

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO XI MĂNG SIÊU MỊN BỀN NHIỆT ỨNG DỤNG TRONG CÔNG NGHỆ TRÁM ÉP NHẪM NÂNG CAO HIỆU QUẢ KHAI THÁC DẦU KHÍ

Phan Văn Minh¹, Nguyễn Xuân Thảo¹, Nguyễn Văn Ngo¹, Đỗ Thành Trung², Ngô Thị Nguyên², Lưu Thị Hồng³

¹Viện Công nghệ Khoan

²Công ty TNHH PVChem-Tech

³Viện Vật liệu Xây dựng

Email: nguyenn@pvchem.com.vn

<https://doi.org/10.47800/PVSI.2025.01-06>

Tóm tắt

Trong ngành công nghiệp dầu khí, trám ép dưới áp suất thường được ứng dụng trong sửa chữa các khuyết tật của lớp trám xi măng, trong đó có loại trừ áp suất giữa cột ống chống và dòng chảy ngoài ống chống. Khả năng xâm nhập của vữa trám ép vào mạng lưới khe nứt, lỗ rỗng (cỡ micro) phụ thuộc rất lớn vào thành phần cỡ hạt chất kết dính được sử dụng. Sử dụng xi măng nghiền siêu mịn thay thế xi măng giềng khoan thông thường cho trám ép là một giải pháp hữu hiệu góp phần nâng cao chất lượng trám ép.

Nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu chế tạo xi măng siêu mịn ($d_{50} \leq 6 \mu\text{m}$) bền nhiệt (tới 160°C) và không co ngót ở khoảng nhiệt độ từ $50 - 160^\circ\text{C}$ từ các nguyên liệu chính như clinker xi măng Portland, xỉ phosphate, cát thạch anh. Các nguyên liệu đầu vào được phối trộn theo tiêu chí đảm bảo độ bền nhiệt, chống co ngót nhằm chọn được đơn chế tạo tối ưu cho dạng xi măng siêu mịn xi - xi măng Portland - silica. Kết quả nghiên cứu cho thấy, các thành phần xi măng bột đáp ứng yêu cầu về cỡ hạt ($d_{50} \leq 6 \mu\text{m}$; $d_{95} \leq 16 \mu\text{m}$). Vữa và đá xi măng từ hỗn hợp siêu mịn xi - xi măng Portland - silica đều nở về thể tích ở cả nhiệt độ thấp ($< 76^\circ\text{C}$) và nhiệt độ cao (từ trên $76 - 160^\circ\text{C}$) đáp ứng yêu cầu bền sulfate, không co ngót. Độ bền nén đạt tới 1.231 - 1.413 psi ở điều kiện 120 - 160°C , áp suất 210 atm - đáp ứng yêu cầu đối với xi măng trám giếng khoan dầu khí (≥ 500 psi). Nhóm tác giả đã xác định được thành phần phối trộn tối ưu và khả năng thực tế để chế tạo loại xi măng siêu mịn bền nhiệt dùng cho công nghệ trám ép.

Từ khóa: Công nghệ, khoan khai thác, vật liệu, trám ép, độ mịn.

1. Giới thiệu

Trong lĩnh vực khoan và khai thác dầu khí, việc xuất hiện áp suất giữa các cột ống chống và dòng chảy ngoài ống chống là thách thức nghiêm trọng, ảnh hưởng đến hiệu quả và an toàn của hoạt động khai thác. Nguyên nhân chính thường liên quan đến chất lượng trám xi măng ban đầu và sự xuống cấp của vành đá xi măng trong quá trình vận hành giếng. Khi vành xi măng tồn tại khuyết tật thông kênh, chất lưu (khí, dầu, hoặc nước) có thể xâm nhập và chuyển dịch gây nên các hiện tượng bất thường như xuất hiện áp suất giữa các cột ống chống hoặc dòng chảy ngoài ống chống.

Để sửa chữa khuyết tật trám xi măng, phương pháp

trám ép dưới áp suất được sử dụng. Dưới tác động của bơm và ép, vữa xi măng thâm nhập và lan tỏa vào các khe nứt hoặc kẽ hở nhỏ từ đó bịt kín kênh di chuyển của chất lưu. Yếu tố quyết định khả năng thâm nhập và lan tỏa là dải cỡ hạt của hệ xi măng được sử dụng. Ở Việt Nam, xi măng trám giếng khoan chủng loại G theo tiêu chuẩn API hiện đang được sử dụng phổ biến trong trám ép. Tuy nhiên, do đặc điểm cỡ hạt lớn (thường có $d_{50} \approx 12 - 16 \mu\text{m}$), loại xi măng này chỉ có khả năng thẩm xuyên tốt qua các lỗ rỗng, khe nứt kích thước 1.000 - 1.250 μm ; với các khe nứt nhỏ hơn thì khả năng thâm nhập bị hạn chế hoặc không thực hiện được. Vì vậy, nghiên cứu chế tạo xi măng siêu mịn để thay thế xi măng giềng khoan G cho trám ép là một hướng đi góp phần nâng cao chất lượng trám ép.

Xuất phát từ thực tế này, nhóm nghiên cứu đã đặt mục tiêu chế tạo xi măng siêu mịn bền nhiệt được sử dụng



Ngày nhận bài: 30/12/2024.

Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 30/12/2024 - 3/2/2025.

Ngày bài báo được duyệt đăng: 3/2/2025.

nguyên liệu và phương tiện kỹ thuật trong nước. Sản phẩm xi măng siêu mịn, được thiết kế với các thông số kỹ thuật $d_{50} \leq 6\mu\text{m}$ và $d_{95} \leq 16\mu\text{m}$, cho phép hoạt động hiệu quả trong khoảng 50 - 160°C, đảm bảo không có ngót khi tạo đá, nhằm nâng cao chất lượng trám ép khắc phục khuyết tật trám xi măng, đồng thời loại trừ áp suất giữa các cột ống chống và dòng chảy ngoài ống chống.

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu lựa chọn nguyên liệu, quy trình nghiền siêu mịn, phối liệu và đánh giá các tính chất của xi măng siêu mịn trên mẫu vữa tiêu chuẩn và khả năng ứng dụng trong công nghệ trám ép.

2. Cơ sở lý thuyết

2.1. Trám ép trong dầu khí và yếu tố liên quan tới khả năng thâm nhập của vật liệu dùng trong trám ép dưới áp suất

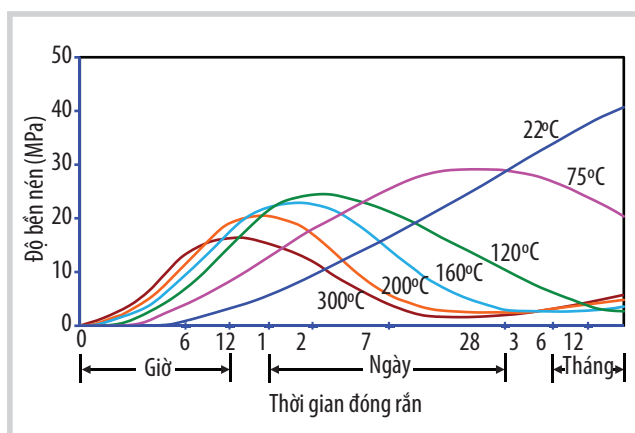
Xuất hiện áp suất giữa các cột ống chống và dòng chảy ngoài ống chống là những vấn đề gây nhiều khó khăn trong khoan và khai thác dầu khí. Một trong những nguyên nhân dẫn đến hiện tượng này có liên quan mật thiết đến chất lượng trám xi măng ban đầu trong quá trình xây dựng giếng (trám xi măng lần đầu) và/hoặc với sự giảm chất lượng (thoái hóa) của vành xuyên xi măng trong quá trình vận hành giếng. Khi vành đá xi măng trám giữa 2 cấp ống chống tồn tại khuyết tật thông kênh, khả năng cách ly bị suy giảm. Trong trường hợp này, chất lưu (chủ yếu là khí, dầu, nước ít hơn) có thể xâm nhập từ một tập vỉa nằm bên dưới vào vành đá xi măng và xuyên thủng dọc vành này đi lên miệng giếng tạo hiện tượng gọi là áp suất giữa các cột ống chống. Khuyết tật xảy ra ở vành đá xi măng giữa ống chống với thành hệ giếng khoan, chất lưu có thể xuyên thủng từ 1 tập vỉa bất kỳ có áp suất lớn hơn tới tập vỉa khác có áp suất thấp hơn, tạo hiện tượng gọi là dòng chảy ngoài ống chống. Để bịt kín các đường dẫn lưu thể dọc phần vành xi măng trám, cần phải tiến hành trám sửa chữa theo phương pháp trám ép. Trám ép là quá trình trám có ép vữa xi măng dưới áp suất, qua lỗ rỗng, kẽ hở vào khoảng vành xuyên trên ống chống hoặc thành lỗ khoan để vữa lan tỏa vào, bịt kín những khuyết tật vành xuyên (hang rỗng do thiếu xi măng, khe hở micro giữa vành xi măng với ống chống/thành hệ và những khe nứt trong chính vành đá xi măng). Chất lượng trám ép sửa chữa chủ yếu phụ thuộc vào khả năng thâm nhập của vữa xi măng (tức là khả năng thâm nhập sâu và lan tỏa rộng khắp) vào mạng lưới khe nứt kẽ hở micro và độ bền của đá xi măng sau khi đông cứng đảm bảo giữ được độ bền cơ học và tính chống thấm khí trong môi trường làm việc, đặc biệt ở nhiệt độ cao.

Khả năng thâm nhập của vữa vào các kẽ nứt, lỗ hổng phụ thuộc vào kích thước hạt của hệ xi măng được sử dụng. Hạt rắn phân tán trong dung dịch huyền phù và pha lỏng có thể thấm xuyên môi trường rỗng hoặc kẽ hở và hầu như không mắc lại khi cỡ hạt rắn nhỏ hơn 1/3 - 1/5 kích thước kẽ hở. Đây chính là quy luật không bít nhét vật lý - ngược lại với quy luật tạo cầu nối bít nhét vật lý thường được sử dụng trong kỹ thuật chống mất dung dịch trong khoan [1]. Tuy nhiên, quy luật về ảnh hưởng của kích thước rắn trong huyền phù tới khả năng thấm xuyên vật liệu rỗng không thể áp dụng trực tiếp cho trường hợp của vữa xi măng cho trám ép, khi biết kích thước hạt của xi măng bột. Cụ thể là, khi bột xi măng được trộn với nước, các hạt xi măng thể hiện sự tác động qua lại thực sự trên bề mặt dưới tác dụng của lực tĩnh điện trên bề mặt hạt. Tương tác này cùng với sự tăng độ nhớt dưới tác động của động thái thải nước dưới áp suất trong quá trình trám ép, làm cho kích thước hạt hiệu dụng lớn hơn so với kích thước hạt ban đầu. Thử nghiệm thấm xuyên kẽ hở dưới áp suất chỉ ra rằng, vữa xi măng có thể nhanh chóng tạo cầu nối ở kẽ hở có kích thước lớn hơn 10 lần so với cỡ hạt lớn nhất của xi măng bột. Sự tạo cầu nối này thúc đẩy sự hình thành lớp màn chắn ngăn cản vữa tiếp tục thấm qua.

