

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΑΤΣΙΑΝΗΣ

**«ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΔΥΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ
ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ ΣΤΟ ΧΡΟΝΟ ΠΑΧΥΝΣΗΣ ΡΕΥΣΤΟΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ»**

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΜΑΡΓΑΡΙΤΑ ΜΠΕΑΖΗ-ΚΑΤΣΙΩΤΗ

ΑΘΗΝΑ,
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2016

Περιεχόμενα

Πρόλογος	3
Περίληψη.....	5
Abstract	7
Πίνακας Συντμήσεων.....	9
Θεωρητικό Μέρος	10
1. Τσιμέντο.....	10
1.1 Ορισμός και ιστορικά στοιχεία.....	11
1.1.2 Κύριες χρήσεις του τσιμέντου	12
1.1.3 Έψηση-Κύριες Ορυκτολογικές Φάσεις του Κλίνκερ.....	12
2. Σχεδιασμός γεώτρησης	17
2.1 Γενικά.....	17
2.2 Δοκιμές σε συνθήκες πηγαδιού (Πρότυπα API 10 series – γενική περιγραφή).....	24
3. Ρευστοαιώρημα.....	29
3.1 Έλεγχοι για τσιμέντα γεωτρήσεων (API 10B)	29
3.2 Προδιαγραφή για τσιμέντα και υλικά για τσιμέντωση γεωτρήσεων (API 10A)	30
3.2.1 Τσιμέντα γεωτρήσεων	30
3.2.2 Γενικά (Παρουσίαση προτύπου)	31
3.3 Πρόσθετα Τσιμέντων Γεωτρήσεων	40
3.3.1 Επιβραδυντές	45
3.3.2 Διασκορπιστές	49
3.3.3 Αντιαφριστικά.....	51
3.3.4 Ρυθμιστές απώλειας ροής.....	53
3.4. Χρόνος πάχυνσης (thickening time)	58
3.4.1 Πρότυπο API 10B	60
Τοποθέτηση Προβλήματος.....	62
Πειραματικό Μέρος.....	63
1. Χαρακτηρισμός Υλικών & Μεθοδολογίες.	63
1.1 Μεθοδολογίες τεχνικών ανάλυσης τσιμέντου.....	65
1.1.1 Μέθοδος χημικής ανάλυσης φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF).....	65
1.1.2 Μέθοδος ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	65

1.1.3 Μέθοδος θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TG/DTA).....	66
1.1.4 Μετρήση αντοχής τσιμέντου.....	67
1.1.5 Μέτρηση απώλειας υγρών.....	68
1.1.6 Μετρήσεις ρεολογικών ιδιοτήτων τσιμέντου	68
1.1.7 FTIR δειγμάτων προσθέτων.....	71
1.1.8 Μέτρηση χρόνου πάχυνσης τσιμέντου	71
2. Αποτελέσματα αναλύσεων & Σχολιασμός	73
2.1 Μέθοδος χημικής ανάλυσης φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF).....	73
2.2 Μέθοδος ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)	75
2.3 Μέθοδος θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TG/DTA).....	76
2.4 Μέτρηση απώλειας υγρών.....	77
2.5 Μέτρηση χρόνου πάχυνσης τσιμέντου	78
2.6 Μετρήσεις ρεολογικών ιδιοτήτων τσιμέντου	81
2.7 FTIR δειγμάτων προσθέτων.....	83
3. Χρόνος πάχυνσης ρευστοαιωρήματος.....	89
Συμπεράσματα	99
Παράρτημα	104
Βιβλιογραφία.....	107

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία αποτελεί μέρος του εκπαιδευτικού προγράμματος των τελειόφοιτων φοιτητών της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου. Το θέμα ανατέθηκε από την κα. Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών.

Αντικείμενο της εργασίας είναι η συνδυαστική μελέτη της επίδρασης των προσθέτων τσιμέντων γεωτρήσεων στο χρόνο πάχυνσης των ρευστοαιωρημάτων.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επιβλέπουσα της Διπλωματικής εργασίας, κα. Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ για τη σημαντική βοήθεια και καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας.

Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Υποψήφιο Διδάκτορα και φίλο Δημήτρη Βελισσαρίου για την πολύτιμη συνεργασία και βοήθεια καθώς και τον Δρ. Νικόλαο Κατσιώτη. Επίσης, είμαι ευγνώμων στον επιστημονικό συνεργάτη Δρ. Πέτρο Τσακιρίδη, ΕΔΙΠ της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ (Τομέας Μεταλλουργίας και Τεχνολογία Υλικών) για τις εύστοχες γενικές παρατηρήσεις του και τις συμβουλές του στα θέματα της μελέτης ενυδάτωσης των τσιμέντων γεωτρήσεων.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες στο επιστημονικό προσωπικό της LAFARGE και συγκεκριμένα τον κ. Βασίλειο Κατερέλο, Διευθυντή Περιβάλλοντος και Αριστοποίησης και τον κ. Γεώργιο Στρουμπούλη, Μηχανικό Διεργασιών, για την δυνατότητα που μου έδωσαν να διεξαχθούν μετρήσεις στο Εργαστήριο με την χρήση εξαιρετικά εξειδικευμένων μεθόδων και τεχνικών προς την αξιολόγηση των τσιμέντων γεωτρήσεων.

Ακόμη, ευχαριστίες οφείλω στο προσωπικό του Εργαστήριο Σκυροδέματος του Κέντρου Δοκιμών Ερευνών και Προτύπων (ΚΔΕΠ) της ΔΕΗ, και ειδικότερα ευχαριστώ ιδιαιτέρως τον Δρ. Αντώνιο Σακελλαρίου, Διευθυντή, την κα. Αικατερίνη

Παπαθανασίου και την κα. Εβελίνα Παναγιωτίδου για τη βοήθεια τους στις μετρήσεις των ρεολογικών ιδιοτήτων των τιμμένων γεωτρήσεων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κοντινούς μου φίλους Δημήτρη Κουλουμπή και Ανθούλα Σταύρου για την ηθική τους υποστήριξη καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Πάνω απ' όλα, όμως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου Νικόλαο Πατσιάνη και Γεωργία Γουρνά-Πατσιάνη, καθώς και τα αδέρφια μου Στυλιανό-Παναγιώτη Πατσιάνη και Γεώργιο Πατσιάνη, για την αμέριστη στήριξη, βοήθεια, εμπιστοσύνη και κατανόηση που κατέδειξαν όλα αυτά τα χρόνια. Αφιερώνω αυτή τη διπλωματική εργασία στους γονείς μου, που πάντα μου έδιναν και δίνουν τη δυνατότητα να σπουδάσω.

Βασίλειος Νικολάου Πατσιάνης

Φεβρουάριος 2016

Περίληψη

Η εξόρυξη υδρογονανθράκων αποτελεί ένα σύνθετο και εξαιρετικά σημαντικό κομμάτι της μηχανολογίας. Οι γεωτρήσεις που πραγματοποιούνται σε μεγάλα βάθη, όπου οι συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας είναι αρκετά υψηλές και ασταθείς, καθιστούν το σχεδιασμό της γεώτρησης υπόθεση δύσκολη που απαιτεί προσχεδιασμό και αυστηρή εφαρμογή προτύπων διαδικασιών.

Μεγάλο κομμάτι του σχεδιασμού μίας γεώτρησης αποτελεί η τσιμέντωση αυτής. Τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν οφείλουν να πληρούν συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Συγκεκριμένα, οι φυσικές και χημικές απαιτήσεις των τσιμέντων γεωτρήσεων (Oil Well Cements ή OWC) περιγράφονται στο API 10A-Specification for Cements and Materials for Well Cementing (ISO 10426-1:2009). Σύμφωνα με αυτό το πρότυπο γίνεται και η ταξινόμηση των τσιμέντων γεωτρήσεων σε διαφορετικές κλάσεις ύστερα από κατάλληλες μετρήσεις.

Παράλληλα, σύμφωνα με τις πληροφορίες που παρέχει το πρότυπο API 10B, οι οποίες αφορούν πηγές με μεγάλο βάθος και χρήση ρευστοαιωρήματος, καταστρώνονται νέες δοκιμασίες που ανταποκρίνονται καλύτερα στις εκάστοτε συνθήκες κάθε πηγής.

Σημαντικό ρόλο στην ποιότητα της γεώτρησης διαδραματίζει το υλικό που χρησιμοποιείται, καθώς και οι ιδιότητές του. Ενισχυτικά σε αυτές τις ιδιότητες λειτουργούν χημικά πρόσθετα, τα οποία προστίθενται στα τσιμέντα γεωτρήσεων με στόχο να προσδώσουν νέες ιδιότητες στο υλικό ή να ενισχύσουν ήδη υπάρχουσες.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε αρχικά χαρακτηρισμός και ταυτοποίηση του εμπορικού τσιμέντου και στη συνέχεια μελετήθηκε η συνδυαστική επίδραση προσθέτων τσιμέντων γεωτρήσεων στο χρόνο πάχυνσης ρευστοαιωρημάτων. Μελετήθηκαν τέσσερα πρόσθετα: επιβραδυντής, διασκορπιστής, ρυθμιστής απώλειας ροής και αντιαφριστικό.

Πιο συγκεκριμένα, διενεργήθηκαν μετρήσεις των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων του εμπορικού τσιμέντου καθώς και χημικές αναλύσεις. Έγινε μέτρηση ρεολογικών ιδιοτήτων, απώλειας υγρών, δοκιμή θλιπτικών αντοχών και μετρήσεις που αφορούν το χρόνο πάχυνσης με δύο διαφορετικά προγράμματα προσομοίωσης, το schedule 5 (API 10A) και το schedule 17 (API 10B). Ακόμη έγιναν οι χημικές αναλύσεις με φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF), ορυκτολογικές αναλύσεις με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και θερμοβαρυμετρικές αναλύσεις TG/DTA, όπου μελετήθηκε η πορεία ενυδάτωσης του τσιμέντου. Επιπροσθέτως, μελετήθηκαν με φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) τα δείγματα προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν.

Όπως προέκυψε από τις μετρήσεις του χρόνου πάχυνσης των ρευστοαιωρημάτων, αναδεικνύεται ότι κυρίαρχο ρόλο στην τιμή του χρόνου πάχυνσης έχει μεν η συγκέντρωση του επιβραδυντή αλλά τονίζεται και η συνδυαστική επίδραση των τεσσάρων προσθέτων διαφορετικών συγκεντρώσεων, στη συμπεριφορά των ρευστοαιωρημάτων.

Abstract

The extraction of hydrocarbonates is a complex and extremely important piece of engineering. Drillings conducted at great depths, where pressure and temperature conditions are quite high and unstable, make drilling a difficult case that requires preplanning and obedience to standard procedures.

A large piece of designing a drilling is the cementing process. The materials used must meet certain requirements. Specifically, the physical and chemical requirements of drilling cements (Oil Well Cements or OWC) are described in API 10A-Specification for Cements and Materials for Well Cementing (ISO 10426-1: 2009). According to this model is the classification of drilling cements in different classes after appropriate measurements.

Meanwhile, according to information provided by the API 10B standard, relating to sources with great depth and the use of slurry, new tests that suits better with the circumstances of each source are being done.

An important role in the quality of drilling plays the material used and its properties. Chemical additives that enhance these properties are added to drilling cements in order to impart new properties to the material or enhance existing ones.

This thesis was at first about the characterization and identification of commercial cement COM and then was studied the combined effect of additives in drilling cements slurry thickening time.

More particularly, there were measurements of the physical and chemical properties of the cement. The measurements were about the rheological properties, fluid loss, compressive strength testing and measurements of thickening time with two different simulation programs, the schedule 5 (API 10A) and schedule 17 (API 10B). Even more, there were also the chemical analysis with the X-ray fluorescence spectroscopy (XRF), X-ray diffraction (XRD) and the thermogravimetric TG/DTA analysis, in order to characterize the material. In addition, samples of the additives which were used, were studied with the infrared spectroscopy (FTIR) on.

The FTIR analysis and the thickening time measurements according to schedule 17 are the source of conclusions about the behaviour of slurry with additives of different concentrations and different blends.

As a result of this study, thickening time is mainly controlled from the concentration of the retarder used but also from the intergration between all the additives contained in the slurry.

Πίνακας Συντμήσεων

C: CaO

S: SiO₂

A: Al₂O₃

F: Fe₂O₃

H: H₂O

C3S: 3CaOSiO₂

C2S: 2CaOSiO₂

C3A: 3CaOAl₂O₃

C4AF: 4CaOAl₂O₃Fe₂O₃

BWOC: Κατά βάρος τσιμέντου επί τοις εκατό (By weight of cement)

BVOC: Κατ' όγκο τσιμέντου επί τοις εκατό (By volume of cement)

BHCT: Υψηλότερη θερμοκρασίας κυκλοφορίας στον πυθμένα (Bottom high circulation temperature)

Θεωρητικό Μέρος

1. Τσιμέντο

Το τσιμέντο είναι ένα υλικό το οποίο εμφανίζει συγκολλητικές και συνεκτικές ιδιότητες. Αποτελείται κυρίως από πυριτικά και αργιλικά άλατα ασβεστίου, που εξάγονται από ασβεστόλιθο και άργιλο (ή σχιστόλιθο) και στη συνέχεια αλέθονται, αναμιγνύονται, συντήκονται σε κλίβανο και συνθλίβονται ώστε να γίνουν σκόνη. Όταν το τσιμέντο αναμιχθεί με νερό, υπόκειται στην διαδικασία της ενυδάτωσης, δηλαδή της χημικής ένωσής του με το νερό, η οποία οδηγεί τελικά στο σχηματισμό μιας σκληρυσμένης μάζας (Alilou & Teshnehlab, 2010).

Το σύνηθες υδραυλικό τσιμέντο που χρησιμοποιείται στις γεωτρήσεις πετρελαίου, σε περιπτώσεις που δεν έρχεται σε επαφή με θεικές ενώσεις (τόσο στο έδαφος όσο και στα υπόγεια νερά με τα οποία πιθανόν έρχεται σε επαφή), είναι το Portland Cement (OPC, Ordinary Portland Cement, Type I). Περιέχει τουλάχιστον 2/3 πυριτικά άλατα ασβεστίου (Nygaard 2010, Τσακαλάκης 2010) και οφείλει το όνομά του στην ομοιότητά του με την πέτρα Πόρτλαντ που βρίσκεται κοντά στο Dorset της Αγγλίας (Alilou & Teshnehlab, 2010).

Τα τσιμέντα Πόρτλαντ είναι μίγματα πυριτικού τριασβεστίου ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), αργιλικού τριασβεστίου ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) και πυριτικού διασβεστίου ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) σε διάφορες αναλογίες, μαζί με μικρές ποσότητες ενώσεων μαγνησίου και σιδήρου (Alilou & Teshnehlab, 2010). Πιο αναλυτικά, το OPC προέρχεται από την άλεση 95-100% κατά βάρος κλίνκερ και 0-5% άλλων προσθέτων (Τσακαλάκης, 2010). Το κλίνκερ παρασκευάζεται με την έψηση ενός μίγματος ασβεστόλιθου και αργίλου. Συχνά προστίθεται κι ένα μικρό ποσοστό γύψου ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), προκειμένου αυξηθεί η αντοχή και να επιτευχθεί επιβράδυνση της διαδικασίας σκλήρυνσης (Alilou & Teshnehlab, 2010).

1.1 Ορισμός και ιστορικά στοιχεία

Ο όρος τσιμέντο (Cement) φαίνεται να εμφανίστηκε κατά τους ρωμαϊκούς χρόνους και αρχές του Μεσαίωνα. Με τον όρο τσιμέντο χαρακτηρίζονται υλικά με συνδετικές ιδιότητες και κυρίως κονιάματα ή μίγματα ασβεστίου, ποζολάνης, ύδατος κλπ., τα οποία χρησιμοποιούσαν τότε οι κατασκευαστές για να συνδέσουν τους λίθους στις μεγάλες κατασκευές τους.

Το 1800 ο Parker ανακάλυψε το 'Roman Cement'. Αυτό προέκυψε από τη θέρμανση αργίλων που περιείχαν μικρούς κρυστάλλους ασβεστολιθικής ύλης σε θερμοκρασία υαλοποίησης. Το 1822 κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το 'British Cement'. Το 1824 ο Άγγλος S. Aspdin ανακάλυψε ότι ήταν δυνατόν να παρασκευαστεί τσιμέντο με πολύ καλύτερες ιδιότητες από τις διάφορες κονίες που χρησιμοποιούσαν τότε (υδραυλική άσβεστος κλπ.), αν το μίγμα ασβεστίου αργίλου ή φυσικού τσιμέντου θερμαινόταν μέχρι το σημείο τήξης. Το 1824 ο S.Aspdin κατοχύρωσε με δίπλωμα ευρεσιτεχνίας το προϊόν επίτηξης με το όνομα 'τσιμέντο Πόρτλαντ' (Portland Cement), για διαφοροποίηση από τις άλλες κονίες.

Το 1845 ο S.Johnson υποδεικνύει ακριβέστερες αναλογίες των πρώτων υλών και πιο κατάλληλες θερμοκρασίες. Οι ανακαλύψεις αυτές ήταν η αρχή της εξέλιξης της βιομηχανίας του τσιμέντου Πόρτλαντ.

Το 1850 ιδρύεται στη Γαλλία το πρώτο εργοστάσιο τσιμέντου, το 1855 στη Γερμανία, το 1875 στην Αμερική και το 1902 στην Ελλάδα.

Το 1859 μετρήθηκαν οι πρώτες αντοχές τσιμέντου από τον J. Grant, ενώ το 1877 ο H. Le Chatelier ανέπτυξε τις πρώτες θεωρίες για την ενυδάτωση του τσιμέντου. Το 1895 ο W. Michaelis εισήγαγε την δοκιμή της σταθερότητας όγκου, το 1904 θεσπίστηκαν οι πρώτες προδιαγραφές για το τσιμέντο από την Αμερικάνικη Ένωση Πολιτικών Μηχανικών και το 1924 ο R. Bogue, με του ομώνυμους τύπους του, προσεγγίζει με ικανοποιητική ακρίβεια την ορυκτολογική σύσταση του τσιμέντου.

