

УДК 691.33

**К ВОПРОСУ РАЗРАБОТКИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО
ЦЕМЕНТА ДЛЯ ТАМПОНАЖА СКВАЖИН**

¹И.К. Киямов, ¹Р.Х. Мингазов, ¹А.Ф. Музафаров, ²Л.И. Киямова

¹Альметьевский государственный нефтяной институт,

²Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана

**DEVELOPMENT OF NANO-MODIFIED CEMENT FOR WELL
PLUGGING**

¹I.K. Kiyamov, ¹R.Kh. Mingazov, ¹A.F. Muzafarov, ²L.I. Kiyamova

¹Almetyevsk State Oil Institute

²Bauman Moscow State Technical University

E-mail: Kiyamov.Ilgam@mail.ru

Аннотация. В данной работе представлено влияние углеродных нанотрубок на микроструктуру цементного камня, а также на физико-механические свойства цементного раствора при цементировании скважин. Выявлено, что при модификации цементного камня углеродными нанотрубками наблюдается более мелкокристаллическая структура, что и объясняет увеличение прочности на сжатие и изгиб цементного модифицированного раствора.

Abstract. This paper presents the effect of carbon nanotubes on microstructure of cement sheath, as well as on physical and mechanical properties of cement slurry in the process of well cementing. It has been revealed that with modification of cement paste with carbon nanotubes, a more finely crystalline structure is observed, which is responsible for the increase in compressive and bending strengths of modified cement.

Ключевые слова: цемент; цементный камень; углеродные нанотрубки; модификация; скважина.

Keywords: cement; cement sheath; carbon nanotubes; modification; well.

Одним из способов повышения эксплуатационных свойств тяжелого бетона является его модификация химическими добавками, особенно углеродными нанотрубками. На современном этапе развития нанотехнологий изучение свойств бетона, модифицированного нанотрубками, представляет собой особый научный и практический интерес [7].

Данные научные исследования разрабатываются в целях выполнения распоряжения КМ РТ от 16.07.2015 г. №1561 «Об утверждении плана мероприятий по поддержке создания продуктов на основе одностенных углеродных нанотрубок (TUBALL) на предприятиях Республики Татарстан на 2015 – 2018 гг.»

Разнообразие геолого-физических условий месторождений не позволяет создать универсальный способ цементирования скважины. Комплекс мероприятий по наноармированию цементного камня направлен на изменение показателя фильтрации и водоотделения, времени загустевания, сроков схватывания, повышения седиментационной устойчивости цементного камня. Процесс формирования цементного камня в затрубном пространстве носит необратимый характер, и как следствие, технологические ошибки могут привести к значительным экономическим затратам по ликвидации брака.

Существует несколько видов нанодобавок. Для улучшения механических свойств цементных композитов рационально использовать вытянутые наночастицы, например углеродные нанотрубки (УНТ) [1]. Они обладают высокой прочностью, инертностью к кислотам и щелочам, армируют цементный камень и являются центрами кристаллизации, превращая его в высокопрочный материал [2, 6].

Известно два направления модифицирования структуры цементных бетонов наноразмерными частицами [3, 4]:

- предварительный синтез частиц и последующее их введение в бетонную смесь;
- целенаправленное выращивание в твердеющей вяжущей системе необходимых для модифицирования структуры наноразмерных частиц.

Наибольшее распространение пока получил первый метод, но из-за высокой поверхностной активности УНТ, при синтезе они объединяются в конгломераты в виде порошкообразных гранул, т.е. имеют склонность к агломерации, что затрудняет их равномерное распределение по объему композита [3], что в результате приводит к получению материала с высокой неоднородностью по прочности, плотности и другим свойствам.

В данной работе приведены исследования по влиянию УНТ на основные свойства цементно-песчаного раствора, который в принципе может служить моделью обычного тяжелого бетона. Растворную смесь состава 1:3 (цемент : песок) затворяли водопроводной водой, в которой предварительно размешивалась суспензия УНТ в водном растворе смеси гиперпластификатора (ГП) и гидрофобизатора (ГФ). Для обеспечения однородности данной суспензии все ее компоненты предварительно подвергались ультразвуковой диспергации. Время ультразвукового диспергирования составило 3,5 мин, мощность – 100 Вт, объем суспензии - 100 мл. В качестве ГП использовалась добавка Remicrete SP60 (на основе

эффира поликарбосилата), в качестве ГФ - Типром-С (55 % концентрат на основе алкилсиликоната калия).

