بررسی بهبود ویژگی‌های سیمان مورداستفاده در سیمان‌کاری چاه‌های نفت و گاز با استفاده از نانوذرات متفاوت

عباس هاشمی‌زاده [۱ و ۲*]، امیر حصیمی [۳]، فرهود نوایی [۱]، محمدجواد صادقی [۱]، مهدی صدیقی [۲]

۱- دانشکده مهندسی نفت و پتروشیمی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

۲- دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه قم، قم، ایران

۳- شرکت نفت فلات قاره، تهران، ایران

چکیده

سیمان‌کاری لوله‌های جداری از مهمترین قسمت‌های حفاری چاه‌های نفت و گاز به شمار می‌رود. امروزه با توجه به افزایش عمق چاه‌های نفت و گاز نیاز به استفاده از انواع افزودنی‌های متنوع سیمان بر حسب عمق و دمای چاه است. این افزودنی‌ها با اهداف متفاوتی از جمله مدیریت زمان بندش سیمان، کنترل مهاجرت و نفوذ گاز، افزایش استحکام سیمان و غیره به کار می‌روند. در این مطالعه نقش نانو سیلیکا، نانو گرافیتها، نانو ژئوپلیمرها، نانو سلولزها، نانو زیرکونیا، نانو منیزیم اکسید و نانو تیتانیم دی‌اکسید در ارتقاء ویژگی‌های متفاوت سیمان مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند. آزمایش‌ها نشان می‌دهند که افزودن مقدارهای بسیار کم از نانوذرات مذکور باعث بهبود بسیار زیادی در ویژگی‌های مطلوب سیمان حفاری شده و کاهش هزینه‌های عملیات را به دنبال دارد.

کلمات کلیدی: *استحکام سیمان، بندش سیمان، سیمان حفاری، چاههای نفت و گاز، نانو ذرات، نفوذ گاز در سیمان.*

abbas.hashemizadeh@gmail.com

۱-مقدمه

تولید کارآمد مواد، دستگاه‌ها و سامانه‌ها با کنترل ساده در مقیاس نانومتری و بهره‌برداری از ویژگی‌های جدید آن‌ها، پدیده نوظهوری است که در مقیاس نانوتوسعه‌یافته است [۱].

در عملیات حفاری یک چاه نفت و گاز لازم است که حفره ایجادشده به‌وسیله مته، لوله‌گذاری و سپس سیمان‌کاری شود. دوغاب سیمان پس از بسته شدن مانند یک غلاف محکم لوله‌ها را دربرمی‌گیرد و به سازند پیوند می‌دهد. توفیق نیافتن در عملیات سیمان‌کاری تأثیر زیادی بر موفقیت حفاری، عمر چاه، مقدار تولید و مدت بهره‌دهی چاه می‌گذارد [۲].

سیمان چاه‌های نفتی نوعی از سیمان پرتلند هستند که دارای ویژگی‌های خاصی است که زیر تأثیر شرایط مصرف و نوع کاربری این سیمان در اعماق چاه قرار می‌گیرد. با توجه به این‌که همراه با افزایش عمق چاه، دما و فشار هیدرواستاتیک افزایش می‌یابد، از این‌رو سنگ سیمان به‌دست آمده از دوغاب باید دارای مقاومت فشاری بالایی باشد تا بتواند با تحمل فشار سازند به وظیفه اصلی خود که محافظت از لوله‌های جداری است عمل کند [۳].

هدف اصلی سیمان‌کاری این است که از سیمان به‌عنوان یک مانع ابتدایی باعث جلوگیری از ورود نفت و گاز و آب به داخل چاه شده و از لوله جداری در برابر خوردگی‌ها مراقبت و موجب ایجاد یک محیط ایزوله و امن شود، که راه‌حلی مناسب برای تولید همراه با امنیت و جلوگیری از آلودگی‌ها است [۱].

با بیشتر شدن چالش‌ها پیرامون به‌کارگیری سیمان در صنعت نفت، نیاز به شناسایی مکانیسم‌های افزایش مقاومت در برابر شکست سیمان درون چاه‌های نفت و گاز احساس می‌شود [۴]. دوغاب سیمانی که پشت لوله جداری را پر می‌کند باگذشت زمان و به‌طورمعمول پس از چند ساعت یا چند روز می‌بندد و سخت می‌شود و سنگ سیمان پیوند بین لوله‌های جداری و سازند را برقرار می‌کند. دما و فشار بالا می‌تواند دوغاب سیمان را در میانه عملیات سیمان‌کاری به‌قدری سفت کند که پمپاژ دوغاب غیرممکن شود. بنابراین، زمان‌بندش دوغاب سیمان چاه نفت باید قابل‌کنترل باشد. این مسأله در سیمان‌کاری چاه نفت اهمیت فوق‌العاده‌ای دارد و توجه نکردن به آن، به تحمل هزینه‌های بسیار و حتی از دست دادن چاه می‌انجامد [۵].

مهاجرت گاز و سیالات سازند به درون ستون سیمان یکی دیگر از مشکلات متداول و درعین‌حال پرهزینه چاه‌های گاز و بعضی چاه‌های نفتی است که می‌تواند پیامدهای زیان‌باری را به دنبال داشته باشد. مهاجرت گاز از داخل دوغاب سیمان به‌صورت ایجاد کانال بیشتر در هنگام مرحله تبدیل دوغاب سیمان از حالت مایع به جامد رخ می‌دهد. مهم‌ترین عاملی که از ورود گاز به داخل دوغاب سیمان جلوگیری می‌کند، فشار هیدرواستاتیکی دوغاب سیمان و گل حفاری بالای آن است. تا زمانی که این فشار بیشتر از فشار سازند باشد، گاز وارد ستون دیوار دوغاب سیمان نخواهد شد. افزون بر چگالی، پارامتر دیگری که می‌تواند بر فشار

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۶/۰۳ تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۱۹ تاریخ چاپ: ۱۳۹۹/۱۰/۳۰

هیدرواستاتیکی ستون دوغاب سیمان اثر گذارد، حالت مقاومت ژله‌ای دوغاب سیمان است [۶].