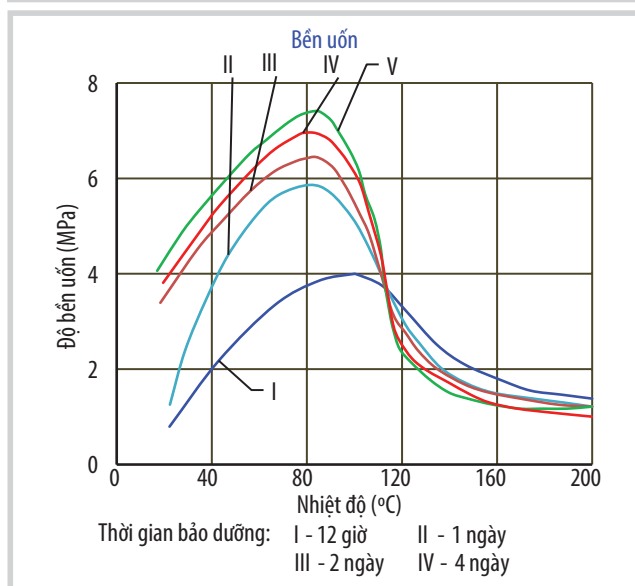
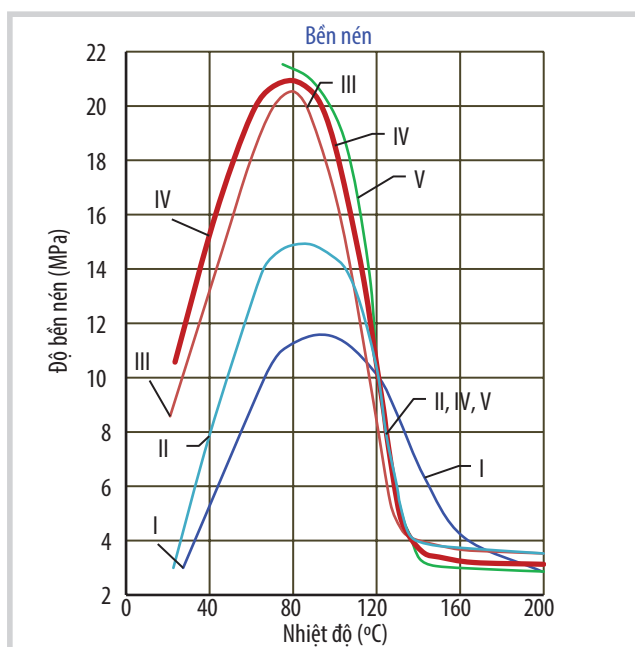
Thực tế cho thấy, vữa trám được chế từ xi măng trám giếng khoan G (theo tiêu chuẩn API), do đặc điểm cỡ hạt lớn (thường có $d_{50} \approx 12 - 16\mu\text{m}$) chỉ có khả năng thấm xuyên khe nứt kích thước 1.000 - 1.250 μm ; trong khi vữa trám chế từ xi măng siêu mịn cỡ hạt $d_{50} = 5 - 6\mu\text{m}$, có thể thấm xuyên lỗ rỗng kích thước 100 - 150 μm , tức nhỏ hơn khoảng 8 - 10 lần so với xi măng trám giếng khoan loại G. Như vậy, việc chế tạo xi măng siêu mịn chuyên dụng cho trám ép để thay thế xi măng giếng khoan G sẽ góp phần nâng cao chất lượng trám ép.

2.2. Bản chất không bền nhiệt của xi măng Portland và phương pháp chế tạo xi măng bền nhiệt trên cơ sở xi măng Portland

Để đảm bảo giữ được độ bền cơ học và tính chống thấm khí trong môi trường làm việc nhiệt độ cao dưới sâu, xi măng sử dụng cho giếng khoan dầu khí cần đảm bảo độ bền nhiệt. Trên thực tế, đa số các khoáng sản phẩm hydrate hóa (thủy hóa) của xi măng Portland thuộc loại sản phẩm nhân tạo không tìm thấy trong tự nhiên và có tính ổn định nhiệt động học không cao. Ở điều kiện nhiệt độ chưa cao, tính không ổn định nhiệt động học của đá xi măng Portland không gây tổn hại tới độ bền và tính thấm khí của đá xi măng. Nhưng, ở điều kiện nhiệt độ cao, đặc biệt là hơn 120°C, như trong điều kiện giếng khoan sâu,



Hình 1. Động thái thay đổi độ bền của đá xi măng Portland bảo dưỡng ở các nhiệt độ khác nhau.



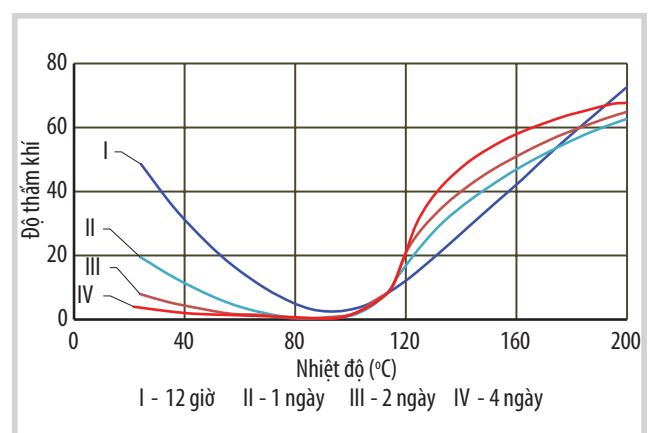
Hình 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tới độ bền (bền nén, bền uốn) của đá xi măng [3].

quá trình biến đổi cấu trúc đá xảy ra nhanh tới mức có thể nhận biết được qua các thí nghiệm thông thường và nó gây ra tác hại rất lớn. Minh họa động thái thay đổi độ bền nén (cường độ nén) của đá xi măng Portland bảo dưỡng ở các nhiệt độ khác nhau được minh họa trong Hình 1 [2]. Nghiên cứu cho thấy, tùy thuộc vào thành phần khoáng, độ mịn, tỷ lệ nước/xi măng, động học phát triển cường độ tới điểm cực đại, thời điểm mất cường độ của đá xi măng thay đổi trong một khoảng khá rộng. Tuy nhiên, có một quy luật chung là nhiệt độ càng cao thì độ bền cực đại càng thấp và thời gian suy giảm cường độ tới cực tiểu cũng rút ngắn.

Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tới độ bền (bền nén, bền uốn) và độ thấm của đá xi măng [3] được thể hiện trong Hình 2 và 3. Hình 2 và 3 cho thấy, ở nhiệt độ trên 90°C, độ bền của đá xi măng suy giảm và giảm đột ngột ở nhiệt độ khoảng trên 110°C. Cũng tại những nhiệt độ này, độ thấm của đá tăng vọt.

Theo kết quả nghiên cứu cơ bản, nguyên nhân trực tiếp của việc suy giảm độ bền và tăng độ thấm của đá xi măng liên quan tới 2 quá trình biến đổi là: (i) sự tạo pha khoáng mới từ các khoáng bị phân hủy (quá trình tái kết tinh thứ cấp có chuyển pha) và (ii) sự lớn lên về kích thước, nhưng giảm về số lượng tinh thể của cùng 1 pha kết tinh (tái kết tinh thứ cấp không chuyển pha). Hai dạng biến đổi này nếu xảy ra khi xi măng đã đóng rắn thành đá thì đều dẫn tới giảm độ bền cơ học và tăng độ thấm của đá xi măng.

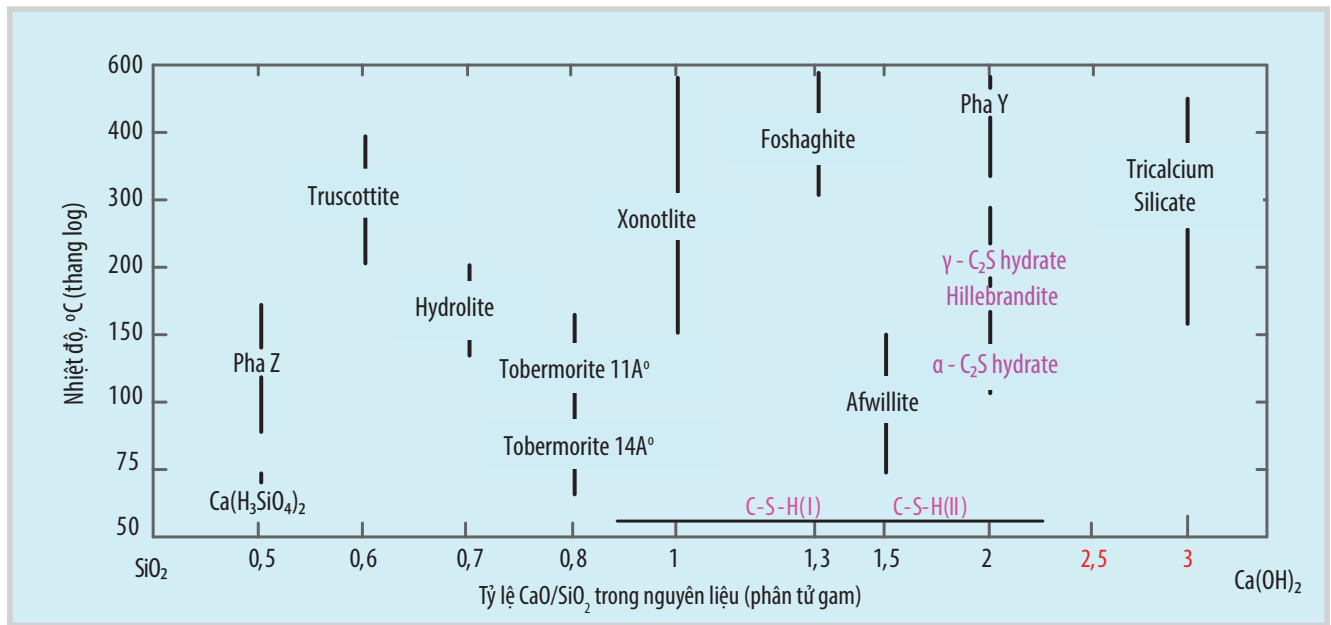
Quy luật tác động của nhiệt độ và thành phần xi măng tới các dạng tái kết tinh chuyển pha và không chuyển pha được biết thông qua nghiên cứu lập giản đồ pha khoáng vật hệ CaO - SiO₂ - H₂O ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau được tiến hành bởi 2 nhóm khoa học [3, 4] thể hiện trên Hình 4.