В составе комплексной добавки, содержащей ГП и ГФ использовали однослойные УНТ Tuball с удельной геометрической поверхностью 90-130 м²/г производства ООО «OCSiAl» и многослойные УНТ (далее МУНТ) с удельной геометрической поверхностью 180-200 м²/г [5]. Удельная поверхность определялась по многоточечному методу БЭТ.

Предварительными экспериментами определена оптимальная дозировка УНТ в составе цементных композиций, которая составила для однослойных УНТ 0,005 % от массы цемента, а для многослойных - 0,0005 % от массы цемента.

После проведения экспериментов уточнено и выявлено, что введение нанотубулярного материала Tuball оказывает влияние на образование сетчатой структуры, которая оказывает в свою очередь сопротивление развитию усадочных наноразмерных трещин в объеме цементного композита, увеличивает концентрацию ионов кальция на старте периода гидратации, приводит к новообразованиям в виде гидросиликатов кальция.

Изучено влияние исследуемых модификаторов как монодобавок, так и в составе комплексной добавки на физико-механические свойства цементного раствора, а также комплекс физико-химических свойств nanoармированного цементного камня при цементировании затрубного пространства скважины дифференциально-термическим и рентгеновским методами анализа, которые являются подтверждением экспериментов оптической и электронной микроскопии.

Экспериментальные работы выполнялись по методике ГОСТ 310.4-81 с использованием портландцемента ЦЕМ III/A 32.5Н Ульяновского завода. В качестве мелкого заполнителя использовался песок Камско-Устьинского месторождения с модулем крупности 2,7. Дозировка добавок принята в процентах от массы цемента (табл. 1).

Таблица 1

Физико-механические свойства модифицированного цементного раствора

№ п/п	Дозировка добавок, %				В/Ц, %	Прочность при изгибе, МПа		Прочность при сжатии, МПа	
	ГП	ГФ	Tuball	МУНТ		7 сутки	28 сутки	7 сутки	28 сутки
1	0	0	0	0	<u>42*</u> 100%	<u>4,19*</u> 100%	<u>4,96*</u> 100%	<u>30,17*</u> 100%	<u>39,96*</u> 100%
2	1	0.1	0	0	<u>32</u> 76%	<u>5,04</u> 130%	<u>5,76</u> 126%	<u>35,69</u> 138%	<u>44,90</u> 122%
3	1	0	0	0	<u>32</u> 76%	<u>5,67</u> 135%	<u>6,44</u> 130%	<u>33,95</u> 142%	<u>50,35</u> 129%
4	1	0.1	0.005	0	<u>32</u> 76%	<u>5,91</u> 141%	<u>6,74</u> 136%	<u>42,24</u> 155%	<u>51,95</u> 146%
5	1	0.1	0	0.0005	<u>32</u> 76%	<u>4,94</u> 118%	<u>5,90</u> 119%	<u>33,79</u> 112%	<u>47,95</u> 119%

**Примечание:* над чертой – численные показатели, под чертой – относительные показатели в % от контрольного.

Проведены исследования микроструктуры цементного камня на высокоразрешающем автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе Merlin компании CARL ZEISS. Сколы проб цементного камня напыляли сплавом Au/Pd в соотношении 80/20 на высоковакуумной установке Quorum T150 ES. Использовано оборудование центра нанотехнологий РГ – рентгеновский дифрактометр Smartlab и термоанализатор STA 6000 (PERKIN ELMER), который позволяет измерять термодинамические характеристики (теплоту и температуру фазовых переходов и физико-химических реакций) изучен состав продуктов гидратации исходного и модифицированного нанотрубками Tuball цементного камня. Электронно-микроскопические снимки приведены на рис. 1.