سیمان چاه‌های نفت با توجه به هدف و کاربردشان به کلاس‌های متفاوتی طبقه‌بندی می‌شوند. موسسه‌ی نفت امریکا ۹ طبقه برای سیمان چاه نفت در نظر گرفته است (جدول ۱) [۱].

جدول ۱. طبقه‌بندی سیمان‌ها و ویژگی‌های آن

کلاس سیمان	عمق (متر)	ویژگی‌ها
پرتلند A	۰ تا ۲۰۰۰	همه‌منظوره
پرتلند B	۰ تا ۲۰۰۰	مقاوم در برابر سولفات
خیلی سریع C	۰ تا ۲۰۰۰	مقاومت اولیه ب بالا
تأخیری D	۲۰۰۰ تا ۳۰۰۰	همه‌منظوره و مقاوم در برابر سولفات
تأخیری E	۳۰۰۰ تا ۴۰۰۰	مقاوم در دما و فشار زیاد و مقاومت زیاد در برابر سولفات
تأخیری F	۳۰۰۰ تا ۵۰۰۰	تحمل دمای بسیار بالا و فشار زیاد و مقاومت زیاد در برابر سولفات
پایه‌ای G	۰تا ۲۵۰۰	پوشش گستره‌ی وسیعی از عمق، دما و فشار، می‌توان با شتاب‌دهنده‌ها و تأخیری‌ها مورداستفاده قرارداد
J	۳۵۰۰ تا ۵۰۰۰	تحمل دمای بسیار بالا و فشار زیاد بدون مواد افزودنی به‌اضافه‌ی CaSO4، می‌توان با شتاب‌دهنده‌ها و تأخیری‌ها مورداستفاده قرارداد.

راه‌حل‌های جدیدی به‌دست آمده‌اند که باعث بهبود و تقویت عملیات‌های نفت و گاز می‌شود که یکی از آن‌ها استفاده از فناوری نانواست. نان مواد برای گستره‌ی وسیعی از فعالیت‌ها مفید هستند از ویژگی‌های آنان اندازه‌ی کوچک، چگالی کم و همچنین ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی جذابی که این ویژگی‌ها موجب تهیه‌ی سیمانی هوشمند و چندمنظوره می‌شود [۱].

ترکیب نانومواد با سیمان موجب افزایش تراکم، مقاومت و پایداری سیمان و همچنین، سختی در برابر شکستگی می‌شود [۷ و ۸].

در این مطالعه نانوذرات متفاوت که به‌عنوان افزایه سیمان حفاری استفاده می‌شوند، موردبررسی قرار گرفت. نانوسیلیکا، نانوگرافیت، نانوژئوپلیمر، نانوسلولز نانومنیزیم‌اکسید، نانوTiO_2، نانوزیرکونیا در بهبود ویژگی‌های سیمان نقش مؤثری ایفا می‌کنند که به‌تفصیل در این مقاله به آن‌ها اشاره‌شده است.

۲- نانوسیلیکا

نانوسیلیکا یک ماده بسیار کاربردی و مؤثر است که از ذرات بسیار ریز سیلیس تشکیل‌شده است و به سیمان مورداستفاده در میدان‌ها نفت و گاز و مهندسی عمران و ساختمان به‌عنوان افزایه افزوده می‌شود. ذرات نانوسیلیکا به‌تقریب هزار مرتبه از میانگین اندازه ذرات سیمان کوچک‌تر است. این ذرات فضای خالی بین دانه‌های سیمان را پر می‌کند و بنابراین یک اثر پرکنندگی دارد. درنتیجه باعث افزایش چگالی آن می‌شود. نانوسیلیکا به روش‌های متفاوتی بر روی دوغاب سیمان اثر می‌گذارد. ازجمله این‌که باعث کاهش زمان‌بندش سیمان، کاهش هرز رَوی سیال، و افزایش استحکام تراکمی آن می‌شود[۹].

یک نقش اصلی نانوسیلیکا، جلوگیری از بازگشت و کاهش مقاومت سیمان است [۱۰].

نانوسیلیکا نه‌تنها به‌عنوان یک پرکننده برای بهبود ساختار ریز درون ملات سیمان به‌کار می‌رود، بلکه به‌عنوان کارساز و مروج واکنش پوزولانی به‌کار می‌رود. همچنین، در دوغاب حاوی نانوسیلیکا تغییر در گرانروی دوغاب زیاد شدید نیست، ولی زمان‌بندش کاهش زیادی را نشان می‌دهد [۱۱].

سانچز[1]، نظری[2]، پاچو[3] به‌طور خلاصه دلیل‌هایی را که نانوسیلیکا تأثیر زیادی روی ویژگی مکانیکی سیمان می‌گذارد را بیان می‌کنند.

۱- نانوذرات سطح ویژه‌ی زیادی دارند و به همین دلیل واکنش‌پذیری شیمیایی زیادی دارند.

۲- با توجه به این‌که ژل **C-S-H** دارای قطری به‌تقریب ۱۰ نانومتر دارد، بنابراین نانوذرات می‌توانند حفره‌های بین سیمان را پر کنند و درنتیجه آن را متراکم‌تر از سیمان کنند.