1.1.2 Κύριες χρήσεις του τσιμέντου

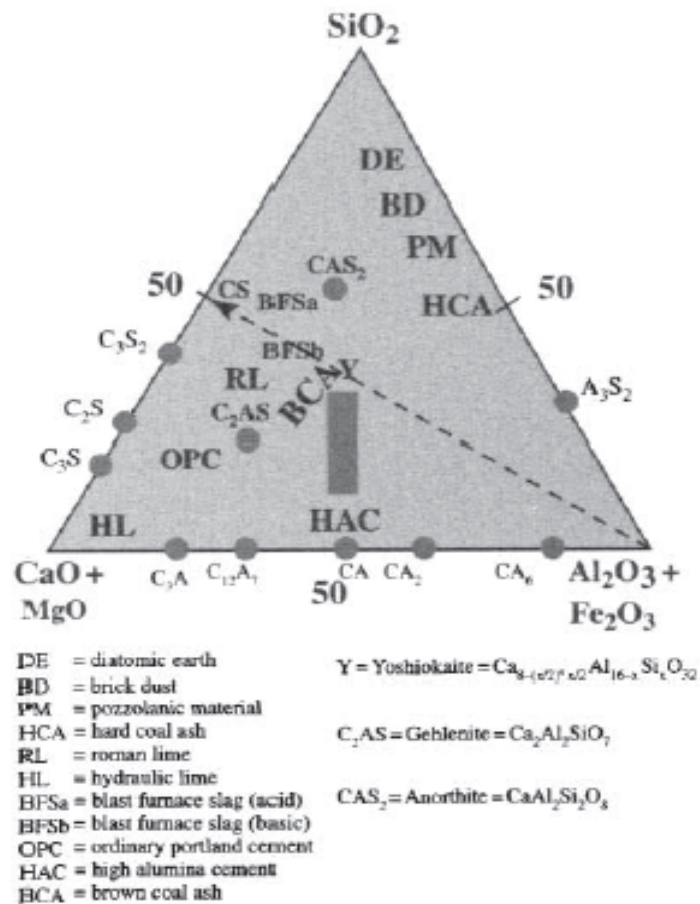
Το τσιμέντο λόγω των υψηλών υδραυλικών του ιδιοτήτων και των υψηλών αντοχών που παρουσιάζει μετά, αλλά και κατά, την ενυδάτωση του, χρησιμοποιείται στην παρασκευή κονιάματος (τσιμεντοκονιάματος) και σκυροδέματος. Αυτά αποτελούν τα συνηθέστερα δομικά υλικά παγκοσμίως, τα οποία χρησιμοποιούνται και σε διάφορες άλλες τεχνικές εφαρμογές. Οι ιδιότητές τους ελέγχονται σημαντικά από τις ιδιότητες της πάστας του τσιμέντου.

Ο όρος κονίαμα (στην περίπτωση μας, τσιμεντοκονίαμα) αναφέρεται στο μίγμα τσιμέντου με αδρανή υλικά μικρής κοκκομετρικής διαβάθμισης με υγρό επεξεργασίας, το οποίο είναι συνήθως το νερό. Ο βασικός φορέας της αντοχής του κονιάματος είναι τα αδρανή, ενώ οι κονίες (στην περίπτωση μας το τσιμέντο) αποτελούν το συνδετικό υλικό. Τα χρησιμοποιούμενα αδρανή είναι συνήθως άμμος με μέγιστη διάμετρο κόκκου 4 mm.

Με τον όρο σκυρόδεμα γίνεται αναφορά στο υλικό που σχηματίζεται από την ανάμειξη τσιμέντου, χονδρόκοκκων (σκύρα, γαρμπίλι και χαλίκι) και λεπτόκοκκων (άμμος) αδρανών και νερού, το οποίο αναπτύσσει τις ιδιότητες του με τη σκλήρυνση της τσιμεντόπαστας. (Κ. Γαλανοπούλου, 1996)

1.1.3 Έψηση-Κύριες Ορυκτολογικές Φάσεις του Κλίνκερ

Τα συστατικά του τσιμέντου συνήθως περιγράφονται από τις σχέσεις των φάσεων που προσδιορίζονται από ένα διάγραμμα φάσης και οι πιο σημαντικές φάσεις τσιμέντου μπορεί να φαίνονται στο διάγραμμα φάσης $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ με επιπλέον MgO και Fe_2O_3 . Στο **Σχήμα 1** παρουσιάζεται ένα τέτοιο διάγραμμα.



Σχήμα 1. Διάγραμμα φάσης CaO-Al₂O₃ -SiO₂

1.1.3.1 Πυριτικά άλατα ασβεστίου

Το σύστημα CaO-SiO₂ ερευνήθηκε από τους Welch και Gutt το 1959, η Philips και Μουάν το 1958 και ο Roy το 1958. Οι διαφορετικές τροποποιήσεις της αναλογίας C και S δεν είναι υδραυλικές. Το C₃S₂ (Rankinite) δεν είναι επίσης υδραυλικό και δεν χρησιμοποιείται σε τσιμέντα Portland. Τα ορυκτολογικά συστατικά C₃S και C₂S είναι οι κύριες υδραυλικές φάσεις, καθώς υποβάλλονται σε αρκετούς μετασχηματισμούς φάσης. Τα πολύπλοκα στερεά διαλύματα των C₃S και C₂S ονομάζονται «αλίτης» και «βελίτης».

Αλίτης, (alite) —C₃S

Το C₃S είναι μια ιδιαίτερα υδραυλική ένωση που εμφανίζεται σε ποσότητες 50-90 % σε τσιμέντα Portland. Το C₃S σχηματίζεται πάνω από τους 1250 ° C, με αντίδραση του C₂S και CaO και μπορούν να ληφθούν αμέσως με ταχεία ψύξη των μιγμάτων. Ο σχηματισμός του C₃S και των πολύμορφων του επηρεάζεται πολύ από άλλα ιόντα, ενώ υψηλά περιεχόμενα σε SO₃ μπορούν ακόμη και να καταστείλουν σχηματισμούς αλίτη που μπορεί διαφορετικά εν μέρει να αποφευχθεί από την παρουσία ιόντων φθορίου. Το C₃S υφίσταται διάφορες μετατροπές φάσης. (Aggarwal et al., 1972)

Οι ορυκτολογικές φάσεις είναι σχεδόν παρόμοιες, με μικρές μόνο παραμορφώσεις. Η σταθεροποίηση των πολύμορφων μπορεί να παρατηρηθεί με την ενσωμάτωση ξένων ιόντων. Λόγω των ξένων ιόντων και της σταθεροποίησης του C₂S, μόνο μικρές ποσότητες αλκαλίων ενσωματώνονται στο C₃S, αντ' αυτού τα αλκάλια ενσωματώνονται στο βελίτη. Στους 1500 ° C έχουμε έως και 1,4% K₂O, 1,4 % Na₂O και 1,2 % Li₂ O που μπορούν να ληφθούν, αλλά σε εμπορικά κλίνκερ, συνήθως λιγότερα αλκάλια ενσωματώνονται. Η ενσωμάτωση του 2,2% σε MgO και 1% Al₂O₃ και 1,1% σε Fe₂ O₃ περιγράφεται τους 1550°C. Το ZnO μπορεί να ενσωματωθεί μέχρι 5 %, το Cr₂O₃ μέχρι 1,4 % και το Ga₂O₃ έως 1,4 %.

Μια συνδυασμένη ενσωμάτωση μπορεί να σταθεροποιήσει τρικλινή και μονοκλινή πολύμορφα, καθώς και μια συνδυασμένη προσθήκη Al₂O₃ και Fe₂O₃ οδηγεί σε μια επιρροή μεταξύ τους στην ενσωμάτωση.

Τέλος, η ενσωμάτωση μικρών ποσοτήτων Fe²⁺ σε C₃S υπό αναγωγικές συνθήκες οδηγεί σε αποσταθεροποίηση και στον σχηματισμό βελίτη και φερρίτη, αλλά μπορεί επίσης να οδηγήσει και σε αύξηση του περιεχομένου ελεύθερου CaO.

Βελίτης, (belite) —C₂S

Ο βελίτης (C₂S) υπάρχει κυρίως σε μία ποσότητα από 10-40 % σε OPC (ordinary Portland cement). Σε ειδικά τσιμέντα, όπως τσιμέντα βελίτη, τσιμέντα χαμηλής ενέργειας και υλικών σκωρίας, μπορεί να υπάρχουν διάφορες τροποποιήσεις του C₂S.

Ο C_2S υφίσταται διάφορους μετασχηματισμούς φάσης στο εύρος θερμοκρασίας από 780-860°C.

Ο μετασχηματισμός φάσης σε $\gamma-C_2S$ είναι αιτία σχηματισμού “*dusty clinker*” και οφείλεται σε μια τεράστια μεταβολή όγκου. Το $\gamma-C_2S$ είναι ελάχιστα υδραυλικό. Στα τσιμέντα, συχνά συναντούμε τα α - ή β -πολύμορφα. Οι διαφορετικές μορφές του C_2S μπορούν να σταθεροποιηθούν σε θερμοκρασία δωματίου με προσθήκη B, P, Mg, αλκάλια, Ba, ή Sr κατά προτίμηση. Κυρίως, μικρά ή μεγάλα ιόντα έχουν σταθεροποιητικά αποτελέσματα. Είναι προφανές ότι ο βελίτης είναι σε θέση να ενσωματώσει μεγαλύτερες ποσότητες ξένων ιόντων από τον αλίτη. (Gartner et al., 1989), (Welch et al., 1959)

Επίσης, στα διάφορα OPC, διάφορες μορφές βελίτη προέρχονται από διαφορετικές πηγές, όπως:

1. Πρωτογενής βελίτης σχηματίζεται από αντίδραση ασβεστίου και διαφόρων πηγών πυριτίου.
2. Βελίτης σχηματίζεται σύμφωνα με την αντίδραση αποσύνθεσης του αλίτη $C_3S \Rightarrow C_2S + C$ σχηματίζοντας έτσι μικρούς κρυστάλλους στα δαχτυλίδια των κρυστάλλων του αλίτη.
3. Βελίτης μπορεί να σχηματιστεί από την ανακρυστάλλωση της ενδιάμεσης φάσης που προέρχεται από την αποσύνθεση του στερεού διαλύματος SiO_2 σε C_3S .

Τέλος, οι προσπάθειες για τον σχηματισμό τσιμέντων με την προσθήκη βελίτη ή με ταχεία ψύξη προκαλούν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον λόγω των χαμηλών απαιτήσεων θερμότητας καθώς επίσης και άλλων δυνατοτήτων που υπάρχουν με την χρησιμοποίηση άλλων χαμηλότερης ποιότητας πρώτων υλών για την παραγωγή τσιμέντου. (Damidot et al., 1992)

1.1.3.2 Αργιλικά άλατα Ασβεστίου

Όσον αφορά τα αργιλικά άλατα ασβεστίου, στο σύστημα $CaO-Al_2O_3$ υπάρχουν τέσσερις δυαδικές και μια ψευδοδυαδική ένωση. Το C_3A είναι το πιο άφθονο στην αργιλική φάση που περιέχεται σε OPC, αλλά το CA είναι το πιο σημαντικό για τσιμέντα

υψηλής αλούμινας. Το $C_{12}A_7$ δεν είναι μια καθαρή ένωση στο σύστημα $CaO-Al_2O_3$. Το $Ca(OH)_2$ μπορεί να αντικατασταθεί από CaF_2 , $CaCl_2$ και άλλα.

Αργιλικό τριασβέστιο— C_3A/C_4AF

Το C_3A κρυσταλλώνεται σε ένα κυβικό πλέγμα, αλλά λόγω της ενσωμάτωσης των ξένων ιόντων, κυρίως αλκάλια και SiO_2 , η συμμετρία αλλάζει σε ορθορομβικές και μονοκλινικές δομές.

Τα τσιμέντα γεωτρήσεων μπορεί να ανταποκρίνονται στις προδιαγραφές των συμβατικών τσιμέντων τύπου Portland, αλλά κατά τον σχεδιασμό τους πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν κάποιες ιδιαιτερότητες. Η ύπαρξη χαμηλού C_3A μαζί με την χαμηλή συγκέντρωση σε αλκάλια είναι βασικό κριτήριο κατά το σχεδιασμό του τσιμέντου, η περιεκτικότητα σε θειικά πρέπει να είναι ελεγχόμενη και σημαντικό ρόλο για τις μηχανικές του ιδιότητες παίζει η λεπτότητα του τσιμέντου.

2. Σχεδιασμός γεώτρησης

2.1 Γενικά

Η τσιμεντώση αποτελεί μια δομική εργασία στο άνοιγμα γεωτρήσεων. Με τον όρο τσιμεντώση εννοούμε τη διαδικασία πλήρωσης ενός τμήματος της γεώτρησης με μίγμα υλικών που έχουν ως βάση το τσιμέντο, γνωστό με τον όρο πολφός ή ρευστοαιώρημα (slurry). Το μίγμα αυτό είναι ικανό να πήζει, να στερεοποιείται και να μεταβάλλεται σε ένα συμπαγές και πρακτικά αδιαπέραστο υλικό. Η τσιμεντώση αφορά στο τμήμα του δακτυλίου μεταξύ του εξωτερικού μέρους της σωλήνωσης και των τοιχωμάτων της γεώτρησης. Ο πολφός εισπίζεται είτε κατά μήκος της σωλήνωσης, η οποία πρόκειται να τσιμεντωθεί, είτε διαμέσου των διατρητικών στελεχών. Στην συνέχεια ωθείται προς τα πάνω μέσα από το δακτύλιο ανάμεσα από τη σωλήνωση και τη γεώτρηση μέχρι του προκαθορισμένου ύψους.

Η τσιμεντώση χρησιμοποιείται ευρέως στις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Προστασία της επένδυσης (σωλήνωσης) της γεώτρησης από τα ρευστά και τα αέρια, λόγω των σχηματισμών που μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση του μετάλλου.
- Υποστήριξη των τοιχωμάτων της γεώτρησης, όταν υπάρχουν χαλαροί σχηματισμοί.
- Κατασκευή δακτυλίων υψηλής αντοχής, ικανών να αντέξουν μεγάλες αξονικές πιέσεις.
- Δημιουργία διαχωριστικών ασπίδων για την προστασία των παραγωγικών ζωνών από την κατάκλυση ρευστών.
- Συγκράτηση της σωλήνωσης.
- Προστασία από απώλειες της λάσπης διάτρησης

Αν το τσιμέντο δεν τοποθετηθεί σωστά, ενδέχεται να αλλοιωθούν οι μηχανικές του ιδιότητες. Συνεπώς είναι σημαντικό να ακολουθούνται οι εξής «βέλτιστες πρακτικές» κατά την τοποθέτηση του πολφού τσιμέντου (Darbe et al., 2008):

Πρέπει να παρέχεται επαρκής ροή σε όλες τις πλευρές του σωλήνα, για αυτό απαιτείται να κεντραριστεί κατάλληλα ο σωλήνας. Ακόμη, το κεντράρισμα του σωλήνα συντελεί στην παροχή περιβλήματος τσιμέντου επαρκούς πάχους, έτσι ώστε να ελαχιστοποιούνται τα επίπεδα της πίεσης που υφίσταται το περίβλημα τσιμέντου στο πιο στενό σημείο του.

Η άντληση θα πρέπει να πραγματοποιείται με τα υψηλότερα δυνατά ποσοστά μετατόπισης, ώστε να παράγεται στο φρέαρ η απαιτούμενη ενέργεια για την αφαίρεση των ρευστών. Το ποσοστό αυτό εξαρτάται από την πίεση θραύσης του σχηματισμού και την ρεολογία του ρευστού. Συνήθως τα τσιμέντα που περιέχουν πρόσθετα συστατικά όπως ίνες κ.λ.π, επιδρούν αρνητικά στη ρεολογία των ρευστών.

Πρέπει να χρησιμοποιούνται διαχωριστές (rump spacers), που έχουν επαρκείς όγκους, ώστε να αποφεύγεται η μίξη του τσιμέντου με τα ρευστά της γεώτρησης.

Τέλος, προκειμένου να αποτραπεί η ανάμιξη των ρευστών, πρέπει να ακολουθείται η ιεραρχία των πυκνοτήτων των ρευστών που χρησιμοποιούνται. Τα μηχανικώς ενισχυμένα ρευστοαιωρήματα τσιμέντου με υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά ενδέχεται να έχουν πολύ υψηλότερες ρεολογικές ιδιότητες, που καθιστούν πιο δύσκολη την ανάμιξη τους και μειώνουν το μέγιστο ρυθμό άντλησης κατά τη διάρκεια της μετατόπισης (Darbe et al., 2008).

Ανάλογα με το βάθος της γεώτρησης και τις αναμενόμενες συνθήκες (κυρίως θερμοκρασία), στον πυθμένα χρησιμοποιούνται χημικά πρόσθετα στο τσιμέντο για να προσδώσουν συγκεκριμένες ιδιότητες. Ο πολφός παρασκευάζεται με έντονη ανάμιξη τσιμέντου και νερού που εκτοξεύεται με πίεση. Το προκύπτον μίγμα οδηγείται σε δεξαμενή όπου ελέγχονται ιδιότητες όπως η πυκνότητα και το ιξώδες. Ακολούθως, αντλείται μέσω ισχυρών αντλιών (τριπλού τύπου) και πιέζεται στη σωλήνωση μέσω της κεφαλής τσιμέντωσης. Η κεφαλή τσιμέντωσης ενώνει την κορυφή της σωλήνωσης

με το σύστημα αντλιών. Η τσιμέντωση πραγματοποιείται ακολουθώντας τα παρακάτω βήματα:

Πριν από κάθε άλλη εργασία, πρέπει να λάβει χώρα συνεχής κυκλοφορία λάσπης διάτρησης μέσα στη γεώτρηση (circulating mud) ώστε να επιτευχθεί πλήρης καθαρισμός του πηγαδιού.

Στην κορυφή της σωλήνωσης τοποθετούνται δύο πώματα (plugs) τσιμέντωσης. Το ευρισκόμενο στην κορυφή (top cementing plug) είναι συμπαγές, ενώ το κατώτερο (bottom cementing plug) φέρει διάφραγμα συγκεκριμένης αντοχής.

Η μεσαία βαλβίδα της κεφαλής τσιμέντωσης ανοίγει και ο πολφός τσιμέντου διοχετεύεται μεταξύ των δύο πωμάτων (άντληση ρευστοαιωρήματος). Το κατώτερο πώμα οδηγείται, με την εισπίεση του τσιμέντου, μέσα στη σωλήνωση έως ότου το πώμα «καθίσει» στο υποστηρικτικό κολάρο (float collar) που βρίσκεται μέσα στη σωλήνωση. Συνεχίζοντας την εισπίεση, το διάφραγμα του κατώτερου πώματος διαρρηγνύεται, επιτρέποντας στο μίγμα του τσιμέντου να διέλθει και τελικά να καταλάβει το χώρο γύρω από τη σωλήνωση.

Με τη διοχέτευση του απαιτούμενου όγκου τσιμέντου, η πίεση σταματά και η βαλβίδα κορυφής της κεφαλής τσιμέντωσης τίθεται σε λειτουργία. Μέσω αυτής, λάσπη διάτρησης πιέζεται στο σύστημα και το πώμα κορυφής οδηγείται (displacing) μέσα στη σωλήνωση έως ότου επικαθίσει στο κατώτερο πώμα. Όπως αναφέρθηκε, το πώμα κορυφής είναι συμπαγές και, επομένως, δεν επιτρέπει τη διέλευση λάσπης.