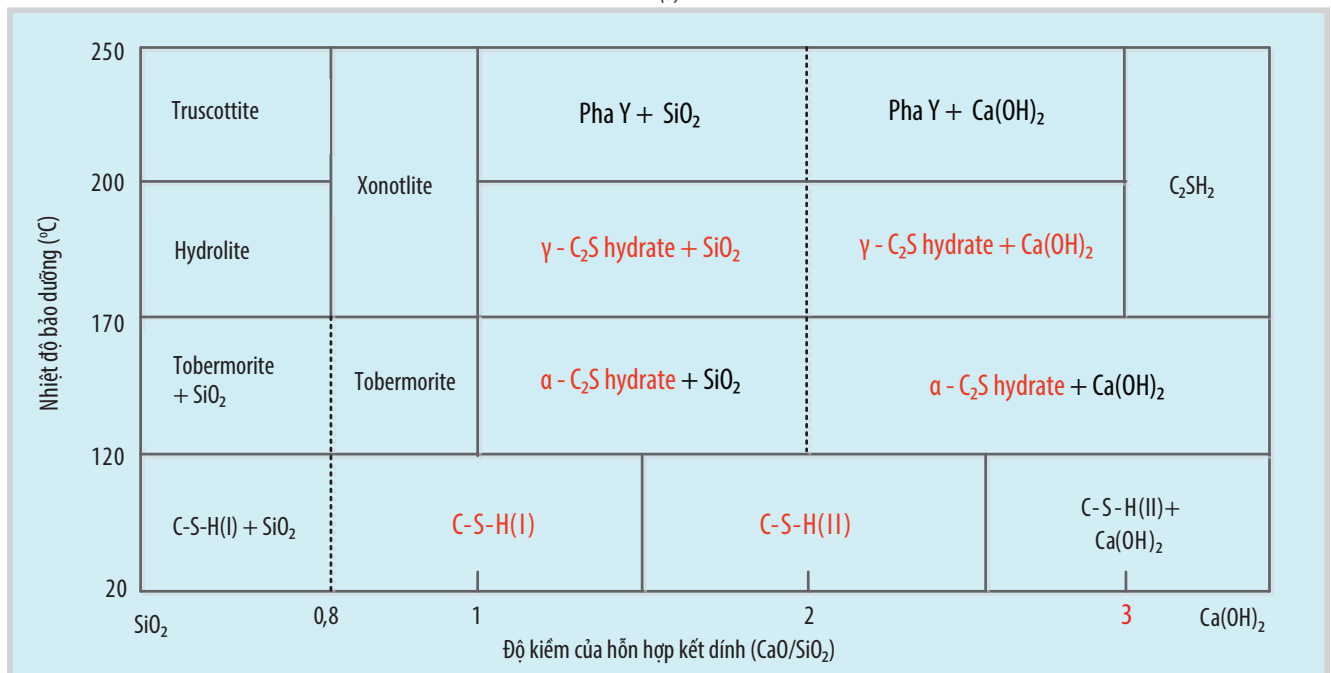
Hình 3. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian tới độ thấm của đá xi măng [3].

Hình 4 cho thấy các pha khoáng trong hệ SiO₂-CaO được tạo ra và tồn tại ổn định trong những khoảng nhiệt độ nhất định và khoảng tỷ lệ CaO/SiO₂ (theo tỷ lệ mol hay phân tử gam) nhất định. Thông tin trên giản đồ (Hình 4) và các kết quả nghiên cứu cơ bản khác cho thấy, xi măng Portland có tỷ lệ CaO/SiO₂ ≈ 3 khi hydrate hóa ở điều kiện nhiệt độ thấp (khoảng < 100°C) tạo các khoáng hydrate C-S-H(I) có CaO/SiO₂ = 0,8 - 1,5; C-S-H(II) có CaO/SiO₂ = 1,5 - 5 và gel C-S-H có CaO/SiO₂ > 1,5. Khi nhiệt độ tăng cao, đặc biệt là > 120°C, các khoáng sản phẩm hydrate hóa trên không bền nhiệt động học, trong điều

kiện nhiệt độ này sẽ tham gia vào quá trình tái kết tinh để tạo thành pha khoáng mới có ký hiệu là α-C₂SH. Nghiên cứu cho thấy khoáng α-C₂SH sở hữu khả năng nổi trội về tái kết tinh không chuyển pha; quá trình hình thành pha α-C₂SH đi liền với hiện tượng giảm thể tích cục bộ trong cấu trúc vật liệu và α-C₂SH kém về khả năng tạo liên kết cầu nối (có tính kết dính thấp hơn nhiều so với các sản phẩm C-S-H(I), C-S-H(II) và gel C-S-H), nên dẫn tới suy giảm mạnh liên kết giữa các tinh thể và tăng nhanh độ thấm của đá xi măng. Ngoài ra, các khoáng C-S-H(I), C-S-H(II) và gel C-S-H, hoặc được tạo ra ở thời điểm sớm,



(a)



(b)

Hình 4. Giản đồ pha khoáng vật hệ CaO - SiO₂ - H₂O [3, 4].

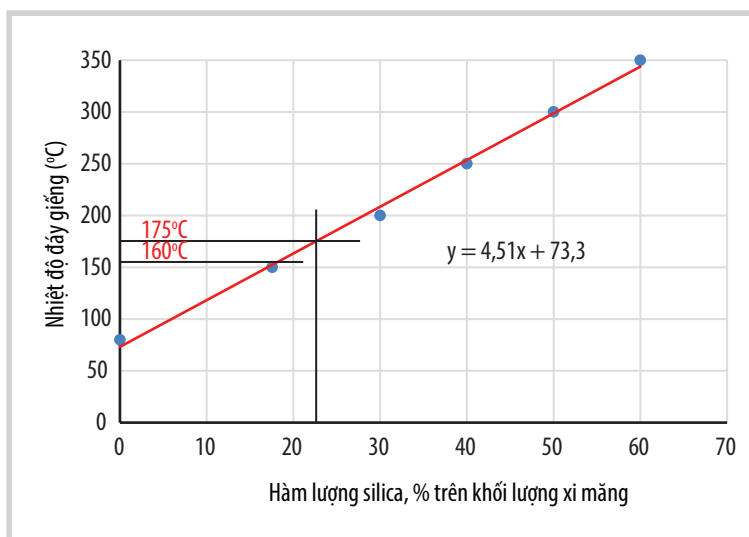
Bảng 1. Điều kiện về thành phần hóa học hỗn hợp xi măng cát cho phép ổn định khoáng C-S-H(I) và nhận được với hàm lượng cực đại các khoáng tobermorite, xonolite

TT	Khoảng nhiệt độ	Tỷ lệ mole CaO/SiO ₂	Mục đích hướng tới
1	60 - 90°C	< 1	Ổn định pha khoáng C-S-H(I)
2	90 - 120°C	< 0,8	Ổn định C-S-H(I), tạo một phần khoáng tobermorite
3	120 - 180°C	< 0,83	Tạo khoáng tobermorite*
4	> 180°C	< 1	Tạo khoáng xonolite

hoặc tạo ra ở nhiệt độ thấp, có tham gia vào tái kết tinh chuyển pha về dạng α-C₂SH, thường chiếm tới 40 - 60% thể tích đá xi măng, nên sự tái kết tinh của chúng có ảnh hưởng lớn tới độ bền và độ thấm của đá.

Từ kết quả nghiên cứu cơ bản, các nhà khoa học đã có sự thống nhất cao về nguyên nhân gây tổn hại tới độ bền và độ thấm của đá xi măng Portland ở điều kiện nhiệt độ khác nhau. Để đá xi măng bền ở các điều kiện này cần tạo được các khoáng bền nhiệt động học hoặc ổn định pha khoáng ở điều kiện thấp hơn. Cách tiếp cận đơn giản nhất, có hiệu quả nhất trong tạo đá xi măng Portland bền nhiệt là bổ sung thêm SiO₂ (thường từ cát nghiền mịn) vào hỗn hợp xi măng - cát nghiền để giảm tỷ lệ mole CaO/SiO₂ trong chất kết dính. Thành phần hóa học hỗn hợp xi măng - cát cho phép ổn định khoáng C-S-H(I) và nhận được hàm lượng cực đại các khoáng tobermorite, xonolite cho các khoảng nhiệt độ được xác định như trong Bảng 1.

Số liệu trên Bảng 1 được rút ra khi nghiên cứu giản đồ pha hệ CaO-SiO₂-H₂O. Trong thực tế dùng vữa trám xi măng giếng khoan từ hỗn hợp xi măng Portland - cát, tỷ lệ mole CaO/SiO₂ không nhất thiết phải thấp như vậy. Tác giả Ulisses Targino Bezerra và cộng sự [5] khi nghiên cứu về giảm độ bền của xi măng giếng khoan trên cơ sở xi măng Portland và silica flour (cát nghiền) đã rút ra kết luận rằng tỷ lệ cát nghiền 18% trên tổng khối lượng xi măng có thể chống lại sự thay đổi xấu đi của đá xi măng trong khoảng nhiệt độ 110 - 180°C. Nghiên cứu của Mohamed Al-Bagoury [6] trong công trình nghiên cứu sử dụng silica phân tán cho điều kiện giếng nhiệt độ cao đã đề xuất hàm lượng silica trong mối quan hệ với nhiệt độ đáy giếng như Hình 5. Theo đó, khi nhiệt độ đáy giếng càng cao, thì hàm lượng silica cần thiết cho đảm bảo tính bền nhiệt của đá xi măng càng



Hình 5. Hàm lượng silica cần thiết cho ổn định độ bền nén của đá xi măng Portland trong mối quan hệ với nhiệt độ đáy giếng [6].

cao. Điều này khác so với các nghiên cứu trên giản đồ pha khoáng vật hệ CaO-SiO₂-H₂O trên Hình 4 [3, 4], nhưng không đối nghịch, vì hàm lượng silica cao trong hỗn hợp xi măng - silica vẫn mang nhiều lợi thế hơn tới ổn định lâu dài.

2.3. Mục tiêu nghiên cứu và giới hạn

Bản chất không bền nhiệt của xi măng Portland và phương pháp chế tạo xi măng bền nhiệt trên cơ sở xi măng Portland nêu trên cho thấy, để có thể sử dụng trong trám ép giếng khoan dầu khí, xi măng siêu mịn trên cơ sở xi măng Portland cần có thành phần đảm bảo độ bền nhiệt. Như vậy, việc chế tạo xi măng siêu mịn dùng cho điều kiện giếng khoan không đơn thuần là nghiền tới dải cỡ hạt siêu mịn như xi măng mịn/xi măng siêu mịn dùng cho điều kiện nhiệt độ thấp (khoan phụt chống thấm, làm bền nền móng công trình...) mà còn phải đảm bảo tính bền nhiệt của xi măng.

Nhằm nâng cao chất lượng trám ép, nhóm tác giả đã tiến hành nghiên cứu chế tạo loại xi măng siêu mịn bền nhiệt dùng trong công nghệ trám ép khắc phục khuyết tật trám xi măng nói chung, loại trừ áp suất giữa các cột ống chống và dòng chảy ngoài ống chống nói riêng bằng các nguyên vật liệu và thiết bị có sẵn trong nước. Mục tiêu cụ thể là:

- Chế tạo xi măng siêu mịn có dải cỡ hạt d₅₀ ≤ 6 μm, d₉₅ ≤ 16 μm;
- Chịu nhiệt độ trong dải từ 50 - 160°C, tạo đá không co ngót.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Nghiên cứu để xuất thành phần phối trộn điển hình và đánh giá tính chất xi măng bột

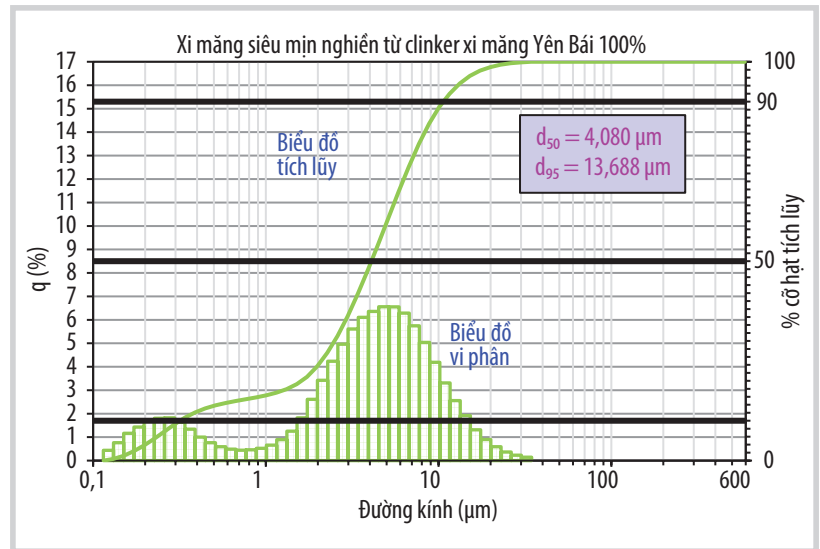
Nguyên liệu chính dùng chế tạo xi măng siêu mịn gồm clinker xi măng Yên Bái, xỉ phosphate, cát thạch anh trắng. Việc nghiền siêu mịn được thực hiện trên máy nghiền siêu mịn ở nhà máy chế tạo carbonate calcium siêu mịn của Công ty CP Xi măng và Khoáng sản Yên Bái.