۳- به‌دلیل واکنش‌پذیری بالا باعث تسریع در هیدراسیون سیمان می‌شود.

۴- نانوسیلیکا با واکنش‌پذیری بالا به واکنش پوزولانی **($CH+SH \longrightarrow C\text{-}S\text{-}H$)** سرعت می‌بخشد. همچنین با **$Ca(OH)_2$** واکنش داده و مقدار زیادی ژل **C-S-H** تولید می‌کند، که موجب افزایش چگالی و باعث بهبود مقاومت و دوام سیمان می‌شود **[1]**.

همچنین با افزودن نانوسیلیکا به دوغاب سیمان تخلخل سیمان کاهش و تراوایی نیز به کمترین میزان خود می‌رسد [۸، ۱۱ و ۱۲].

۲-۱- اثر نانوسیلیکا بر زمان‌بندش و دمای هیدراسیون سیمان

زمان‌بندش سیمان عبارت است از مدت‌زمان پمپاژ سیمان و یا به‌عبارت‌دیگر مدت‌زمانی که پس‌ازآن سیمان شروع به سفت شدن می‌کند. زمان‌بندش سیمان را می‌توان در آزمایشگاه اندازه گرفت. با کاهش دما، مدت زمان‌بندش سیمان افزایش پیدا می‌کند. افزودن نانوسیلیکا به سیمان نیز موجب کاهش زمان‌بندش می‌شود [۹].

گزارش‌ها نشان می‌دهد که افزودن تنها یک درصد نانوسیلیکا به سیمان، باعث کاهش ۸۰ درصدی زمان‌بندش می‌شود. افزایش درصد نانوسیلیکا به ۱٫۵ درصد، باعث کاهش مجدد ۳۷ درصدی زمان‌بندش می‌شود که این مقدار درصد قابل‌ملاحظه‌ای است. مکانیسمی که به کاهش زمان منجر می‌شود مربوط به افزایش سطح مقطع نانوسیلیکا است. نکته دیگری که باید به آن توجه کرد واکنش شیمیایی بین سیمان و مولکول‌های آب است که به آن هیدراسیون گفته می‌شود. وقتی سیمان با آب مخلوط می‌شود، حرارت آزاد می‌کند که به‌عنوان حرارت هیدراسیون شناخته می‌شود. هرچقدر سرعت واکنش هیدراسیون دوغاب سیمان بیشتر باشد زمان‌بندش کمتر می‌شود. نانوسیلیکا سرعت واکنش هیدراسیون را سرعت می‌بخشد [۱۳].

1. sanches
2. nazari
3. pacheo

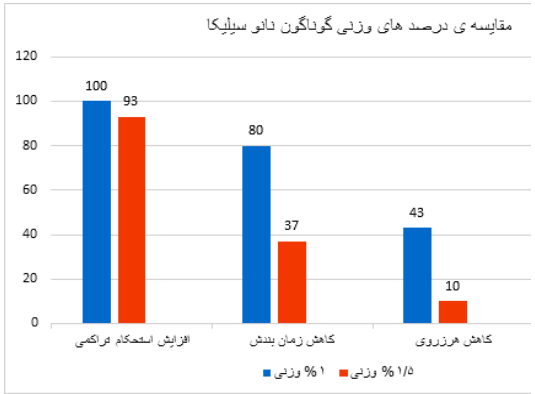
۲-۲- اثر نانوسیلیکا بر استحکام تراکمی سیمان

برای آزمایش استحکام تراکمی سیمان، فشار موردنیاز برای خرد کردن یک قالب سیمان با هندسه مشخص در تراکم نامحدود و یک محور اندازه‌گیری می‌شود. دوغاب‌های سیمان در قالب‌های برنجی به‌اندازه ۲ اینچ مکعب براساس روش **API** و در شرایط دمای ساکن و فشار ته چاه در دستگاه سخت می‌شوند. مکعب‌های سخت شده سیمانی پس از گذراندن زمان معین برای تعیین استحکام با پرس خرد می‌شوند. سیمان سخت شده باید به‌اندازه استحکام داشته باشد تا لوله‌های جداری و مغزی را نگه دارد. به‌طورمعمول استحکامی تراکمی به مقدار ۱۰۰ پام برای نگه‌داشتن لوله‌های جداری کافی بوده و برای ادامه حفاری معیار استحکام تراکمی ۵۰۰ پام در نظر گرفته می‌شود [۱۴].

نانوسیلیکا می‌تواند چگالی دوغاب سیمان را افزایش دهد و ویژگی‌های مکانیکی آن را بهبود بخشد. مشاهده‌شده است که با افزایش درصد وزنی نانوسیلیکا استحکام تراکمی دوغاب سیمان افزایش پیدا می‌کند. هرچند اگر نسبت نانوسیلیکا در دوغاب سیمان از حد معینی بیشتر شود منجر به کاهش استحکام تراکمی سیمان خواهد شد. گزارش‌ها نشان می‌دهد افزودن تنها یک درصد نانوسیلیکا به دوغاب سیمان باعث افزایش ۱۰۰ درصدی استحکام تراکمی آن می‌شود. بیشترین افزایش استحکام تراکمی در حضور یک درصد نانوسیلیکا گزارش‌شده است. چراکه افزایش درصد نانوسیلیکا از یک به یک‌ونیم درصد باعث کاهش ۷ درصدی استحکام تراکمی در مقایسه با حضور یک درصد نانوسیلیکا را نشان می‌دهد [۱۳].