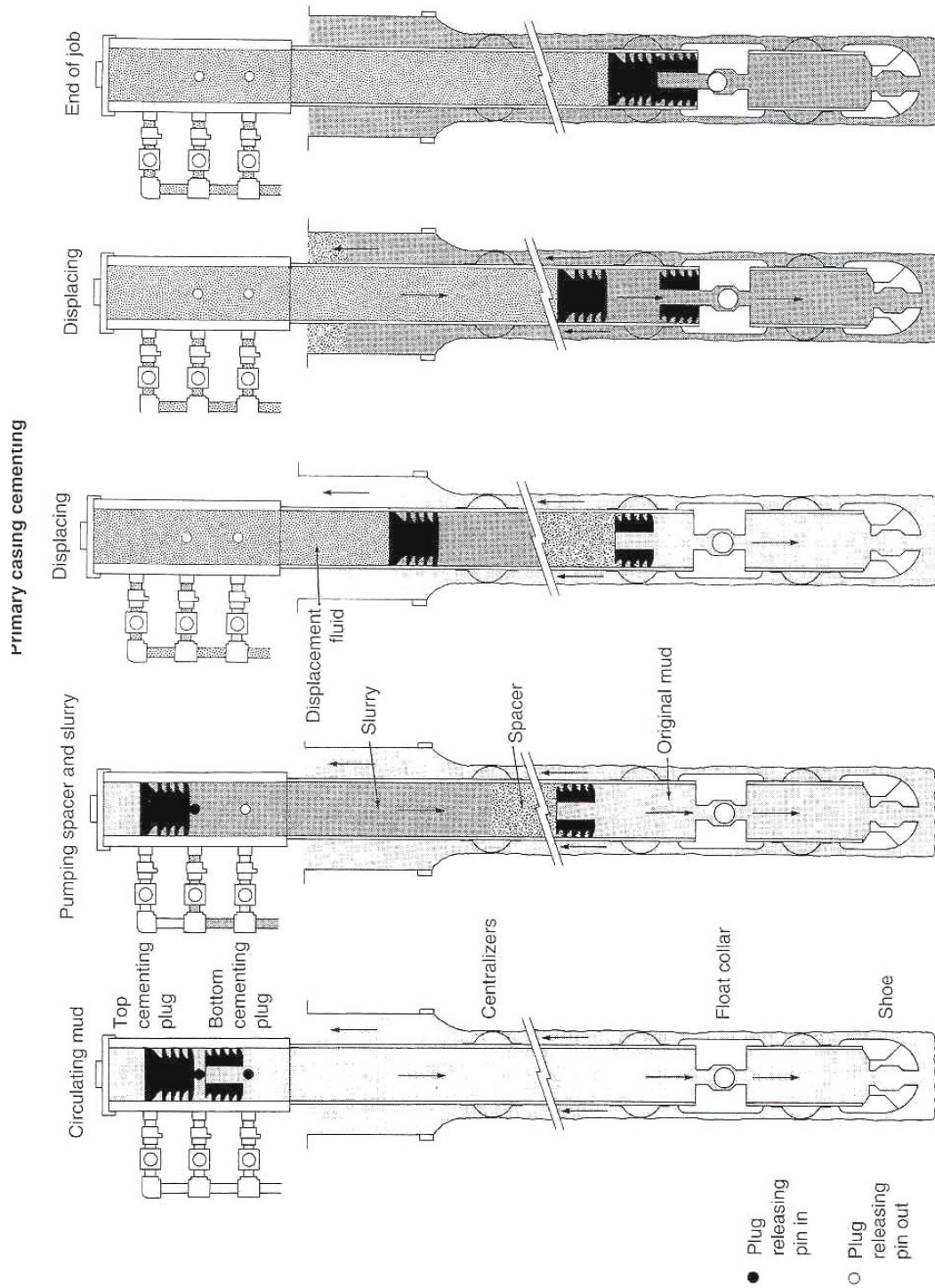
Οι εργασίες σταματούν (end of job) και το σύστημα αφήνεται για να σταθεροποιηθεί το τσιμέντο.

Όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα, το διάστημα μεταξύ του υποστηρικτικού κολάρου και του πέλματος (shoe) της σωλήνωσης καλύπτεται από τσιμέντο. Τόσο το τσιμέντο αυτό, όσο και τα μηχανικά μέρη που υποβοηθούν την τσιμέντωση (πώματα, κολάρο κ.λπ.), διατρύονται για να προχωρήσει η επόμενη φάση όρυξης.

Ο έλεγχος των εργασιών γίνεται μέσω καταγραφικών της πίεσης που επικρατεί στη σωλήνωση και στο δακτύλιο σε κάθε χρονική στιγμή. Για παράδειγμα, όταν το κατώτερο πώμα φτάσει στο υποστηρικτικό κολάρο η πίεση στη σωλήνωση αυξάνει. Όταν διαρρηχθεί το διάφραγμα η πίεση μειώνεται και επανέρχεται στα αρχικά επίπεδα περίπου (λόγω της διαφορετικής πυκνότητας της λάσπης διάτρησης και του τσιμέντου). Όταν δε το πώμα κορυφής επικαθίσει του κατώτερου πώματος η πίεση αυξάνει έντονα.

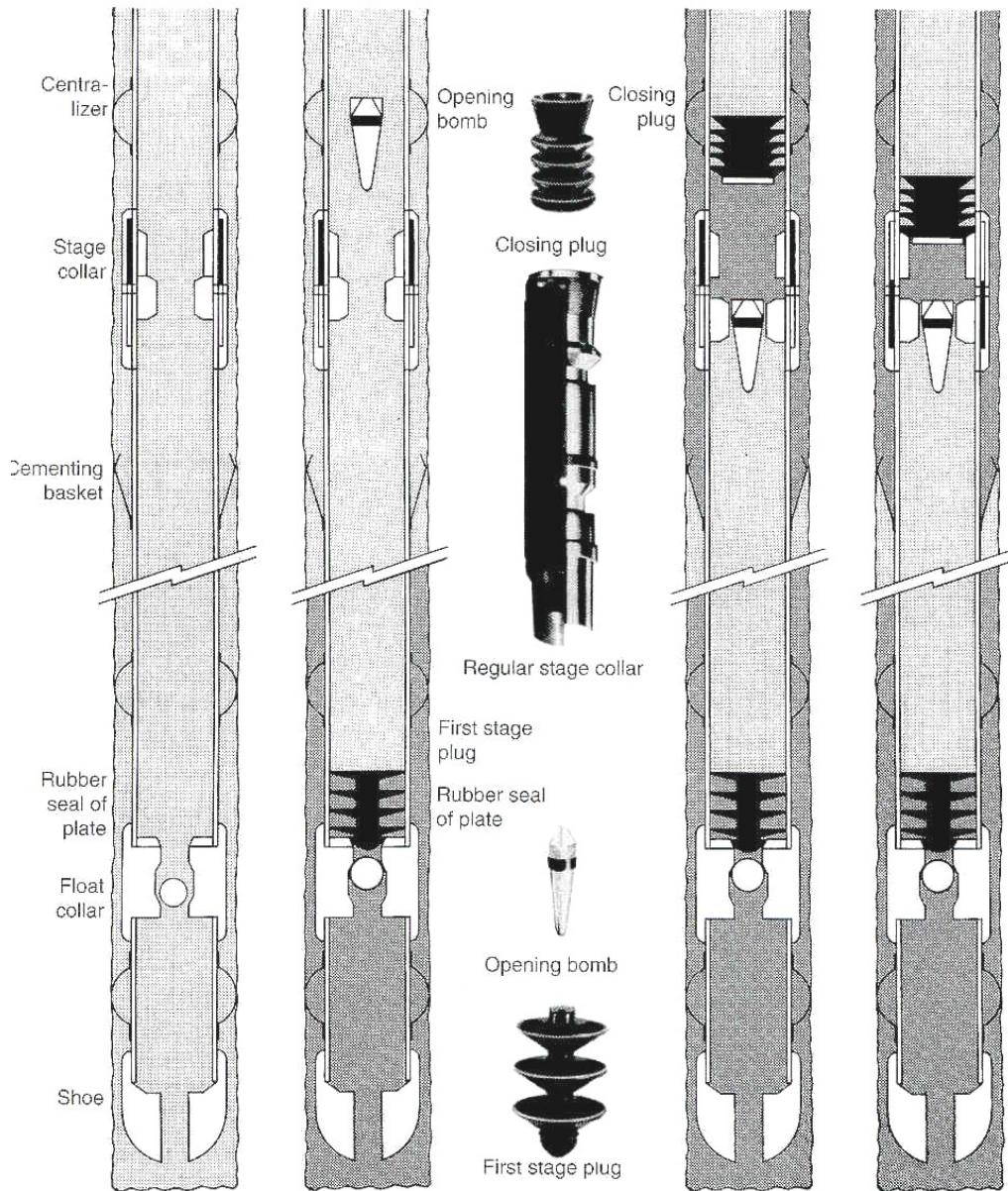
Σε γεωτρήσεις μεγάλης διαμέτρου, η τσιμέντωση μπορεί να γίνει και με τη χρήση της διατρητικής στήλης μέσα στο πηγάδι. Η διατρητική στήλη αποτελεί, σε αυτές τις περιπτώσεις, το μέσο διοχέτευσης της λάσπης και του τσιμέντου. Για την αποφυγή ρύπανσης του τσιμέντου από τη λάσπη (αλλαγή ιδιοτήτων του γαλακτώματος), χρησιμοποιείται ενδιάμεσο ρευστό (spacer), συνήθως νερό, το οποίο διασφαλίζει τη μη επαφή τσιμέντου και λάσπης.

Η βασική τσιμέντωση μπορεί να εκτελεστεί ενιαία, όπως έχει περιγραφεί ανωτέρω, ή κατά στάδια. Κατά την τσιμέντωση σε περισσότερα από ένα στάδιο, π.χ. δύο στάδια (two-step cementing), είναι δυνατόν να τοποθετηθεί τσιμέντο γύρω από το κατώτερο μέρος της σωλήνωσης, το πέλμα (shoe), και ακολούθως να τοποθετηθεί τσιμέντο στο δακτύλιο. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί πρόσθετα συστήματα κολάρων και πωμάτων (stage collars, stage plugs) τα οποία τοποθετούνται μαζί με τη σωλήνωση στο απαιτούμενο βάθος. Στη συνέχεια ακολουθούν οι **Εικόνες 1 (α)** και **1 (β)**, στις οποίες παρουσιάζονται οι μέθοδοι ενιαίας βασικής τσιμέντωσης (εικόνα 1α) και η μέθοδος τσιμέντωσης δύο σταδίων (**Εικόνα 1β**).



Εικόνα 1 (α). Τεχνική βασικής τοιμέντωσης (ενιαία)

Regular two-stage cementing



Εικόνα 1 (β). Τιμέντωση σε δύο στάδια

Το πρώτο στάδιο της τσιμέντωσης πραγματοποιείται με τον ήδη γνωστό τρόπο. Αφού στερεοποιηθεί ο πολφός, και ενώ το υπόλοιπο εσωτερικό μέρος της σωλήνωσης είναι πλήρες με λάσπη διάτρησης, πίπτει δια της βαρύτητας μηχανισμός (opening bomb) ο οποίος επικάθεται στο ενδιάμεσο ειδικό κολάρο (stage collar), συμβάλλοντας στο άνοιγμα και κλείσιμο των πλευρικών οπών του κολάρου αυτού και εξασφαλίζοντας την επικοινωνία του εσωτερικού της σωλήνωσης με το δακτύλιο. Μόλις ο μηχανισμός φθάσει στο κολάρο, ασκείται πίεση κατά 1200-1500 psi περίπου μεγαλύτερη αυτής της κυκλοφορίας της λάσπης, η οποία και επιφέρει το άνοιγμα των πτερυγίων του κολάρου.

Το δεύτερο στάδιο τσιμέντωσης πραγματοποιείται με την πίεση του πολφού διαμέσου του πλευρικού ανοίγματος του κολάρου στο δακτύλιο, ο οποίος σταδιακά καταλαμβάνει το τμήμα του δακτυλίου πάνω από το στερεοποιημένο τσιμέντο του πρώτου σταδίου. Οι λόγοι για τους οποίους μπορεί να είναι απαραίτητη η τσιμέντωση κατά στάδια είναι:

- Επιτρέπει την αποτελεσματική τσιμέντωση μεγάλου μήκους δακτυλίου με μικρούς, κατά στάδια, χρόνους πίεσης ώστε να αποφεύγονται προβλήματα στερεοποίησης του τσιμέντου σε μη ελεγχόμενους χρόνους.
- Μειώνονται οι πιέσεις στις αντλίες αφού δεν απαιτείται να υποστηριχτεί στο δακτύλιο μεγάλου μήκους στήλη τσιμέντου.
- Επιτρέπει την τσιμέντωση σε περίπτωση ειδικών σχηματισμών.
- Ελαχιστοποιεί τις απώλειες ή τους κινδύνους θραύσης του σχηματισμού, μειώνοντας την υδροστατική πίεση που επικρατεί στο δακτύλιο.
- Επιτυγχάνεται αποτελεσματική τσιμέντωση στο πέλμα κάθε προηγηθείσας σωλήνωσης.

2.2 Δοκιμές σε συνθήκες πηγαδιού (Πρότυπα API 10 series – γενική περιγραφή)

Παρακάτω παρουσιάζονται προδιαγραφές (specifications), προτεινόμενες πρακτικές (recommended practice) και τεχνικές αναφορές (technical report), οι οποίες αποτελούν τις κατευθυντήριες γραμμές των διαδικασιών που ακολουθούνται σε δοκιμές σε συνθήκες πηγαδιών.

Spec 10A/ISO 10426-1:2009

Specification for Cements and Materials for Well Cementing

Προσδιορίζει απαιτήσεις και δίνει συστάσεις για έξι διαφορετικές κλάσεις τσιμέντων γεωτρήσεων συμπεριλαμβανομένων των χημικών και φυσικών τους απαιτήσεων για πραγματικές δοκιμές. Αυτή η οδηγία εφαρμόζεται σε τσιμέντα γεωτρήσεων κλάσης A, B, C και D, τα οποία προϊόντα προέρχονται από κλίνκερ τσιμέντου Πορτλαντ όπου εάν κριθεί απαραίτητο προστίθεται επίσης θειικό ασβέστιο. Στα τσιμέντα αυτά μπορεί να προστεθούν και πρόσθετα. Επίσης, εφαρμογή της οδηγίας γίνεται και σε τσιμέντα γεωτρήσεων κλάσης G και H, τα οποία προέρχονται από άλεση κλίνκερ χωρίς πρόσθετα εκτός από μία ή περισσότερες μορφές θειικού ασβεστίου, νερού ή χημικών προσθέτων που απαιτούνται για μείωση του χρωμίου.

RP 10B-2/ISO 10426-2:2003

Recommended Practice for Testing Well Cements

Προσδιορίζει μεθόδους και δίνει συστάσεις για δοκιμές σε ρευστοαιωρήματα και σχετικά υλικά σε συνθήκες προσομοίωσης συνθηκών πηγαδιού.

RP 10B-3/ISO 10426-3:2003

Recommended Practice on Testing of Deepwater Well Cement Formulations

Παρέχει διαδικασίες για δοκιμές συνθέσεων τσιμεντών γεωτρήσεων, και μίξεις τσιμεντών, με σκοπό τη χρήση τους στη πετρελαϊκή βιομηχανία, και στη βιομηχανία φυσικού αερίου, σε περιβάλλον μεγάλου υποθαλάσσιου βάθους.

RP 10B-4/ISO 10426-4:2004

Recommended Practice on Preparation and Testing of Foamed Cement Slurries at Atmospheric Pressure

Προσδιορίζει τις μεθόδους για την παραγωγή και τη δοκιμή αφρώδους ρευστοαιωρήματος και του αντίστοιχου μη αφρώδους τσιμεντοπολφού του σε ατμοσφαιρική πίεση.

RP 10B-5/ISO 10426-5:2004

Recommended Practice on Determination of Shrinkage and Expansion of Well Cement Formulations at Atmospheric Pressure

Παρέχει τις μεθόδους για τον προσδιορισμό της αλλαγής διαστάσεων κατά την ενυδάτωση του τσιμεντού μόνο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Πρόκειται για ένα βασικό αρχείο που βρίσκει εφαρμογή σε μη-πραγματικές συνθήκες, καθώς μέσα στην πηγή οι συνθήκες είναι κυμαινόμενες και πιο έντονες απ' ότι στην επιφάνεια.

RP 10B-6/ISO 10426-6:2008

Recommended Practice on Determining the Static Gel Strength of Cement Formulations

Αποσαφηνίζει τις απαιτήσεις και παρέχει μεθόδους για τον προσδιορισμό της δύναμης στατικής γέλης του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου και σχετικών υλικών σε με προσομοίωση των συνθηκών πηγαδιού.

Spec 10D/ISO 10427-1:2001

Specification for Bow-Spring Casing Centralizers

Παρέχει τις ελάχιστες απαιτήσεις επιδόσεων, διαδικασίες δοκιμών και ξεχωρίζει τις απαιτήσεις για τους κεντροποιητές πλαισίων ακτινωτού τόξου. Οι διαδικασίες παρέχουν πιστοποιημένες δοκιμές για τα σχέδια του κατασκευαστή και τα υλικά και οδηγίες για την επεξεργασία και τις περιοδικές δοκιμές για την πιστοποίηση της σταθερής επίδοσης του προϊόντος.

RP 10D-2/ISO 10427-2:2004

Recommended Practice for Centralizer Placement and Stop Collar Testing

Παρέχει υπολογισμούς για τον καθορισμό της απόστασης των κεντροποιητών, βασισμένους στην απόδοσή τους και στην επιθυμητή αναμονή, σε παρεκκλινείς και οφιοειδείς γεωτρήσεις.

RP 10F/ISO 10427-3:2003

Recommended Practice for Performance Testing of Cementing Float Equipment

Περιγράφει πρακτικές δοκιμών για την αξιολόγηση των επιδόσεων

εξοπλισμού τσιμεντοπολτού. Αυτή η προτεινόμενη πρακτική εφαρμόζεται σε εξοπλισμό, ο οποίος θα έρχεται σε επαφή με υδατικά υλικά που χρησιμοποιούνται στις γεωτρήσεις και στις τσιμεντώσεις πηγαδιών.

TR 10TR1

Cement Sheath Evaluation

Παρέχει αρχές και πρακτικές που σχετίζονται με την αξιολόγηση και επιδιόρθωση κυρίων τσιμεντώσεων των πλασίων σε πηγάδια πετρελαίου και αερίου.

TR 10TR2

Shrinkage and Expansion in Oilwell Cements

Παρουσιάζει τα αποτελέσματα ερευνών πάνω στην συρρίκνωση και διόγκωση των τσιμεντών γεωτρήσεων καθώς και μία σειρά μεθόδων και διαδικασιών που έχουν αναπτυχθεί για την μέτρηση αυτών των φαινομένων.

TR 10TR3

Technical Report on Temperatures for API Cement Operating Thickening Time Tests

Συγκεντρώνει την δουλειά της ομάδας εργασίας 1984-91 του API πάνω στα προγράμματα θερμοκρασιών για τα τσιμέντα ώστε να ανανεώσει τις θερμοκρασίες στις δοκιμές προσομοίωσης που βρίσκονται στο API RP 10B. Η ομάδα εργασίας επανεξέτασε το μεγαλύτερο κομμάτι πληροφοριών πάνω στις θερμοκρασίες που υπάρχει στη βιομηχανία μέχρι σήμερα και κατέληξε σε σημαντικές βελτιώσεις για τα προγράμματα δοκιμών σε συνθήκες γεώτρησης.

TR 10TR4

Selection of Centralizers for Primary Cementing Operations

Παρέχει στην πετρελαιοβιομηχανία πληροφορίες για τρεις τύπους κεντροποιητών, την επιλογή και εφαρμογή τους καθώς και τα προτερήματά και όριά τους.

TR 10TR5

Methods for Testing of Solid and Rigid Centralizers

RP 65

Cementing Shallow Water Flow Zones in Deepwater Wells

Περιέχει μία συλλογή τεχνολογιών και πρακτικών, οι οποίες χρησιμοποιούνται από πολλούς χειριστές γεωτρήσεων υποθαλάσσιων πηγαδιών. Υπογραμμίζει βασικές παραμέτρους για την επιτυχία της γεώτρησης, κατά τη τσιμέντωση της, σε σημεία όπου υπάρχει το ρίσκο εισροής νερού και παρουσιάζει τις διαθέσιμες επιλογές.