Kết quả phân tích, đánh giá dải cỡ hạt xi măng siêu mịn nghiền từ xi măng Yên Bái, xỉ phosphate và cát thạch anh trắng nghiền siêu mịn (micro silica) theo phương pháp tán xạ laser được trình bày ở Hình 6 - 8.

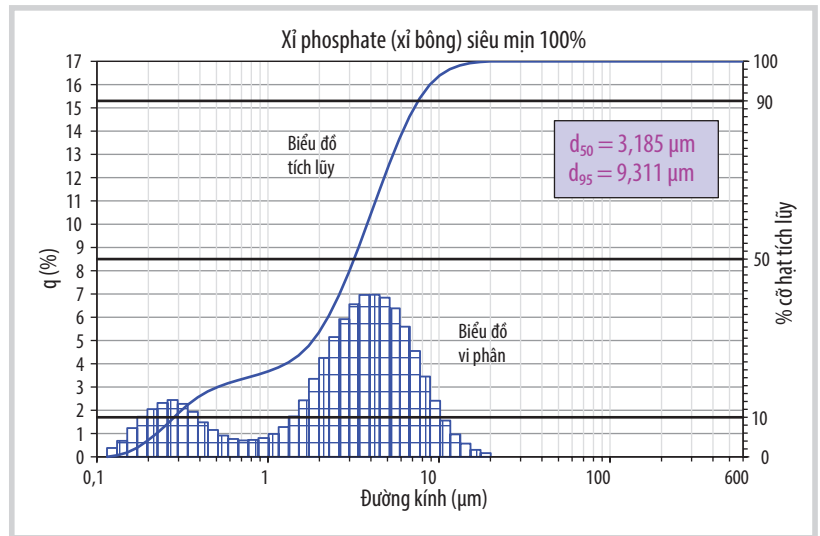
Kết quả Hình 6 - 8 cho thấy xi măng siêu mịn 100%, xỉ phosphate siêu mịn 100% và micro silica đều có $d_{50} \leq 6 \mu\text{m}$, có d_{95} trong khoảng 9,31 - 13,688 μm . Các vật liệu này có thể phối trộn để tạo ra hỗn hợp có $d_{50} \leq 6 \mu\text{m}$ và $d_{95} \leq 16 \mu\text{m}$. Phối trộn hợp lý giữa các thành phần trên sẽ đảm bảo tính bền nhiệt (chịu nhiệt độ) cho đá tới 160°C và không co ngót.

Hàm lượng silica trong phối trộn được tính toán dựa trên kết quả nghiên cứu của các tác giả Ulisses Targino Bezerra và Mohamed Al-Bagoury [5, 6] và thành phần hóa học của xi măng Yên Bái, xỉ phosphate sao cho đảm bảo bền nhiệt tới 160°C. Trên cơ sở đó, nhóm tác giả đề xuất các thành phần phối trộn (đơn) cho nghiên cứu chế tạo xi măng siêu mịn xi - Portland - silica như Bảng 2.

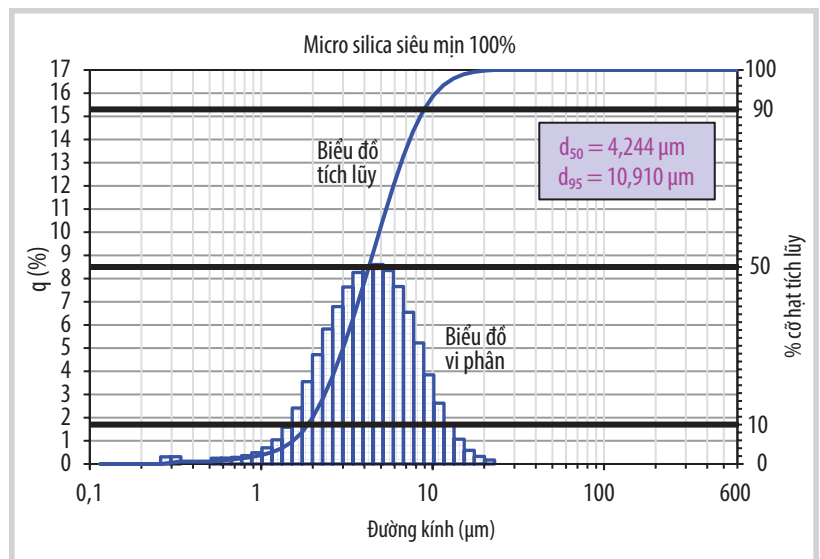
Nhóm tác giả đã tiến hành phối trộn tạo xi măng siêu mịn bền nhiệt theo các thành phần (đơn) và đánh giá tính chất của xi măng bột, vữa và xi măng nhận được. Kết quả nhận được sẽ cho phép điều chỉnh đơn để cuối cùng rút ra được thành phần tối ưu cho chế tạo xi măng siêu mịn xi - Portland - silica bền nhiệt và không co ngót.



Hình 6. Biểu đồ dải cỡ hạt xi măng siêu mịn nghiền từ xi măng 100%.



Hình 7. Biểu đồ dải cỡ hạt xỉ phosphate siêu mịn 100%.



Hình 8. Biểu đồ dải cỡ hạt micro silica siêu mịn 100%.

Bảng 2. Thành phần (đơn) cho nghiên cứu chế tạo mẫu xi măng siêu mịn xi-Portland-silica có độ bền nhiệt tới 160°C để xuất

TT	Đơn	Thành phần			Ghi chú tổng hàm lượng chất kết dính (%)
		Micro-silica siêu mịn (%)	Xi phosphate siêu mịn (%)	Xi măng siêu mịn Yên Bái (%)	
1	Đơn 1	13	36,54	50,46	87
2	Đơn 2	15	35,7	49,3	85
3	Đơn 3	20	33,6	46,4	80

Bảng 3. Thành phần dài cỡ hạt các thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica

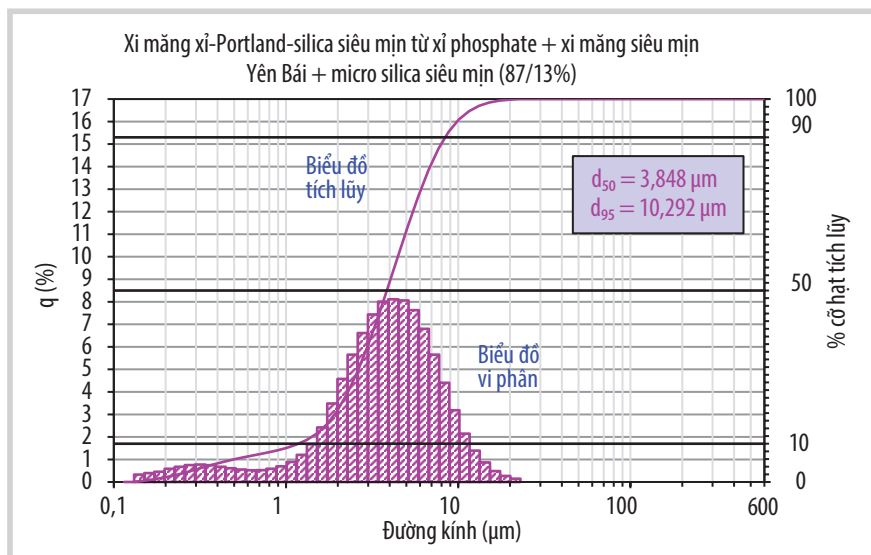
TT	Thành phần xi măng và nguyên liệu	Kích thước hạt (µm) theo % tích lũy				
		D10	D25	D50	D90	D97
1	Thành phần xi măng đơn 1	0,4115	1,1801	3,8483	8,4142	10,2929
2	Thành phần xi măng đơn 2	0,2161	0,3029	3,5570	7,8669	9,5544
3	Xi măng Yên Bái 100%	0,2171	0,3188	4,0802	10,6636	13,6880
4	Xi phosphate 100%	0,2102	0,2827	3,1854	7,5653	9,3107
5	Micro-silica 100%	1,4355	1,8661	4,2438	8,9233	10,9103

Kết quả đánh giá dải cỡ hạt xi măng theo đơn 1 và 2 được mô tả trong Hình 9 và 10. Kết quả tổng hợp kích thước hạt cụ thể của xi măng theo các đơn này cùng kích thước các nguyên liệu đầu vào như Bảng 3.

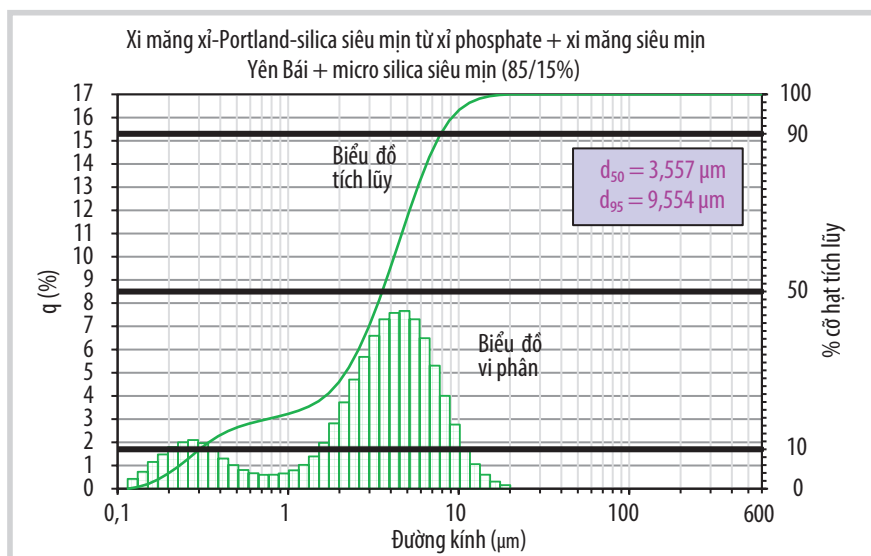
Kết quả Bảng 3 cho thấy các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica đưa vào nghiên cứu có $d_{50} \leq 3,85 \mu\text{m}$ và $d_{95} \leq 16 \mu\text{m}$, đáp ứng yêu cầu về dải cỡ hạt mong muốn chế tạo là $d_{50} \leq 6 \mu\text{m}$ và $d_{95} \leq 16 \mu\text{m}$.

Kết quả nghiên cứu đánh giá diện tích bề mặt riêng theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 4030:2003 cho các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica như Bảng 4.

Bảng 4 cho thấy các thành phần xi măng siêu mịn Đơn 1 và 2 đều có diện tích bề mặt riêng rất lớn, dao động trong khoảng từ 11.070 - 11.130 cm^2/g . Theo tài liệu [7], giá trị bề mặt riêng của xi măng siêu mịn thấp nhất 6.900 cm^2/g và lớn hơn là 10.000 cm^2/g . Như vậy, về mặt diện tích bề mặt riêng, các thành phần đưa vào nghiên cứu hoàn toàn đáp ứng độ mịn cần có của dạng xi măng siêu mịn.



Hình 9. Biểu đồ dải cỡ hạt xi măng siêu mịn xi-Portland-silica theo đơn 1.