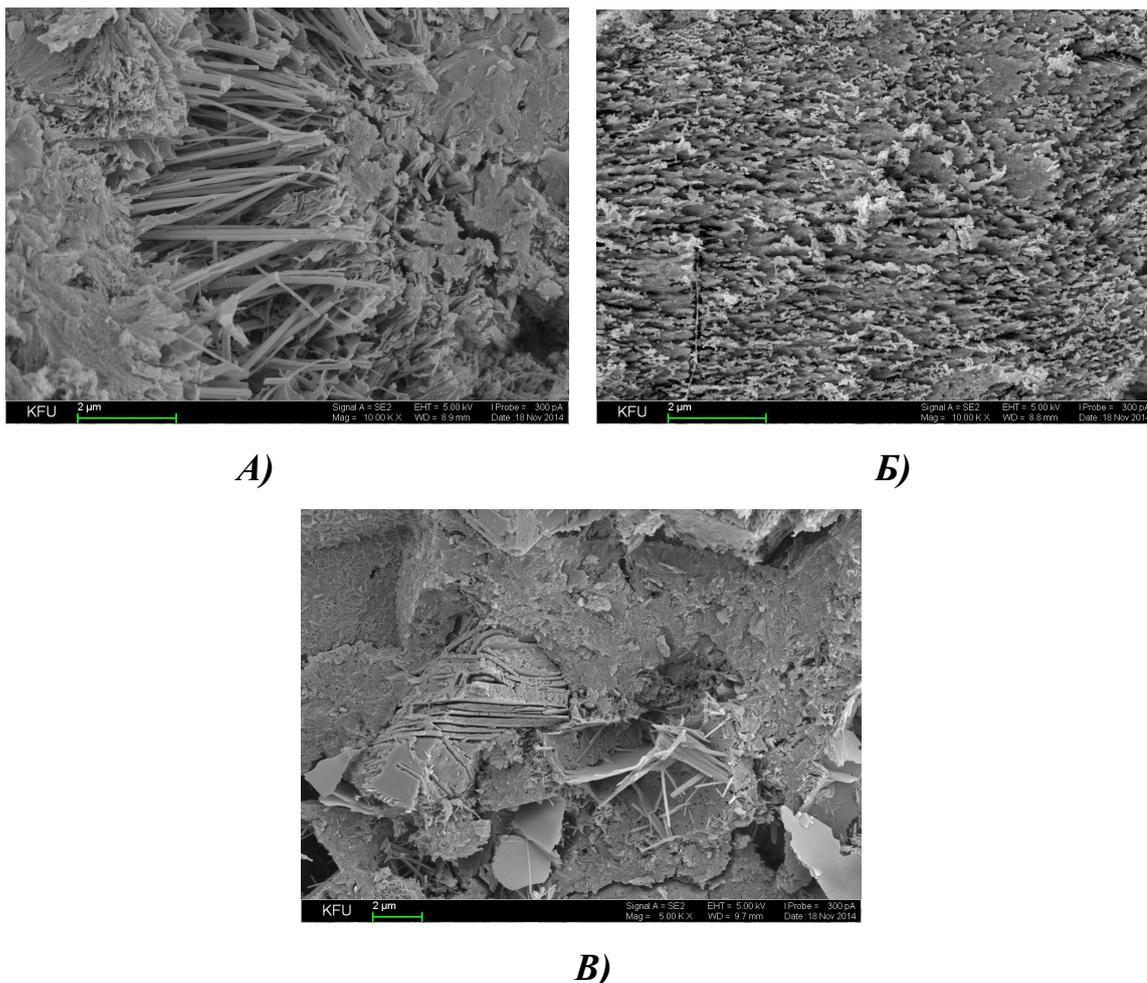


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов цементного камня:
А – контрольный состав (увеличение 10000);
Б – состав с однослойными углеродными нанотрубками (увеличение 10000);
В – состав с многослойными углеродными нанотрубками (увеличение 5000)

Из данных, приведенных на рис. 1 видно, что введение однослойных углеродных нанотрубок приводит к образованию однородной, плотной и более мелкокристаллической структуры по сравнению с контрольным образцом цементного камня. При введении многослойных углеродных нанотрубок в цементную композицию микроструктура цементного камня отличается неоднородной и более рыхлой структурой.

Из табл. 1 видно, что при введении в цементный раствор добавки Remicrete SP60 (состав №3) прочность при изгибе цементно-песчаного раствора через 7 суток нормального твердения повышается на 35 %, а

через 28 суток на 30 %, при сжатии увеличение прочности составляет 42 % и 22 % соответственно, по отношению к составу без добавок.

Цементно-песчаный раствор, модифицированный комплексной добавкой, где однослойные УНТ диспергированы в растворе ГП и ГФ (состав №4), показывает наибольший прирост прочности. Так, прочность при изгибе на 7 и 28 суток твердения повышается на 41 % и 36 % соответственно, а при сжатии – на 55 % и 46 % по сравнению с контрольным составом.