Std 65-2

Isolating Potential Flow Zones During Well Construction

Περιέχει τις καλύτερες πρακτικές για απομόνωση ζωνών στα πηγάδια ώστε να αποτραπεί η δακτυλιοειδής πίεση και/ή η ροή μέσω ή μετά εμποδίων περιορισμένης πίεσης, τα οποία έχουν τοποθετηθεί και εγκριθεί κατά την κατασκευή του πηγαδιού. Οι πρακτικές που χρησιμοποιούνται κατά την κατασκευή πηγαδιών, οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν την απόδοση της σφράγισης των εμποδίων αναφέρονται μαζί με τις μεθόδους που βοηθούν να εξασφαλιστεί η θετική κατάληξη. Τα σημεία αυτής της οδηγίας είναι δύο, να ελεγχθεί η ροή πριν, κατά τη διάρκεια και μετά τις διαδικασίες τσιμέντωσης και στη συνέχεια να περιοριστεί η πίεση πλαισίου. (Energy API-Exploration & Production, 2013)

3. Ρευστοαιώρημα

3.1 Έλεγχοι για τσιμέντα γεωτρήσεων (API 10B)

Αυτό το κομμάτι του ISO 10426/API 10B αποσαφηνίζει μεθόδους και προτείνει τρόπους για δοκιμές στο ρευστοαιώρημα και άλλα σχετικά υλικά που χρησιμοποιούνται στις τσιμεντώσεις γεωτρήσεων.

Μερικές από τις τεχνικές δειγματοληψίας που χρησιμοποιούνται είναι οι ακόλουθες:

- Δειγματοληψία τσιμέντου επί τόπου
- Δειγματοληψία μίξης τσιμέντων σε εργοστασιακές εγκαταστάσεις
- Δειγματοληψία ξηρών προσθέτων τσιμέντου
- Δειγματοληψία υγρών προσθέτων τσιμέντου
- Δειγματοληψία αναμεμειγμένου νερού

Τα δείγματα ύστερα οφείλουν να φυλαχθούν σε κατάλληλες συνθήκες ώστε να προστατεύονται από επιμολύνσεις και να είναι διαθέσιμα για ασφαλή μετακίνηση στο χώρο των δοκιμών.

Η προετοιμασία του ρευστοαιωρήματος για τις δοκιμές έχει αρκετές διαφοροποιήσεις από τις κλασσικές τεχνικές στερεού/υγρού διαλύματος εξαιτίας της δραστικής φύσης του τσιμέντου. Ο ρυθμός διάτμησης και ο διατμητικός χρόνος αποτελούν σημαντικές παραμέτρους για την ανάμειξη ρευστοαιωρημάτων. Διαφορετικές τιμές για αυτές τις παραμέτρους επιφέρουν διαφοροποιήσεις στις ιδιότητες και την απόδοση του ρευστοαιωρήματος.

Στη συνέχεια καθορίζεται η πυκνότητα του ρευστοαιωρήματος. Η προτεινόμενη συσκευή για τη μέτρηση της πυκνότητας του ρευστοαιωρήματος είναι ο ζυγός πυκνότητας πεπιεσμένου ρευστού.

Ακολουθούν οι δοκιμές αντοχής σε συνθήκες πηγαδιού για τις οποίες χρησιμοποιούνται καταστροφικές και μη τεχνικές που ελέγχουν τις αντοχές των τσιμέντων σε ποικίλες συνθήκες.

Επίσης, γίνονται δοκιμές χρόνου πάχυνσης τους ρευστοαιωρήματος σε συνθήκες προσομοίωσης καθώς και δοκιμές απώλειας υγρών. Ταυτόχρονα προσδιορίζονται οι ρεολογικές ιδιότητες και η αντοχή του gel με τη χρήση περιστροφικού ιξωδόμετρου και διενεργούνται δοκιμές για τον έλεγχο της σταθερότητας του ρευστοαιωρήματος στις εκάστοτε συνθήκες. (Draft International Standard ISO/DIS 10426-2)

3.2 Προδιαγραφή για τσιμέντα και υλικά για τσιμέντωση γεωτρήσεων (API 10A)

3.2.1 Τσιμέντα γεωτρήσεων

Ο A.A. Perkins της “Perkins Cementing Company” ανέπτυξε τις απαρχές της σύγχρονης διαδικασίας της τσιμέντωσης πηγαδιών χρησιμοποιώντας μια μέθοδο τσιμέντωσης δύο βυσμάτων το 1910. Οι κατασκευές με τσιμέντα Πόρτλαντ χρησιμοποιούνταν για τσιμέντωση πηγαδιών, σταδιακά ωστόσο, προέκυψαν προβλήματα καθώς τα πηγάδια ανοίγονταν βαθύτερα με αυτά τα τσιμέντα. Το American Petroleum Institute ή (API) ίδρυσε μια επιτροπή τσιμέντου το 1937 για να μελετήσει τσιμέντα και να εξετάσει διαδικασίες που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τσιμέντωση πηγαδιών. Αυτό οδήγησε στην ανάπτυξη της τσιμέντων για πηγάδια πετρελαίου (oilwell cements), που βασίζονταν στα τσιμέντα Πόρτλαντ ενώ αναπτύχθηκαν και διάφοροι τύποι δοκιμών που ενδεικνύονταν περισσότερο για ένα τσιμέντο που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί εντός ενός φρέατος.

Αρχικά χρησιμοποιούνταν μόνο δύο τύποι τσιμέντων αλλά, καθώς το βάθος των φρεάτων μεγάλωνε, ξεκίνησε η χρήση περισσότερων τύπων τσιμέντου. Σήμερα χρησιμοποιούνται οκτώ βασικοί τύποι τσιμέντων, βάσει των προδιαγραφών API, έκαστος με ξεχωριστά χαρακτηριστικά.

Τα τσιμέντα γεωτρήσεων μπορεί να ανταποκρίνονται στις προδιαγραφές των συμβατικών τσιμέντων τύπου Portland, αλλά κατά τον σχεδιασμό τους πρέπει να

λαμβάνονται υπόψιν κάποιες ιδιαιτερότητες. Η ύπαρξη χαμηλού C₃A μαζί με την χαμηλή συγκέντρωση σε αλκάλια είναι βασικό κριτήριο κατά το σχεδιασμό του τσιμέντου. Επίσης ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο για τις μηχανικές του ιδιότητες παίζει η λεπτότητα του τσιμέντου. Προτιμώνται μεσαία blaine καθώς επιτυγχάνεται ο επιθυμητός χρόνος πάχυνσης.

3.2.2 Γενικά (Παρουσίαση προτύπου)

Προκειμένου να καλυφθούν με μικρό κόστος οι απαιτήσεις για υψηλές μηχανικές αντοχές του τσιμέντου στα διαφορετικά εύρη θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν σε βαθιές γεωτρήσεις, παρασκευάστηκαν τσιμέντα ποικίλων συστάσεων. Το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου (American Petroleum Institute (API)) κατηγοριοποίησε τα τσιμέντα σε διαφορετικούς τύπους (από το A μέχρι το H της αγγλικής αλφαβήτου) ανάλογα με τη χρήση και τις ιδιότητές τους (Nygaard, 2010)

Έτσι προέκυψε η ταξινόμηση η οποία φαίνεται στον **πίνακα 1** :

Πίνακας 1 : Κλάσεις τσιμέντου και χρήση αυτών (Schlumberger & Piot, 2009)

Construction cements	Retarded cements	Plain Portland cement	Class J cement	Slag cement
Common cement	Deeper wells	Classes G, H	Replaced by G/H+Silica	~80s Brine resistance
API classes A, B, C	Classes D, E, F	Quality control, reproducibility		~90s Mud compatibility
	Pressurized consistometer	More universal		

Το σύστημα ταξινόμησης API για τσιμέντα σε πηγιάδια πετρελαίου έχει πλέον αντικατασταθεί από την μέχρι τώρα σχεδόν πανομοιότυπη ταξινόμηση ISO για

διεθνή χρήση. Υπάρχουν οκτώ κατηγορίες ISO για τσιμέντα που χρησιμοποιούνται στο άνοιγμα πηγαδιών πετρελαίου, όπου και αναφέρονται παρακάτω:

- Τύπου A (Class A), είναι ένα συνηθισμένο τσιμέντο Πόρτλαντ, όπως τα ASTM Τύπου I.
- Τύπου B (Class B), είναι ένα τσιμέντο Πόρτλαντ ανθεκτικό σε θειικά, όπως τα ASTM Τύπου II.
- Τύπου C (Class C), είναι ένα ταχείας σκλήρυνσης τσιμέντο Πόρτλαντ, όπως τα ASTM Τύπου III.
- Τύπου D, E, F (Class D, E, F), είναι τσιμέντα Πόρτλαντ ανθεκτικά σε θειικά τα οποία περιέχουν πρόσθετα όπως επιβραδυντές. Οι διαφορές των τσιμέντων Τύπου D, E, F σχετίζονται κυρίως με τις επιδόσεις που αυτά έχουν με τα τσιμέντα Τύπου E να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμότερα πηγάδια από αυτά του Τύπου D και αυτά του Τύπου F σε θερμότερα από του Τύπου E.
- Τύπου G και H (Class G, H), είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα τσιμέντα για πηγάδια πετρελαίου ανά τον κόσμο. Είναι τσιμέντα Πόρτλαντ ανθεκτικά σε θειικά και έχουν πιο αυστηρές απαιτήσεις όσον αφορά τον χρόνο πάχυνσης (thickening time). Προορίζονται για χρήση σε ένα ευρύ φάσμα συνθηκών γεώτρησης με μια μεγάλη ποικιλία από πρόσθετα προκειμένου να βελτιστοποιήσουν την πάχυνση και την σκλήρυνση.

Οι διαφορές τους εντοπίζονται κυρίως στις επιδόσεις τους, με τα τσιμέντα Τύπου G να δοκιμάζονται στο 44% του νερού ενώ τα Τύπου H στο 38% του νερού σύμφωνα με τις προδιαγραφές.

Για μια επιτυχή τσιμέντωση πηγαδιού, τα βασικά τσιμέντα Τύπου G και H πρέπει να έχουν ένα υψηλό επίπεδο συνοχής από παρτίδα σε παρτίδα για καλύτερη απόδοση. Πρέπει να έχουν καλή ανταπόκριση στα διάφορα πρόσθετα, όπως και συμβαίνει λόγω του ότι έχουν χαμηλή περιεκτικότητα σε ασβέστη και καθώς έχουν και επιθυμητές ρεολογικές συμπεριφορές, όπως αποδεικνύεται και από την ιξωδομετρία. (V.S. Ramachandran – Concrete Admixtures Handbook) Στον **Πίνακα 2** παρατίθενται τα κύρια χαρακτηριστικά των διαφορετικών κλάσεων τσιμέντου κατά

το American Petroleum Institute (API), ενώ στον **Πίνακα 3** παρουσιάζεται μια τυπική σύσταση και κοκκομετρία των τσιμέντων κατά API.

Πίνακας 2: Κύρια χαρακτηριστικά των διαφορετικών κλάσεων τσιμέντου κατά API (Shahriar, 2011)

Table 2.1 Key features of API Oil Well Cement (API Specification 10A, 2002; Nelson and Michaux, 2006; Lafarge, 2009; Halliburton, 2009)

Cement Class	A	B	C	D	E	F	G	H
Recommended w/c, % mass fraction of cement	46	46	56	38	38	38	44	38
Recommended range of depth, m (ft)	0 to 1830 (0 to 6000)	0 to 1830 (0 to 6000)	0 to 1830 (0 to 6000)	1830 to 3050 (6000 to 10000)	3050 to 4270 (10000 to 14000)	3050 to 4880 (10000 to 16000)	0 to 2440 (0 to 8000)	0 to 2440 (0 to 8000)
Availability	O grade, compatible with ASTM C 150, Type I Portland Cement	MSR ^{**} and HSR ^{***} grades, Comparable with ASTM C 150, Type II	O, MSR ^{**} and HSR ^{***} grades, similar to ASTM C 150, Type III	MSR ^{**} and HSR ^{***} grades	MSR ^{**} and HSR ^{***} grades	MSR ^{**} and HSR ^{***} grades	MSR ^{**} and HSR ^{***} grades	MSR ^{**} and HSR ^{***} grades
Cost	Lower cost	Lower cost	More costly than ordinary portland cement	More costly than ordinary portland cement	More costly than ordinary portland cement	More costly than ordinary portland cement
Other features	Intended for use when special properties are not required	(1) Intended for use when conditions require moderate or high sulphate-resistance (2) lower C ₃ A content than Class A	(1) Intended for use when conditions require high early strength (2) The C ₃ S content and surface area are relatively high	(1) Required under conditions of moderately high temperatures and pressure (2) Retarded cement and retardation is achieved by reducing C ₃ S and C ₃ A, and increasing the particle size of the cement grains.	(1) Required under conditions of high temperatures and pressure (2) Retarded cement and retardation is achieved by reducing C ₃ S and C ₃ A, and increasing the particle size of the cement grains.	(1) Required under conditions of extremely high temperatures and pressures (2) Retarded cement and retardation is achieved by reducing C ₃ S and C ₃ A, and increasing the particle size of the cement grains.	(1) Basic well cement. (2) Thickening Times controllable with additives to prevent loss of circulation up to 250° F (~120° C)	(1) Basic well cement (2) Surface area is coarser than that of Class G (3) Thickening Times controllable with additives to prevent loss of circulation up to 450° F (~230° C)

*O: ordinary, ** MSR: moderate sulphate resistant, *** HSR: high sulphate-resistant

Πίνακας 3: Τυπική σύσταση και κοκκομετρία των τσιμέντων κατά API (Nelson, 1990)

API Class	ASTM Type	Typical Potential Phase Composition (%)				Typical Fineness (cm ² /g)
		C ₃ S	β-C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	
A	I	45	27	11	8	1600
B	II	44	31	5	13	1600
C	III	53	19	11	9	2200
D		28	49	4	12	1500
E		38	43	4	9	1500
G	(II)	50	30	5	12	1800
H	(II)	50	30	5	12	1600

Όσον αφορά στα τσιμέντα που χρησιμοποιούνται ανά τον κόσμο, οι πιο διαδεδομένοι τύποι είναι οι A, G και H με τον τύπο A να χρησιμοποιείται σε πιο ήπιες και λιγότερο απαιτητικές συνθήκες, ενώ τους τύπους G και H να χρησιμοποιούνται συνήθως για πιο βαθιά περιβάλλοντα με υψηλότερη πίεση και θερμοκρασία. (Shahriar, 2011)

Παρακάτω περιγράφονται λεπτομερώς τα κυριότερα είδη τσιμέντου και οι ιδιότητές τους:

Class G

Είναι ένα τυπικό τσιμέντο γεωτρήσεων και είναι διαθέσιμο σε δύο τύπους, τον MSR και τον HSR. Το βάθος για το οποίο χρησιμοποιείται είναι από 8.000-10.000 μέχρι 14.000 πόδια (ft). Το τσιμέντο τύπου G αλέθεται σε πιο μικρούς κόκκους από ότι το τύπου H (Nygaard, 2010). Ενδέχεται να περιλαμβάνει επιταχυντές ή επιβραδυντές για την προσαρμογή του σε διάφορα εύρη βάθους, θερμοκρασίας και πίεσης. (Κελεσίδης, 2009)

Class H

Χρησιμοποιείται ως βασικό τσιμέντο για γεωτρήσεις και είναι διαθέσιμο σε δύο τύπους, τον MSR τον HSR. Χρησιμοποιείται για βάθη έως 8.000 πόδια (ft). (Nygaard, 2010) Ενδέχεται να περιλαμβάνει επιταχυντές ή επιβραδυντές για την προσαρμογή του σε διάφορα εύρη βάθους, θερμοκρασίας και πίεσης. (Κελεσίδης, 2009)

Γενικά δεν υπάρχουν άλλες διαφορές στις χημικές και φυσικές απαιτήσεις του τσιμέντου τύπου G και του τσιμέντου τύπου H, εκτός από το ότι το προστιθέμενο νερό στο τσιμέντο τύπου G είναι 44% κατά βάρος, ενώ στο τσιμέντο τύπου H είναι 38% κατά βάρος, γεγονός που είναι σε συνάρτηση με τις φυσικές απαιτήσεις και τις απαιτήσεις απόδοσης. (Bensted, 1992)

Για τα τσιμέντα τύπου G που προέρχονται από τις ίδιες πρώτες ύλες με τα τσιμέντα τύπου H, ισχύει ότι το τσιμέντο τύπου G είναι πιο λεπτόκοκκο από το H, που

συνήθως είναι τσιμέντο Πόρτλαντ, πιο ανθεκτικό σε θειικά και πιο χονδρόκοκκο. Αντίθετα, για τσιμέντα τύπου G και H που προέρχονται από διαφορετικές πρώτες ύλες, όπου οι φάσεις του κλίνκερ μπορεί να έχουν διαφορετικές δραστηριότητες, ένα τσιμέντο τύπου G μπορεί να είναι πιο χονδρόκοκκο από ένα τσιμέντο τύπου H. Οι κρίσιμοι παράγοντες για τον προσδιορισμό του τύπου που ανήκει το τσιμέντο γεώτρησης είναι οι δοκιμές απόδοσης, που εκτελούνται σε 44% περιεκτικότητα νερού κατά βάρος για τον τύπο G και 38% περιεκτικότητα νερού κατά βάρος για τον τύπο H. (Bensted, 1992)

Επιπρόσθετα, τα τσιμέντα γεωτρήσεων κατηγοριοποιούνται σε τρεις τύπους ως προς το ποσοστό C₃A (Tricalcium Aluminate) που περιλαμβάνουν. Ειδικότερα, οι κατηγορίες είναι οι εξής: το κανονικό τσιμέντο (O), το τσιμέντο μέτριας αντίστασης σε θειικά (MSR) και το τσιμέντο υψηλής αντίστασης σε θειικά (HSR). Κάθε κατηγορία είναι κατάλληλη για συγκεκριμένο βάθος φρέατος, συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση, αλλά και συγκεκριμένου τύπου θειικά περιβάλλοντα. (Shahriar, 2011)

Το αν είναι πιο «καλό» το τσιμέντο HSR τύπου G ή H από το αντίστοιχο MSR δεν είναι σαφές, καθώς μερικές φορές τα HSR τσιμέντα τύπου G ή H έχουν καλύτερες ρεολογικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα τσιμέντα MSR τύπου G ή H που προέρχονται από το ίδιο εργοστάσιο. Ενώ μέχρι τώρα στο περιβάλλον της Βόρειας Θάλασσας έχει χρησιμοποιηθεί μόνο τσιμέντο HSR τύπου G και H, αυτό δεν σημαίνει ότι τα τσιμέντα MSR δεν δύνανται να λειτουργήσουν εξίσου ικανοποιητικά.

Για την τσιμέντωση φρεάτων στις Ηνωμένες Πολιτείες έχουν χρησιμοποιηθεί περισσότερο τα τσιμέντα MSR τύπου H και G, αλλά με το πέρασμα του χρόνου χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο τσιμέντα HSR τύπου H και G. Αυτό οφείλεται στο ότι είναι ευκολότερο να ελεγχθούν οι ρεολογικές ιδιότητες στα τσιμέντα HSR δεδομένης της χαμηλότερης περιεκτικότητας τους σε C₃A. Βέβαια από την άλλη, ορισμένες φορές τα τσιμέντα MSR είναι πιο εύκολο να παραχθούν, καθώς μπορεί να μην απαιτούνται πρόσθετα οξειδία σιδήρου ως πρώτη ύλη για την παρασκευή τους, ενώ για τα HSR τσιμέντα τέτοια πρόσθετα (και ενδεχομένως και άλλα πρόσθετα, όπως άμμος διοξειδίου του πυριτίου) είναι απαραίτητα.