Hình 10. Biểu đồ dải cỡ hạt xi măng siêu mịn xi-Portland-silica theo đơn 2.

Bảng 4. Diện tích bề mặt riêng của các thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica

TT	Thành phần xi măng và vật liệu siêu mịn	Cỡ hạt D50	Diện tích bề mặt riêng (cm ² /g)
1	Thành phần xi măng đơn 1	3,8483	11.130
2	Thành phần xi măng đơn 2	3,5570	11.070
3	Xi măng Yên Bái 100%	4,0802	12.470
4	Xi phosphate 100%	3,1854	10.510
5	Micro-silica 100%	4,2438	12.123

Bảng 5. Kết quả xác định thời gian đông kết với vữa có độ dẻo tiêu chuẩn của các thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica

TT	Thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica			Hàm lượng nước tiêu chuẩn (%)	Thời gian đông kết nhiệt độ thường		
	Ký hiệu đơn	Micro-silica siêu mịn (%)	Xi phosphate siêu mịn (%)		Xi măng siêu mịn Yên Bái (%)	Bắt đầu (giờ - phút)	Kết thúc
1	Đơn 1	13	36,54	50,46	56,4	2 - 10	3 - 40
2	Đơn 2	15	35,7	49,3	56,6	2 - 40	3 - 30
3	Đơn 3	20	33,6	46,4	57,3	2 - 18	3 - 40

3.2. Nghiên cứu xác định hàm lượng nước tiêu chuẩn và đánh giá thời gian đông kết vữa xi măng siêu mịn ở điều kiện nhiệt độ thường

3.2.1. Xác định hàm lượng nước tiêu chuẩn (hàm lượng nước cho độ dẻo tiêu chuẩn)

Việc xác định hàm lượng nước tiêu chuẩn là cần thiết phục vụ các đánh giá khác cho vữa và đá xi măng. Trong khoa học về vật liệu kết dính, hàm lượng nước tiêu chuẩn (hay hàm lượng nước cho độ dẻo tiêu chuẩn tính bằng % trên khối lượng xi măng) là lượng nước cần thiết đảm bảo cho vữa xi măng đạt độ dẻo tiêu chuẩn. Độ dẻo tiêu chuẩn được xác định theo TCVN 6017:2015 (ISO 9597:2008) bằng dụng cụ Vica. Lượng nước ứng với độ dẻo tiêu chuẩn này chính là hàm lượng nước tiêu chuẩn. Lượng nước này phụ thuộc vào thành phần khoáng và độ mịn xi măng. Với xi măng xây dựng, hàm lượng nước tiêu chuẩn thường dao động trong khoảng từ 22 - 28%. Đối với xi măng xây dựng có chứa phụ gia vô cơ hoạt tính mịn thì hàm lượng nước tiêu chuẩn lên tới 32 - 37%. Kết quả xác định hàm lượng nước tiêu chuẩn của các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica như Bảng 5. Kết quả cho thấy các thành phần xi măng siêu mịn có hàm lượng nước tiêu chuẩn nằm trong khoảng 56,4 - 57,3%, cao hơn nhiều so với xi măng xây dựng Portland thông thường. Điều này hoàn toàn hợp lý vì xi măng siêu mịn bền nhiệt đang nghiên cứu có diện tích bề mặt riêng cao hơn nhiều so với xi măng xây dựng.

3.2.2. Đánh giá thời gian đông kết vữa xi măng ở điều kiện thường

Chỉ tiêu thời gian đông kết của vữa xi măng có độ dẻo tiêu chuẩn được đánh giá theo tiêu chuẩn TCVN

6017:2015 (ISO 9597:2008) bằng dụng cụ Vica. Kết quả xác định thời gian đông kết vữa có độ dẻo tiêu chuẩn cho các thành phần xi măng siêu mịn bền nhiệt được trình bày trong Bảng 5.

Kết quả Bảng 5 cho thấy thời gian bắt đầu đông kết khoảng 2 giờ 10 phút đến 2 giờ 40 phút (130 - 160 phút), thời gian kết thúc đông kết nằm trong khoảng 3 giờ 30 phút đến 3 giờ 40 phút (210 - 220 phút). Tiêu chuẩn TCVN 6067:2004 - xi măng Portland bền sulfate và TCVN 7711:2007 - xi măng hỗn hợp bền sulfate quy định thời gian đông kết bắt đầu không sớm hơn 45 phút và kết thúc không muộn hơn 375 phút (6 giờ 15 phút). Như vậy, thời gian đông kết của các thành phần xi măng siêu mịn đã đáp ứng yêu cầu TCVN 6067:2004 và 7711:2007. Kinh nghiệm thực tế cho thấy sự tương đối gần nhau giữa thời gian bắt đầu và thời gian kết thúc đông kết ở các thành phần xi măng siêu mịn là tín hiệu khả quan tạo điều kiện tốt cho công tác chế tạo vữa cho bơm trám sau này.

3.3. Nghiên cứu, đánh giá tính co ngót/giãn nở của vữa và đá xi măng ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau

Một trong những yêu cầu đối với đá xi măng siêu mịn cần nghiên cứu chế tạo là không co ngót khi đóng rắn ở điều kiện nhiệt độ từ thấp tới 160°C (nhiệt độ thấp được sử dụng thường không dưới 50°C). Ranh giới phân chia tương đối giữa điều kiện nhiệt độ thấp và nhiệt độ cao là 76°C. Nhiệt độ 76°C chính là ranh giới tồn tại ổn định (ranh giới ổn định nhiệt động học) của khoáng ettringite trong vữa và đá khi xi măng đóng rắn. Trong quá trình hình thành, ettringite nở về thể tích, nên có vai trò bù trừ hoặc gây nở cho vữa và đá. Ở điều kiện nhiệt độ > 76°C, ettringite có thể tạo ra, nhưng chỉ tồn tại trong một thời

Bảng 6. Kết quả xác định tính co ngót/giãn nở ở điều kiện nhiệt độ thấp với vữa có độ dẻo tiêu chuẩn của các thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica

TT	Thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica				% giãn nở 24 giờ ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau		
	Ký hiệu đơn	Micro-silica siêu mịn (%)	Xi phosphate siêu mịn (%)	Xi măng siêu mịn Yên Bái (%)	25°C	52°C	65°C
1	Đơn 2	15	35,7	49,3	0,0818	0,2789	0,3134
2	Đơn 3	20	33,6	46,4	0,0300	0,3079	0,4403

Bảng 7. Kết quả đánh giá độ nở thanh vữa trong môi trường nước ở tuổi 14 ngày (chỉ tiêu 3 của TCVN 7711:2007) với vữa có độ dẻo tiêu chuẩn của các thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica

TT	Thành phần xi măng siêu mịn xi Portland-silica				Độ nở thanh vữa đánh giá theo TCVN 1203:2018	Yêu cầu của TCVN 7711:2007 (chỉ tiêu 3)
	Ký hiệu đơn	Micro-silica siêu mịn (%)	Xi phosphate siêu mịn (%)	Xi măng siêu mịn Yên Bái (%)		
1	Đơn 1				0,006	≤ 0,02
2	Đơn 2	15	35,7	49,3	0,005	
3	Đơn 3	20	33,6	46,4	0,007	

gian ngắn và không có tác dụng bù trừ hoặc gây nở cho vữa và đá xi măng. Để vữa và đá xi măng không co ngót ở vùng nhiệt độ < 76°C, cần tạo ra khoáng ettringite. Hàm lượng ettringite cao quá lại gây ảnh hưởng xấu tới độ bền sulfate, một trong những yêu cầu mong muốn của xi măng cho giếng khoan dầu khí. Vì vậy, trong nghiên cứu này, cần cân đối sao cho đá vẫn nở nhưng trong giới hạn để đảm bảo yêu cầu bền sulfate. Theo đó, một mặt cần đánh giá độ giãn nở khi đóng rắn, mặt khác cần đánh giá theo các chỉ tiêu đảm bảo độ bền sulfate ở điều kiện nhiệt độ thấp như: Chỉ tiêu 5 - độ nở thanh vữa trong môi trường nước (vôi) ở tuổi 14 ngày và Chỉ tiêu 4 – độ bền sulfate (xác định bằng sự thay đổi chiều dài thanh vữa trong dung dịch sulfate) của TCVN 7711:2007. Song song với đó, để vữa không co ngót ở vùng nhiệt độ 76 - 160°C, cần cho phép có MgO và CaO tự do nung quá lửa trong thành phần xi măng để đảm bảo độ nở hoặc bù trừ co ngót. Trong trường hợp này, cần đánh giá độ giãn nở khi đóng rắn ở điều kiện nhiệt độ cao, mặt khác cần đánh giá theo Chỉ tiêu 6 - độ nở autoclave của TCVN 7711:2007. Trong trường hợp cụ thể ở nghiên cứu này, sự có mặt của cát nghiền (SiO₂) trong các thành phần xi măng siêu mịn đưa vào nghiên cứu là một đảm bảo quan trọng trong chống co ngót cho vữa và đá.

3.3.1. Nghiên cứu, đánh giá tính co ngót/giãn nở ở điều kiện nhiệt độ thấp (< 76°C)

- Nghiên cứu, đánh giá tính co ngót/giãn nở theo tiêu chuẩn API ở điều kiện nhiệt < 76°C

Nhóm tác giả đã tiến hành đánh giá tính co ngót/giãn nở ở điều kiện nhiệt độ thấp gồm 25 - 27°C; 52°C và 65°C, áp suất thường. Phương pháp đánh giá được sử dụng theo hướng dẫn của tiêu chuẩn API RP 10B-5/ISO 10426-5

gọi là đo khe hở (split ring test) khuôn vành khuyên thép dưới tác dụng giãn nở của vữa nằm trong khuôn [8]. Vữa được sử dụng có độ dẻo tiêu chuẩn. Kết quả nhận được như Bảng 6.

Kết quả Bảng 6 cho thấy các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica đều nở, tức ít nhất không co ở điều kiện nhiệt độ thấp (< 76°C). Độ nở ở đây tăng khi nhiệt độ tăng. Điều này hợp lý, vì nhiệt độ tăng làm tăng tốc độ hydrate hóa của xi măng, trong đó có việc làm tăng hàm lượng khoáng gây nở là ettringite.

- Nghiên cứu, đánh giá các chỉ tiêu đảm bảo độ bền sulfate ở điều kiện nhiệt độ thấp (< 76°C)

+ Nghiên cứu, đánh giá độ nở thanh vữa trong môi trường nước (vôi) ở tuổi 14 ngày (Chỉ tiêu 3) của TCVN 7711:2007- xi măng Portland hỗn hợp bền sulfate.

Việc xác định độ nở thanh vữa trong môi trường nước (vôi) ở tuổi 14 ngày được tiến hành theo tiêu chuẩn TCVN 1203:2018, trong đó việc xác định sự thay đổi chiều dài thanh vữa được thực hiện theo TCVN 7713:2007. Kết quả đánh giá như Bảng 7. Ngoài ra, để phục vụ mục đích so sánh tương đối, nhóm tác giả đưa vào Bảng 7 yêu cầu về độ nở thanh vữa trong môi trường nước (vôi) ở tuổi 14 ngày theo Chỉ tiêu 3 của TCVN 7711:2007.

Kết quả Bảng 7 cho thấy các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica có độ nở đáp ứng yêu cầu Chỉ tiêu 5 - TCVN 7711:2007 - xi măng Portland hỗn hợp bền sulfate, tức đảm bảo yêu cầu bền sulfate.