Таким образом, уточнено и установлено, что введение комплексной нанодобавки приводит к ускорению набора прочности цементного камня в ранние сроки твердения, к снижению значения усадочных нанотрещин, что положительно сказывается на качестве контакта на границах «порода-цемент», «цемент-обсадная колонна».

Модификация многослойными углеродными нанотрубками по сравнению с однослойными оказывает меньшее влияние на прочность цементного раствора, как при сжатии, так и при изгибе (состав №5).

Список литературы

1. Королев Е.В. Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении // Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал. - 2009. - № 1. - С.66-79.
2. Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Бурьянов А.Ф., Кодолов В.И., Крутиков В.А., Фишер Ф.-Б., Керене Я. Модификация поризованных цементных матриц углеродными нанотрубками // Строительные материалы. - 2009. - № 3. - С. 99-102.
3. Габидуллин М.Г., Хузин А.Ф., Рахимов Р.З., Ткачев А.Г и др. Ультразвуковая обработка – эффективный метод диспергирования углеродных нанотрубок в объеме строительного композита // Строительные материалы. - 2013. - № 2. - С. 57-59.

4. Маева И.С., Яковлев Г.И., Изряднова О.В., Хасанов О.Л. Структурирование ангидридовых матриц углеродными наносистемами // Материалы XV Академических чтений РААСН. - 2010. - С.294-298.
5. Киямов И.К., Мазанкина Д.В., Абрамова Э.В. Разработка наномодифицированного углеродными нанотрубками нефтебитума // отчет о НИР Альметьевского государственного нефтяного института. – 2015. - № 11-15/Г.
6. Киямов И.К., Сибгатуллин А.А., Мингазов Р.Х., Музафаров А.Ф., Киямова Л.И., Вахитова Р.И., Сарачева Д.А., Абрамова Э.В., Мазанкина Д.В. Влияние УНТ «Таунит» на теплотехнические и физико-механические свойства битумов. // Материалы научной сессии ученых Альметьевского государственного нефтяного института. - 2015. - Т. 1., № -1. - С. 3-8.
7. Киямов И.К., Мингазов Р.Х., Музафаров А.Ф., Киямова Л.И. Перспектива нанотехнологий в ракурсе психологии восприятия социума // Материалы научной сессии ученых Альметьевского государственного нефтяного института. - 2015. - Т. 1., № -2. - С. 90-95.

Сведения об авторах.

Киямов Ильгам Киямович, доктор экономических наук, профессор, заведующий кафедрой промышленной теплоэнергетики, Альметьевский государственный нефтяной институт, г. Альметьевск, Республика Татарстан, Российская Федерация

E-mail: Kiyamov.Ilgam@mail.ru

Мингазов Рамиль Хаernasович, доктор педагогических наук, профессор кафедры информатики, Альметьевский государственный нефтяной институт, г. Альметьевск, Республика Татарстан, Российская Федерация

E-mail: Rnpso@mail.ru.

Музафаров Азат Фаритович, кандидат экономических наук, ассистент кафедры менеджмента, Альметьевский государственный нефтяной институт, г. Альметьевск, Республика Татарстан, Российская Федерация

E-mail: Rnpso@mail.ru.

Киямова Лейсан Ильгамовна, ассистент кафедры предпринимательства и внешнеэкономической деятельности, Московский государственный технический университет им. Баумана, г. Москва, Российская Федерация

E-mail: Kiamova@insteh-msk.ru.

Authors.

I.G. Kiyamov, Dr.Sc., Professor, Head of Industrial Heat Engineering Chair, Almeteyevsk State Oil Institute, Almeteyevsk, Republic of Tatarstan, Russian Federation

E-mail: Kiyamov.Ilgam@mail.ru

R.Kh. Mingazov, Dr.Sc., Professor of Information Science Chair, Almeteyevsk State Oil Institute, Almeteyevsk, Republic of Tatarstan, Russian Federation

E-mail: Rnpso@mail.ru.

A.F. Muzafarov, PhD, Assistant of the Management Chair, Almeteyevsk State Oil Institute, Almeteyevsk, Republic of Tatarstan, Russian Federation

E-mail: Rnpso@mail.ru.

L.I. Kiyamova, Assistant of Business and External Economic Activity Chair, Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation

E-mail: Kiamova@insteh-msk.ru.

Киямов Ильгам Киямович

420097, Российская Федерация, Республика Татарстан,

г. Казань, ул. Зинина, д.3, оф.1.

Тел. 8 987 290 72 90.

E-mail: Kiyamov.Ilgam@mail.ru