Όσον αφορά τον τύπο Η, αυτός εντοπίζεται κυρίως σε γεωτρήσεις στις Ηνωμένες Πολιτείες, ενώ ο τύπος G έχει χρησιμοποιηθεί στην Καλιφόρνια, στην περιοχή του Rocky Mountain και στην Αλάσκα. Στη Βόρεια Θάλασσα μέχρι πρόσφατα το μόνο τσιμέντο γεωτρήσεων που χρησιμοποιούνταν ήταν το τσιμέντο HSR τύπου G, ενώ τελευταία άρχισε να χρησιμοποιείται και το τσιμέντο HSR τύπου Η. Σε όλα τα άλλα μέρη της γης προτιμάται γενικά ο τύπος G ως βασικό τσιμέντο γεωτρήσεων.

Παλαιότερα, στα εργοστάσια ήταν πιο εύκολο να ελεγχθεί η παραγωγική διεργασία του υγρού τσιμέντου παρά του ξηρού. Σήμερα, όμως, χάρη στην εμπλοκή της τεχνολογίας στην παραγωγική διαδικασία και συνεπώς την αυτοματοποίηση της παραγωγής, η ποιότητα του τσιμέντου γεώτρησης δεν συνδέεται άμεσα με τον τύπο της παραγωγική διαδικασία. Έτσι, με τη σωστή τεχνολογία και διεργασία σε συνδυασμό με τις απαιτούμενες ικανότητες του προσωπικού κάθε εργοστάσιο τσιμέντου μπορεί να προσαρμοστεί και να παράγει τσιμέντο γεώτρησης καλής ποιότητας.

Όσον αφορά την παραγωγή τους, τα τσιμέντα γεωτρήσεων αποτελούνται από τις τυπικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στα απλά τσιμέντα και ταυτόχρονα απαιτείται προσαρμογή της διαδικασίας παραγωγής για τσιμέντα Portland κανονικής, μέτριας ή υψηλής αντίστασης σε θειικά. Η παραγωγική διαδικασία όλων των τσιμέντων γεωτρήσεων είναι παρόμοια με την παραγωγική διαδικασία του τσιμέντου τύπου G. Για την παραγωγή Portland cement, που να αντιστέκεται σε τυχόν αλλοιώσεις οφειλόμενες στα θειικά, απαιτούνται συγκεκριμένες διαφοροποιήσεις. Τα τσιμέντα που χρησιμοποιούνται σε γεωτρήσεις πρέπει να αντιδρούν λιγότερο, ώστε να παρέχουν επαρκή χρόνο τοποθέτησης, ο οποίος θα επιτρέπει διακοπές-παύσεις και θα συντελεί στην αποφυγή μεγάλων ποσοτήτων προσθέτων (όπως επιβραδυντικών και προσθέτων διασποράς), που είναι απαραίτητα για τον έλεγχο του ρυθμού και του τρόπου πάχυνσης του πολφού τσιμέντου. Για να μην υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη συμπεριφορά των διαφόρων παρτίδων τσιμέντων, θα πρέπει να ελαχιστοποιούνται οι παραλλαγές στα υλικά, τις αναλογίες και την επεξεργασία σε όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου γεωτρήσεων.

Για την παραγωγή τσιμέντου τύπου G χρησιμοποιούνται πρώτες ύλες που περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο, αργιλώδη συστατικά (όπως πηλό ή σχιστόλιθο), μία πηγή οξειδίου του σιδήρου (όπως υπολείμματα αιματίτη ή πυρίτη) και αν απαιτείται λίγη χαλαζιακή άμμος, έτσι ώστε να καλυφθεί η ανάγκη για πυρίτιο στη φαρίνα. Η σύσταση της φαρίνας σχεδιάζεται για την παραγωγή κλίνκερ κατάλληλης αντιδραστικότητας για χρήση σε τσιμέντα γεωτρήσεων. Για το τσιμέντο HSR τύπου G απαιτείται η προσθήκη περισσότερου οξειδίου του σιδήρου στο ακατέργαστο υλικό από ότι για το MSR για την παραγωγή του απαιτούμενου φερρίτη, σε βάρος όμως του αργλικού τριασβεστίου. Τα υλικά αυτά αλέθονται μαζί, ώστε να ομογενοποιηθούν και στη συνέχεια τροφοδοτούνται από τους μύλους άλεσης σε ένα περιστροφικό κλίβανο. Εκεί το υλικό υφίσταται έψηση μέχρι το σημείο της αρχόμενης τήξης (1400-1450 °C). Μετά τη παρασκευή του, το κλίνκερ οδηγείται σε ειδικά διαμορφωμένο ψύκτη προκειμένου να μειωθεί ταχέως η θερμοκρασία του. Η αργή ψύξη του κλίνκερ οδηγεί σε ταχύτερη πήξη του αντίστοιχου τσιμέντου.

Η ελεύθερη άσβεστος που περιλαμβάνεται στο κλίνκερ δεν πρέπει να υπερβαίνει το 1% για τα τσιμέντα χαμηλού MgO ή το 0,5% για τα τσιμέντα υψηλού MgO. Στην αντίθετη περίπτωση, το τσιμέντο είναι πολύ πιθανό (χωρίς αυτό να είναι και ο απόλυτος κανόνας) να έχει προβλήματα στον έλεγχο της πήξης του και στη ρεολογία του.

Οι αναγωγικές συνθήκες στον κλίβανο κατά την έψηση πρέπει γενικά να αποφεύγονται. Οι συνθήκες αυτές προκαλούν μερική μετατροπή του τρισθενούς σιδήρου (3+) σε δισθενή σίδηρο (2+), με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μικρότερη φερριτική φάση και να παράγεται περισσότερο C₃A από ό,τι θα αναμενόταν υπό κανονικές συνθήκες. Ο δισθενής σίδηρος (2+) αντικαθιστά το ασβέστιο στις φάσεις του κλίνκερ που σχηματίζονται, γεγονός το οποίο δυσκολεύει την δραστηριότητά τους και απαιτεί πιο έντονη έψηση. Η υπερβολική έψηση πρέπει όμως να αποφεύγεται με κάθε τρόπο, επειδή παράγει κλίνκερ μειωμένης δραστηριότητας για τις απαιτήσεις της χρήσης του σε γεωτρήσεις.

Οι αναγωγικές συνθήκες στον κλίβανο οδηγούν σε διάσπαση των θειικών αλκαλίων που υπάρχουν σε μικρές ποσότητες στις πρώτες ύλες, γεγονός που οδηγεί στην ενσωμάτωση των ιόντων των αλκαλίων σε στερεή διάλυση στις κύριες φάσεις του

κλίνκερ. Η ενσωμάτωση αυτή στη φάση του C_3A μεταβάλλει τη χημική της αντιδραστικότητα και προκαλεί ενδεχόμενη υγροποίηση στο παραγόμενο κλίνκερ. Το διοξείδιο του θείου που παράγεται λόγω της διάσπασης των θειικών ενώσεων μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες επικαθήσεις και πιθανούς φραγμούς στις διατάξεις παραγωγής του κλίνκερ.

Συνολικά, λοιπόν, οι αναγωγικές συνθήκες στο εσωτερικό του κλιβάνου μπορούν να οδηγήσουν σε κακές ρεολογικές ιδιότητες, κακή ανάπτυξη αντοχών, δυσκολία στο χειρισμό του παραγόμενου υλικού, συνήθως σε ταχύτερη πήξη και σε μεγαλύτερη ευαισθησία στον αερισμό.

Για την παραγωγή τσιμέντου κατηγορίας G το κλίνκερ αλέθεται σε ένα μύλο άλεσης (μετά την ψύξη του) με 2-4% γύψο. Η θερμοκρασία άλεσης πρέπει να διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα, έτσι ώστε να ελαχιστοποιείται η αφυδάτωση της γύψου και να αποφεύγονται τα προβλήματα που μπορεί να δημιουργήσει αυτή. Τέτοια προβλήματα είναι η κακή πήξη ή η πρόωρη σκλήρυνση, τα οποία συντελούν με τη σειρά τους σε ρεολογικά προβλήματα κατά τη διάρκεια αντήσεως και / ή τοποθέτησης, και η αυξημένη παρουσία θειικών ιόντων σε διάλυση στο ρευστοαιώρημα, που δύνανται να επιταχύνουν την ενυδάτωση του αλίτη (C_3S) καθιστώντας το τσιμέντο υπερβολικά αντιδραστικό. Συνήθως η προσθήκη γύψου διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα με το συνολικό ποσοστό $[SO_3]$ στο τσιμέντο να κυμαίνεται γύρω στο 1,7-2,3%. Εάν η συνολική περιεκτικότητα σε αλκάλια είναι χαμηλή, μπορεί να είναι ανεκτά και υψηλότερα επίπεδα γύψου.

Στο ίδιο εργοστάσιο για την παραγωγή τσιμέντου τύπου H η διαδικασία είναι παρόμοια, εκτός από το ότι το κλίνκερ και η γύψος αλέθονται λιγότερο (με το παραγόμενο προϊόν να είναι πιο χονδρόκοκκο) από ό, τι για ένα τσιμέντο κατηγορίας G.

Οι χημικές απαιτήσεις για τις κατηγορίες τσιμέντων G και H είναι οι ίδιες· διαφοροποιήσεις εμφανίζονται στις χημικές απαιτήσεις για τσιμέντα τύπου MSR και HSR είτε για τη μία είτε για την άλλη κατηγορία τσιμέντων γεωτρήσεων. Το C_3S , το οποίο στα τσιμέντα MSR κυμαίνεται μεταξύ 48-58% ενώ στα HSR κυμαίνεται μεταξύ 48-65%, συντελεί στην παρασκευή τσιμέντων με καλή συνοχή από παρτίδα σε

παρτίδα. Τα αλκάλια που περιέχονται δεν πρέπει να υπερβαίνουν το 0,75% Na₂Oeq και το SO₃ το 3,0%, ώστε το τσιμέντο να μην παρουσιάζει υπερβολικά υψηλή δραστικότητα. Το MgO δεν πρέπει να ξεπερνά το 6,0%, ώστε να αποφεύγεται η διόγκωση, δηλαδή η υπερβολική αλλαγή του όγκου μετά από την τοποθέτηση. Ακόμη, τα τσιμέντα MSR περιέχουν C₃A μέχρι 8%, ενώ τα τσιμέντα HSR μέχρι 3%.

Όσον αφορά την ελεύθερη άσβεστο, δεν υπάρχουν συγκεκριμένα όρια, αλλά είναι γνωστό ότι η υψηλή ποσότητα ελεύθερης ασβέστου μπορεί να δημιουργήσει δυσκολίες στη ρεολογία του ρευστοαιωρήματος και στην απόκριση του επιβραδυντή. Συνεπώς, η ελευθέρα άσβεστος θα πρέπει ιδανικά να είναι κάτω του 0,5%, αν και περιεκτικότητες μέχρι και 1,0% μπορεί να είναι ικανοποιητικές στην περίπτωση που η συνολική περιεκτικότητα σε MgO του τσιμέντου είναι μικρότερη από 1,5%.

Συμπερασματικά, η ικανοποιητική συνοχή από παρτίδα σε παρτίδα μιας πάστας τσιμέντου κατηγορίας G ή H, η οποία να μπορεί να διαμορφωθεί με τη βοήθεια διαφόρων προσθέτων για να επιτευχθεί ικανοποιητικός δεσμός στο δακτύλιο μεταξύ της μεταλλικής σωλήνωσης και της γεώτρησης, είναι ιδιαίτερα σημαντική και επιτυγχάνεται μέσω εντατικού ελέγχου ποιότητας κατά την παραγωγή του τσιμέντου. (Bensted, 1992). Στον **πίνακα 4** παρατίθενται οι συνήθεις χημικές και φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου G και H κατά API.

Πίνακας 4: Χημικές και φυσικές ιδιότητες του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου G και H κατά API. (Shahriar, 2011)

Chemical Component (%)		Physical Properties	
Magnesium oxide (MgO)	≤6.0	Maximum free fluid content, %	5.9
Sulphur Trioxide (SO ₃)	≤3.0	Thickening Time (Schedule 5: 52°C and 35.6 MPa)	≤120 minutes
Loss on Ignition	≤3.0	Compressive strength at 8 hours @ 38 °C and atmospheric pressure	2.1 MPa
Insoluble Residue	≤0.75	Compressive strength at 8 hours @ 60 °C and atmospheric pressure	10.3 MPa
C ₃ S (For MSR)	48-58	Soundness (automotive expansion), %	≤0.8
C ₃ S (For HSR)	48-65	Consistency (52°C, 35.6 MPa and 15-30 minutes)	≤30 Bc
C ₃ A (For MSR)	≤8.0		
C ₃ A (For MSR)	≤3.0		
C ₄ AF+2 C ₃ A	≤24		
Equivalent Alkali (Na ₂ O)	≤0.75		

3.3 Πρόσθετα Τσιμέντων Γεωτρήσεων

Γενικά

Τα πρόσθετα που χρησιμοποιούνται ευρέως για τη βελτίωση των ιδιοτήτων των δομικών υλικών. Σημαντικό ρόλο παίζουν στα τελικά χαρακτηριστικά του σκυροδέματος καθώς κατά την διάρκεια των τελευταίων τριάντα ετών οι απαιτήσεις για τις κατασκευές για το σκυρόδεμα αυξήθηκαν. Νέες τεχνολογίες εφαρμόζονται στην δόμηση και απαιτούν μεταβολές των ιδιοτήτων του σκυροδέματος. Ταυτόχρονα όμως και άλλοι λόγοι, όπως η συμπίεση του κόστους, η αυξανόμενη ρύπανση του περιβάλλοντος με επακόλουθο την αύξηση της διαβρωτικής επίδρασης στις κατασκευές (όξινη βροχή), οι απαιτήσεις για αυξημένα φορτία απαιτούν την μεταβολή των ιδιοτήτων του νωπού και σκληρού σκυροδέματος.

Παρακάτω περιγράφονται μερικά πρόσθετα τσιμέντων γεωτρήσεων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν και εξήχθησαν συμπεράσματα για τον χρόνο πάχυνσης διαφορετικών μιγμάτων τσιμέντου-προσθέτων. Τα συμπεράσματα αυτά θα ακολουθήσουν στο επόμενο κεφάλαιο.

Μερικά Πρόσθετα και η χρήση τους

Πίνακας 5: Πρόσθετα και η χρήση τους

Κατηγορίες Προσθέτων	Χρήση	Κύρια Συστατικά
Επιβραδυντές	Αυξάνουν τον χρόνο πάχυνσης για τον πολφό των τσιμέντων γεωτρήσεων, και επιτρέπουν μεγαλύτερο χρόνο άντλησης και καλύτερες ιδιότητες ροής. Κριτήριο για την χρήση ενός συγκεκριμένου τύπου ενός επιβραδυντή είναι η σωστή θερμοκρασία.	Calcium and sodium lignosulfates, etc.
Αντιαφριστικά	Επιτυγχάνουν απομάκρυνση του αφρού που εμφανίζεται κατά την διάρκεια της μίξης του πολφού του τσιμέντου.	dodecyl (lauryl) alcohol, polypropylene glycols, and lower sulfonate oils, etc.
Πρόσθετα Απώλειας Υγρών	Διατηρούν έναν σταθερό λόγο νερού-στερεού στους πολφούς τσιμέντου με το να ελέγχουν το ποσοστό	Polymers such as polyacrylamide and polyethyleneamines, cellulosic derivatives, Latex, etc.

	απώλειας νερού σε διαπερατούς σχηματισμούς.	
Διασκορπιστές	Βελτιώνουν τις ιδιότητες ροής του πολφού του τσιμέντου με το να σπάνε τα συσσωματώματα του τσιμέντου και ελευθερώνουν το νερό δίνοντας στους πολφούς μικρότερο ιξώδες και επιτρέποντας τυρβώδεις συνθήκες ροής σε χαμηλές πιέσεις άντλησης.	sulfonated melamine formaldehyde condensate (SMFC) and sulfonated naphthalene formaldehyde condensate (SNFC), together with lignosulfonates, sodium chloride (salt), hydroxylated polysaccharides, polyacrylamides and organic acids, etc.
Παρεμποδιστές Απώλειας Αντοχών	Τα τσιμέντα Πόρτλαντ πάσχουν από Απώλεια αντοχών σε θερμοκρασίες πάνω από 110-120 C. Αντίθετα με την συνήθη αύξηση της συνθλιπτικής δύναμης με τον χρόνο, αυξάνονται οι κρύσταλλοι CSH	active silica, natural pozzolans, pulverized fly ash, silica sand
Ρυθμιστές Απώλειας Διατρητικών Υγρών	Η απώλεια κυκλοφορίας είναι η ολική ή μερική απώλεια υγρού γεωτρήσεως ή τσιμέντου γεωτρήσεως σε ζώνες υψηλής	gilsonite, crushed coal (including anthracite) and perlite (expanded or semi-expanded), cellophane flakes, nylon fibers, etc.

	<p>διαπερατότητας, σπηλαιώδης σχηματισμούς, και φυσικών ή τεχνητών ρωγμών κατά την διάρκεια της γεώτρησης ή της ολοκλήρωσης ενός πηγαδιού.</p>	
Παράγοντες Βάρους	<p>Οι παράγοντες βάρους χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την πυκνότητα του πολφού του τσιμέντου σε βαθιά ή υψηλής πίεσης πηγάδια.</p>	<p>Barite, Hausmannite, Iron base spent catalyst, Ilmenite, Haematite, Magnetite, Ferrosilicon, Specularite, Ferrophosphorus, Galena, Iron arsenite, etc.</p>
Διογκωτές	<p>Η κύρια λειτουργία των διογκωτών είναι να μειώνουν την πυκνότητα του πολφού του τσιμέντου.</p>	<p>Bentonite, Attapulgit, Pozzolans, Ground granulated blastfurnace slag, Sodium silicate, Diatomite, Gilsonite, Crushed coal, Expanded perlite, Microspheres, Nitrogen, etc.</p>
Θιξοτροπικοί Παράγοντες	<p>Οι θιξοτροπικοί παράγοντες προκαλούν μια θιξοτροπική συμπεριφορά κατά την κάθοδο και μετά την τοποθέτηση του πολφού του τσιμέντου στην</p>	<p>calcium sulfata hemihydrate, etc.</p>

	<p>τρύπα, όπου υπάρχει η ανάγκη να αποφευχθεί η απώλεια κυκλοφορίας.</p>	
<p>Αφριστικά</p>	<p>Όταν απαιτούνται πολφούτσιμέντου με πυκνότητες 6 lb/US gallon (0.72 kg/liter), τότε χρησιμοποιούνται κατάλληλοι αφριστικοί παράγοντες προκειμένου να βοηθήσουν στην σταθεροποίηση του αφρισμένου πολφούτσιμέντου που σχηματίζεται σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες</p>	<p>gaseous nitrogen, etc.</p>
<p>Ραδιενεργόι Ανιχνευτές</p>	<p>Οι ραδιενεργόι ανιχνευτές συνήθως προστίθενται στους πολφούς των τσιμέντων γεωτρήσεων σαν δείκτες, όπου μπορούν να ανιχνεύονται από συσκευές καταγραφής.</p>	

3.3.1 Επιβραδυντές

Ως επιβραδυντές ορίζονται τα χημικά πρόσθετα, τα οποία καθυστερούν το χρόνο πήξης του τσιμέντου και προλαμβάνουν την πρώιμη σκλήρυνση αυτού. Η επίδραση των επιβραδυντών στην ενυδάτωση του τσιμέντου καθώς και οι μηχανισμοί επιβράδυνσης διαφορετικών χημικών προσθέτων έχουν μελετηθεί από πολλούς ερευνητές και με πολλές διαφορετικές μεθόδους. Γενικά, έχουν προταθεί τέσσερις μέθοδοι ώστε να εξηγηθεί ο μηχανισμός αναστολής της ενυδάτωσης.