+ Nghiên cứu, đánh giá chỉ tiêu độ bền sulfate (Chỉ tiêu 4 - Xác định bằng sự thay đổi chiều dài thanh vữa trong dung dịch sulfate) của TCVN 7711:2007 - xi măng Portland hỗn hợp bền sulfate

Bảng 8. Kết quả đánh giá độ bền sulfate (chỉ tiêu 4 của TCVN 7711:2007) với vữa có độ dẻo tiêu chuẩn của các thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica

TT	Thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica				Độ nở thanh vữa khi đánh giá theo TCVN 7713:2007		Yêu cầu của TCVN 7711:2007 và TCVN 7711:2013 (%)	
	Ký hiệu đơn	Micro-silica siêu mịn (%)	Xi phosphate siêu mịn (%)	Xi măng siêu mịn Yên Bái (%)	3 tháng	6 tháng	Trung bình	Cao
1	Đơn 2	15	35,7	49,3	0,036	0,042	≤ 0,1	≤ 0,05
2	Đơn 3	20	33,6	46,4	0,034	0,040		

Ghi chú: Thực tế cho thấy các thông số ở tuổi 6 tháng đã cho phép kết luận về mức độ bền sulfate của các mẫu xi măng siêu mịn; do vậy việc xác định sự thay đổi chiều dài thanh vữa ở các tuổi 12 tháng và 18 tháng không cần tiến hành.

Bảng 9. Kết quả xác định độ co ngót/giãn nở với vữa có độ dẻo tiêu chuẩn của các thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica đang nghiên cứu ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao trong autoclave

TT	Thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica				Hàm lượng nước tiêu chuẩn (%)	% giãn nở ở điều kiện 24 giờ, 210 atm và điều kiện nhiệt độ khác nhau	
	Ký hiệu đơn	Micro silica siêu mịn (%)	Xi phosphate siêu mịn (%)	Xi măng siêu mịn Yên Bái (%)		90°C	160°C
					1	Đơn 2	15
2	Đơn 3	20	33,6	46,4	57,3	0,03153	0,0322

Để đánh giá Chỉ tiêu 4 của tiêu chuẩn TCVN 7711:2007, thử nghiệm được thực hiện dựa trên tiêu chuẩn TCVN 7713:2007, trong đó thanh vữa được chuẩn bị theo TCVN 6068-2004 và việc xác định sự thay đổi chiều dài thanh vữa được đánh giá theo TCVN 7713:2007. Trong nghiên cứu này, thanh vữa được chế tạo từ hỗn hợp xi măng thạch cao có chứa 7% SO₃ theo khối lượng và cát tiêu chuẩn. Việc đánh giá được tiến hành tại Viện Vật liệu Xây dựng, Bộ Xây dựng. Kích thước khuôn đúc mẫu 25 x 25 x 285 mm. Sau 24 giờ bảo dưỡng mẫu ở điều kiện độ ẩm bão hòa, mẫu được ngâm trong dung dịch sulfate để xác định sự thay đổi chiều dài thanh vữa ở các tuổi 3 tháng, 6 tháng, 9 tháng và 12 tháng tính từ khi ngâm mẫu. Kết quả đánh giá được trình bày ở Bảng 8.

Kết quả Bảng 8 cho thấy so với yêu cầu của tiêu chuẩn TCVN 7711:2007 - xi măng Portland hỗn hợp bền sulfate, cũng như tiêu chuẩn TCVN 7711:2013, độ nở thanh vữa trong môi trường sulfate của cả thành phần 2 và 3 đều đáp ứng yêu cầu bền sulfate và đạt mức bền sulfate cao.

Việc đánh giá tính co ngót/giãn nở ở điều kiện nhiệt độ thấp cho thấy các thành phần xi măng siêu mịn trong nghiên cứu đều nở và độ nở trong giới hạn cho phép. Như vậy, ở điều kiện nhiệt độ thấp (< 76°C) các thành phần xi măng siêu mịn đã đáp ứng yêu cầu không co ngót.

3.3.2. Nghiên cứu, đánh giá tính co ngót/giãn nở của đá xi măng ở điều kiện nhiệt độ cao

Ở phần nghiên cứu, đánh giá này sẽ tiến hành các thử nghiệm về tính co ngót/giãn nở của đá xi măng và chỉ tiêu đảm bảo độ bền sulfate ở điều kiện nhiệt độ cao là độ nở autoclave ở điều kiện nhiệt độ cao (215°C).

- Nghiên cứu, đánh giá tính co ngót/giãn nở theo tiêu chuẩn API ở điều kiện nhiệt > 76°C

Phương pháp đánh giá được sử dụng là đo thay đổi chiều dài thanh vữa trước và sau khi được bảo dưỡng ở điều kiện nhiệt độ cao (90°C hoặc 160°C), áp suất cao (210 atm). Các thanh mẫu xi măng được chế tạo trên khuôn 20 x 20 x 190 mm và được bảo dưỡng sơ bộ ở điều kiện độ ẩm bão hòa trong thời gian 24 giờ. Sau 24 giờ, các thanh mẫu được tháo ra, đánh dấu số hiệu, chiều đo và đo chiều dài bằng dụng cụ đo chiều dài thanh mẫu theo TCVN 7713:2007. Sau khi đo, các thanh mẫu được đặt đứng trong lồng chứa 6 thanh. Lồng cùng mẫu được đưa vào autoclave (của phòng thí nghiệm xi măng giếng khoan, Xí nghiệp Khoan và Sửa giếng, Vietsovpetro) để dưỡng hộ theo hướng dẫn của tiêu chuẩn API ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao (210 atm), trong 24 giờ. Một nhóm mẫu được dưỡng hộ ở điều kiện 90°C, nhóm khác ở 160°C. Sau bảo dưỡng theo hướng dẫn của tiêu chuẩn API các thanh mẫu lại được xác định chiều dài bằng dụng cụ đo chiều dài thanh mẫu theo TCVN 7713:2007. Độ co ngót/giãn nở được tính toán theo số liệu thay đổi chiều dài thanh vữa trước và sau bảo dưỡng ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao. Kết quả % giãn nở nhận được như Bảng 9. Từ kết quả đó, tiến hành dựng đồ thị ảnh hưởng của nhiệt độ bảo dưỡng tới độ nở mẫu đá từ các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica như Hình 11.

Kết quả Hình 11 cho thấy đá từ vữa có độ dẻo tiêu chuẩn của 2 thành phần (đơn) xi măng siêu mịn này đều nở thể tích ở các điều kiện 160°C và 90°C; độ nở ở 160°C lớn hơn so với ở 90°C. Điều này hợp quy luật, vì độ nở có được chủ yếu từ sự nở của CaO và MgO nung quá lửa có

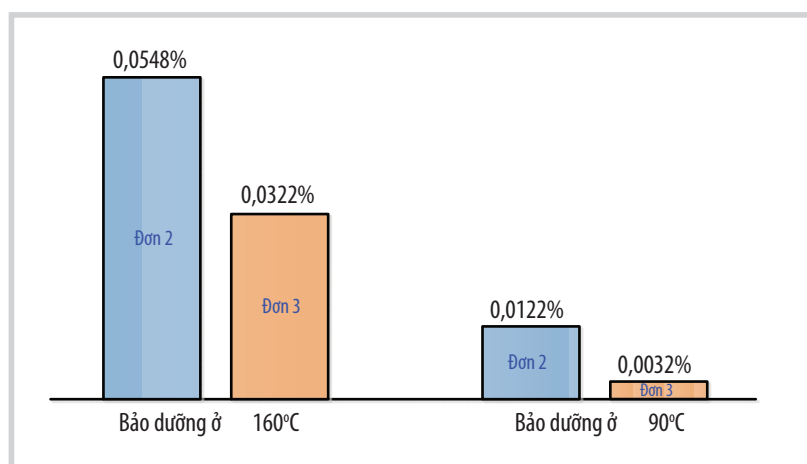
trong thành phần xi măng và CaO và MgO nung quá lửa nở mạnh hơn ở điều kiện nhiệt độ cao.

- Nghiên cứu, đánh giá chỉ tiêu đảm bảo độ bền sulfate ở điều kiện nhiệt độ cao - độ nở autoclave ở điều kiện nhiệt độ cao (215°C)

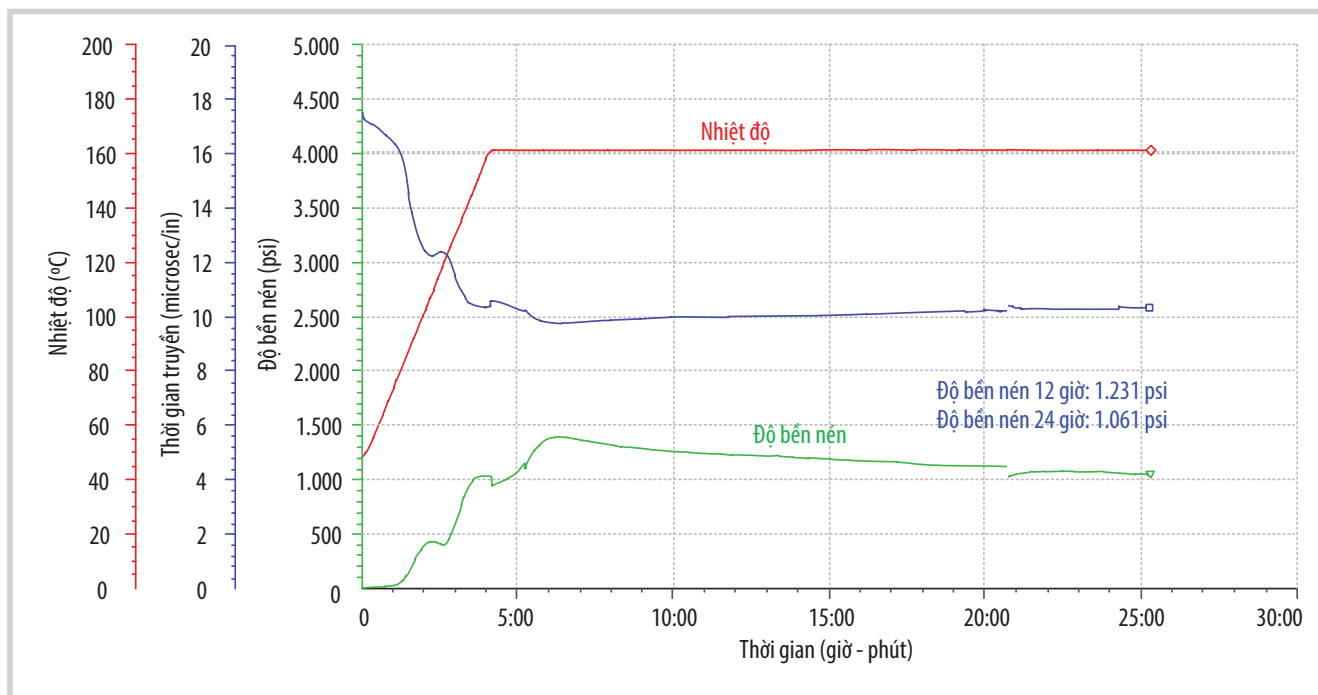
Độ nở thể tích theo Chỉ tiêu 6 - độ nở autoclave của TCVN 7711:2007 được đánh giá theo hướng dẫn của tiêu chuẩn TCVN 8877:2011. Theo TCVN 8877:2011, điều kiện bảo dưỡng mẫu trong autoclave được sử dụng là: nhiệt độ 215°C, áp suất 20 atm, thời gian 24 giờ. Việc xác định thay đổi chiều dài thanh vữa được thực hiện theo hướng dẫn của TCVN 7713:2007. Quá trình đánh giá được tiến hành tại Viện Vật liệu Xây dựng, Bộ Xây dựng. Kết quả đánh giá được thể hiện như Bảng 10.