۲-۳- اثر نانوسیلیکا بر هرز رَوی سیال

هرز رَوی سیال حین انجام عملیات سیمان‌کاری می‌تواند بر عملکرد دوغاب سیمان تأثیر گذاشته و عملیات را با اختلال مواجه کند. به همین دلیل استفاده از افزایه‌های کنترل هرز رَوی به‌طورمعمول در سیمان‌کاری استفاده می‌شود. استفاده از نانوسیلیکا با درصدهای متفاوت نشان می‌دهد که با افزایش درصد نانوسیلیکا در دوغاب سیمان، میزان هرز رَوی سیال کاهش پیدا می‌کند. افزودن تنها یک درصد نانوسیلیکا به دوغاب سیمان باعث کاهش ۴۳٪ هرز رَوی می‌شود. این در حالی است که افزودن بیشتر درصد نانوسیلیکا باعث کاهش هرز رَوی به مقدار کمی خواهد شد (شکل ۱) [۱۳].



شکل ۱. مقایسه‌ی درصد تغییرات پارامترهای کاهش هرز رَوی، کاهش زمان‌بندش و افزایش استحکام در درصد وزنی‌های ۱% و ۱٫۵%

۳- نانوپلاکت‌های گرافیتی GNP

دما و فشار بسیاربالا در اعماق چاه‌های نفت‌وگاز، گاهی‌اوقات منجر به ایجاد ترک‌های بسیار ریز در غلاف سیمان اطراف لوله جداری می‌شود. با توجه به این‌که ساختار هندسی گرافیت مسطح است، می‌تواند به‌طور مؤثری باعث کاهش ایجاد و توسعه ترک‌ها شود. نانوپلاکت‌های گرافیت از تعداد کمی صفحات گرافن تشکیل‌شده است که توسط پیوندهای ضعیف واندروالسی به یک‌دیگر متصل شده‌اند. این نانوذرات در محیط‌های آبی تمایل به تجمع دارند درحالی‌که برای افزایش کارایی نانوذرات می‌بایست این ذرات به‌صورت یکنواخت در سیال بخش شوند. بنابراین، یکی از چالش‌های اساسی استفاده از این نوع نانوذرات به‌عنوان افزایه سیمان حفاری، روش‌هایی برای جلوگیری از تجمع آن‌ها و پخش‌شدن آن‌ها به‌صورت یکنواخت در سراسر دوغاب سیمان است. به همین منظور در گام نخست بهتر است سطح این نوع نانوذرات اصلاح شود. این فرایند اصلاح، به‌طورکلی دارای دو روش فیزیکی و شیمیایی است. درواقع این ویژگی به‌دست آمده از شکل هندسی آن باعث حذف مسیرهای نفوذ در سیمان شده و کیفیت سیمان را به‌عنوان یک مانع عبور سیالات، به‌شدت افزایش می‌دهد و درنهایت منجر به افزایش دوام و طول عمر غلاف سیمان می‌شود. نانوپلاکت‌های گرافیتی که به روش شیمیایی و فیزیکی اصلاح سطح شده‌اند، می‌توانند ویژگی‌های مکانیکی سیمان را بهبود دهند و به‌ترتیب موجب افزایش ۴۲% و ۲۴% استحکام تراکمی سیمان می‌شوند. بررسی رئولوژی دوغاب سیمان پس از افزایش این نانوذرات نیز نشان‌دهنده کاهش هرز رَوی است [۱۵].

ویژگی دیگر این نوع نانوذرات که می‌تواند در بهبود عملیات سیمان‌کاری مؤثر واقع شود، ویژگی هدایت گرمایی آن‌هاست. توزیع یکنواخت دما در غلاف سیمان باعث کاهش گرادیان دمایی می‌شود. این مسأله می‌تواند ترک‌های به‌دست آمده از تفاوت دما در سیمان را کاهش دهد [۱۶].

۴- نانوژئوپلیمرها

اسیدکاری به‌عنوان روشی برای انگیزش چاه در صنعت نفت به‌طور گسترده کاربرد دارد. امروزه در اسیدکاری هم از اسیدهای معدنی و هم اسیدهای آلی استفاده می‌شود. اسیدهای معدنی مانند هیدروکلریک اسید و هیدروفلوریک اسید و اسیدهای آلی مانند فرمیک اسید و استیک اسید از مواردی هستند که در اسیدکاری متداول است. اسید با تزریق به داخل سازند، سیلیکا، گل، شیل و فلدسپار را در خود حل و مسیر تولید نفت را تمیز می‌کند [۱۷].

بنابراین، یکی دیگر از ویژگی‌هایی که یک سیمان برای انجام عملیات سیمان‌کاری باید داشته باشد مقاومت در برابر واکنش با اسیدهای متفاوت است. زیرا حین انجام عملیات اسیدکاری سیمان پشت لوله جداری در تماس مستقیم با اسید قرار می‌گیرد و در صورت حل شدن سیمان در اسید، استحکام آن کاهش پیدا می‌کند. سیمان حاوی نانوژئوپلیمر، سیمانی است که حاوی ژئوپلیمر و نانومواد است. نانومواد مورداستفاده شامل نانوسیلیکا

است که ویژگی‌های مکانیکی (استحکام تراکمی) را بهبود می‌بخشد و باعث افزایش دوام و مقاومت در برابر ترک می‌شود. ژئوپلیمر نیز یک آلومینوسیلیکات سیمان با کلسیم پایین است که با طی فرایند ژئوپلیمراسیون به روش شیمیایی با گروه آلکالینی فعال‌شده است. ژئوپلیمر از مواد زایده ساخته می‌شوند و این باعث می‌شود که ارزش‌افزوده بیشتری ایجاد کنند. همچنین، این مواد دارای استحکام بیشتر بوده و در دما و فشار اتمسفر مقاومت بیشتری در برابر اسید از خود نشان می‌دهند [۱۸].