Η *θεωρία της προσρόφησης* βασίζεται στο ότι ο επιβραδυντής προσροφάται στο ζελέ της επιφάνειας προϊόντων ενυδάτωσης C-S-H, ο οποίος σχηματίζεται γύρω από τον κόκκο C_3S . Σαν αποτέλεσμα, οποιαδήποτε μελλοντική αντίδραση με νερό θα αναχαιτιστεί. (Bishop and Barron, 2006, Al Yami, et al., 2007)

Η *θεωρία της κατακάθισης* προτείνει ότι ο επιβραδυντής αντιδρά με ασβέστιο και/ή ιόντα υδροξυλίου και σχηματίζει ημιδιαπερατή επιφάνεια στους κόκκους του τσιμέντου, η οποία θα καθυστερήσει την μετανάστευση του νερού και θα επιμηκύνει την επαγωγική περίοδο. Συνεπώς, η ώσμωση θα οδηγήσει το νερό μέσω της ημιδιαπερατής μεμβράνης προς το άνυδρο μέταλλο και εν τέλει η ροή του νερού θα δημιουργήσει υψηλότερη πίεση μέσα στην προστατευτική επένδυση με αποτέλεσμα την διάρρηξη της επιφάνειας, η οποία συνεπάγεται πλέον την επαναφορά της ενυδάτωσης σε κανονικούς ρυθμούς. (Bishop and Barron, 2006, Al Yami, et al., 2007)

Η *θεωρία πυρηνοποίησης* βασίζεται στην παρεμπόδιση της ανάπτυξης C-S-H ή κρυστάλλων $Ca(OH)_2$, από τον επιβραδυντή, μέσω της αναστολής συσσώρευσης ιόντων ασβεστίου από τον σχηματισμό απαραίτητων πυρήνων. (Bishop and Barron, 2006, Al Yami, et al., 2007)

Τέλος, η θεωρία συνθέτων δηλώνει ότι τα ιόντα ασβεστίου απομακρύνονται από το διάλυμα με αδιάλυτα άλατα ή χηλικό ασβέστιο ώστε να προληφθεί ο σχηματισμός C-S-H ζελέ. (Bishop and Barron, 2006)

Η θεωρία συνθέτων και η θεωρία της κατακάθισης γενικά δεν θεωρούνται πολύ πιθανές λόγω της σχέσης επιβραδυντή και χηλικών συμπλόκων. Πρόσφατα, ένας πέμπτος μηχανισμός («διάλυση-κατακάθιση») έχει προταθεί, ο οποίος εξηγείται με τη διάλυση του ασβεστίου μέσω της απόσπασης νιτριλοτρι(μεθυλενο)φωσφονικού οξέος που αποκαλύπτει την πλούσια σε αλουμίνιο επιφάνεια για να ενισχυθεί η ενυδάτωση, η οποία ακολουθείται από την κατακάθιση μίας λωρίδας φωσφονικού ασβεστίου που ενώνεται με τους κόκκους του τσιμέντου αναστέλλοντας έτσι περαιτέρω ενυδάτωση λειτουργώντας σαν ένα εμπόδιο διάχυσης του νερού καθώς και ως αναχαιτιστής δημιουργίας πυρήνων. Αυτός ο μηχανισμός μπορεί να θεωρηθεί και σαν μία ειδική περίπτωση επιφανειακής προσρόφησης.

Επιβραδυντικά πήξης (retarders)

Οι επιβραδυντές είναι πρόσθετα τα οποία επιβραδύνουν τον χρόνο πήξης. Χρησιμοποιούνται σε μεγάλα έργα ή όταν η τσιμέντωση γίνεται παρουσία υψηλών θερμοκρασιών όπου το τσιμέντο σκληραίνει πιο γρήγορα. Με αυτόν τον τρόπο επεκτείνεται ο χρόνος που το τσιμέντο μπορεί να δεχθεί επεμβάσεις όσον αφορά την τσιμέντωση και το φινίρισμα. Οι περισσότεροι από τους επιβραδυντές λειτουργούν και ως μειωτήρες νερού λόγω μείωσης του λόγου νερού/ τσιμέντο από όπου προκύπτει τσιμέντο με μικρότερο πορώδες και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα.

Μερικοί από αυτούς είναι:

Λιγνοσουλφονικά.

Από τις χημικές ενώσεις που ευρέως έχουν αναγνωριστεί ως επιβραδυντές, τα λιγνοσουλφονικά είναι τα πιο διαδεδομένα. Ένα λιγνοσουλφονικό είναι ένα

μεταλλικό σουλφονικό αλάτι που προέρχεται από την λιγνίνη που ανακτάται από την επεξεργασία αποβλήτων ξύλου.

Τρία είναι τα προϊόντα λιγνοσουλφονικών που είναι διαθέσιμα για την επιβράδυνση του τσιμέντου. Κάθε προϊόν είναι διαθέσιμο σαν ασβέστιο, νάτριο ή άλατα νατρίου. Τα τρία προϊόντα φιλτράρονται, καθαρίζονται και τροποποιούνται.

Το φιλτραρισμένο προϊόν ασβεστίου ή νιτρικού αλατιού χρησιμοποιείται σε μια θερμοκρασία περίπου στους 2000 °F ή λιγότερο σε μια συγκέντρωση 0,6% BWOC. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά συνήθως η χρήση εκεί είναι περιορισμένη λόγω υψηλού κόστους. Ο καθορισμένος βαθμός αντιπροσωπεύει μια τάξη λιγνοσουλφονικών στην οποία η περιεκτικότητα σε ζάχαρη έχει μειωθεί. Το άλας ασβεστίου/νατρίου χρησιμοποιείται συνήθως σε 2000 °F BHCT ή χαμηλότερα σε μια συγκέντρωση 0,5% BWOC.

Το τροποποιημένο προϊόν αντιπροσωπεύει λιγνοσουλφονικά τα οποία έχουν αλεστεί ή αντιδράσει με ένα δεύτερο συστατικό. Οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως σαν υλικά άλεσης είναι το βορικό οξύ και τα ύδροξυ-οξέα ή τα άλατα τους. Τα αλεσμένα υλικά είναι διαθέσιμα σαν άλατα ασβεστίου ή νατρίου. Τα τροποποιημένα λιγνοσουλφονικά χρησιμοποιούνται συνήθως σε 2000 °F BHCT ή μεγαλύτερες. Είναι πιο αποτελεσματικά από τα καθαρισμένα προϊόντα σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 2500 °F.

Παράγωγα Κυτταρίνης.

Δύο πολυμερή κυτταρίνης χρησιμοποιούνται στις εφαρμογές τσιμέντου. Αυτές είναι η υδροξυαιθύλο κυτταρίνη (HEC) και η καρβοξυμέθυλο υδροξυαιθύλο (CMHEC) κυτταρίνη. Η πρώτη θεωρείται σαν πρόσθετο ελέγχου ροής. Αξίζει να σημειώσουμε ότι σε 1250 °F BHCT ή λιγότερο, ο χρόνος πύκνωσης μπορεί να επεκταθεί κατά περίπου δύο ώρες σε τσιμεντοπολτό με φρέσκο νερό. Αυτή όμως η κυτταρίνη που θεωρείται σαν παραδοσιακός επιβραδυντής είναι η CMHEC, και αυτό γιατί είναι λειτουργική σαν επιβραδυντής στους 230 °F BHCT στις ίδιες

συγκεντρώσεις με τα λιγνοσουλφονικά ασβεστίου, αλλά παρέχει επίσης καλό έλεγχο της ροής.

Υδροξυκαρβοξυλικά Οξέα.

Τα υδροξυκαρβοξυλικά οξέα είναι γνωστά για τις αντιοξειδωτικές απομονωτικές ιδιότητες τους που ωφελούν την απόδοση του τσιμεντοπολτού. Οι αντιοξειδωτικές ιδιότητες βελτιώνουν την θερμοκρασιακή σταθερότητα των διαλυτών ενώσεων όπως σε ένα πρόσθετο ελέγχου ροής. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υδροξυκαρβοξυλικά οξέα είναι το κιτρικό οξύ, το τρυγικό οξύ, το γλυκονικό οξύ, το γλυκοεπτανικό και η γλυκονο-δελτα-λακτόνη.

Οργανοφωσφορικά.

Τα οργανοφωσφορικά, με μερικές εξαιρέσεις, είναι τα πιο ισχυρά επιβραδυντικά στο τσιμέντο. Τα υλικά αυτά δεν χρησιμοποιούνται ευρέως λόγω της χαμηλής συγκέντρωσης που απαιτείται, στην δυσκολία ακριβούς μέτρησης, και στην ευαισθησία στην συγκέντρωσή τους. Τα πλεονεκτήματα των οργανοφωσφορικών είναι η μεγάλη αποδοτικότητα τους σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες καθώς επίσης και σε εφαρμογές όπου είναι επιθυμητό ο χρόνος πήξης να είναι μεγαλύτερος από 24 ώρες.

Συνθετικοί Επιβραδυντές.

Ο όρος συνθετικός επιβραδυντής ανήκει σε μια οικογένεια συμπολυμερών χαμηλού μοριακού βάρους. Οι συνθετικοί επιβραδυντές ανήκουν στην ίδια κατηγορία με τους συμβατικούς επιβραδυντές. Δύο κοινοί συνθετικοί επιβραδυντές είναι ο μηλεϊνικός ανυδρίτης και το 2-ακρυλαμιδο-2-μεθυλοπροπανοσουλφονικό οξύ.

Ανόργανες Ενώσεις.

Ο μηχανισμός επιβράδυνσης των ανόργανων ενώσεων για την ενυδάτωση του τσιμέντου διαφέρει από τους προηγούμενους επιβραδυντές. Οι ανόργανες ενώσεις που χρησιμοποιούνται συνήθως σαν επιβραδυντές είναι το $(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$ και άλλα βορικά όπως το βορικό οξύ (H_3BO_3) και το άλας του ασβεστίου του καθώς και το οξείδιο του ψευδαργύρου.

Τα βορικά χρησιμοποιούνται ευρέως σαν ενισχυτικοί επιβραδυντές για επιβραδυντές υψηλών θερμοκρασιών. Σε υψηλές θερμοκρασίες τα βορικά είναι λιγότερο ισχυρά από ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, ωστόσο ασκεί ένα συνεργιστικό αποτέλεσμα μαζί με τους άλλους επιβραδυντές όπως τα λιγνοσουλφονικά, όπου ο συνδυασμός προσφέρει καλύτερο αποτέλεσμα από ότι να χρησιμοποιηθεί το κάθε επιβραδυντικό μόνο του.

Αλάτι ως Επιβραδυντής.

Το νερό που περιέχει συγκεντρώσεις αλατιού μεγαλύτερες από το 20% BWOW έχει ένα επιβραδυντικό αποτέλεσμα στο τσιμέντο. Η ζελατινοποίηση είναι εμφανής στο ιώδες ενός κορεσμένου πολτού αλατιού με την ξαφνική αύξηση της σύστασης. Κορεσμένοι πολτοί αλατιού είναι χρήσιμοι για τσιμεντοποίηση μέσα από θόλους άλατος. Επίσης βοηθούν να προστατευτούν τα τμήματα σχιστολίθου από ρήξη και βοηθούν στην πρόσληψη δακτυλοειδούς γεφύρωσης καθώς και της χαμένης κυκλοφορίας.

3.3.2 Διασκορπιστές

Οι διασκορπιστές (αναφερόμενοι σε πλαστικοποιητές και υπερπλαστικοποιητές) συνέβαλαν ιδιαίτερα στην επίτευξη τσιμέντου υψηλότερης ισχύος. Προσθέτοντας διασκορπιστές σε συστήματα τσιμέντου διακρίνονται δύο σημεία: πρώτον, ελέγχονται οι ιδιότητες της ροής και δεύτερον, μειώνεται το νερό στην αναλογία τσιμέντου ενώ ταυτόχρονα διατηρείται η δυνατότητα επεξεργασίας του ώστε να επιτευχθούν υψηλότερη ισχύς και αντοχή. (Scrivener and Kirkpatrick, 2008) Τα

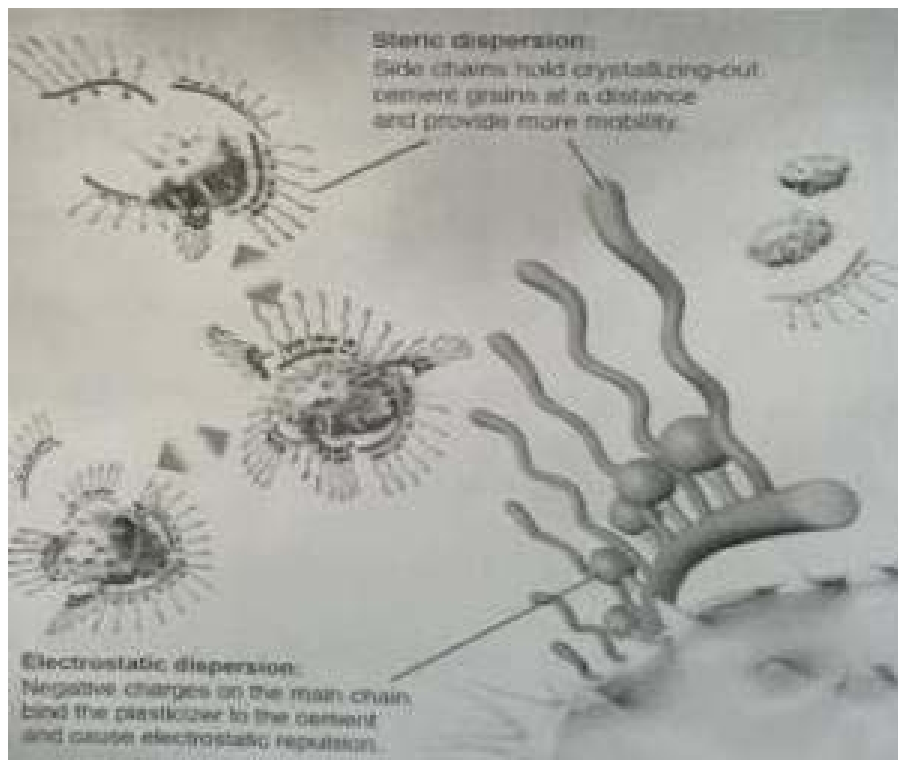
κλασσικά τσιμέντα SPs (Sulfonate Polysterene) είναι βασισμένα στα συμπυκνώματα λιγνοσουλφονικών ή σουλφονικής μελαμίνης ή ναφθαλενικής φορμαλδεΐδης, ενώ τα πολυκαρβοξύλια θεωρούνται σχετικά νέα γενιά. (Scrivener and Kirkpatrick, 2008, Guan et al., 2010, Al-Wahedi, et al., 2011) Γενικά, συγκεκριμένες ποσότητες από ανιοντικά SPs προσροφώνται στην επιφάνεια κόκκων τσιμέντου ή στις ενυδατωμένες φάσεις του, ώστε να εξασφαλίσουν το φαινόμενο διασποράς. (Bassioni, 2010) Το φαινόμενο διασποράς τους οφείλεται στην προσρόφηση των πολυμερών στην επιφάνεια σωματιδίων και στην παρουσία ηλεκτροστατικών και/ή στερικών απωθητικών δυνάμεων. (Zingg, et al., 2009)

Οι διασκορπιστές έχουν την ιδιότητα να υπερνικούν τις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των σωματιδίων μεταδίδοντας μία ισχυρότερη απωθητική δύναμη στην διεπιφάνεια υγρού-επιφανείας, ελευθερώνοντας έτσι το εγκλωβισμένο νερό. (Cheung, et al., 2011)

Η διαδικασία που περιγράφηκε δίνεται κατωτέρω:

- Οι δράσεις μίξης λύουν τα συσσωματώματα τσιμέντου και διανέμουν τον διασκορπιστή, πλήρως αναμειγμένο με το υψηλά ιοντικό νερό μέσω του τσιμεντοπολτού.
- Μία ελκτική δύναμη ανάμεσα στο διασκορπιστή, ο οποίος συνήθως έχει αρνητική φόρτιση στο σχετικά υψηλό pH του νερού, και στις θετικά φορτισμένες επιφάνειες του τσιμέντου, προκαλεί γρήγορη προσρόφηση στα σωματίδια του τσιμέντου.
- Τα προσροφημένα συστατικά, σχηματίζοντας μία επιφάνεια συγκεκριμένου πάχους και διαστάσεων, παράγουν έναν συνδυασμό ηλεκτροστατικών και στερικών απωθητικών δυνάμεων, ο οποίος αποτρέπει τον επανασχηματισμό συμπυκνωμάτων τσιμέντου και ελευθερώνει το νερό που είναι εγκλωβισμένο στην κροκυδωμένη κατασκευή.

Στην **Εικόνα 2** που ακολουθεί παρουσιάζονται και οι δύο μηχανισμοί με τους οποίους ερμηνεύεται ουσιαστικά η λειτουργία των διασκορπιστών.



Εικόνα 2: Η ηλεκτροστατική και στερική απώθηση ως μηχανισμοί της διασποράς.
[BASF Chemical Company, 2010]

3.3.3 Αντιαφριστικά

Πολλά πρόσθετα τσιμεντών μπορεί να προκαλέσουν στο ρευστοαιώρημα αφρισμό κατά τη μίξη. Ο υπερβολικός αφρισμός του ρευστοαιωρήματος μπορεί όμως έχει ανεπιθύμητες επιπτώσεις. Επιπροσθέτως, η εισχώρηση αέρα εμμέσως μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερη από την επιθυμητή πυκνότητα στο ρευστοαιώρημα. Κατά την ανάμιξη στο ρευστοαιώρημα, χρησιμοποιείται μετρητής πυκνότητας ώστε να ρυθμιστούν αναλόγως τα συστατικά. Εάν υπάρχει αέρας στην επιφάνεια του ρευστοαιωρήματος, η πυκνότητα του συστήματος «τσιμέντο-αέρας-νερό» μετριέται. Εφόσον ο αέρας συμπιέζεται καθοδικά ο μετρητής πυκνότητας σφάλει στην μέτρηση της πραγματικής πυκνότητας του ρευστοαιωρήματος. Τα

αντιαφριστικά πρόσθετα συνήθως προστίθενται στο μίγμα ώστε να προληφθούν τέτοια προβλήματα.

