in the Construction Industry: A Report for the Institution of Civil Engineers Tony Jefferson and Diane Gardner // *Construction*. 2009. June.
17. Nelson E. Cement Chemistry and Additives - Schlumberger // *Oilfield Review*. 2008. Vol. 1. No. 1. P. 18-25.
- sue 3, pp. 459-470. DOI: 10.2307/3146025.
3. Dry C.M., Sottos N.R.. Passive Smart Self-Repair in Polymer Matrix Composite Materials. 1993 *North American Conference on Smart Structures and Materials*. Albuquerque, New Mexico, USA, 1993, Vol. 1916, P. 438-444. DOI:10.1117/12.148501.
4. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S. Autonomic Healing of Polymer Composites. *Nature*, 2001, Vol. 409, pp. 794-797. DOI: 10.1038/35057232.
5. Kessler M.R., Sottos N.R., White S.R. Self-Healing Structural Composite Materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2003, Vol. 34, Issue 8, pp. 743-753. DOI: 10.1016/S1359-835X(03)00138-6.
6. Carlson H.C., Goretta K.C. Basic Materials Research Programs at the U.S. Air Force Office of Scientific Research. *Materials Science and Engineering B*, 2006, Vol. 132, Issue 1-2, pp. 2-7. DOI: 10.1016/j.mseb.2006.02.054.
7. Semprinosching C. *Enabling Self-Healing Capabilities - a Small Step to Bio-Mimetic Materials*. Noordwijk, European Space Agency Materials, 2006. Report Number 4476.
8. S. van der Zwaag Self-Healing *Materials. An Alternative Approach to 20 Centuries of Materials Science*. Dordrecht, Springer Netherlands, 2007. 388 p. DOI: 10.1007/978-1-4020-6250-6.
9. Rule J.D., Sottos N.R., White S.R. Effect of Microcapsule Size on the Performance of Self-Healing Polymers. *Polymer*, 2007, Vol. 48, No. 12, pp. 3520-3529.
10. Bergman S.D., Wudl F. Mendable Polymers. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, Vol. 18, No. 1, pp. 41-62.
11. Syrett J.A., Becer C.R., Haddleton D.M. Self-Healing and Self-Mendable Polymers. *Polymer Chemistry*, 2010, Issue 7, pp. 978-987. DOI: 10.1039/C0PY00104J.
12. Wool R.P. Self-Healing Materials: a Review. *Soft Matter*, 2008, Vol. 4, Issue 3, pp. 400-418. DOI: 10.1039/B711716G.
13. Wu D.Y., Meure S., Solomon D. Self-Healing Polymeric Materials: A Review of Recent Developments. *Progress in Polymer Science*, 2008, Vol. 33, Issue 5, pp. 479-522. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.02.001.
14. Yuan Y.C. Self Healing in Polymers and Polymer Composites. Concepts, Realization and Outlook: A Review. *eXPRESS Polymer Letters*, 2008, Vol. 2, Issue 4, pp. 238-250. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2008.29.
15. Youngblood J.P., Sottos N.R., Bioinspired Materials for Self-Cleaning and Self-Healing. *MRS Bulletin*, 2008, Vol. 33, Issue 8, pp. 732-741. DOI: 10.1557/mrs2008.158.
16. Joseph C., Lark R., Potential Application of Self-Healing Materials in the Construction Industry: A Report for the Institution of Civil Engineers Tony Jefferson and Diane Gardner. *Construction*, 2009, June.
17. Nelson E. Cement Chemistry and Additives -

