



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ
(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ
(51)^{2020.01} C04B 28/02; C09K 8/467; C01B 33/14; (13) B
C04B 22/06



1-0043569

(21) 1-2021-02046 (22) 29/05/2019
(86) PCT/JP2019/021383 29/05/2019 (87) WO 2020/059213 26/03/2020
(30) 2018-173939 18/09/2018 JP
(45) 25/02/2025 443 (43) 26/07/2021 400A
(73) NISSAN CHEMICAL CORPORATION (JP)
5-1, Nihonbashi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo 1036119, Japan
(72) MURAKAMI, Satoru (JP); KIMATA, Masaki (JP); OOTA, Isao (JP).
(74) Công ty TNHH một thành viên Sở hữu trí tuệ VCCI (VCCI-IP CO.,LTD)

(54) CHẤT PHỤ GIA TRÊN CƠ SỞ SILIC OXIT DÙNG CHO HỖN HỢP TRÁM XI MẮNG, HỖN HỢP TRÁM XI MẮNG VÀ PHƯƠNG PHÁP TRÁM XI MẮNG

(21) 1-2021-02046

(57) Sáng chế đề cập đến chất phụ gia có thể ngăn chặn sự tạo ra nước tự do từ vữa xi măng ngay cả trong môi trường có nhiệt độ cao lớn hơn hoặc bằng 150°C. Cụ thể, sáng chế đề xuất chất phụ gia trên cơ sở silic oxit mà ngăn ngừa, trong vữa xi măng dùng để trám xi măng trong các mỏ dầu và các mỏ dầu khí, nước tự do trong các môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao lớn hơn hoặc bằng 100°C, cụ thể là lớn hơn hoặc bằng 150°C và nhỏ hơn hoặc bằng 300°C, chất phụ gia trên cơ sở silic oxit này chứa sol silic oxit trong nước chứa các hạt nano silic oxit có tỷ trọng thực lớn hơn hoặc bằng 2,15 g/cm³ và nhỏ hơn 2,30 g/cm³, và vữa xi măng dùng để trám xi măng chứa chất phụ gia trên cơ sở silic oxit này.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến, trong vữa xi măng dùng để trám xi măng được sử dụng khi khoan giếng trong các mỏ gồm các mỏ dầu và các mỏ dầu khí trong các môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao, chất phụ gia trên cơ sở silic oxit dùng cho vữa xi măng tạo ra độ lỏng và cường độ tuyệt vời bằng cách ngăn chặn sự tạo ra nước tự do từ vữa này.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong quá trình khoan giếng của các mỏ dầu, các mỏ khí và tương tự, khi hoàn thiện giếng, công tác trám xi măng được thực hiện trong đó vữa xi măng được bơm vào khoảng trống (khe hở hình vành khuyên: đôi khi được gọi là vành khuyên hoặc tương tự) giữa ống chống và vỉa (thành bên), để cố định và gia cố ống chống được chèn vào trong giếng để làm khung bên trong, để ngăn ngừa hiện tượng ăn mòn, hoặc ngăn ngừa dòng nước ngầm chảy vào giếng. Trám xi măng để chỉ việc phun vữa xi măng được tạo bởi xi măng và nước hoặc nước hòa tan chứa chất phụ gia vào các vị trí khác nhau trong giếng hoặc bên trong và bên ngoài ống chống, và được phân loại thành trám xi măng lần đầu và trám xi măng lần hai. Như được mô tả ở trên, trám xi măng lần đầu để chỉ việc trám xi măng trong đó phần hình vành khuyên của ống chống (phần bên ngoài) được nạp đầy xi măng sau khi ống chống được hạ xuống, và thường được thực hiện trong quá trình chống ống bình thường. Ngoài ra, trám xi măng lần hai là việc trám xi măng lần hai sau đó, và để chỉ việc trám xi măng được thực hiện cục bộ nếu cần.

Trong quá trình khoan giếng của các mỏ dầu, các mỏ khí và tương tự, các công tác khoan bằng cách sử dụng mũi khoan (dụng cụ khoan) và các công tác trám xi măng nêu trên được thực hiện nhiều lần, và khi giếng dầu trở nên sâu hơn, nhiệt độ ở vị trí thao tác tăng lên và áp suất cũng tăng lên. Trong những năm gần đây, công nghệ khoan được cải tiến, và các tầng của mỏ dầu và mỏ dầu khí sâu có độ sâu từ 500m đến 1000m hoặc lớn hơn đã được khoan, và cần thiết kế vữa xi măng có thể trám xi măng ngay cả trong môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao. Hơn nữa, trong những năm gần đây, tần suất các giếng ngang ngày càng tăng, trong đó có thể đào theo chiều ngang các tầng khai thác của các tầng của mỏ dầu và mỏ dầu khí để làm tăng khối lượng khai thác. Khác với các giếng đứng và các giếng nghiêng thông thường, các giếng ngang cần chú ý tới tình trạng nước bùn trong quá trình khoan và thiết kế vữa xi măng sử dụng để trám xi măng.

Vữa xi măng dùng để trám xi măng được thiết kế theo tình trạng giếng như được mô tả ở trên, và được điều chế bằng cách bổ sung, ngoài xi măng và nước, các chất phụ gia như chất làm tăng tốc độ đông cứng xi măng, chất làm chậm đông cứng xi măng, cốt liệu có tỷ trọng thấp, cốt liệu có tỷ trọng cao, chất phân tán xi măng, chất điều chỉnh loại nước xi măng, chất ổn định cường độ xi măng, và chất ngăn ngừa mất tuần hoàn.

Ngoài ra, xi măng được sử dụng để trám xi măng (còn được gọi là xi măng dùng cho giếng dầu, xi măng dùng cho giếng địa nhiệt, hoặc tương tự) có các yêu cầu về tính năng khác với xi măng dùng cho kết cấu chung, và ví dụ, nó cần có các đặc tính thực hiện và độ bền như độ lỏng của vữa và phát triển cường độ ngay cả trong điều kiện áp suất cao và nhiệt độ cao.

Để làm tiêu chuẩn khi xem xét các yêu cầu về tính năng này, tiêu chuẩn API (tiêu

chuẩn dầu mỏ được thiết lập bởi Viện dầu khí Hoa Kỳ) đã định nghĩa các xi măng dùng cho giếng dầu khác nhau theo loại và độ bền sulfat, trong số chúng xi măng loại G là xi măng được sử dụng nhiều nhất để khoan giếng dầu.

Tuy nhiên, ngay cả khi tiêu chuẩn API nêu trên được thỏa mãn, lượng nước tự do tạo ra từ vữa xi măng tăng lên trong các môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao, và do đó, độ lỏng và cường độ xi măng của vữa xi măng bị giảm đi. Do đó, cần có biện pháp có thể ngăn chặn sự tạo ra nước tự do ngay cả trong môi trường giếng nêu trên.

Cho đến nay, để làm chất phụ gia ngăn chặn sự tạo ra nước tự do từ vữa xi măng, đã có các đề xuất sử dụng sol silic oxit trong nước có cỡ hạt khoảng 3nm đến 20nm, hoặc polyme như nhựa ABS (nhựa copolyme acrylonitril-butadien-styren) hoặc nhựa ASA (nhựa copolyme acrylonitril-styren-acrylat).

Ví dụ, theo một đề xuất để ngăn chặn nước tự do từ vữa xi măng bằng cách bổ sung silic oxit dạng keo (sol silic oxit), tài liệu sáng chế 1 bộc lộ vữa xi măng được bổ sung silic oxit dạng keo có diện tích bề mặt riêng bằng khoảng $50 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ở tỷ lệ khoảng 1% đến khoảng 30% tính theo trọng lượng khô của xi măng. Đã bộc lộ rằng vữa này có lượng nước tự do nằm trong khoảng từ 0% đến 3,2% sau khi xử lý (hóa rắn ở nhiệt độ được xác định trước) ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 25°C đến 91°C .