Τα αντιαφριστικά προκαλούν μία αλλαγή στην επιφανειακή τάση και/ή στην προσροφητικότητα των στερεών ώστε να μην υπάρχουν πια ιδανικές συνθήκες για ανάπτυξη αφρού. Γενικά, οφείλουν να έχουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Να είναι αδιάλυτα στο αφρίζον σύστημα
- Να έχουν χαμηλότερη επιφανειακή τάση από το αφρίζον σύστημα

Τα αντιαφριστικά λειτουργούν, κυρίως, με την εφαρμογή τους πάνω στον αφρό ή με την εισχώρησή τους μέσα σε αυτόν. Όταν το φιλμ σχηματιστεί και δεν συγκρατείται πια αφρός στην υγρή επιφάνεια του αφρισμένου υγρού τότε η κατάσταση έχει αποκατασταθεί.

Στην τσιμέντωση γεωτρήσεων συνήθως δύο αντιαφριστικά πρόσθετα χρησιμοποιούνται, πολυγλυκολικοί αιθέρες και σιλικόνες. Πολύ μικρές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητες ώστε να επιτευχθεί η απαραίτητη πρόληψη αφρισμού, συνήθως λιγότερο από 0.1% κατά βάρος στο νερό.

Πιο συχνή χρήση βρίσκει η πολυπροπυλενογλυκόλη εξαιτίας του χαμηλού της κόστους και της αποτελεσματικότητάς της στις περισσότερες περιπτώσεις. Παρ' όλα αυτά πρέπει να υπάρχει το σύστημα πριν τη μίξη.

Επίσης, οι σιλικόνες είναι εξαιρετικά αποτελεσματικά αντιαφριστικά πρόσθετα. Πρόκειται για εναιωρήματα εξαιρετικά μικρών σωματιδίων πυριτικών διασκορπισμένων σε πολυδιμεθυλοσιλοξάνη ή παρόμοιες σιλικόνες. Σε αντίθεση με του πολυγλυκολικούς αιθέρες, οι σιλικόνες μπορούν να προστεθούν οποιαδήποτε στιγμή στο σύστημα και να έχουν την ίδια αποτελεσματική δράση. (Nelson et. al., 1990)

3.3.4 Ρυθμιστές απώλειας ροής

Όταν ένα ρευστοαιώρημα τοποθετείται σε μία διαπερατή διάταξη υπό πίεση, μία διαδικασία διήθησης ξεκινάει. Η υδατική φάση του ρευστοαιωρήματος δραπετεύει μέσα στην διάταξη αφήνοντας τα σωματίδια του τσιμέντου πίσω. Αυτή η διαδικασία είναι γνωστή σαν απώλεια ροής. Εάν η απώλεια ροής δεν ρυθμιστεί οι συνέπειες μπορεί να είναι σοβαρές και να υπάρξουν αστοχίες υλικών με αποτέλεσμα ατυχήματα ή αποτυχία στην κατασκευή.

Καθώς ο όγκος της υδατικής φάσης μειώνεται, η πυκνότητα του ρευστοαιωρήματος αυξάνεται με αποτέλεσμα η συμπεριφορά του (ρεολογία, χρόνος πάχυνσης κτλ) να πηγάξει από τον αρχικό του σχεδιασμό. Συνεπώς, εάν χαθεί σημαντική ποσότητα υγρού στη διάταξη του ρευστοαιωρήματος δεν γίνεται να αντληθεί.

Σύμφωνα με το API ο ρυθμός απώλειας ροής του καθαρού τσιμέντου γενικά υπερβαίνει τα 1200 ml/ 30min ενώ για να διατηρήσει την ικανοποιητική του απόδοση ο ρυθμός που απαιτείται είναι περίπου στα 50 ml/ 30 min. Στην επίτευξη αυτού του στόχου συμβάλουν οι ρυθμιστές απώλειας ροής.

Μέχρι στιγμής οι μηχανισμοί που λειτουργούν οι ρυθμιστές αυτοί δεν έχουν γίνει εντελώς αντιληπτοί. Όταν σε μία διάταξη ξεκινήσει η απώλεια ροής ένα κομμάτι στερεών σωματιδίων του τσιμέντου θα τοποθετηθούν στην επιφάνεια αυτής. Οι ρυθμιστές μειώνουν τον ρυθμό διήθησης μειώνοντας την διαπερατότητα αυτής της επιφάνειας σωματιδίων και/ή αυξάνοντας το ιξώδες της υδατικής φάσης.

Δύο κύριες κατηγορίες ρυθμιστών απώλειας ροής υπάρχουν, λεπτά διαχωρισμένα σωματιδιακά υλικά και υδατοδιαλυτά πολυμερή.

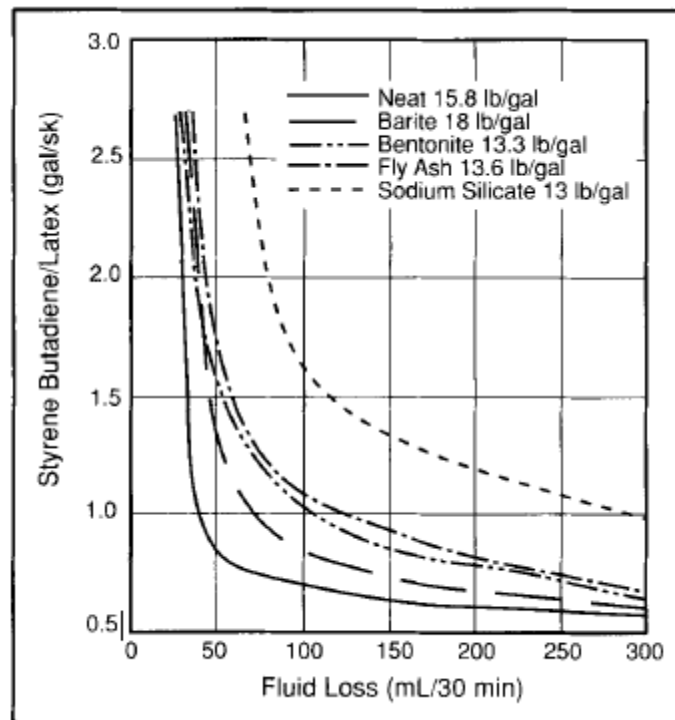
Σωματιδιακά υλικά

Ο πρώτος ρυθμιστής απώλειας ροής ήταν ο μπετονίτης (Cutforth, 1949), οποίος εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων του μπορεί να εισχωρήσει στην κρούστα των σωματιδίων τσιμέντου. Το αποτέλεσμα είναι να μειωθεί η διαπερατότητα αυτής. Επιπροσθέτως, σωματιδιακά συστήματα όπως ανθρακική

πούδρα, ασφαλτένιο, θερμοπλαστικές ρητίνες κτλ. χρησιμοποιούνται για να ελεγχθεί η απώλεια ροής.

Επίσης, ελαστομερή τσιμέντα (latex cement) παρουσιάζουν εξαιρετικό έλεγχο στην απώλεια ροής. Πρόκειται για πλέγματα γαλακτωματοποιημένων πολυμερών που συνήθως χρησιμοποιούνται σαν γαλακτώδη αιωρήματα αποτελούμενα από σφαιρικά πολυμερή σωματίδια πολύ μικρής διαμέτρου (200-500 nm). Οι περισσότεροι λατεξ διασκορπιστές περιέχουν περίπου 50% στερεά. Όπως ο μπετονίτης έτσι ακριβώς και αυτά τα μικρά σωματίδια εισχωρούν στους μικρούς πόρους της κρούστα που σχηματίζεται.

Τα πιο συνηθισμένα πλέγματα για τσιμέντα γεωτρήσεων είναι εκείνα που αποτελούνται από βινυλοχλωρίδιο (Eberhard and Park, 1958), πολυβινυλοακετόνη (Woodard and Merkle, 1962) και πιο πρόσφατα από βουταδιενοστυρένιο (Parcevaux et al., 1985). Τα πρώτα δύο προϊόντα περιορίζονται στη χρήση τους από θερμοκρασίες κάτω των 50°C. Το βουταδιενοστυρένιο βρίσκει εφαρμογή και σε θερμοκρασίες άνω των 176°C. Το σχήμα που ακολουθεί απεικονίζει τον ρυθμό απώλειας ροής σε συνδυασμό με την συγκέντρωση του βουταδιενοστυρενίου για διάφορα τσιμέντα ρευστοαιωρήματος.



Σχήμα 2 (α): Συμπεριφορά απώλειας ροής σε τσιμέντο ρευστοαιώρημα με πρόσθετο στους 85 °C

Υδατοδιαλυτά πολυμερή

Τα υδατοδιαλυτά πολυμερή γνώρισαν μεγάλη εφαρμογή κατά την δεκαετία του 1940 όταν χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά σε υγρά γεωτρήσεων. Σήμερα, τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται κατά κόρον σαν ρυθμιστές απώλειας ροής σε ρευστοαιώρημα τσιμέντα γεωτρήσεων. Σε γενικές γραμμές λειτουργούν αυξάνοντας το ιξώδες της υδάτινης φάσης ενώ ταυτόχρονα μειώνουν την διαπερατότητα της κρούστας που δημιουργείται. Το ιξώδες ενός πολυμερούς διαλύματος εξαρτάται από την συγκέντρωση και το μοριακό βάρος.

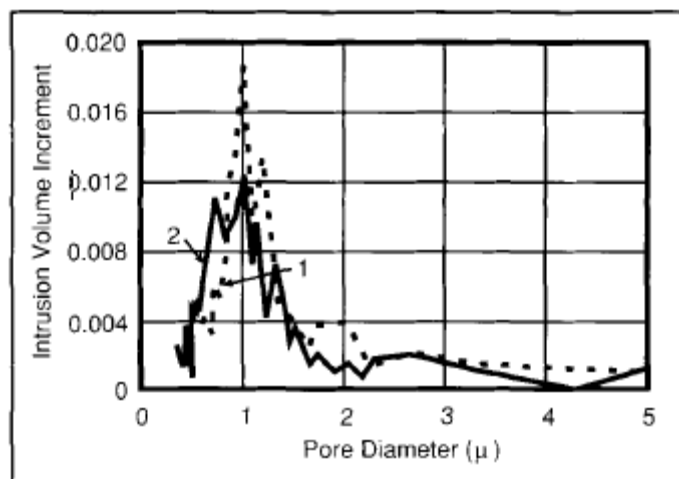
Το σημαντικότερο κομμάτι της ρύθμισης απώλειας ροής είναι ουσιαστικά η μείωση της διαπερατότητας της μεμβράνης. Όταν ένα ρευστοαιώρημα περιέχει επαρκή ποσότητα ρυθμιστή ώστε ο ρυθμός απώλειας ροής κατά API να είναι 25 ml/ 30 min τότε η κρούστα είναι περίπου 1000 φορές λιγότερο διαπερατή από αυτή ενός

καθαρού ρευστοαιωρήματος (Binkley et al., 1957; Desbrikeres, 1988) ενώ το διάμεσο ιζώδες του νερού αυξάνεται έως και 5 φορές.

Πίνακας 6: Αποδοτικότητα διαφορετικών πολυμερών στην μείωση της διαπερατότητας του στρώματος χαμηλής διαπερατότητας (filter cake) και στην αύξηση του διηθητικού ιζώδους στους 25 °C (Desbrieres, 1988)

Additive	Filter-Cake Permeability (md)	Viscosity of the Filtrate (cp)	Efficiency Ratio	Fluid-Loss Volume (mL/30 min)
None.	5100	1	1	1600
A—0.35%	924	2.24	0.280	450
A—0.60%	140	4.48	0.077	173
A—0.80%	6.1	3.70	0.018	45
A—1.00%	4.9	3.32	0.017	20
B—0.30%	770	3.10	0.217	300
B—0.80%	5.1	4.80	0.014	26
B—1.30%	1.3	2.30	0.011	12
C—0.08 GPS	1825	1.01	0.596	240
C—0.20 GPS	21	1.05	0.058	43
C—0.40 GPS	15	2.05	0.038	14

Το μέγεθος των πόρων στο “*filter cake*” του τσιμέντου που δημιουργείται μπορεί να εκτιμηθεί με ποροσιμετρία υδραργύρου. Μία τυπική κατανομή μεγέθους παρουσιάζεται στο **Σχήμα 2 (β)**, απ’ όπου παρατηρείται ότι η μέση διάμετρος είναι 1 μm.



Σχήμα 2 (β): Διάμετρος πόρων δύο τσιμεντών κλάσης G χωρίς πρόσθετο.

Η τυπική ακτίνα περιστροφής ενός μορίου πολυμερούς είναι μικρότερη από 0.1 μm, συνεπώς μόνο ένα σύμπλεγμα μορίων θα ήταν αρκετά μεγάλο ώστε να παρεμποδίσει ένα πόρο στην κρούστα. Τα υδατοδιαλυτά πολυμερή μπορούν να σχηματίσουν κολλοειδή μίγματα ασθενών δεσμών, όταν βρεθούν μέσα σε διαλύματα, τα οποία είναι αρκετά σταθερά ώστε να παρεμποδίσουν πόρους στην κρούστα (Christian et al.1976). Τέτοια πολυμερή μπορούν ακόμη να προσροφηθούν στην επιφάνεια του τσιμέντου με αποτέλεσμα να μειωθεί το μέγεθος των πόρων του τσιμέντου. Το πιο πιθανό είναι ότι ο συνδυασμός των δύο παραπάνω φαινομένων είναι στην πραγματικότητα ο μηχανισμός που λειτουργούν οι ρυθμιστές απώλειας ροής. (Nelson et. al., 1990)

3.4. Χρόνος πάχυνσης (thickening time)

Το τέστ μέτρησης χρόνου πάχυνσης είναι ένα από τα πολλά διαφορετικά τέστ προσδιορισμού ιδιοτήτων τσιμέντων γεωτρήσεων σύμφωνα με το American Petroleum Institute. Το εν λόγω τέστ είναι σχεδιασμένο για να καθορίσει τον χρόνο που ένα τσιμέντορευστοαιώρημα παραμένει σε κατάσταση ροής υπό συγκεκριμένες συνθήκες με αποτέλεσμα να μας παρέχει σημαντικές συγκριτικές πληροφορίες για διάφορα τσιμέντα γεωτρήσεων. (P. Fletcher, 1995)

Όσον αφορά το τεστ για τον χρόνο πάχυνσης, η προετοιμασία του τσιμεντοπολφού είναι ίδια με αυτήν για το τεστ για free-fluid. Αφού λοιπόν αναμειχθεί ο τσιμεντοπολτός στο μίξερ, τοποθετούμε τον τσιμεντοπολτό στο δοχείο του κονσιστόμετρου (consistometer). Ένα κονσιστόμετρο υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο για τον τσιμεντοπολτό και ένα δοχείο πίεσης ικανό να αντέχει συνθήκες υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Μεταξύ του δοχείου του τσιμεντοπολφού και των τοιχωμάτων υπάρχει κενό το οποίο γεμίζεται με λάδι. Η θερμοκρασία του λαδιού αυτού πρέπει να μπορεί να αυξάνεται μέσω του συστήματος κατά 3 °C/min. Επίσης, απαιτείται και ένας μετρητής της θερμοκρασίας του τσιμεντοπολφού προκειμένου να μπορεί να ελεγχθεί.

Αφού λοιπόν τοποθετηθεί ο τσιμεντοπολτός στο δοχείο, χτυπιέται ελαφρά προκειμένου να απομακρυνθεί ο αέρας που υπάρχει, και έπειτα ασφαλιζεται. Ύστερα τοποθετείται το δοχείο του τσιμεντοπολφού στο δοχείο πίεσης καθώς και ο μηχανισμός ποτενσιόμετρου και γεμίζεται με λάδι. Αφού το δοχείο γεμίσει με λάδι σφραγίζεται σφιχτά η θερμοκάψουλα. Το τέστ πρέπει να ξεκινήσει 5 min μετά την διακοπή της ανάμειξης στο μίξερ. Τότε, μέσω του υπολογιστή εφαρμόζεται το Schedule 5, του οποίου οι προδιαγραφές φαίνονται στον παρακάτω **Πίνακα 7**.

Πίνακας 7: Προδιαγραφές Schedule 5

Elapsed time (Min)	Pressure (MPa)	Temperature (°C)
0	6,9	27
2	9,0	28
4	11,1	30
6	13,1	32
8	15,2	34
10	17,3	35
12	19,3	37
14	22,4	39
16	23,4	41
18	25,5	43
20	27,6	44
22	29,6	46
24	31,7	48

Το schedule 5 χρησιμοποιείται για μετρήσεις σε καθαρό τσιμέντο γεώτρησης, στο οποίο δεν έχει προστεθεί κανένα χημικό πρόσθετο με σκοπό την αλλοίωση κάποιας ιδιότητάς του. Ένα από τα κύρια προβλήματα που εντοπίζονται στο πρότυπο API 10A είναι ότι για τα βασικά τσιμέντα γεώτρησης κλάσης G, H το μόνο υποχρεωτικό τεστ μέτρησης χρόνου πάχυνσης είναι το schedule 5, το οποίο φτάνει μόνο μέχρι του 52°C.

Η σχετική απόδοση του τσιμέντου μπορεί να αλλάξει για υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς οι φάσεις του βελίτη και του φερίτη γίνονται σχετικά πιο δραστικές. Επίσης, όλες οι φάσεις του τσιμέντου τείνουν να είναι πιο δραστικές με το νερό όσο η θερμοκρασία αυξάνει. Συνεπώς, εξαιτίας αυτών των σχετικών αλλαγών στις αντιδράσεις, δεν είναι φρόνιμο να αναμένεται το schedule 5 να είναι αντιπροσωπευτικό της υδραυλικής δραστηριότητας του τσιμέντου κάτω υπό εντονότερες συνθήκες σε μία γεώτρηση. Απ' ότι φαίνεται το schedule 17, το οποίο

φτάνει μέχρι τους 86 °C, δίνει πιο έγκυρα αποτελέσματα. Αυτό είναι και το τεστ που χρησιμοποιήθηκε για να εξαχθούν τα αποτελέσματα χρόνων πάχυνσης που θα παρουσιαστούν στο πειραματικό μέρος.

3.4.1 Πρότυπο API 10B

Εάν απαιτείται η μέτρηση χρόνου πάχυνσης σε ρευστοαιώρημα με πρόσθετα και είναι γνωστές οι συνθήκες που επικρατούν στην εκάστοτε γεώτρηση τότε μπορούμε να δημιουργήσουμε καινούριο τεστ σύμφωνα με κανόνες κατά το API 10B.

Το πετρέλαιο της προσομοιωμένης γεώτρησης οφείλει να έχει τις παρακάτω φυσικές ιδιότητες:

Εύρος ιξώδους	6-79 cSt στους 38 °C
Εύρος Θερμοκρασίας	1.9-2.5 kJ/(kg.K)
Θερμική αγωγιμότητα	0.112-0.138 W/(m.K)
Ειδικό Βάρος	0.83-0.93 g/cm ³

Τα τεστ μέτρησης χρόνου πάχυνσης που χρησιμοποιούνται όταν προσομοιώνονται οι συνθήκες μίας γεώτρησης ουσιαστικά προσομοιώνουν τις εναλλαγές θερμοκρασίας και πίεσης από την επιφάνεια της γεώτρησης μέχρι το τελικό της βάθος. Αυτές μπορούν να υπολογιστούν προσεγγιστικά από εξισώσεις ή πίνακες που υπάρχουν στη βιβλιογραφία. Για τον προσδιορισμό των συνθηκών στο τελικό βάθος της γεώτρησης έχουν αναπτυχθεί δύο διαφορετικές προσεγγιστικές μέθοδοι, το *casing and liner well-simulation schedule* και το *squeeze-cementing well-simulation schedule*. Ποια από τις δύο θα χρησιμοποιηθεί καθορίζεται από τις συνθήκες που επικρατούν στην πηγή.