Bảng 10 cho thấy các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica có độ nở autoclave đáp ứng yêu cầu Chỉ tiêu 6 - TCVN 7711:2007 - xi măng Portland hỗn hợp bền sulfate. Các thành phần xi măng siêu mịn không tiềm ẩn hiện tượng được gọi là gây nở muôn.

Tóm lại, việc đánh giá tính co ngót/giãn nở cho thấy các thành phần xi măng siêu mịn đều nở về thể tích ở điều kiện nhiệt độ cao và độ nở là



Hình 11. Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo dưỡng tới độ nở của đá từ xi măng siêu mịn xi-Portland-silica.



Hình 12. Biểu đồ xác định độ bền nén của mẫu xi măng siêu mịn xi-Portland-silica (đơn 2) sau 24 giờ trong điều kiện 160°C, áp suất 210 atm.

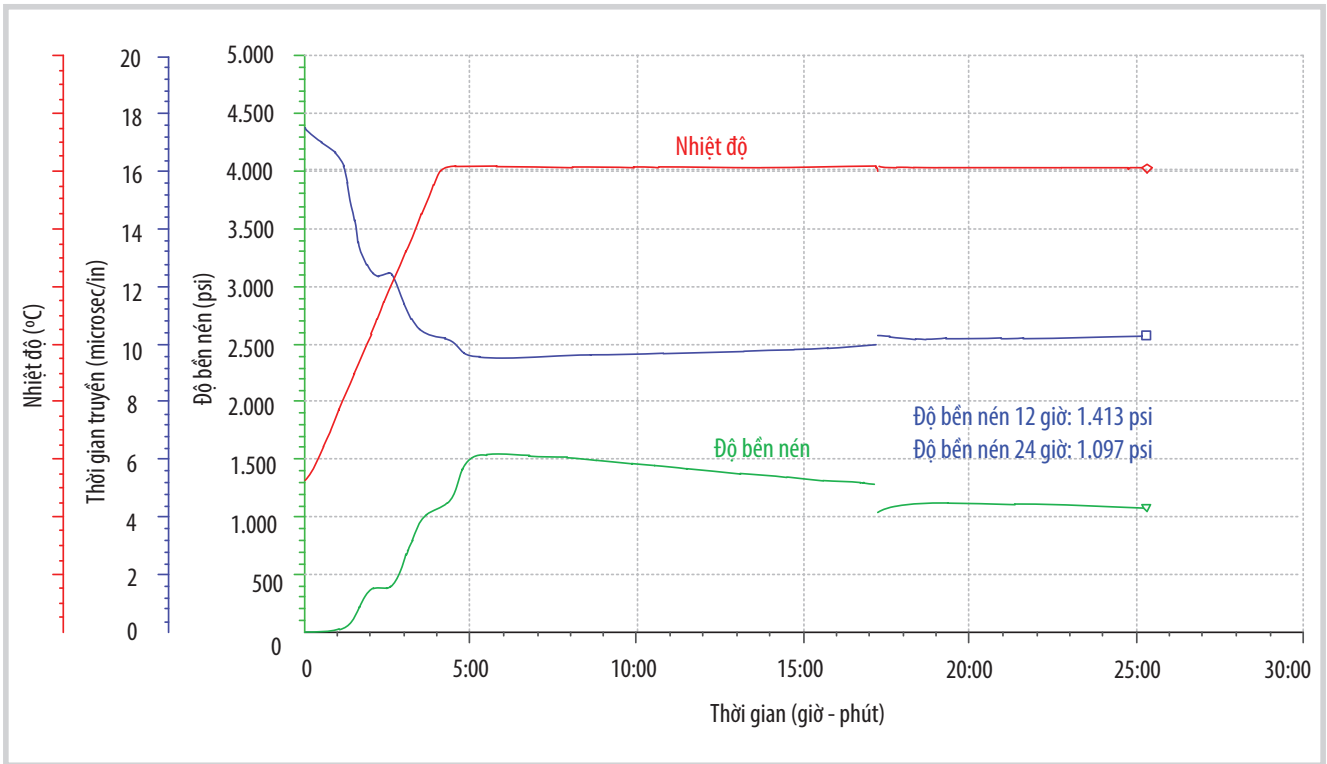
Bảng 10. Kết quả xác định độ nở autoclave của các thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica

TT	Thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica				Hàm lượng nước tiêu chuẩn (%)	Độ nở autoclave ở điều kiện 20 atm, 215°C (đánh giá theo TCVN 8877:2011)	Yêu cầu của TCVN 7711: 2007 (chỉ tiêu 6)
	Ký hiệu đơn	Micro-silica siêu mịn (%)	Xi phosphate siêu mịn (%)	Xi măng siêu mịn Yên Bái (%)			
1	Đơn 1	13	36,5	50,46	56,4	0,021	≤ 0,8
2	Đơn 2	15	35,7	49,3	56,6	0,017	
3	Đơn 3	20	33,6	46,4	57,3	0,003	

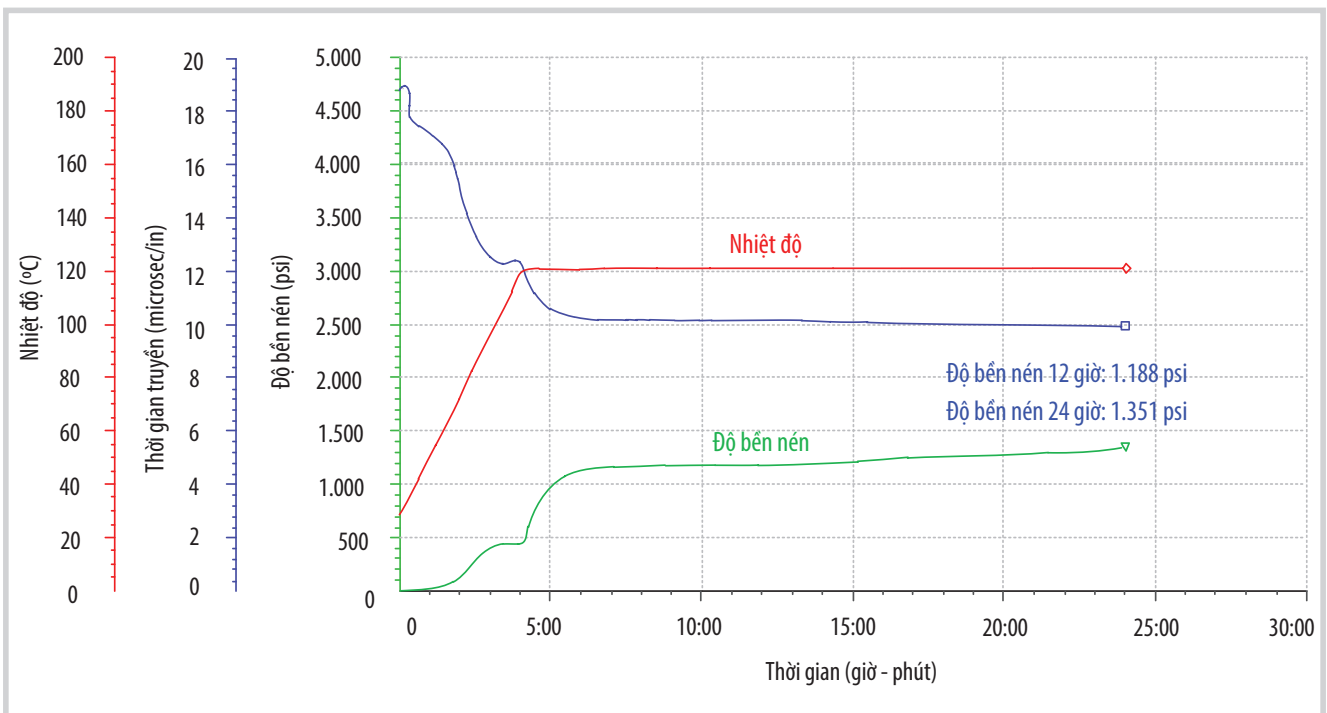
chấp nhận được từ khía cạnh độ bền sulfate. Như vậy, ở điều kiện nhiệt độ cao (> 76°C và tới 160°C) các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica đã đáp ứng điều kiện không co ngót.

3.4. Nghiên cứu, đánh giá độ bền cơ học đá xi măng trong điều kiện via nhiệt độ cao (120 - 160°C), áp suất cao (210 atm)

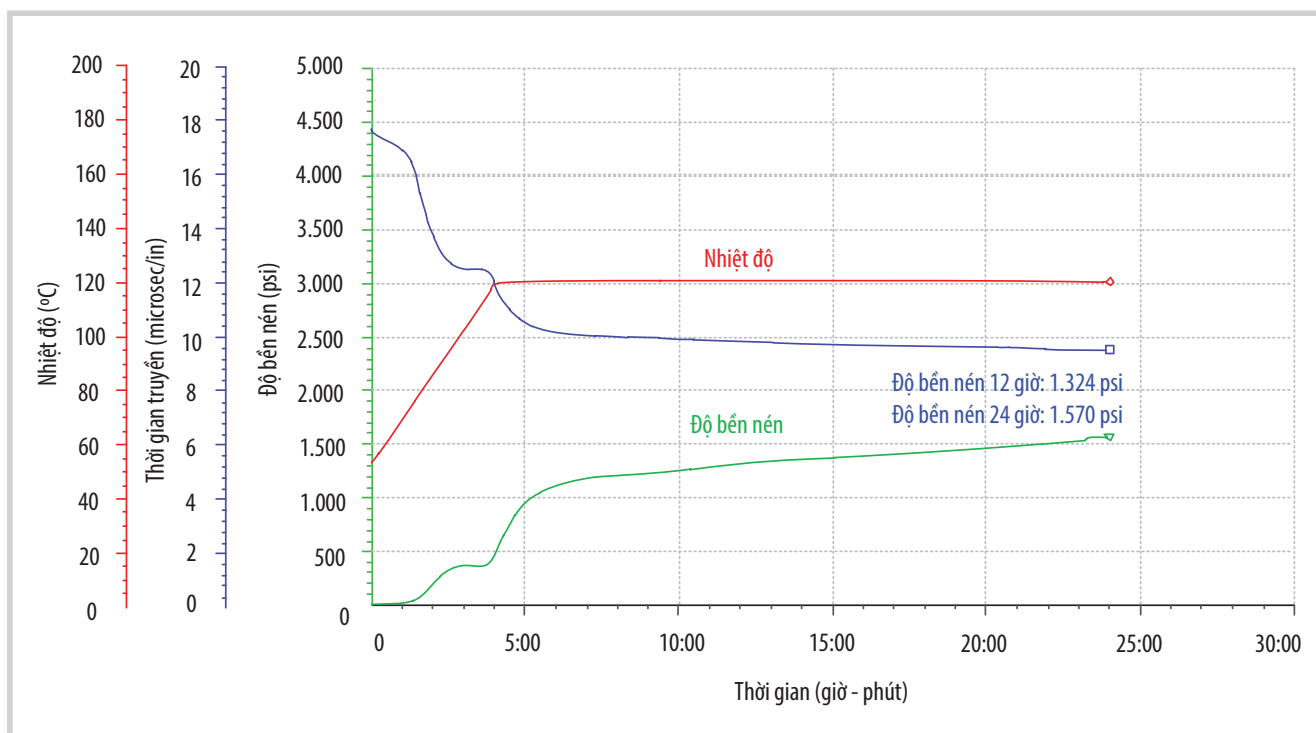
Đánh giá độ bền đá xi măng trong điều kiện via



Hình 13. Biểu đồ xác định độ bền nén của mẫu xi măng siêu mịn xi-Portland-silica (đơn 3) sau 24 giờ trong điều kiện 160°C, áp suất 210 atm.