Tài liệu sáng chế 2 bộc lộ vật liệu xây dựng chứa chất kết dính thủy lực, nước và silic oxit dạng keo được cải biến bằng nhôm chứa 0,05% trọng lượng đến 3% trọng lượng Al_2O_3 (đường xá, đường hầm, cầu, công trình xây dựng, cố định giếng bằng xi măng, và tương tự). Tài liệu sáng chế 2 bộc lộ rằng vữa xi măng chứa silic oxit dạng keo được cải biến bằng nhôm có diện tích bề mặt riêng nằm trong khoảng từ $80 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $900 \text{ m}^2/\text{g}$ là vữa có

độ lỏng tốt và hầu như không có nước tự do (tuy nhiên, điều kiện nhiệt độ không được bộc lộ).

Tài liệu sáng chế 3 bộc lộ rằng hỗn hợp xi măng (vữa xi măng) có tỷ trọng thấp đến siêu thấp chứa xi măng, nano silic oxit kỵ nước có diện tích bề mặt riêng bằng khoảng 110 m²/g đến khoảng 260 m²/g và cỡ hạt nằm trong khoảng từ 1nm đến 100nm, ít nhất một chất phụ gia, và nước có độ bền nén cao, độ xốp thấp, lượng nước tự do thấp và lượng nước tách ra thấp, và thời gian làm đặc nhanh. Ví dụ, trong ví dụ 3, đã bộc lộ rằng, trong vữa xi măng thu được bằng cách trộn xi măng loại H với nano silic oxit kỵ nước có diện tích bề mặt riêng 180 m²/g và cỡ hạt 20nm với lượng 5% tính theo trọng lượng khô của xi măng, và các hạt thủy tinh mịn có cỡ hạt 115µm với lượng 70% tính theo trọng lượng khô của xi măng, lượng nước tự do ở 25°C là 0cm³.

Ngoài ra, tài liệu phi sáng chế 1 mô tả rằng, mặc dù số trường hợp mà trong đó tầng khai thác được đào theo chiều ngang ngày càng tăng, như là một biện pháp để cải thiện hiệu quả thay thế bùn khoan bằng vữa xi măng khi đào tầng khai thác theo chiều ngang, và làm giảm sự tách vật chất (bao gồm chất lỏng tự do) trong vữa, silic oxit dạng keo có cỡ hạt 0,05µm và diện tích bề mặt riêng 500 m²/g được bổ sung vào xi măng loại G (tỷ trọng của vữa xi măng là 1,89), và việc thi công thực tế được thực hiện ở phần nằm ngang (có chiều dài khoảng 1500m).

Ngoài ra, tài liệu sáng chế 4 bộc lộ thạch cao, carboxyalkyl tan trong nước, hydroxyalkyl, carboxyalkyl/hydroxyalkyl hỗn hợp của xenluloza, muối kim loại đa hóa trị, ziriconi oxyclorua với hydroxyetyl xenluloza, hoặc hỗn hợp của chúng, là các ví dụ cụ thể về các chất phụ gia sol gel thuận nghịch để điều chỉnh lượng nước tự do của hỗn hợp xi

mãng.

Các tài liệu đã biết:

Các tài liệu sáng chế:

Tài liệu sáng chế 1: Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 5,149,370

Tài liệu sáng chế 2: Bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 4146719

Tài liệu sáng chế 3: Bằng độc quyền sáng chế Mỹ số 8,834,624

Tài liệu sáng chế 4: Công bố đơn yêu cầu cấp bằng độc quyền sáng chế Nhật Bản số 2017-508709

Các tài liệu phi sáng chế:

Tài liệu phi sáng chế 1: Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan Vol. 14, 2007, trang 464

Trong sol silic oxit trong nước được bộc lộ cho đến nay, ví dụ, sol silic oxit trong nước có cỡ hạt khoảng 3nm đến 20nm, sol silic oxit này gel hóa ở nhiệt độ bằng hoặc cao hơn 105°C. Ngoài ra, polyme nêu trên có nhiệt độ chịu nhiệt của nhựa ABS bằng khoảng 100°C, và nhựa ASA bằng khoảng 150°C, và được cho là tác dụng ngăn chặn sự tạo ra nước tự do bị mất đi trong môi trường có nhiệt độ cao lớn hơn hoặc bằng 150°C. Mặc dù các tài liệu sáng chế 1 đến 3 và tài liệu phi sáng chế 1 nêu trên mô tả rằng nước tự do được ngăn chặn bằng cách trộn silic oxit, không thể khẳng định rằng nó có thể ngăn chặn nước tự do trong môi trường có nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 150°C.

Ngoài ra, silic oxit kỵ nước được mô tả trong tài liệu sáng chế 3 thường cần được xử lý bề mặt bằng hợp chất silan kỵ nước trong sol silic oxit được phân tán trong dung môi

hữu cơ, điều này làm cho việc sản xuất chính nó trở nên đắt đỏ, và có lo ngại rằng khả năng trộn lẫn với vữa xi măng trên cơ sở nước sẽ thấp.

Ngoài ra, hydroxyetyl xenluloza, là một hydroxyalkyl xenluloza tan trong nước được mô tả trong tài liệu sáng chế 4, cũng có điểm nóng chảy bằng 140°C , và đã cho rằng tác dụng ngăn chặn sự tạo ra nước tự do bị mất đi khi nhiệt độ này vượt quá 140°C .

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Vấn đề cần được giải quyết bởi sáng chế:

Sáng chế đề cập đến chất phụ gia để trộn vào vữa xi măng dùng để trám xi măng trong các mỏ dầu và các mỏ dầu khí, tức là, mục đích của sáng chế là đề xuất chất phụ gia có thể ngăn chặn sự tạo ra nước tự do từ vữa xi măng ngay cả trong môi trường có nhiệt độ cao bằng hoặc cao hơn 100°C , cụ thể là bằng hoặc cao hơn 150°C , và hỗn hợp vữa xi măng được trộn với chất phụ gia này.

Giải pháp giải quyết vấn đề:

Theo kết quả của các nghiên cứu chuyên sâu bởi các tác giả sáng chế để giải quyết các vấn đề nêu trên, đã phát hiện được rằng chất phụ gia trên cơ sở silic oxit chứa sol silic oxit trong nước chứa các hạt nano silic oxit có tỷ trọng thực lớn hơn hoặc bằng $2,15\text{ g/cm}^3$ và nhỏ hơn $2,30\text{ g/cm}^3$, trong vữa xi măng dùng để trám xi măng được bổ sung chất phụ gia trên cơ sở silic oxit này, có độ lỏng tuyệt vời mà không có sự kết tập ngay cả trong các môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao như nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 100°C , cụ thể là lớn hơn hoặc bằng 150°C và nhỏ hơn hoặc bằng 300° , có tác dụng ngăn chặn sự tạo ra nước tự do từ vữa xi măng, có thể phát triển cường độ xi măng cao, và còn có thể ngăn

chặn các khuyết tật khi thi công (xi măng loãng và sự điền đầy các lỗ trống là không đủ).

Tức là, theo khía cạnh thứ nhất, sáng chế đề cập đến chất phụ gia trên cơ sở silic oxit có tác dụng ngăn ngừa, trong vữa xi măng dùng để trám xi măng trong các mỏ dầu và các mỏ dầu khí, sự tạo ra nước tự do từ vữa này trong các môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao lớn hơn hoặc bằng 100°C và nhỏ hơn hoặc bằng 300°C , chất phụ gia trên cơ sở silic oxit này chứa sol silic oxit trong nước chứa các hạt nano silic oxit có tỷ trọng thực lớn hơn hoặc bằng $2,15\text{ g/cm}^3$ và nhỏ hơn $2,30\text{ g/cm}^3$.

Theo khía cạnh thứ hai, sáng chế đề cập đến chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo khía cạnh thứ nhất, trong đó các hạt nano silic oxit có diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ nitơ (BET (N_2)) nằm trong khoảng từ $10\text{ m}^2/\text{g}$ đến $500\text{ m}^2/\text{g}$ và diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ hơi nước (BET (H_2O)) nằm trong khoảng từ $5\text{ m}^2/\text{g}$ đến $65\text{ m}^2/\text{g}$.

Theo khía cạnh thứ ba, sáng chế đề cập đến chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo khía cạnh thứ nhất hoặc khía cạnh thứ hai, trong đó các hạt nano silic oxit có giá trị Q4 của silic oxit được xác định bằng ^{29}Si -NMR trạng thái rắn nằm trong khoảng từ 35% mol đến 80% mol.