پروفایل استحکام تراکمی سیمان پیش و پس از قرارگرفتن قالب سیمان به مدت ۲۴ ساعت در محلول اسید (حاوی ۱۲% وزنی هیدروکلریک اسید و ۳% وزنی هیدروفلوریک اسید) در دما و فشار بالا (۱۲۰ درجه سانتی‌گراد و ۴۰۰۰ پام) با استفاده از روش تحلیل اولتراسونیک انجام‌شده است. نتیجه‌های آزمایش نشان می‌دهد که سیمان خالص (بدون افزایه) پیش و پس از قرار گرفتن در اسید به‌ترتیب دارای ۱۹۷۵ و ۱۴۲۱ پام استحکام تراکمی است. سیمان از نوع ژئوپلیمر پیش و پس از قرارگرفتن در اسید دارای استحکام تراکمی ۱۵۳۲ و ۱۵۰۵ پام است. این درحالی است که با افزودن فقط یک درصد نانوسیلیکا استحکام تراکمی پیش و پس از قرار گرفتن در اسید به‌ترتیب به ۴۶۵۵ و ۴۳۶۶ پام افزایش پیدا می‌کند. البته افزودن ۳ درصد نانوسیلیکا به پلیمر، افزایش استحکام تراکمی کمتری نشان می‌دهد. که این مسأله بیانگر این واقعیت است که این مقدار، بیشتر از مقدار بهینه نانوسیلیکا است [۱۸].

۵- نانوسلولزها

از آن‌جا که می‌توان نانوسلولزها را به‌طور وسیع تولید کرد، هزینه آن‌ها پایین بوده و منابع آن‌ها به‌وفور در دسترس هستند و استفاده از آن‌ها در حال گسترش است. نانوسلولز در عملیات سیمان‌کاری برای افزایش ویژگی‌های سیمان ازجمله رئولوژی، دوام، درجه هیدراسیون، تنش تسلیم و غیره مورداستفاده قرار می‌گیرد و گزینه مناسبی برای افزایش پایداری سیمان است. نانوفیبرهای سلولزی روی ویژگی‌های مکانیکی سیمان مؤثر هستند و افزایش ۴۰ درصدی استحکام سیمان گزارش‌شده است. همچنین می‌توان برای مدیریت زمان‌بندش سیمان از نانوسلولزهای متفاوت استفاده کرد. آزمایش دیگر نشان می‌دهد که تنها افزودن ۰٫۱۵ درصد نانوفیبر سلولزی باعث افزایش ۲۰ درصد استحکام تراکمی سیمان می‌شود. مطالعه‌های آزمایشگاهی و نیز مدل‌سازی دیگر نیز نشان می‌دهد که ویژگی‌های رئولوژیکی ازجمله تنش برشی و گرانروی دوغاب سیمان بر اثر افزودن نانوسلولز بهبود می‌یابد [۱۹].

۶- نانوتیتانیم دی‌اکسید

نانوتیتانیم دی‌اکسید به‌صورت متداول در ترکیب خمیر سیمان به‌کار می‌رود که موجب احیای ویژگی‌های آنتی باکتریایی، زدایش، تازه ماندن و ویژگی فتوالکتریکی می‌شود [۲۰]. دو تا از پایدارترین فازهای بلوری نانوTiO_2 به نام‌های نانوتیتانیم دی‌اکسید روتال و نانوتیتانیم دی‌اکسید آنتیز است [۲۱]. رفتار سیمان با تغییر دو پارامتر تنش برشی و کاهش گرانروی تغییر می‌کند. نتیجه‌های تجربی نشان می‌دهد که وقتی NT بیش از ۰٫۵ درصد وزنی به سیمان افزوده شود، تأثیر مهمی روی تغییر پارامترهای رفتاری سیمان می‌گذارد [۲۲].

با تغییر اندازه‌ی نانوذرات NT، تنش برشی و حداقل گرانروی به‌دلیل تغییر در سطح ویژه سیستم دچار تغییر می‌شود. چند نمونه از تغییرات به‌دست آمده از افزودن NT به خمیر سیمان را بیان می‌کنیم. سیمان با نانوتیتانیوم دی‌اکسید روتال بیشترین تنش برشی و کمترین گرانروی را دارد و سیمان با نانوتیتانیم دی‌اکسید چندشکلی دارای کمترین تنش برشی و کمترین گرانروی است [۲۲].

تنش برشی با کاهش اندازه‌ی ذرات افزایش و با کاهش گرانروی کاهش می‌یابد، زیرا ذرات کوچک‌تر مساحت ویژه‌ی بیشتری دارند که آب را بیشتر جذب و موجب روان‌شدن سیستم و بیشترشدن تنش برشی و کاهش گرانروی می‌شود.