18. Murphy E.B., Wudl F. The World of Smart Healable Materials // *Progress in Polymer Science*. 2010. Vol. 35. Issue 1-2. P. 223-251. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.10.006.
19. Blaiszik B., Kramer S. Self-Healing Polymers and Composites: Supplemental // *Annual Review of Materials Research*. 2010. Vol. 40. Issue 5. P. 179-211. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104532.
20. Szabó T. Self-Healing Microcapsules and Slow Release Microspheres in Paints // *Progress in Organic Coatings*. 2011. Vol. 72. Issue 1. P. 52-57. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.03.014.
21. Zhao Y., Zhang W., Liao L., Wang S., Li W. Self-Healing Coatings Containing Microcapsule // *Applied Surface Science*. 2012. Vol. 258. Issue 6. P. 1915-1918. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.154.
22. Blaiszik B.J., Jones A.R., Sottos N.R., White S.R. Microencapsulation of Gallium-Indium (Ga-In) Liquid Metal for Self-Healing Applications // *Journal of Microencapsulation*. 2014. Vol. 31. Issue 4. P. 350-354. DOI: 10.3109/02652048.2013.858790.
23. Yang Z., Wei Z., Le-ping L., Hong-mei W., Wu-jun L. The Self-Healing Composite Anticorrosion Coating // *Physics Procedia*. 2011. Vol. 18. P. 216-221. DOI: 10.1016/J.PHPRO.2011.06.084.
24. Montemor M.F. Functional and Smart Coatings for Corrosion Protection: A Review of Recent Advances // *Surface and Coatings Technology*. 2014. Vol. 258. P. 17-37. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.
25. Jonkers H. Self-Healing Concrete by Bacterial Mineral Precipitation. TUDelft. URL: <https://www.tudelft.nl/en/ceg/research/stories-of-science/self-healing-of-concrete-by-bacterial-mineral-precipitation/> (accessed 22.07.2019).
26. Исмагилова Э.Р., Агзамов Ф.А. Разработка добавок в «самозалечивающиеся» цементы для восстановления герметичности цементного кольцанефтяных и газовых скважин // *Бурение и Нефть*. 2016. Т. 5. № 1. С. 36-41.
27. Исмагилова Э.Р., Агзамов Ф.А., Аббас А.Д. Оптимизация дисперсности добавок в самозалечивающихся цементах // *Георесурсы*. 2017. Т. 19. № 2. С. 129-134. DOI: 10.18599/grs.19.2.7.
28. Зоткин А.Г. Бетоны с эффективными добавками. М.: Инфра-Инженерия, 2014. 160 с.
29. Шахмин А.М. Набухающие эластомерные пакеры // Молодая нефть: Всерос. молодежной науч.-техн. конф. нефтегазовой отрасли. Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2014. URL: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/21085> (дата обращения: 22.07.2016).
- Schlumberger. *Oilfield Review*, 2008, Vol. 1, No. 1, pp. 18-25.
18. Murphy E.B., Wudl F. The World of Smart Healable Materials. *Progress in Polymer Science*, 2010, Vol. 35, Issue 1-2, pp. 223-251. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.10.006.
19. Blaiszik B., Kramer S. Self-Healing Polymers and Composites: Supplemental. *Annual Review of Materials Research*, 2010, Vol. 40, Issue 5, pp. 179-211. DOI: 10.1146/annurev-matsci-070909-104532.
20. Szabó T. Self-Healing Microcapsules and Slow Release Microspheres in Paints. *Progress in Organic Coatings*, 2011, Vol. 72, Issue 1, pp. 52-57. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.03.014.
21. Zhao Y., Zhang W., Liao L., Wang S., Li W. Self-Healing Coatings Containing Microcapsule. *Applied Surface Science*, 2012, Vol. 258, Issue 6, pp. 1915-1918. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.154.
22. Blaiszik B.J., Jones A.R., Sottos N.R., White S.R. Microencapsulation of Gallium-Indium (Ga-In) Liquid Metal for Self-Healing Applications. *Journal of Microencapsulation*, 2014, Vol. 31, Issue 4, pp. 350-354. DOI: 10.3109/02652048.2013.858790.
23. Yang Z., Wei Z., Le-ping L., Hong-mei W., Wu-jun L. The Self-Healing Composite Anticorrosion Coating. *Physics Procedia*, 2011, Vol. 18, pp. 216-221. DOI: 10.1016/J.PHPRO.2011.06.084.
24. Montemor M.F. Functional and Smart Coatings for Corrosion Protection: A Review of Recent Advances. *Surface and Coatings Technology*, 2014, Vol. 258, pp. 17-37. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.
25. Jonkers H. Self-Healing Concrete by Bacterial Mineral Precipitation. TUDelft. Available at: <https://www.tudelft.nl/en/ceg/research/stories-of-science/self-healing-of-concrete-by-bacterial-mineral-precipitation/> (accessed 22.07.2019).
26. Ismagilova E.R., Agzamov F.A. Razrabotka dobavok v «samozalechivayushchiesya» tsementy dlya vosstanovleniya germetichnosti tsementnogo kol'tsaneftyanykh i gazovykh skvazhin [Development of Additives for Self-Healing Cements to Restore the Cement Stone Integrity in Oil and Gas Wells]. *Burenie i Neft' - Drilling and Oil*, 2016, Vol. 5, No. 1, pp. 36-41. [in Russian].
27. Ismagilova E.R., Agzamov F.A., Abbas A.D. Optimizatsiya dispersnosti dobavok v samozalechivayushchikhsya tsementakh [Optimization of Self-Healing Additives Dispersivity in Cement]. *Georesursy - Georesursy*, 2017, Vol. 19, No. 2, pp. 129-134. DOI: 10.18599/grs.19.2.7 [in Russian].
28. Zotkin A.G. *Betony s effektivnymi dobavkami* [Concretes with Effective Additives]. Moscow, Infra-Inzheneriya Publ., 2014. 160 p. [in Russian].
29. Shakhmin A.M. Nabukhayushchie elastomernye pakery [Swelling Elastomeric Packers]. *Vserossiiskaya molodezhnaya nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya neftegazovoi otrasli «Molodaya neft'»* [All-Russian Youth Scientific and Technical Conference of Oil and Gas Industry «Young Oil»]. Krasnoyarsk, Sibirskii federal'nyi universitet Publ., 2014. Available at: <http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/21085> (accessed 22.07.2016). [in Russian].

Авторы

• Агзамов Фарит Акрамович, д-р техн. наук, профессор
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Профессор кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: faritag@yandex.ru

• Исмагилова Эльвира Римовна, магистр нефтегазового дела (Великобритания)
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Аспирант кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: yusupova_elvira@mail.ru

• Оздоев Зелимхан Исраилович
Уфимский государственный нефтяной технический университет
Магистрант кафедры «Бурение нефтяных и газовых скважин»
Российская Федерация, 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1
e-mail: 420934@mail.ru

The Authors

• Agzamov Farit A., Doctor of Engineering Sciences, Professor
Ufa State Petroleum Technological University
Professor of Oil and Gas Well Drilling Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: faritag@yandex.ru

• Ismagilova Elvira R., MSc (UK)
Ufa State Petroleum Technological University
Post-graduate Student of Oil and Gas Well Drilling Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: yusupova_elvira@mail.ru

• Ozdov Zelimkhan I.
Ufa State Petroleum Technological University
Undergraduate Student of Oil and Gas Well Drilling Department
1, Kosmonavtov str., Ufa, 450062,
Russian Federation
e-mail: 420934@mail.ru