Theo khía cạnh thứ tư, sáng chế đề cập đến chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo khía cạnh bất kỳ trong số khía cạnh thứ nhất đến khía cạnh thứ ba, trong đó các hạt nano silic oxit có cỡ hạt được biến đổi theo hình cầu tương đương được tính từ phương pháp BET (N_2) nằm trong khoảng từ 5nm đến 100nm và cỡ hạt theo phương pháp tán xạ ánh sáng động nằm trong khoảng từ 10nm đến 200nm.

Theo khía cạnh thứ năm, sáng chế đề cập đến vữa xi măng dùng để trám xi măng, chứa chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo khía cạnh bất kỳ trong số khía cạnh thứ nhất đến khía cạnh thứ tư ở tỷ lệ 0,1% BWOC đến 10% BWOC (BWOC có nghĩa là % khối lượng tính theo lượng chất rắn khô của xi măng) làm lượng chất rắn silic oxit, tính theo 100 phần xi măng dùng cho giếng dầu.

Theo khía cạnh thứ sáu, sáng chế đề cập đến vữa xi măng dùng để trám xi măng, chứa chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo khía cạnh bất kỳ trong số khía cạnh thứ nhất đến khía cạnh thứ tư ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,1% BWOC đến 10% BWOC làm lượng chất rắn silic oxit, nước ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 30% BWOC đến 60% BWOC, chất làm chậm đông cứng xi măng ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,1% BWOC đến 5% BWOC và các chất phụ gia khác ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,001% BWOC đến 10% BWOC, một cách tương ứng, tính theo 100 phần xi măng dùng cho giếng dầu, trong đó các chất phụ gia khác ít nhất là một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm chất điều chỉnh loại nước, chất khử bọt, chất làm tăng tốc độ đông cứng, cốt liệu có tỷ trọng thấp, cốt liệu có tỷ trọng cao, chất phân tán xi măng, chất ổn định cường độ xi măng, và chất ngăn ngừa mất tuần hoàn.

Theo khía cạnh thứ bảy, sáng chế đề cập đến phương pháp thi công trám xi măng, trong đó vữa xi măng dùng để trám xi măng theo khía cạnh thứ năm hoặc khía cạnh thứ sáu được sử dụng làm vữa xi măng dùng để trám xi măng để điền đầy khoảng trống giữa vỉa và ống chống bằng xi măng dùng cho giếng dầu khi dầu hoặc khí được khai thác trong các môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao lớn hơn hoặc bằng 100°C và nhỏ hơn hoặc bằng 300°C, trong quá trình khoan giếng dầu hoặc giếng dầu khí.

Theo khía cạnh thứ tám, sáng chế đề cập đến phương pháp trám xi măng bao gồm

các bước:

cho vữa xi măng dùng để trám xi măng theo khía cạnh thứ năm hoặc khía cạnh thứ sáu vào giếng, và

làm đặc vữa xi măng dùng để trám xi măng này.

Hiệu quả của sáng chế:

Chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo sáng chế có thể ngăn chặn sự tạo ra nước tự do từ vữa xi măng, khi vữa xi măng dùng để trám xi măng được bổ sung chất phụ gia trên cơ sở silic oxit được sử dụng trong quá trình khoan trong tầng dầu có áp suất cao/nhiệt độ cao lớn hơn hoặc bằng 100°C , cụ thể là lớn hơn hoặc bằng 150°C và nhỏ hơn hoặc bằng 300°C , có độ lỏng tuyệt vời và đạt được cường độ xi măng cao, và có thể ngăn chặn các khuyết tật khi thi công (ví dụ, xi măng quá loãng để điền đầy khoảng trống với vữa, và tác dụng cố định ống chống là không đủ).

Do đó, bằng cách sử dụng chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo sáng chế trong vữa xi măng dùng để trám xi măng, quá trình hoàn thiện giếng có thể được thực hiện ổn định với năng suất tốt ngay cả trong các môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao.

Mô tả chi tiết sáng chế

Chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo sáng chế khác biệt bởi chứa sol silic oxit trong nước chứa các hạt nano silic oxit có tỷ trọng thực lớn hơn hoặc bằng $2,15\text{ g/cm}^3$ và nhỏ hơn $2,30\text{ g/cm}^3$.

Sau đây, chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo sáng chế sẽ được mô tả chi tiết.

Sol silic oxit trong nước chứa các hạt nano silic oxit

Sol silic oxit trong nước để chỉ hệ phân tán dạng keo sử dụng dung môi hệ nước làm môi trường phân tán và các hạt silic oxit dạng keo làm thể phân tán, và có thể được tạo ra bằng phương pháp đã biết bằng cách sử dụng thủy tinh lỏng (dung dịch natri silicat trong nước) làm nguyên liệu.

Các hạt nano silic oxit (các hạt silic oxit dạng keo) chứa trong sol silic oxit trong nước được sử dụng làm chất phụ gia silic oxit theo sáng chế được đặc trưng bởi có tỷ trọng thực lớn hơn hoặc bằng $2,15 \text{ g/cm}^3$ và nhỏ hơn $2,30 \text{ g/cm}^3$.

Tỷ trọng thực là tỷ trọng trong đó chỉ thể tích chiếm bởi bản thân chất được sử dụng làm thể tích để tính tỷ trọng. Ví dụ, các lỗ rỗng và các lỗ trống bên trong chứa trong chất xốp không được bao gồm trong thể tích để tính tỷ trọng, và tỷ trọng thực sẽ là thấp trừ khi cấu trúc của các hạt là đặc. Các hạt silic oxit dạng keo thay đổi vi cấu trúc (cấu trúc lỗ xốp) phụ thuộc vào điều kiện của quá trình điều chế chúng và xử lý nhiệt sau khi điều chế. Ví dụ, để làm các hạt silic oxit có bán trên thị trường, các hạt có tỷ trọng thực bằng khoảng $2,0 \text{ g/cm}^3$ hoặc nhỏ hơn là đã biết. Ở đây, silic dioxit (SiO_2) có tỷ trọng thực bằng $2,20 \text{ g/cm}^3$, và tỷ trọng càng gần giá trị này, cấu trúc của các hạt silic oxit càng đặc (ít lỗ rỗng và lỗ trống bên trong).

Khi xác định tỷ trọng thực theo sáng chế, giá trị trung bình khi được xác định 10 lần bằng phương pháp giãn nở thể tích không đổi khi sử dụng khí heli được lấy làm tỷ trọng thực.

Các hạt nano silic oxit có diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ nitơ (được gọi là BET (N_2)) tốt hơn là nằm trong khoảng từ $10 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $500 \text{ m}^2/\text{g}$, và ví dụ, $30 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $300 \text{ m}^2/\text{g}$, hoặc $40 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $200 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ngoài ra, các hạt nano silic oxit có diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ hơi nước (được gọi là BET (H_2O)) tốt hơn là nằm trong khoảng từ $5 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $65 \text{ m}^2/\text{g}$, và ví dụ, $10 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $50 \text{ m}^2/\text{g}$, hoặc $15 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $50 \text{ m}^2/\text{g}$. Hơi nước được hấp thụ trên gốc hydroxy (OH) của nhóm silanol trong silic oxit, và có thể nói rằng giá trị này phản ánh độ giàu của các nhóm silanol trên bề mặt của các hạt nano silic oxit.

Diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ nitơ được xác định bằng phương pháp BET, và diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ hơi nước được xác định bằng phương pháp hấp thụ trọng lượng.

Tỷ lệ của diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ hơi nước với diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ nitơ [$\text{BET}(\text{H}_2\text{O})/\text{BET}(\text{N}_2)$] là hiệu quả để đánh giá tính ưa nước của bề mặt của các hạt nano silic oxit, và có thể đánh giá rằng tỷ lệ này càng nhỏ, tính kỵ nước càng cao. Ví dụ, theo theo sáng chế, $\text{BET}(\text{H}_2\text{O})/\text{BET}(\text{N}_2)$ có thể được điều chỉnh nằm trong khoảng từ 0,1 đến 1,3.

Ngoài ra, các hạt nano silic oxit có giá trị Q4 của silic oxit được thể hiện bằng ^{29}Si -NMR trạng thái rắn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 35% mol đến 80% mol, ví dụ, 40% mol đến 80% mol, 40% mol đến 70% mol, 35% mol đến 70% mol, 40% mol đến 60% mol, hoặc 35% mol đến 60% mol.