۷- نانومنیزیم اکسید

افزودن نانو NM (MgO) به خمیر سیمان روی ویژگی‌های مکانیکی و الکتروشیمیایی آن تأثیر گذاشته و همچنین طی دماهای متفاوت روی مقاومت فشاری و خمشی تأثیر زیادی می‌گذارد. بهبود ویژگی‌های مکانیکی به‌طور عمده با گسترش تولید منیزیم هیدروکسید اتفاق می‌افتد. به‌طورکلی با افزودن NM به دوغاب سیمان مقاومت فشاری و خمشی افزایش می‌یابد. زمانی که سیمان حاوی ۵ درصد وزنی NM در ۲۰ درجه سانتی‌گراد طی ۹۰ روز در مراقبت و آزمایش بود، یافته شد که مقاومت فشاری و خمشی به‌ترتیب ۷٫۱% و ۱۳٫۲% بیشتر از حالت بدون NM بوده است. همچنین، دما تأثیر زیادی روی ویژگی‌های مکانیکی خمیر سیمان حاوی NM می‌گذارد، زیرا با افزایش دما تولید هیدرات NM،(منیزیم هیدروکسید) افزایش می‌یابد که باعث بهبود ساختار درونی ملات سیمان می‌شود، به‌طوری‌که منافذ خالی پر می‌شود و طی یک آزمایش که در آن سیمان ۵ درصد وزنی غنی‌شده با NM که در ۶۰ درجه قرار داشت مقاومت فشاری و خمشی آن به‌ترتیب ۱۹٫۲% و ۳٫۵% بیشتر از حالتی بود که در ۲۰ درجه سانتی‌گراد قرار داشتند. NM می‌تواند به‌عنوان یک عامل جدید افزوده‌شونده برای سیمان و بتن، در آینده استفاده شود [۲۳].

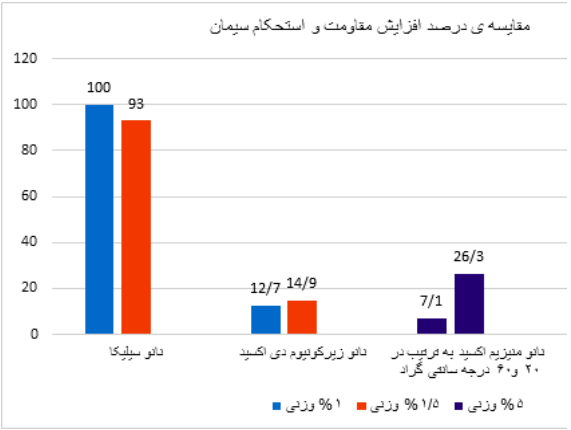
۸- نانوزیرکونیم دی‌اکسید (ZrO_2)

زیرکونیا یکی از مهم‌ترین اعضای اکسیدفلزی است که دارای فناوری و ویژگی‌های جذابی مانند هدایت گرمایی کم و ضریب انبساط گرمایی بالا، زیست‌سازگار بودن و پایداری در گرمای بالا، هدایت یونی اکسیژن بالا و مقاومت در برابر خوردگی بالا در اسیدها و آلکین‌ها و حداکثر مقاومت در برابر شکستگی و شوک گرمایی بالا را دارا است. ZrO_2 دارای نقطه ذوب ۲۷۱۵ درجه سانتی‌گراد و نقطه‌جوش ۴۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است [۲۴]. ZrO_2 خالص در دماهای متفاوت به سه فاز تقسیم‌بندی می‌شود و غالب‌ترین فاز در طبیعت آن فازی است که در دمای اتاق پایدار است. cubic phase در دمای بالاتر از ۲۳۷۰ درجه سانتی‌گراد پایدار و tetragonal phase در دمای بین ۱۱۷۰ و

۲۳۷۰ درجه سانتی‌گراد پایدار و همراه با تقویت ویژگی‌های مکانیکی و monoclinic phase که در دمای اتاق تا ۱۱۷۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است و ویژگی‌های مکانیکی کمی دارد [۲۵].
با افزودن نانوذرات ZrO_2 به ملات سیمان یک تحول درون آن به‌وجود می‌آید که منجر به بهبود ویژگی‌های متفاوت خمیر سیمان می‌شود [۲۶].
نانوذرات زیرکونیا به‌عنوان نانوپرکننده‌ها در سیمان پرتلند به‌کار می‌روند. به‌صورت کلی مقاومت فشاری و خمشی خمیر سیمان در ۰٫۵، ۱ و ۱٫۵ درصد وزنی نانوزیرکونیا افزایش و در ۲، ۳ و ۴ درصد وزنی کاهش می‌یابد. در ۱٫۵ درصد وزنی مقاومت خمشی پس از ۳، ۷ و ۲۸ روز به‌ترتیب ۱۹٫۹%، ۱۷% و ۱۴٫۶% افزایش را نشان می‌دهد و مقاومت فشاری طی همان دوره زمانی به‌ترتیب ۱۴٫۹%، ۹٫۸% و ۱۱٫۴% افزایش را نشان می‌دهد [۲۵].
و در آزمایشی دیگر yu و همکاران استحکام فشاری، خمشی و شکافی سیمان ۳ درصد وزنی نانو ZrO_2 دارد را در آب گرم ۹۰ درجه سانتی‌گراد طی ۴۸ ساعت به‌ترتیب ۳۵%، ۱۵%، ۱۷% نسبت به سیمان بدون ذرات نانوبهبود نشان داد [۲۷]. در آزمایشی دیگر Baoguo Hang و همکاران افزایش استحکام خمشی، فشاری و شکافی سیمان با نانوذرات را به‌ترتیب ۳۶٫۶%، ۱۶٫۳% و ۳۴% بهبودیافته‌تر به‌دست آورد [۲۸].