Hình 14. Biểu đồ xác định độ bền nén của mẫu xi măng Portland-silica (đơn 2) sau 24 giờ trong điều kiện 120°C, áp suất 210 atm.



Hình 15. Biểu đồ xác định độ bền nén của mẫu xi măng siêu mịn xi-Portland-silica (đơn 3) sau 24 giờ trong điều kiện 120°C, áp suất 210 atm.

Bảng 11. Tổng hợp kết quả xác định độ bền nén với vữa có độ dẻo tiêu chuẩn của các thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica (đơn 2 và 3)

TT	Ký hiệu đơn	Thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica			Nước/xi măng cho độ dẻo tiêu chuẩn	Độ bền nén (psi) ở P = 210 atm			
		Micro-silica siêu mịn (%)	Xi phosphate (%)	Xi măng siêu mịn Yên Bái (%)		120°C		160°C	
						12 giờ	24 giờ	12 giờ	24 giờ
1	Đơn 2	15	35,7	49,3	0,566	1.188	1.355	1.060	1.231
2	Đơn 3	20	33,6	46,4	0,573	1.324	1.570	1.097	1.413

Bảng 12. Đơn thành phần tối ưu đối với xi măng siêu mịn xi-Portland-silica

TT	Ký hiệu đơn	Thành phần xi măng siêu mịn xi-Portland-silica			
		Micro-silica siêu mịn (%)	Xi phosphate (%)	Xi măng siêu mịn Yên Bái (%)	
1	Các thành phần đưa vào nghiên cứu	Đơn 1	13	36,5	50,46
2		Đơn 2	15	35,7	49,3
3		Đơn 3	20	33,6	46,4
4	Thành phần tối ưu		17	34,86	48,11

(nhiệt độ 120 - 160°C và áp suất 210 atm) được thực hiện trên thiết bị phân tích siêu âm của phòng thí nghiệm xi măng giếng khoan, Xí nghiệp Khoan và Sửa giếng, Vietsovetro.

Xi măng siêu mịn xi - Portland - silica được đưa vào đánh giá gồm Đơn 2 và 3. Vữa được dùng có độ dẻo tiêu chuẩn. Kết quả dưới dạng biểu đồ xác định độ bền nén của các mẫu xi măng siêu mịn trong điều kiện 120°C và 160°C, áp suất 210 atm, sau 24 giờ được thể hiện trong

Hình 12 - 15. Kết quả dưới dạng số liệu tổng hợp trong Bảng 11.

Kết quả phân tích, đánh giá độ bền nén ở điều kiện 120 - 160°C, áp suất 210 atm trên thiết bị phân tích bằng sóng siêu âm cho thấy, vữa có độ dẻo tiêu chuẩn của các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica đạt 1.231 - 1.413 psi, đáp ứng yêu cầu đặt ra đối với xi măng cho bơm trám giếng khoan nói chung và trám ép nói riêng (yêu cầu tối thiểu là ≥ 500 psi).

3.5. Nhận xét chung kết quả nghiên cứu, đánh giá về các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica đưa vào nghiên cứu

Từ các kết quả nghiên cứu trên có thể rút ra một số nhận xét cơ bản sau:

- Kích thước hạt của các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica đạt yêu cầu về dải cỡ hạt đặt ra là $d_{50} \leq 6 \mu\text{m}$ và $d_{95} \leq 16 \mu\text{m}$.

- Thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của các thành phần xi măng siêu mịn ở điều kiện thường tương đối gần nhau và là tín hiệu khả quan tạo điều kiện tốt cho bơm trám (hứa hẹn sẽ có chỉ tiêu thời gian đặc quánh - đông kết trong trạng thái động ở điều kiện nhiệt độ cao, áp suất cao tốt).

- Kết quả nghiên cứu, đánh giá tính co ngót/giãn nở của đá xi măng ở điều kiện nhiệt độ khác nhau cho thấy: Ở điều kiện nhiệt độ thấp ($< 76^\circ\text{C}$) và nhiệt độ cao (từ 76°C - 160°C), các thành phần xi măng sử dụng trong nghiên cứu đều nở về thể tích, độ nở nằm trong giới hạn cho phép, hoàn toàn đáp ứng yêu cầu không co ngót.

- Kết quả nghiên cứu, đánh giá độ bền nén đá từ các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica ở điều kiện nhiệt độ vừa $120 - 160^\circ\text{C}$ và áp suất 210 atm đều đáp ứng yêu cầu về độ bền đối với xi măng trám giếng khoan (yêu cầu $\geq 500 \text{ psi}$).

Trên cơ sở các kết quả nghiên cứu, đánh giá, nhóm tác giả đề xuất đơn thành phần tối ưu phù hợp đối với xi măng siêu mịn xi - Portland - silica như Bảng 12.

4. Kết luận

- Có thể sử dụng hệ thống máy nghiền siêu mịn của nhà máy chế biến calcium carbonate, Công ty CP Xi măng và Khoáng sản Yên Bái, để nghiền các vật liệu như clinker xi măng, xỉ phosphate, cát thạch anh trắng thành siêu mịn đáp ứng yêu cầu chế tạo xi măng siêu mịn xi - Portland - silica bền nhiệt tới 160°C , đạt dải kích thước hạt $d_{50} \leq 6 \mu\text{m}$ và $d_{95} \leq 16 \mu\text{m}$.

- Các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica sử dụng trong nghiên cứu đều nở về thể tích ở điều kiện nhiệt độ thấp ($< 76^\circ\text{C}$) và điều kiện nhiệt độ cao (từ 76°C - 160°C), độ nở trong giới hạn cho phép và hoàn toàn đáp ứng yêu cầu không co ngót ở điều kiện nhiệt độ thấp tới 160°C .

- Các thành phần xi măng siêu mịn xi - Portland - silica khi thử nghiệm ở điều kiện nhiệt độ vừa $120 - 160^\circ\text{C}$

và áp suất 210 atm đều cho độ bền nén đáp ứng yêu cầu độ bền nén đối với xi măng trám giếng khoan ($\geq 500 \text{ psi}$).

- Đã rút ra thành phần tối ưu phù hợp đối với xi măng siêu mịn xi - Portland - silica cho các nghiên cứu chế tạo vữa trám ép trong điều kiện vữa cụ thể của giếng khoan cần trám ép, sửa chữa loại trừ các hiện tượng xuất hiện áp suất giữa các cột ống chống và dòng chảy ngoài ống chống. Kết quả nghiên cứu đã khẳng định khả năng chế tạo xi măng siêu mịn xi - Portland - silica bền nhiệt dùng cho công nghệ trám ép loại trừ áp suất giữa các cột ống chống, dòng chảy ngoài ống chống.

- Xi măng siêu mịn bền nhiệt được nghiên cứu chế tạo có thể sử dụng thay thế xi măng G trong trám ép để sửa chữa các khuyết tật ở vành đá xi măng. Bởi xi măng siêu mịn hạt cho phép thâm nhập tốt hơn vào các lỗ rỗng, khe nứt thông kênh mà các xi măng G/H không thể thâm nhập được.

- Kết quả nghiên cứu cho thấy tính khả thi trong việc sử dụng nguyên liệu, thiết bị trong nước để chế tạo xi măng siêu mịn xi - Portland - silica bền nhiệt, đáp ứng yêu cầu trong công nghệ trám ép nhằm khắc phục khuyết tật vành đá xi măng trám giếng khoan dầu khí. Kết quả này mở ra hướng ứng dụng nâng cao chất lượng công tác sửa chữa, đảm bảo vận hành an toàn và hiệu quả giếng khoan dầu khí.

Tài liệu tham khảo

[1] A. Abrams, "Mud design to minimize rock impairment due to particle invasion", *Journal of Petroleum Technology*, Volume 29, Issue 5, pp. 586 - 592. DOI: 10.2118/5713-PA.

[2] B.C. Данюшевский, *Проектирование оптимальных составов тампонажных растворов*. Недр Москва, 1987.

[3] A.И. Булатов и B.C. Данюшевский, *Тампонажные материалы*. Недр Москва, 1987.

[4] H.F.W. Taylor, "High temperature cement", *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997. DOI: 10.1680/cc.25929.0002.

[5] Ulisses Targino Bezerra, A.E. Martinelli, D.M.A. Melo, M.A.F. Melo, and V.G. Oliveira, "The strength retrogression of special class Portland oilwell cement", *Cerâmica*, Volume 57, pp. 150 - 154, 2011. DOI: 10.1590/S0366-69132011000200004.

[6] Mohamed Al-Bagoury, Philippe Revil, and Atle

Kåstad, "Silica dispersion for HT oil well cement", *Americal Association of Drilling Engineer*, 2016.

oil produciton, decreasing water cut by 20%", *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, Tulsa, Oklahoma, 19 - 22 April 1998*. DOI: 10.2118/39617-MS.

[7] E. Samari, D.L.T. Scott, and D. Dalrymple: "Water shutoff treatment in Eastern Alberta: Doubling

DEVELOPMENT OF HEAT-RESISTANT ULTRA-FINE CEMENT FOR WELL CEMENTING TO IMPROVE OIL AND GAS RECOVERY EFFICIENCY

Phan Van Minh¹, Nguyen Xuan Thao¹, Nguyen Van Ngo¹, Do Thanh Trung², Ngo Thi Nguyen², Luu Thi Hong³

¹Drilling Technology Institute

²PVChem-Tech

³Vietnam Institute for Building Materials

Email: nguyennn@pvchem.com.vn

Summary

In the oil and gas industry, squeeze cementing is a widely adopted technique to repair cement sheath defects, particularly to eliminate the pressure differentials between the casing annulus and the flow outside the casing. The ability of mortar to penetrate fracture networks and micro-sized pores depends significantly on the particle size distribution of the binder used. Replacing conventional well cement with ultra-fine ground cement for squeeze applications is an effective solution to improve the quality of the cementing process. This study focuses on developing a heat-resistant ultra-fine cement ($d_{50} \leq 6 \mu\text{m}$), stable up to 160°C and non-shrinkage within the temperature range of $50 - 160^\circ\text{C}$, from primary feedstocks such as Portland cement clinker, phosphate slag, and silica sand. The raw materials were mixed to ensure thermal stability and shrink-resistance criteria, aiming to identify the most feasible optimal formulation for producing this ultra-fine slag - Portland - silica cement.

The evaluation of the cement powder indicates that the selected components meet the particle-size requirements ($d_{50} \leq 6 \mu\text{m}$; $d_{95} \leq 16 \mu\text{m}$). The assessment of the mortar and hardened cement derived from the ultra-fine slag – Portland - silica cement exhibited volumetric expansion at both low ($< 76^\circ\text{C}$) and high ($> 76^\circ\text{C}$ to 160°C) temperatures, with expansion levels meeting sulfate durability and shrink resistance standards. This confirms that the cement is entirely shrinkage-free within the temperature range of up to 160°C . Additionally, the compressive strength achieved was 1231 - 1413 psi under conditions of 120 - 160°C and a pressure of 210 atm, well above the ≥ 500 psi threshold specified for oil well squeeze cementing. The research team successfully identified an optimal blend design and validated the practical feasibility of producing a heat-resistant ultra-fine slag - Portland - silica cement for squeeze cementing applications.

Key words: Technology, drilling, materials, cementing, particle size.