Theo sáng chế, giá trị Q4 của silic oxit được đánh giá bằng cách phân tích phổ ^{29}Si -NMR trạng thái rắn bằng cách sử dụng phương pháp phân cực ngang (Cross Polarization, CP).

^{29}Si -NMR trạng thái rắn là hiệu quả để hiểu được trạng thái liên kết của các hợp chất

Si rắn như silic oxit. Trạng thái liên kết của silic oxit có thể được biểu diễn dưới dạng Q2, Q3, Q4 phụ thuộc vào số lượng của liên kết Si-O-Si và liên kết Si-O-H (các nhóm silanol), và Q4 tương ứng với trạng thái mà cả bốn liên kết đều chỉ ra liên kết Si-O-Si, tức là, trạng thái trong đó Si không có nhóm hydroxy (-OH). Trong phổ ^{29}Si -NMR trạng thái rắn, các đỉnh thu được từ silic có các trạng thái liên kết khác nhau được phát hiện ở các vị trí khác nhau, và bằng cách tách các đỉnh này và tính tỷ lệ diện tích, tỷ lệ diện tích có thể được xem là tỷ lệ độ giàu của Si trong mỗi trạng thái liên kết. Tức là, việc đo phổ ^{29}Si -NMR trạng thái rắn làm cho có thể hiểu được một cách định lượng số lượng các nhóm silanol của các hạt nano silic oxit từ trạng thái liên kết.

Ngoài ra, theo sáng chế, cỡ hạt trung bình của sol silic oxit trong nước (các hạt silic oxit dạng keo) để chỉ cỡ hạt trung bình của các hạt silic oxit dạng keo là thể phân tán, và được biểu diễn bằng đường kính theo diện tích bề mặt riêng (cỡ hạt được biến đổi thành hình cầu tương đương được tính từ BET (N_2)) thu được bằng cách xác định bằng phương pháp hấp thụ nitơ và cỡ hạt theo phương pháp tán xạ ánh sáng động (phương pháp DLS).

Đường kính theo diện tích bề mặt riêng (cỡ hạt được biến đổi thành hình cầu tương đương được tính từ BET (N_2)) D (nm) thu được bằng cách xác định bằng phương pháp hấp thụ nitơ được tìm ra từ diện tích bề mặt riêng S (m^2/g) được xác định bằng phương pháp hấp thụ nitơ bằng công thức D (nm) = $2720/S$.

Ngoài ra, cỡ hạt theo phương pháp tán xạ ánh sáng động (dynamic light scattering method, phương pháp DLS) (sau đây được gọi là cỡ hạt trung bình DLS) biểu diễn giá trị trung bình của cỡ hạt thứ cấp (cỡ hạt được phân tán), và cỡ hạt trung bình DLS ở trạng thái được phân tán hoàn toàn được cho là bằng khoảng hai lần cỡ hạt trung bình (đường kính

theo diện tích bề mặt riêng thu được bằng cách xác định bằng phương pháp hấp thụ nito (phương pháp BET), biểu diễn giá trị trung bình của cỡ hạt sơ cấp). Như thế, có thể xác định rằng các hạt silic oxit trong sol silic oxit trong nước ở trạng thái kết hợp khi cỡ hạt trung bình DLS trở nên lớn hơn.

Trong các hạt nano silic oxit của sol silic oxit trong nước theo sáng chế, cỡ hạt được biến đổi thành hình cầu tương đương được tính từ BET (N_2) tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5nm đến 100nm, và ví dụ, có thể nằm trong khoảng từ 10nm đến 100nm, 20nm đến 30nm, hoặc 20nm đến 70nm.

Ngoài ra, cỡ hạt theo phương pháp tán xạ ánh sáng động tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10nm đến 200nm, và ví dụ, có thể nằm trong khoảng từ 10nm đến 100nm, 20nm đến 100nm, hoặc 30nm đến 100nm.

Sol silic oxit trong nước có thể được tạo ra bằng phương pháp đã biết như được mô tả ở trên, và có thể được tạo ra, ví dụ, bằng phương pháp gia nhiệt dung dịch axit silixic thu được bằng cách trao đổi cation dung dịch silicat kiềm trong nước.

Nồng độ của silic oxit (SiO_2) trong sol silic oxit trong nước được sử dụng là không bị giới hạn cụ thể, nhưng có thể, ví dụ, nằm trong khoảng từ 5% khối lượng đến 55% khối lượng.

Vữa xi măng dùng để trám xi măng

Sáng chế còn đề cập đến vữa xi măng dùng để trám xi măng (hỗn hợp trám xi măng) chứa chất phụ gia trên cơ sở silic oxit.

Cụ thể, vữa xi măng dùng để trám xi măng theo sáng chế chứa xi măng dùng cho

giếng dầu và chất phụ gia trên cơ sở silic oxit, và chứa chất phụ gia trên cơ sở silic oxit ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,1% BWOC đến 10% BWOC (BWOC nghĩa là % khối lượng tính theo lượng chất rắn khô của xi măng (trọng lượng xi măng)) làm lượng chất rắn silic oxit, tính theo 100 phần xi măng dùng cho giếng dầu.

Ngoài ra, vữa xi măng dùng để trám xi măng theo sáng chế có thể chứa nước, chất làm chậm đông cứng xi măng và các chất phụ gia khác, ngoài xi măng dùng cho giếng dầu và chất phụ gia trên cơ sở silic oxit. Lúc này, để làm lượng trộn của mỗi thành phần, có thể trộn chất phụ gia trên cơ sở silic oxit (để làm lượng chất rắn silic oxit) ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,1% BWOC đến 10% BWOC, nước ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 30% BWOC đến 60% BWOC, chất làm chậm đông cứng xi măng ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,1% BWOC đến 5% BWOC, và các chất phụ gia khác ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,001% BWOC đến 10% BWOC.

Để làm xi măng dùng cho giếng dầu, xi măng bất kỳ trong số xi măng loại A đến xi măng loại H theo tiêu chuẩn của Viện dầu khí Hoa Kỳ (American Petroleum Institute, API) “API SPEC 10A Specification for Cements and Materials for Well Cementing” có thể được sử dụng. Trong số chúng, xi măng loại G và xi măng loại H là được ưu tiên hơn do các thành phần của chúng được điều chỉnh dễ dàng bằng các chất phụ gia và chúng có thể được sử dụng ở nhiều độ sâu và nhiệt độ.

Chất làm chậm đông cứng xi măng được sử dụng để duy trì độ lỏng thích hợp của vữa xi măng cho đến khi kết thúc công đoạn và để điều chỉnh thời gian làm đặc.

Chất làm chậm đông cứng xi măng chứa lignin sulfonat, naphtalen sulfonat, borat, hoặc chất tương tự làm thành phần chính.

Ngoài ra, để làm các chất phụ gia khác, ít nhất một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm chất điều chỉnh loại nước, chất khử bọt, chất làm tăng tốc độ đông cứng, cốt liệu có tỷ trọng thấp, cốt liệu có tỷ trọng cao, chất phân tán xi măng, chất ổn định cường độ xi măng và chất ngăn ngừa mất tuần hoàn có thể được đưa vào.

Chất điều chỉnh loại nước có thể được sử dụng nhằm mục đích bảo vệ tầng nhạy nước, ngăn ngừa sự loại nước sớm của vữa, hoặc tương tự, và chứa polyme hữu cơ có trọng lượng phân tử cao, copolyme vinylamid vinyl axit sulfonic, hoặc chất tương tự làm thành phần chính.

Chất khử bọt chứa hợp chất silic, rượu cao, hoặc chất tương tự làm thành phần chính.

Cốt liệu có tỷ trọng thấp có thể được sử dụng nhằm mục đích làm giảm tỷ trọng của vữa xi măng khi có tầng tổn hao nước hoặc tầng áp suất thấp, hoặc tương tự, và chứa bentonit, gilsonit, đất tảo silic, pearlit, hạt rỗng pearlit rỗng, hạt rỗng tro bay, hạt rỗng thủy tinh nhôm oxit silicat, hạt rỗng natri bosilicat, hạt rỗng nhôm oxit, hạt rỗng cacbon, hoặc tương tự làm thành phần chính.