جدول ۲. مقایسه‌ی مزایا و معایب نانوذرات درون سیمان

نانوذره	ویژگی‌ها/نقاط قوت/ مزایا	محدودیت‌ها/نقاط ضعف
نانوسیلیکا	۱- افزایش استحکام تراکمی ۲- کاهش هرز رَوی سیمان ۳-جلوگیری از بازگشت و کاهش مقاومت سیمان ۴-کاهش تخلخل سیمان	۱- کاهش زمان‌بندش سیمان ۲- با افزایش بیشتر نسبت معینی از نانوسیلیکا استحکام تراکمی کاهش می‌یابد.
نانوپلاکت‌های گرافیتی	۱-کاهش ایجاد و توسعه‌ی ترک‌ها ۲- افزایش ۲۴ تا ۴۲ درصدی استحکام تراکمی سیمان ۳- ویژگی هدایت گرمایی	۱- تجمع نانوذرات به‌صورت تجمع درون ملات سیمان
نانوژئوپلیمر	۱- مقاومت در برابر واکنش‌های شیمیایی با اسید ۲- افزایش دوام و مقاومت سیمان	۱- هزینه‌ی به‌نسبت زیاد تولید سیمان ژئوپلیمری.
نانوسلولز	۱- هزینه‌ی پایین تولید نانوسلولز ۲- افزایش دوام و مقاومت سیمان ۳- مدیریت زمان‌بندش سیمان	–
نانوتیتانیم دی‌اکسید	۱- احیای ویژگی‌های آنتی باکتریایی ۲- پایداری و تازگی سیمان	–
نانومنیزیم اکسید	۱- افزایش مقاومت فشاری و خمشی	۱- تأثیر دما در بهبود عملکرد عملیات
نانوزیرکونیا	۱- زیست سازگاری و پایداری در دماهای بالا ۲- مقاومت بالا در برابر خوردگی درون اسیدها ۳- هدایت گرمایی کم و ضریب انبساط گرمایی بالا	۱- با افزایش درصد وزنی معینی از نانوذرات مقاومت فشاری و خمشی کاهش می‌یابد.



شکل ۲. تأثیر درصد وزنی‌های گوناگون از نانوذرات متفاوت روی افزایش استحکام سیمان

۹- نتیجه‌گیری

سیمان‌کاری به‌طور تقریبی بین ۱۰ تا ۱۵ درصد از کل هزینه‌های حفاری یک چاه را شامل می‌شود. این مبلغ با توجه به عمق چاه، اندازه چاه، نوع سیمان مورداستفاده، مقدار افزایه‌های سیمان و زمان انتظار بندش سیمان و همچنین برنامه لوله جداری متغیر است. هزینه حفاری یک حلقه چاه در خشکی (براساس گزارش‌های سال ۱۳۹۷) حدود ۲۰ میلیارد تومان برآورد می‌شود. این مبلغ برای حفاری چاه‌های دریایی به‌مراتب (تا ۳ برابر) بیشتر است. بنابراین بهینه‌سازی عملیات سیمان‌کاری نقش مؤثری بر کاهش هزینه‌های حفاری دارد.
به همین منظور استفاده از نانوذرات متفاوت برای دستیابی به این هدف مورداستفاده قرار می‌گیرند که برخی نتایج استفاده از آن‌ها در سیمان حفاری عبارت‌اند از:

- نانوسیلیکا استحکام تراکمی سیمان را افزایش می‌دهد، زمان‌بندش آن را کاهش می‌دهد، ایجاد کانال در بین سیمان را کم می‌کند و بدین ترتیب ریسک مهاجرت گاز در دمای بالا را کم می‌کند و هرز رَوی سیال در سیمان را می‌کاهد. بنابراین به‌صورت جدی استفاده از آن توصیه می‌شود زیرا منجر به کاهش زمان‌بندش سیمان شده و هزینه‌های کلی حفاری را کاهش می‌دهد. افزون بر جنبه‌های اقتصادی، جایگزین بسیار مناسبی برای سیمان‌های عادی است زیرا باعث افزایش یکپارچگی سیمان شده و ضمن افزایش پایداری دیواره چاه، ایمنی افراد را بیشتر فراهم می‌کند.
- نانوپلاکت‌های گرافیتی که به روش شیمیایی و فیزیک اصلاح سطح شده‌اند، می‌توانند ویژگی‌های مکانیکی سیمان را بهبود دهند و به‌ترتیب موجب افزایش ۴۲% و ۲۴% استحکام تراکمی سیمان می‌شوند. همچنین تا ۳۰% استحکام کششی آن را افزایش می‌دهند. بررسی رئولوژی دوغاب سیمان پس از افزایش این نانوذرات نیز نشان‌دهنده کاهش هرز رَوی است.
- آزمایش‌ها روی سیمان خالص، ژئوپلیمر خالص و نانوژئوپلیمر نشان می‌دهد که نانوسیلیکا ژئوپلیمر

مقاومت بیشتری در برابر اسید دارد و هنگام اسیدکاری چاه‌های نفت و گاز استحکام تراکمی خود را کمتر از دست می‌دهند.

- نانوسلولزها دارای ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی بسیارخوبی هستند. افزون بر این، پایداری، تجزیه بیولوژیکی و سازگاری آن‌ها با محیط‌زیست باعث می‌شود که انتخاب خوبی برای کاربرد در صنایع متفاوت ازجمله صنایع نفت و گاز باشند. استفاده از نانوسلولزها در عملیات سیمان‌کاری چاه‌های نفت گاز باعث بهبود ویژگی‌های سیمان ازجمله تنش تسلیم و سختی در برابر تنش‌های بیرونی شده است. همچنین، ویژگی‌های رئولوژیکی مکانیکی سیمان با استفاده از نانوسلولز بهبود پیداکرده و پایداری آن در برابر مشکلات حفاری افزایش‌یافته است.

۱۰- منابع

[1] Mangadlao, J.D., P. Cao, and R.C. Advincula, *Smart cements and cement additives for oil and gas operations.* Journal of Petroleum Science and Engineering, 129, 63-76, (2015)..

[۲] قجری ع، م.م.، مجتهدی سم، طراحی و ساخت یک نمونه دوغاب سیمان بهینه به‌منظور جلوگیری از پدیده مهاجرت گاز از طریق دوغاب سیمان چاه‌های گازی خانگیران. پژوهش نفت ۲۰۱۴.