Cốt liệu có tỷ trọng cao có thể được sử dụng nhằm mục đích làm tăng tỷ trọng của vữa xi măng để cải thiện hiệu quả thay thế bằng nước bùn ngăn chặn tầng áp suất cao, hoặc tương tự, và chứa bari sulfat, hematit, ilmenit, hoặc tương tự làm thành phần chính.

Ngoài ra, chất phân tán xi măng có thể được sử dụng nhằm mục đích làm giảm độ nhớt của vữa xi măng và làm tăng hiệu quả thay thế bằng nước bùn, hoặc tương tự, và chứa sản phẩm ngưng tụ naphthalen axit sulfonic formalin, sản phẩm ngưng tụ poly axit acrylic, sản phẩm ngưng tụ melamin sulfonat hóa, hoặc chất tương tự làm thành phần chính.

Chất ổn định cường độ xi măng chứa tro bay, silic oxit hoặc chất tương tự làm thành phần chính.

Chất ngăn ngừa mất tuần hoàn được sử dụng để ngăn ngừa sự tổn hao nước, bao gồm các hạt trơ không ảnh hưởng đến các đặc tính của xi măng, và chứa vỏ quả óc chó, vermiculit, gilsonit, mica, chất thải xenlophan, hoặc chất tương tự làm thành phần chính.

Ngoài ra, chất làm tăng tốc độ đông cứng xi măng được sử dụng nhằm mục đích làm tăng cường độ ban đầu, rút ngắn thời gian chờ để hóa rắn, hoặc tương tự, và chứa canxi clorua, thủy tinh lỏng, thạch cao, hoặc chất tương tự làm thành phần chính.

Ngoài ra, vữa xi măng dùng để trám xi măng theo sáng chế có thể chứa, ngoài xi măng dùng cho giếng dầu nêu trên, chất phụ gia trên cơ sở silic oxit, chất làm chậm đông cứng xi măng và các chất phụ gia khác, các xi măng và cốt liệu khác nhau được sử dụng trong hỗn hợp xi măng và hỗn hợp bê tông dùng cho kết cấu chung, và các chất phụ gia khác được sử dụng trong các hỗn hợp xi măng này và tương tự.

Ví dụ, để làm xi măng thông thường dùng cho kết cấu chung, xi măng Portland (ví dụ, xi măng Portland thông thường, xi măng Portland có cường độ ban đầu cao, xi măng Portland có cường độ ban đầu siêu cao, xi măng Portland có độ bền nhiệt thấp/ độ bền nhiệt trung bình, xi măng Portland bền sulfat, hoặc tương tự), xi măng hỗn hợp khác nhau (xi măng lò cao, xi măng silic oxit, xi măng tro bay, hoặc tương tự), xi măng Portland trắng, xi măng nhôm oxit, xi măng đông cứng siêu nhanh (xi măng đông cứng nhanh một clinke, xi măng đông cứng nhanh hai clinke, xi măng magie phosphat), xi măng để trám, xi măng tỏa nhiệt thấp (ví dụ, xi măng lò cao tỏa nhiệt thấp, xi măng lò cao tỏa nhiệt thấp trộn với tro bay, và xi măng có hàm lượng belit cao), xi măng có cường độ siêu cao, chất hóa rắn

trên cơ sở xi măng, xi măng sinh thái (xi măng được sản xuất từ một hoặc nhiều loại tro đốt chất thải đô thị và tro đốt bùn thải làm nguyên liệu) hoặc tương tự có thể được sử dụng, và ngoài ra, bột mịn như xỉ lò cao, tro bay, tro xỉ, tro clinke, tro trấu, muối silic oxit, bột silic oxit và bột đá vôi và thạch cao có thể được bổ sung làm chất phụ gia.

Ngoài ra, để làm cốt liệu, ngoài sỏi, đá vụn, xỉ dạng hạt, cốt liệu tái chế và tương tự, cốt liệu chống cháy như sỏi silic oxit, đất sét, chất nền zircon, chất nền nhôm oxit cao, chất nền silic cacbua, graphit, crom, crom-magnesit hoặc magie oxit có thể được sử dụng.

Để làm các chất phụ gia khác được sử dụng trong hỗn hợp xi măng và tương tự, có thể trộn các chất phụ gia xi măng/bê tông đã biết như chất khử nước AE tính năng cao, chất khử nước tính năng cao, chất khử nước AE, chất khử nước, chất cuốn theo không khí (air entraining agent, AE agent), chất tạo bọt, chất làm giảm tách lớp, chất làm đặc, chất làm giảm co ngót, chất hóa rắn, chất không thấm nước và chất tương tự.

Phương pháp thi công trám xi măng

Sáng chế còn đề cập đến phương pháp thi công trám xi măng sử dụng vữa xi măng dùng để trám xi măng nêu trên.

Cụ thể, phương pháp thi công trám xi măng theo sáng chế khác biệt bởi việc sử dụng vữa xi măng dùng để trám xi măng nêu trên làm vữa xi măng dùng để trám xi măng để điền đầy khoảng trống giữa vỉa và ống chống bằng xi măng dùng cho giếng dầu khi dầu hoặc khí được khai thác trong các môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao lớn hơn hoặc bằng 100°C , cụ thể là lớn hơn hoặc bằng 150°C và nhỏ hơn hoặc bằng 300°C , trong quá trình khoan giếng dầu hoặc giếng dầu khí.

Phương pháp trám xi măng

Sáng chế còn đề cập đến phương pháp trám xi măng bao gồm các bước cho vữa xi măng dùng để trám xi măng nêu trên vào giếng, và làm đặc vữa xi măng dùng để trám xi măng này.

Như được mô tả ở trên, chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo sáng chế chứa các hạt nano silic oxit có tỷ trọng thực lớn hơn hoặc bằng $2,15 \text{ g/cm}^3$ và nhỏ hơn $2,30 \text{ g/cm}^3$, tức là, các hạt nano silic oxit mà cấu trúc của nó là đặc (có ít lỗ rỗng và lỗ trống bên trong), chúng dường như có ít nhóm silanol lộ ra bề mặt. Ngoài ra, cũng dựa trên các đặc tính là các hạt nano silic oxit có diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ hơi nước (BET (H_2O)) tốt hơn là nằm trong khoảng từ $5 \text{ m}^2/\text{g}$ đến $65 \text{ m}^2/\text{g}$, và giá trị Q4 của silic oxit được thể hiện bằng ^{29}Si -NMR trạng thái rắn tốt hơn là nằm trong khoảng từ 35% mol đến 80% mol, có thể nói rằng các hạt này là các hạt nano silic oxit có lượng tương đối nhỏ của các nhóm silanol và có tính ưa nước tương đối thấp của bề mặt.

Đã cho rằng khi chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo sáng chế chứa các hạt nano silic oxit có các đặc tính này được trộn với vữa xi măng dùng để trám xi măng và vữa được sử dụng trong môi trường có nhiệt độ lớn hơn hoặc bằng 100°C , cụ thể là lớn hơn hoặc bằng 150°C và nhỏ hơn hoặc bằng 300°C , so với trường hợp bổ sung các hạt silic oxit có bề mặt ưa nước có bán trên thị trường, sol silic oxit chứa các hạt nano silic oxit có bề mặt có tính ưa nước giảm có tác dụng tác dụng hút nước cao hơn để tạo thành gel hydrat hóa, và tác dụng ngăn chặn sự tạo ra nước tự do từ vữa xi măng là mạnh hơn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sau đây, sáng chế sẽ được mô tả chi tiết hơn dựa vào ví dụ tổng hợp, các ví dụ và các ví dụ so sánh, nhưng sáng chế không bị giới hạn ở các ví dụ này.

Phương pháp/thiết bị đo

Việc phân tích (nồng độ silic oxit, độ pH, cỡ hạt trung bình DLS, độ nhớt, diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ nitơ, diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ hơi nước) của sol silic oxit trong nước điều chế được trong ví dụ tổng hợp được thực hiện bằng cách sử dụng các thiết bị sau đây.

· Nồng độ chất rắn silic oxit: sau khi loại bỏ lượng kiềm của sol silic oxit trong nước bằng nhựa trao đổi cation loại hydro, nồng độ chất rắn silic oxit được xác định từ cặn nung ở 1000°C của sản phẩm khô.

· pH: máy đo pH (sản phẩm của DKK-TOA CORPORATION) được sử dụng.

· Độ nhớt: nhớt kế Ostwald (sản phẩm của Shibata Scientific Technology Ltd.) được sử dụng.

· Cỡ hạt trung bình DLS (cỡ hạt theo phương pháp tán xạ ánh sáng động): thiết bị đo cỡ hạt theo phương pháp tán xạ ánh sáng động Zetasizer Nano (sản phẩm của Malvern Panalytical Ltd, Spectris Co., Ltd.) được sử dụng.

· Diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ nitơ: sau khi loại bỏ các cation tan trong nước trong sol silic oxit trong nước bằng nhựa trao đổi cation, mẫu được sấy ở nhiệt độ 290°C được sử dụng làm mẫu đo, và thiết bị đo diện tích bề mặt riêng bằng phương pháp hấp thụ nitơ Monosorb (sản phẩm của Quantachrome Instruments Japan G.K.) được sử dụng.

· Diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ hơi nước: sau khi loại bỏ cation và anion tan trong nước trong sol silic oxit trong nước bằng các nhựa, theo thứ tự nhựa trao đổi cation, nhựa trao đổi anion, và nhựa trao đổi cation, mẫu được sấy ở nhiệt độ 290°C được sử dụng làm mẫu đo, và thiết bị đo diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ hơi nước Q5000SA (sản phẩm của TA Instruments Japan Inc.) được sử dụng.

· Tỷ trọng thực: sau khi loại bỏ các cation tan trong nước trong sol silic oxit trong nước bằng nhựa trao đổi cation, mẫu được sấy ở 150°C được sử dụng làm mẫu đo, và tỷ trọng thực được xác định bằng phương pháp giãn nở thể tích không đổi bằng cách sử dụng tỷ trọng kế AccuPyc™ 1330 (sản phẩm của Micromeritics Instrument Corporation).

· giá trị Q4 được xác định bằng ^{29}Si -NMR trạng thái rắn của silic oxit: sau khi loại bỏ các cation tan trong nước trong sol silic oxit trong nước bằng nhựa trao đổi cation, mẫu được sấy ở nhiệt độ 150°C được sử dụng làm mẫu đo, và ^{29}Si -NMR trạng thái rắn được xác định bằng phương pháp phân cực ngang (Cross Polarization, CP) bằng cách sử dụng thiết bị cộng hưởng từ hạt nhân (nuclear magnetic resonance, NMR) AVANCE III 500 (sản phẩm của BRUKER ANALYTIK GmbH). Từ phổ ^{29}Si -NMR trạng thái rắn thu được của silic oxit, tỷ lệ của giá trị Q4 được tính.

Ví dụ tổng hợp: điều chế sol silic oxit trong nước

Thiết bị phản ứng bằng thủy tinh dung tích 3l có lắp máy khuấy, bộ phận ngưng tụ và phễu nhỏ giọt được nạp thủy tinh lỏng công nghiệp có bán trên thị trường có tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ bằng 3,3 và nước tinh khiết để điều chế 357g dung dịch natri silicat trong nước có nồng độ SiO_2 bằng 3,0% khối lượng, và nhiệt độ của chất lỏng được duy trì gia nhiệt trong khi khuấy. Một cách riêng rẽ, dung dịch natri silicat trong nước pha loãng được xử

lý bằng nhựa trao đổi cation loại hydro để điều chế 1,414g dung dịch nước keo của silicat hoạt tính ở nhiệt độ trong phòng có nồng độ SiO_2 bằng 3,6% khối lượng và độ $\text{pH}=2,8$, và dung dịch này được bổ sung ngay vào dung dịch natri silicat trong nước trong thiết bị phản ứng bằng cách sử dụng bơm định lượng trong khi gia nhiệt và duy trì trong 6 giờ để thu được hỗn hợp phản ứng. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được gia nhiệt và để trong 1 giờ trong khi duy trì gia nhiệt. Sau đó, sau khi bổ sung 23g dung dịch nước axit sulfuric 8% khối lượng vào hỗn hợp phản ứng này, hỗn hợp này được để trong 30 phút bằng cách duy trì gia nhiệt. Tiếp theo, bằng cách sử dụng thiết bị siêu lọc có bán trên thị trường (sản phẩm của ADVANTEC TOYO KAISHA, LTD.) có lắp màng siêu lọc dạng ống được làm bằng polysulfon, hỗn hợp này được cô tới nồng độ chất rắn silic oxit (nồng độ SiO_2) được thể hiện trong bảng 1 để thu được sol silic oxit trong nước. Bằng cách thay đổi nhiệt độ gia nhiệt và duy trì nêu trên, năm loại sol silic oxit trong nước là sol silic oxit A, sol silic oxit B, sol silic oxit C, sol silic oxit D, và sol silic oxit E, được tạo ra. Bảng 1 thể hiện các đặc tính vật lý của mỗi sol silic oxit trong nước.

Bảng 1

		Sol silic oxit				
		A	B	C	D	E
Nồng độ chất rắn silic oxit	% khối lượng	22,3	29,5	40,4	20,5	30,5
pH	-	9,9	11	9,7	9,5	10,1
Độ nhớt	mPa.s	2,4	1,8	3,2	2,3	3,5
Cỡ hạt trung bình DLS	nm	47	74	78	5	45
Cỡ hạt trung bình (cỡ hạt theo BET được biến đổi)	nm	27	61	49	6,5	28
BET (N ₂)	m ² /g	101	45	51	420	97
BET (H ₂ O)	m ² /g	44,4	21,3	60,5	513	64,5
Tỷ trọng thực	g/cm ³	2,17	2,22	2,19	1,80	2,13
Giá trị Q4 theo ²⁹ Si-NMR trạng thái rắn của silic oxit	% mol	45	51	38	30	37

Các ví dụ 1 đến 6, các ví dụ so sánh 1 đến 7: điều chế vữa xi măng

Các vữa xi măng được điều chế theo tiêu chuẩn API (tiêu chuẩn dầu mỏ được thiết lập bởi Viện dầu mỏ Hoa Kỳ) 10B-2, bằng cách sử dụng thiết bị chuyên dụng và các vật liệu và lượng nạp được thể hiện trong các bảng 2 và 3. Tức là, nước tinh khiết được cho vào máy trộn chuyên dụng, và trong khi quay cánh khuấy ở tốc độ 4000 vòng/phút, chất điều chỉnh loại nước có bán trên thị trường, sol silic oxit trong nước, chất làm chậm đông cứng có bán trên thị trường, và chất khử bọt và xi măng loại G (sản phẩm của UBE-MITSUBISHI CEMENT CORPORATION) được cho vào đó trong 90 giây với lượng trộn được thể hiện trong bảng 2. Sau đó, tốc độ quay của cánh khuấy được tăng đến 12000 vòng/phút, và hỗn hợp này được khuấy trong 35 giây để thu được vữa xi măng.

Đối với mỗi vữa xi măng thu được, độ lỏng được đánh giá bằng quy trình sau đây, và ngoài ra, lượng nước tự do (nước tự do), thử nghiệm thời gian làm đặc, cường độ xi măng

(đo cường độ bằng siêu âm), và lượng tổn hao chất lỏng được đánh giá theo tiêu chuẩn API, bằng cách sử dụng thiết bị chuyên dụng.

Các kết quả thu được được thể hiện trong các bảng 2 và 3.

1) Đánh giá độ lỏng của vữa xi măng

500cm³ vữa xi măng điều chế được được tách ra và cho vào máy đo độ set Model 290 HPHT (Nhiệt độ cao, áp suất cao) (sản phẩm của Fann Instrument Company), đây là máy đo thời gian làm đặc ở nhiệt độ cao và áp suất cao được mô tả trong tiêu chuẩn API, và sau đó nhiệt độ và áp suất được tăng tới 150°C, 3700 psi (25530 kPa) hoặc 180°C, 5000 psi (34500 kPa) trong 1 giờ, và nhiệt độ này được duy trì trong 30 phút để xử lý (hóa rắn ở nhiệt độ và áp suất được xác định trước).

Sau khi duy trì nhiệt độ cao và áp suất cao trong 30 phút, vữa xi măng được làm nguội đến 88°C trong 30 phút, và áp suất được giảm tới áp suất khí quyển. Sau đó, khi vữa xi măng được lấy ra khỏi thiết bị, hình thức của vữa xi măng và cánh khuấy được quan sát bằng mắt, và độ lỏng được đánh giá theo các tiêu chí đánh giá sau đây.