[۳] حسنی ع، م.س.، مرتضوی سع بررسی تأثیر اندازه و سطح ویژه دانه‌های تشکیل‌دهنده سیمان بر روی ویژگی‌های دوغاب و سنگ سیمان چاه‌های نفت و گاز. پژوهش نفت ۲۰۱۴.

[4] Mangadlao, J.D., P. Cao, and R.C. Advincula, Smart cements and cement additives for oil and gas operations. Journal of Petroleum Science and Engineering, 129, 63-76, (2015).

[۵] نصیرزاده ز، ج.ا.، بررسی و مطالعه کاربرد سدیم هگزا متا فسفات به‌عنوان افزایه کنترل‌کننده زمان‌بندش و پخش شدگی سیمان در چاه‌های نفت و گاز. ماهنامه علمی- ترویجی اکتشاف و تولید نفت و گاز، ۲۰۱۸.

[٦] سلطانیان ح، ع.م.، خالو کاکائی ر، کاظم‌زاده عا، بررسی کارایی و اثر افزودنی مهارکننده مهاجرت گاز بر روی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی سیمان حفاری در شرایط واقعی چاه. پژوهش نفت، ۲۰۱٦.

[7] Rai, S. and S. Tiwari, *Nano silica in cement hydration.* Materials Today: Proceedings, 5(3), 9196-9202, (2018).

[8] Al Wakeel, S., et al., *The effect of introducing nanoparticles on the fracture toughness of well cement paste.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 84,147-153, (2019).

[۹] پژوهنده و امین، روش‌های آزمایشگاهی آزمون سیمان کفی. ماهنامه علمی اکتشاف و تولید نفت و گاز، ۲۰۱٤. ۱۳۹۳(۱۱٤): ص. ٦٨-٦٢

[10] Zhang, M.-H. and O.E. Gjørv, *Effect of silica fume on cement hydration in low porosity cement pastes.* Cement and Concrete Research, 21(5), 800-808, (1991)..

[11] Murthy, R.R., M. Chavali, and F. Mohammad, *Synergistic effect of nano-silica slurries for cementing oil and gas wells.* Petroleum Research, 5(1), 83-91, (2020).

[12] Wang, C., et al., *Working mechanism of nano-SiO_2 sol to alleviate the strength decline of oil well cement under high temperature.* Natural Gas Industry B, 6(5), 517-523, (2019).

[13] Thakkar, A., et al., *A comprehensive review of the application of nano-silica in oil well cementing.* Petroleum, 2019.

[١٤] محمدی و دیگران، بررسی آزمایشگاهی تأثیر دانه‌بندی ذرات در بهبود ویژگی‌های سیمان چاه‌های نفت. ماهنامه علمی اکتشاف و تولید نفت و گاز، ۲۰۱۱. ۱۳۹۰(۸٤): ص ٥٦ تا ٦٢.

[15] Tabatabaei, M., A. Dahi Taleghani, and N. Alem. *Economic Nano-Additive to Improve Cement Sealing Capability.* in *SPE Western Regional Meeting.* Society of Petroleum Engineers, (2019).

[16] Alkhamis, M. and A. Imqam. *New cement formulations utilizing graphene nano platelets to improve cement properties and long-term reliability in oil wells.* in *SPE Kingdom of Saudi Arabia annual technical symposium and exhibition.* 2018. Society of Petroleum Engineers.

[۱۷] بصیر و دیگران، روش‌های بهینه‌سازی و افزایش بازده اسیدکاری در مخازن هیدروکربنی. اکتشاف و تولید نفت و گاز، ۲۰۱۷. ۱۳۹٦(۱٤۹): ص. ٦۰ تا ٦٦.

[18] Ridha, S. and U. Yerikania. *New nano-geopolymer cement system improves wellbore integrity upon acidizing job: Experimental findings.* in *SPE/IATMI Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition.* Society of Petroleum Engineers, (2015).

[19] Ramasamy, J. and M. Amanullah, Ridha, S. and U. Yerikania. New nano-geopolymer cement system improves wellbore integrity upon acidizing job: experimental findings, 11, 106292, (2019).

[20] New nano-geopolymer cement system improves wellbore integrity upon acidizing job: experimental findings

[21] Ohno, T., et al., *Morphology of a TiO_2 photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases.* Journal of Catalysis, 203(1), 82-86, (2001).

[22] Li, H., et al., *Effects of particle size, crystal phase and surface treatment of nano-TiO_2 on the rheological parameters of cement paste.* Construction and Building Materials, 239,117897, (2020).

[23] Song, S., et al., *The mechanical properties and electrochemical behavior of cement paste containing nano-MgO at different curing temperature.* Construction and Building Materials, 164, 663-671, (2018).

[24] Nawrocki, J., et al., *Chemistry of zirconia and its use in chromatography.* Journal of Chromatography A, 657(2), 229-282, (1993).

[25] Behnia, B., et al., *Positive effects of novel nano-zirconia on flexural and compressive strength of Portland cement paste.* Polyhedron, 177,114317, (2020).

[26] Yu, W., et al., *Preparation and mechanical properties of reinforced hydroxyapatite bone cement with nano-ZrO_2.* Ceramics International, 41(9), 10600-10606, (2015).

[27] Ruan, Y., et al., *Mechanical behaviors of nano-zirconia reinforced reactive powder concrete under compression and flexure.* Construction and Building Materials, 162, 663-673, (2018).

[28] Han, B., et al., *Properties and modification mechanisms of nano-zirconia filled reactive powder concrete.* Construction and Building Materials, 141, 426-434, (2017).