Các tiêu chí đánh giá độ lỏng

A: Vữa xi măng là chất lỏng (duy trì độ lỏng ngay cả khi không khuấy)

B: Vữa xi măng là chất bán rắn (độ lỏng thu được bằng cách khuấy)

C: Vữa xi măng là chất rắn (không thu được độ lỏng ngay cả khi khuấy)

2) Xác định lượng nước tự do (nước tự do)

Sau khi xử lý vữa xi măng bằng phương pháp được mô tả trong mục 1) Đánh giá độ lỏng của vữa xi măng nêu trên, vữa xi măng được làm nguội đến 88°C trong 30 phút, và

áp suất được giảm tới áp suất khí quyển. Sau đó, vữa xi măng được lấy ra khỏi thiết bị, 250cm³ vữa xi măng được cho vào xy lanh chia độ bằng nhựa có dung lượng mục tiêu là 250cm³, và xy lanh chia độ này được đặt nghiêng 45 độ và để yên trong 2 giờ. Nước giải phóng ra trên phần trên của vữa được thu gom bằng bộ phận nhỏ giọt ở thời điểm 2 giờ sau khi để yên, và lượng của nó (% thể tích tính theo 250cm³ vữa) được lấy làm lượng nước tự do.

Mặc dù tiêu chuẩn API không có điều khoản đặc biệt bất kỳ về khoảng bằng số của lượng nước tự do, 2% thể tích hoặc ít hơn là được ưu tiên.

Ngoài ra, trong ví dụ này, các mẫu có lượng nước tự do vượt quá 3% thể tích là không thích hợp để làm các vữa xi măng dùng để trám xi măng, và do đó việc đánh giá sau đây không được thực hiện.

3) Thử nghiệm thời gian làm đặc

500cm³ vữa xi măng thu được được tách ra và cho vào máy đo độ set Model 290 HPHT (Nhiệt độ cao, cấp suất cao) (sản phẩm của Fann Instrument Company), đây là thiết bị đo thời gian làm đặc được mô tả trong tiêu chuẩn API, và sau đó nhiệt độ và áp suất được tăng tới 150°C, 3700 psi (25530 kPa) hoặc 180°C, 5000 psi (34500 kPa) trong 1 giờ trong khi khuấy vữa xi măng bằng cánh khuấy, và được duy trì ở nhiệt độ và áp suất được xác định trước. Độ set được đo theo thời gian bằng thiết bị đo thời gian làm đặc từ khi bắt đầu thử nghiệm, và nhiệt độ này được duy trì cho đến khi giá trị đo được (đơn vị Bearden (BC)) đạt 70 BC. Thời gian từ khi bắt đầu gia nhiệt đến khi đạt 70 BC ở thời điểm này được lấy làm thời gian làm đặc (giờ : phút).

Mặc dù tiêu chuẩn API không có điều khoản đặc biệt bất kỳ về thời gian làm đặc, thời gian từ 2 giờ đến 6 giờ là tiêu chuẩn.

4) Đo cường độ xi măng (thử nghiệm độ bền nén)

130cm³ vữa xi măng điều chế được được tách ra và cho vào máy phân tích siêu âm xi măng Model 304, là thiết bị đo độ bền nén được mô tả trong tiêu chuẩn API, và sau đó nhiệt độ và áp suất được tăng tới 120°C, 3700 psi (25530 kPa), hoặc 150°C, 5000 psi (34500 kPa) trong 1 giờ, và nhiệt độ và áp suất được duy trì trong 3 giờ. Sau đó, nhiệt độ được tăng từ 120°C đến 150°C hoặc từ 150°C đến 180°C trong 20 giờ, và mỗi độ bền nén đo được trong khi duy trì áp suất nêu trên được lấy làm cường độ xi măng.

Mặc dù tiêu chuẩn API không có điều khoản đặc biệt bất kỳ về khoảng bằng số của độ bền nén, giá trị tiêu chuẩn là trên 2000 psi (13800kPa).

5) Đo lượng tổn hao chất lỏng

Sau khi xử lý vữa xi măng bằng phương pháp được mô tả trong mục 1) Đánh giá độ lỏng của vữa xi măng nêu trên, vữa xi măng được làm nguội đến 88°C trong 30 phút, áp suất được giảm tới áp suất khí quyển, sau đó vữa xi măng được lấy ra khỏi thiết bị, và 130cm³ vữa xi măng được tách ra và cho vào thiết bị thử nghiệm lượng tổn hao chất lỏng (sản phẩm của Fann Instrument Company), thiết bị đo lượng tổn hao chất lỏng được mô tả trong tiêu chuẩn API. Sau đó, nước (do tách nước) tạo ra từ vữa xi măng khi áp suất 1000 psi (6900 kPa) được tạo ra liên tục trong điều kiện 88°C trong 30 phút được thu gom bằng xy lanh chia độ bằng nhựa có thể tích 100cm³, và lượng nước tách ra V (V_1) ở thời điểm đo t (30 phút) được đưa vào công thức 1 để tính lượng tổn hao chất lỏng.

$$\text{lượng tổn hao chất lỏng} = 2V_t \sqrt{\frac{30}{t}} \quad (\text{công thức 1})$$

V : lượng nước tách ra
 t : thời gian đo (phút)

Mặc dù tiêu chuẩn API không có điều khoản đặc biệt bất kỳ về khoảng bằng số của lượng tổn hao chất lỏng, lượng này tốt hơn là khoảng 100ml hoặc ít hơn.

Bảng 2

			Ví dụ						
			1	2	3	4	5	6	
*1 hỗn hợp vữa	Sol silic oxit trong nước	Loại	A	B	B	B	B	C	
		Lượng trộn	5,53	7,06	7,06	15,00	15,00	10,90	
		Lượng biến đổi của lượng chất rắn	1,23	2,08	2,08	4,42	4,42	4,43	
	Xi măng loại G		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
	Nước tinh khiết		41,49	40,2	39,95	32,02	31,77	35,84	
	Chất điều chỉnh loại nước		2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	
	Chất làm chậm đông cứng		0,99	0,74	0,99	0,99	1,24	1,24	
	Chất khử bọt		0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	
	Tỷ trọng thực [g/cm³]			2,17	2,22	2,22	2,22	2,22	2,19
BET (N ₂) [m²/g]			101	45	45	45	45	51	
BET (H ₂ O) [m²/g]			44,4	21,3	21,3	21,3	21,3	60,5	
Giá trị Q4 theo ²⁹ Si-NMR trạng thái rắn [%]			45	51	51	51	51	38	
Nhiệt độ xử lý [°C]			150	150	150	180	180	180	
Độ lỏng [A đến D]			A	A	A	A	A	A	
Lượng nước tự do [% thể tích]			1,1	0,2	0,2	1,6	0,2	0,1	
Thời gian làm đặc [giờ : phút]			6:25	5:12	6:48	2:26	13:12	Không được đánh giá	
Cường độ xi măng [psi]			2737 (18885 kPa)	2721 (18775 kPa)	2712 (18713 kPa)	2081 (14359 kPa)	2285 (15766 kPa)	Không được đánh giá	
Lượng tổn hao chất lỏng [ml]			101	91	-*2	93	78	83	

*1 đơn vị của lượng trộn (bao gồm lượng biến đổi của lượng chất rắn) của mỗi thành phần trong hỗn hợp vữa: % BWOC

*2 tách nước hoàn toàn trong 15 phút

Bảng 3

			Ví dụ so sánh							
			1	2	3	4	5	6	7	
*1 Hỗn hợp vữa	Sol silic oxit trong nước	Loại	D	D	D	D	E	-	-	
		Lượng trộn	0,41	0,41	2,03	4,06	3,99	-	-	
		Lượng biến đổi của lượng chất rắn	0,084	0,064	0,42	0,83	1,25	-	-	
	Xi măng loại G		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	
	Nước tinh khiết		47,00	46,51	44,99	43,46	46,28	47,02	46,76	
	Chất điều chỉnh loại nước		2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	2,16	
	Chất làm chậm đông cứng		0,5	0,99	0,5	0,5	0,99	0,99	1,24	
	Chất khử bọt		0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	
	Tỷ trọng thực [g/cm ³]			1,8	1,8	1,8	1,8	2,13	-	-
BET (N ₂) [m ² /g]			420	420	420	420	97,0	-	-	
BET (H ₂ O) [m ² /g]			513	513	513	513	64,5	-	-	
Giá trị Q4 theo ²⁹ Si-NMR trạng thái rắn [%]			30	30	30	30	37	-	-	
Nhiệt độ xử lý [°C]			150	150	150	NG*2	150	150	150	
Độ lỏng [A đến D]			B	A	A		A	A	A	
Lượng nước tự do [% thể tích]			4,2	27,6	62,4		14,2	14	19,2	

*1 Đơn vị của lượng trộn (bao gồm lượng biến đổi của lượng chất rắn) của mỗi thành phần trong hỗn hợp vữa: % BWOC

*2 Khi điều chế vữa, xi măng trở nên vón cục trong khi trộn, và vữa không thể được điều chế.

Như được thể hiện trong bảng 2, tất cả các ví dụ 1 đến 6 sử dụng các sol silic oxit trong nước A, B, và C chứa các hạt nano silic oxit có tỷ trọng thực lớn hơn hoặc bằng 2,15 g/cm³ và nhỏ hơn 2,30 g/cm³ có độ lỏng tuyệt vời, và có lượng nước tự do nhỏ hơn 2% thể tích. Ngoài ra, thời gian làm đặc, cường độ xi măng, và lượng tổn hao chất lỏng cần thiết

đối với vữa để trám xi măng được thỏa mãn.

Cụ thể, các ví dụ 2 và 3 sử dụng sol silic oxit B dẫn đến lượng nước tự do là 0,6% thể tích ở nhiệt độ 150°C (nhiệt độ xử lý), lượng này là rất nhỏ. Ngoài ra, lượng nước tự do thấp nhỏ hơn 1,6% thể tích có thể đạt được ngay cả ở 180°C (nhiệt độ xử lý), và lượng nước tự do cực nhỏ bằng 0,2% thể tích có thể đạt được bằng cách điều chỉnh lượng trộn của chất làm chậm đông cứng. Ngoài ra, ví dụ 6 sử dụng sol silic oxit C dẫn đến lượng nước tự do bằng 0,1% thể tích ở 180°C (nhiệt độ xử lý), lượng này là cực kỳ nhỏ.

Mặt khác, như được thể hiện trong bảng 3, khi sử dụng sol silic oxit D chứa các hạt nano silic oxit có tỷ trọng thực nhỏ hơn rất nhiều (1,80 g/cm³) so với khoảng bằng số được xác định trước (lớn hơn hoặc bằng 2,15 g/cm³ và nhỏ hơn 2,30 g/cm³), trong trường hợp lượng trộn của sol silic oxit là nhỏ, điều này dẫn tới độ lỏng kém hơn so với độ lỏng của các ví dụ và lượng nước tự do cũng lớn (ví dụ so sánh 1), độ lỏng có thể thu được bằng cách tăng lượng trộn, nhưng lượng nước tự do đã tăng hơn nữa (ví dụ so sánh 2 và ví dụ so sánh 3), và cuối cùng, xi măng trở nên vón cục, và vữa không thể thu được (ví dụ so sánh 4).

Ngoài ra, ngay cả khi sử dụng sol silic oxit E chứa các hạt nano silic oxit có tỷ trọng thực nhỏ hơn một chút (2,13 g/cm³) so với khoảng bằng số được xác định trước (lớn hơn hoặc bằng 2,15 g/cm³ và nhỏ hơn 2,30 g/cm³), điều này dẫn tới lượng nước tự do là lớn (ví dụ so sánh 5).

Khi sol silic oxit trong nước không được sử dụng, lượng nước tự do không được cải thiện ngay cả khi thay đổi lượng trộn của chất làm chậm đông cứng, do đó đã khẳng định rằng việc trộn chất làm chậm đông cứng không ảnh hưởng đến lượng nước tự do tạo ra (ví

dụ so sánh 6 và ví dụ so sánh 7).

Từ các kết quả ở trên, đã khẳng định rằng chất phụ gia trên cơ sở silic oxit chứa sol silic oxit trong nước chứa các hạt nano silic oxit có tỷ trọng thực lớn hơn hoặc bằng $2,15 \text{ g/cm}^3$ và nhỏ hơn $2,30 \text{ g/cm}^3$ là chất phụ gia trên cơ sở silic oxit dùng cho vữa xi măng dùng để trám xi măng có tác dụng ngăn chặn sự tạo ra nước tự do từ vữa xi măng trong môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Chất phụ gia trên cơ sở silic oxit mà ngăn ngừa, trong vữa xi măng dùng để trám xi măng trong các mỏ dầu và các mỏ dầu khí, sự tạo ra nước tự do từ vữa này trong các môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao lớn hơn hoặc bằng 100°C và nhỏ hơn hoặc bằng 300°C , chất phụ gia trên cơ sở silic oxit này bao gồm sol silic oxit trong nước chứa các hạt nano silic oxit có tỷ trọng thực lớn hơn hoặc bằng $2,15\text{ g/cm}^3$ và nhỏ hơn $2,30\text{ g/cm}^3$.
2. Chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo điểm 1, trong đó các hạt nano silic oxit có diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ nitơ (BET (N_2))) nằm trong khoảng từ $10\text{ m}^2/\text{g}$ đến $500\text{ m}^2/\text{g}$ và diện tích bề mặt riêng theo phương pháp hấp thụ hơi nước (BET (H_2O))) nằm trong khoảng từ $5\text{ m}^2/\text{g}$ đến $65\text{ m}^2/\text{g}$.
3. Chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo điểm 1 hoặc 2, trong đó các hạt nano silic oxit có giá trị Q4 của silic oxit được xác định bằng ^{29}Si -NMR trạng thái rắn nằm trong khoảng từ 35% mol đến 80% mol.
4. Chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 3, trong đó các hạt nano silic oxit có cỡ hạt được biến đổi theo hình cầu tương đương được tính từ BET (N_2) nằm trong khoảng từ 5nm đến 100nm và cỡ hạt theo phương pháp tán xạ ánh sáng động nằm trong khoảng từ 10nm đến 200nm.
5. Vữa xi măng dùng để trám xi măng, bao gồm chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,1% BWOC đến 10% BWOC (BWOC nghĩa là % khối lượng tính theo lượng chất rắn khô của xi măng) làm lượng chất rắn silic oxit, tính theo 100 phần xi măng dùng cho giềng dầu.

6. Vữa xi măng dùng để trám xi măng, bao gồm chất phụ gia trên cơ sở silic oxit theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 4 ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,1% BWOC đến 10% BWOC làm lượng chất rắn silic oxit, nước ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 30% BWOC đến 60% BWOC, chất làm chậm đông cứng xi măng ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,1% BWOC đến 5% BWOC và các chất phụ gia khác ở tỷ lệ nằm trong khoảng từ 0,001% BWOC đến 10% BWOC, tính theo 100 phần xi măng dùng cho giếng dầu, trong đó

các chất phụ gia khác ít nhất là một chất phụ gia được chọn từ nhóm bao gồm chất điều chỉnh loại nước, chất khử bọt, chất làm tăng tốc độ đông cứng, cốt liệu có tỷ trọng thấp, cốt liệu có tỷ trọng cao, chất phân tán xi măng, chất ổn định cường độ xi măng, và chất ngăn ngừa mất tuần hoàn.

7. Phương pháp thi công trám xi măng, trong đó vữa xi măng dùng để trám xi măng theo điểm 5 hoặc 6 được sử dụng làm vữa xi măng dùng để trám xi măng để điền đầy khoảng trống giữa vỉa và ống chống bằng xi măng dùng cho giếng dầu khi dầu hoặc khí được khai thác trong các môi trường có áp suất cao và nhiệt độ cao lớn hơn hoặc bằng 100°C và nhỏ hơn hoặc bằng 300°C, trong quá trình khoan mỏ dầu hoặc mỏ dầu khí.

8. Phương pháp trám xi măng bao gồm các bước:

cho vữa xi măng dùng để trám xi măng theo điểm 5 hoặc 6 vào giếng, và

làm đặc vữa xi măng dùng để trám xi măng này.