Πρόγραμμα προσομοίωσης καλουπώματος και ευθυγράμμισης (Casing and Liner Well-Simulation Schedule)

Τα τεστ που καταστρώνονται σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο οφείλουν να ακολουθούν την παρακάτω πορεία:

- Υπολογισμός επιφανειακής ανάμιξης του ρευστοαιωρήματος εάν γίνεται
- Υπολογισμός μετατόπισης του ρευστοαιωρήματος από την επιφάνεια στο τελικό βάθος
- Υπολογισμός πίεσης στο τελικό βάθος
- Καθορισμός αρχικής πίεσης
- Υπολογισμός ρυθμού αύξησης πίεσης προς το τελικό βάθος
- Υπολογισμός θερμοκρασίας στο τελικό βάθος
- Υπολογισμός ρυθμού αύξησης θερμοκρασίας προς το τελικό βάθος

Όταν πλέον επιτευχθούν οι τελικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας που καθορίστηκαν πρέπει να παραμείνουν ίδιες μέχρι το πέρας της δοκιμασίας.

Όσον αφορά την εναλλακτική μέθοδο ***squeeze-cementing well-simulation schedule*** πρακτικά χρησιμοποιεί τις ίδιες εξισώσεις με την προαναφερθείσα και οι διαφοροποιήσεις της είναι λίγες. Για παράδειγμα η ελάχιστη αρχική πίεση εδώ της τάξεως των 3500 kPa.

Τοποθέτηση Προβλήματος

Ο τύπος και η σύσταση του τσιμέντου που θα χρησιμοποιηθεί στην τσιμέντωση μίας γεώτρησης είναι σίγουρα ένα από τα σημαντικότερα στάδια στην κατασκευή της γεώτρησης. Ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν και πάντα ασύμφωνα με τα πρότυπα του API τα τσιμέντα οφείλουν να επιλεγούν προσεκτικά και να φέρουν συγκεκριμένες φυσικομηχανικές και χημικές ιδιότητες. Πολλές φορές για να προσαρμοστούν αυτές οι ιδιότητες περισσότερο στις εκάστοτε συνθήκες χρησιμοποιούνται χημικά πρόσθετα.

Στην παρούσα εργασία κυρίως μελετάται η συμπεριφορά των χημικών προσθέτων τσιμέντων γεωτρήσεων στις ιδιότητες αυτών. Ιδιαίτερη προσοχή επιδεικνύεται στη μελέτη της επίδρασης των προσθέτων στο χρόνο πάχυνσης του τσιμέντου.

Πειραματικό Μέρος

1. Χαρακτηρισμός Υλικών & Μεθοδολογίες.

Οι χημικές απαιτήσεις που προβλέπονται για την ταξινόμηση τσιμέντων γεωτρήσεων τύπου G έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο **API 10A/ ISO 10426-1**. Το συγκεκριμένο πρότυπο διευκρινίζει τις απαιτήσεις και δίνει τις συστάσεις για έξι κατηγορίες τσιμέντων, συμπεριλαμβανομένων των χημικών και φυσικών απαιτήσεων. Ισχύει για τις κατηγορίες τσιμέντου τύπου A, B, C και D, οι οποίες είναι τα προϊόντα που λαμβάνονται με τη λείανση του κλίνκερ τσιμέντου του Πόρτλαντ. Οι πρόσθετες ουσίες επεξεργασίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην κατασκευή του τσιμέντου αυτών των κατηγοριών. Τέλος το ίδιο πρότυπο ισχύει για τις κατηγορίες G και H, τα οποία είναι τα προϊόντα που λαμβάνονται με την άλεση του κλίνκερ χωρίς τις πρόσθετες ουσίες εκτός από μια ή περισσότερες μορφές θειικού άλατος ασβεστίου, ύδατος ή χημικών πρόσθετων ουσιών ως αναγωγικά μέσα όπως απαιτείται για τη μείωση Cr⁶⁺ κ.α.

Στους **Πίνακες 8, 9** παρουσιάζονται τα όρια που ταξινομούν ένα τσιμέντο γεώτρησης στην κλάση G.

Πίνακας 8: Χημικές Απαιτήσεις κατά API10A/ISO10426-1

Συστατικό (%)	Limits
<i>Οξείδιο του Μαγνησίου (MgO), μέγιστο, ποσοστό</i>	6
<i>Τριοξείδιο του θείου (SO₃), μέγιστο, ποσοστό</i>	3
<i>Απώλειες κατά την ανάφλεξη, μέγιστο, ποσοστό</i>	3
<i>Αδιάλυτο υπόλειμμα, μέγιστο, ποσοστό</i>	0,75
<i>Tricalcium silicate (C₃S) μέγιστο, ποσοστό, ελάχιστο, ποσοστό</i>	max 65 min 48
<i>Tricalcium aluminate (C₃A), μέγιστο, ποσοστό</i>	3
<i>Tetracalcium aluminoferrite (C₄AF) διπλάσιο το tricalcium aluminate (C₃A), μέγιστο, ποσοστό</i>	24
<i>Συνολικά αλκαλικά εκφρασμένα σαν οξείδιο του νατρίου (Na₂O), μέγιστο, ποσοστό</i>	0,75

Πίνακας 9: Φυσικομηχανικές απαιτήσεις κατά API10A/ISO10426-1

	Limits
Free-fluid content, max (%)	5,9
Final Curing Time 38°C (MPa)	2,1
Final Curing Time 60°C (MPa)	10,3
Maximum consistency (15 to 30 min stirring period) Bc	30
Thickening-time test (min-max) min	90-120

Οι αναλύσεις που διεξήχθησαν αρχικά είχαν στόχο είχαν την επιβεβαίωση της κατάταξης του τσιμέντου COM στην κλάση G σύμφωνα με το πρότυπο API10A/ISO10426-1.

1.1 Μεθοδολογίες τεχνικών ανάλυσης τσιμέντου.

1.1.1 Μέθοδος χημικής ανάλυσης φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF)

Για τη χημική ανάλυση XRF του εμπορικού τσιμέντου γεώτρηση COM που επιλέχθηκε, αφού το δείγμα κονιοποιήθηκε πολύ καλά και έγινε λεπτόκοκκη σκόνη εφαρμόστηκε πίεση ώστε να πάρει τη μορφή δισκίου. Η προετοιμασία του δείγματος ήταν προσεκτική και εξασφαλίστηκε η ομοιογένειά του καθώς και η επιφάνειά του να είναι επίπεδη και λεία.

Όσον αφορά την φασματοσκοπία XRF, αυτή χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση ποικιλίας στερεών και υγρών δειγμάτων. Συγκρινόμενη με ανταγωνιστικές τεχνικές, όπως η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS), η μέθοδος XRF πλεονεκτεί κατά το ότι είναι μη καταστροφική, πολυ-στοιχειακή, ταχεία και είναι εφαρμόσιμη σε ευρεία περιοχή συγκεντρώσεων, από 100% έως μερικά ppm. Επιπλέον, χαρακτηρίζεται από χαμηλό λειτουργικό κόστος, δεν απαιτεί πολύπλοκη προετοιμασία των προς μμέτρηση δειγμάτων και η ανάλυση των φασμάτων είναι κατά κανόνα απλή. Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτίνων Χ που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση.

1.1.2 Μέθοδος ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD)

Για την ορυκτολογική ανάλυση XRD τα θραύσματα όλων των συνθέσεων εμποτίστηκαν σε ποτήρι ζέσεως με ακετόνη για μία ώρα, ώστε να σταματήσει η διαδικασία της ενυδάτωσης του κονιάματος στις 2, στις 7 και στις 28 ημέρες. Αυτή η διαδικασία ήταν εξαιρετικά σημαντική καθώς οι διάφορες μετρήσεις στη πάστα

τσιμέντου πραγματοποιήθηκαν με γνώμονα την ηλικία του τσιμέντου και σε ποιο στάδιο έχει φτάσει η ενυδάτωση του σε αυτή την ηλικία.

Για τη ποσοτικοποίηση των δεδομένων από το XRD, το πρόβλημα έγκειται στον υπολογισμό του μαζικού συντελεστή απορρόφησης του δείγματος. Αυτό προκαλείται καθώς ο συγκεκριμένος συντελεστής συνδέεται με την ποσότητα των περιεχόμενων φάσεων. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να επιλύσουν αυτό το πρόβλημα και να παράξουν επιτυχή αποτελέσματα συνήθως εμπλέκουν την προσθήκη μίας ποσότητας ενός γνωστού υλικού προτύπου (με καθορισμένες χημικά και ποσοτικά φάσεις) στο δείγμα. Η πιο διαδεδομένη τεχνική είναι η μέθοδος εσωτερικού προτύπου (Internal Standard Method). Η απευθείας εφαρμογή της μπορεί να χαρακτηρίσει ποσοτικά τις φάσεις του εξεταζόμενου υλικού, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από τις υπόλοιπες φάσεις του δείγματος. Για τη χρήση αυτής της μεθόδου πρέπει να επιλέγονται υλικά πρότυπα με πλήρως καθορισμένες κορυφές, οι οποίες δεν θα επικαλύπτουν τις κορυφές των φάσεων που εξετάζονται. Είναι επίσης σημαντικό το κρυσταλλικό μέγεθος του εξεταζόμενου υλικού και του υλικού προτύπου να είναι περίπου το ίδιο. Με αυτό το σκεπτικό επιλέχθηκε η αλούμινα (Al_2O_3) ως πρότυπο υλικό. (Adams L.D, 2002)

1.1.3 Μέθοδος θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TG/DTA)

Με τη μέθοδο της *θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης TG/DTA* καταγράφεται η μεταβολή της μάζας των εξεταζόμενων δειγμάτων κατά την θέρμανση τους. Γενικά, η συγκεκριμένη ανάλυση δίνει πληροφορίες για χημικές αντιδράσεις, μετασχηματισμούς φάσεων και αλλαγές δομών που μπορεί να υφίσταται ένα υλικό κατά τη διάρκεια ενός κύκλου μεταβολής της θερμοκρασίας. Αυτό συντελείται μέσω της μετρούμενης απώλειας βάρους συναρτήσει της θερμοκρασίας ή του χρόνου, η οποία οφείλεται στην απομάκρυνση υγρασίας ή πτητικών συστατικών λόγω διάσπασης των δεσμών ή σχηματισμού νέων προϊόντων. Οι θερμοβαρυμετρικές καμπύλες είναι χαρακτηριστικές για το κάθε υλικό εξαιτίας της μοναδικής σειράς φυσικοχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε σύντομο και καθορισμένο

θερμοκρασιακό εύρος και με ρυθμό που σχετίζεται με τη μοριακή δομή του υλικού. (Ρούτουλας Α.Τ, 2010)

Τα κονιάματα που επιλέχθηκαν είχαν λειοτριβηθεί στο αχάτι στην επιθυμητή λεπτότητα, όπως ακριβώς και για τη μέτρηση XRD. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας της σχολής Χημικών Μηχανικών. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το TGA/SDTA 851 της METTLER TOLEDO. Το δείγμα, βάρους 45-88 mg, εισήχθη σε χωνευτήριο πλατίνας με χωρητικότητα 70 ml, όπου και τοποθετήθηκε στο όργανο. Η θερμική κατεργασία κυμαινόταν από τους 25 °C έως 1000 °C με σταθερό βήμα ανόδου της θερμοκρασίας 10 °C/min. Η παροχή του αέρα ήταν της τάξης των 50 ml/min.

1.1.4 Μετρήση αντοχής τσιμέντου

Για τα τεστ μηχανικών αντοχών σε θλίψη, η προετοιμασία του τσιμεντοπολφού είναι παρόμοια με αυτή του τεστ ελέγχου ροής. Για τον τύπο τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε ζυγίστηκε $792 \pm 0,5$ gr δείγματος και $349 \pm 0,5$ gr νερό. Ακολουθεί η ανάμιξη τους στο μίξερ. Μετά από την ανάμειξη, ακολουθεί η τοποθέτηση του μίγματος σε συγκεκριμένα καλούπια. Πρέπει να αναφερθεί ότι τα καλούπια για τα τεστ μηχανικών αντοχών πρέπει να είναι σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ASTM C109/C109M ή του EN 196-1.

Έτσι, στην αρχή τα καλούπια γεμίζονται μέχρι την μέση, όπου και ακολουθούν 27 χτυπήματα στο μείγμα του τσιμέντου εντός των καλουπιών. Αυτό γίνεται προκειμένου να επιτευχθεί μια τέλεια ανάδευση, αλλά κυρίως για την εξάλειψη οποιονδήποτε φυσαλίδων αέρα. Ακολουθεί η τοποθέτηση και του υπόλοιπου μίγματος, καθώς και άλλα 27 χτυπήματα αυτήν την φορά με βάθος χτυπήματος μέχρι την μέση του καλουπιού. Τέλος, η πάνω επιφάνεια του καλουπιού λειαίνεται με ειδικό έλασμα.

Μετά την τοποθέτηση των δειγμάτων μας στα καλούπια, πρέπει αυτά να τοποθετηθούν στο ατμοσφαιρικής πίεσης υδατόλουτρο μέσα 5 min. Από την ανάμειξη του τσιμέντου με το νερό στο μίξερ. Τα καλούπια με τον τσιμεντοπολφό

τοποθετήθηκαν στα υδατόλουτρα, σε θερμοκρασίες 35 °C και 60 °C. Στην συνέχεια τα απομακρύνθηκαν μετά από 8 h ± 45 min., τοποθετήθηκαν σε άλλο υδατόλουτρο θερμοκρασίας 27 °C για να κρυώσουν. Όποια δείγματα έχουν φθαρεί αφαιρούνται από την μέτρηση. Τέλος, τοποθετούνται στην μηχανή θλίψης, όπου και εφαρμόζεται 72 kN/min. ± 7 kN/min. για δείγματα που αναμένεται να έχουν αντοχή μεγαλύτερη των 3,2 MPa (500 psi). Για μικρότερα των 3,4 MPa εφαρμόζουμε 18 kN/min ± 2 kN/min.

1.1.5 Μέτρηση απώλειας υγρών

Για τη μέτρηση απώλειας υγρών τοποθετείται στο ατμοσφαιρικής πίεσης κονσιστόμετρο ο τσιμεντοπολφός (μείγμα τσιμέντου νερού), μέσα στο οποίο αναδεύεται. Συγκεκριμένα το ατμοσφαιρικό κονσιστόμετρο αποτελείται από ένα περιστρεφόμενο κυλινδρικό δοχείο, και ο τσιμεντοπολφός βρίσκεται σε ένα ελεγχόμενο ως προς την θερμοκρασία περιβάλλον. Τέλος, μετά από το πέρας 20 min. στο κονσιστόμετρο, αφήνεται το δείγμα σε μια κωνική φιάλη 500 ml όπου τελικά λαμβάνεται το υπερκείμενο νερό.

1.1.6 Μετρήσεις ρεολογικών ιδιοτήτων τσιμέντου

Για τη μελέτη των ρεολογικών ιδιοτήτων του τσιμέντου COM ακολουθήθηκε η εξής πρότυπη διαδικασία. Αρχικά ξηραίνεται το στροφέιο, ο κύλινδρος (bob) και το δοχείο (cup) αμέσως πριν την δοκιμή και επανασυναρμολογείται το στροφέιο και ο κύλινδρος στο ιξωδόμετρο. Εάν το δοχείο (cup) δεν είναι δυνατό να απομακρυνθεί (αποσυναρμολογηθεί), το ρεύμα (παροχή) στο θερμαινόμενο δοχείο (cup) πρέπει να αποσυνδεθεί από τον τοίχο και ειδική προσοχή πρέπει να δωθεί όταν χύνεται νερό από το δοχείο και επαναγεμίζεται. Οπτικά ελέγχεται το στροφέιο και ο κύλινδρος (bob) για το κατά πόσον είναι «κεντραρισμένα» και γίνονται όποιες αναγκαίες διορθώσεις πριν την έναρξη της δοκιμής.

Τοποθετείται αμέσως το προετοιμασμένο υγρό δοκιμής (υγρό το οποίο είναι επαληθευμένο να είναι στην σωστή θερμοκρασία) εντός του προθερμασμένου

δοχείου (cup) του ιξωδόμετρου σε ένα επίπεδο/ύψος επαρκές να ανασηκωθεί το ρευστό στο σημειωμένο επίπεδο επί του στροφείου χωρίς όμως το στροφείο ή ο κύλινδρος (bob) να ακουμπάει τον πάτο του δοχείου (cup). Συντηρείστε το υγρό δοκιμής (test fluid) σε μία θερμοκρασία δοκιμής $\pm 3^{\circ}\text{C}$ καθ' όλη την διάρκεια της δοκιμής μέσω της χρήσης μίας θερμασμένης εγκατάστασης δοχείου (heated cup assembly) αρκετά ευμεγεθούς ώστε να επιτρέπεται καλός έλεγχος της θερμοκρασίας. Κατά την διάρκεια της προετοιμασίας και της μέτρησης της ρεολογίας, γίνεται κάθε προσπάθεια να αποτραπεί το υγρό δοκιμής να παραμείνει στατικό.

Έχοντας το στροφείο να περιστρέφεται στις 3 στροφές/λεπτό ανασηκώνεται το δοχείο (cup) έως ότου το υγρό να είναι στο ίδιο επίπεδο με την σημειωμένη γραμμή επί του στροφείου. Σημειώνεται η αρχική τιμή ένδειξη/ανάγνωσης του οργάνου μετά από 10 δευτερόλεπτα περιστροφής στις 3 στροφές/λεπτό. Σημειώνονται όλες τις εναπομείνουσες μετρήσεις/ενδείξεις, πρώτα σε ανερχόμενη σειρά και μετά σε κατερχόμενη σειρά, μετά από συνεχόμενη περιστροφή 10 δευτερολέπτων σε κάθε ταχύτητα. Γίνεται μετάβαση στην επόμενη ταχύτητα άμεσα μετά την λήξη κάθε μέτρησης/ένδειξης. Η υψηλότερη προτεινόμενη ταχύτητα είναι 300 στροφές/λεπτό. Η έκθεση τσιμεντοπολφών (cement slurries) σε ταχύτητες άνω των 300 στροφών/λεπτό μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα. Εάν αυτό είναι επιθυμητό, οι μετρήσεις/ενδείξεις οι οποίες λαμβάνονται σε υψηλότερες ταχύτητες των 300 στροφών/λεπτό μπορεί να ληφθούν μετά αύξηση/μείωση και μετά την λήψη/μέτρηση της αντοχής του gel. Μετά την λήψη όλων των μετρήσεων/ενδείξεων, καταγράφεται η θερμοκρασία του ρευστοαιωρήματος (slurry) που βρίσκεται εντός του δοχείου (cup) του ιξωδόμετρου.

Υπολογίζεται ο λόγος της ενδείξεων/μετρήσεων κατά αύξηση (ramp-up) και μείωση (ramp-down) των στροφών σε κάθε ταχύτητα. Αυτός ο λόγος (αναλογία) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ποσοτικοποιηθούν συγκεκριμένες ιδιότητες του ρευστού.

Όταν ο λόγος σε όλες τις ταχύτητες είναι κοντά στο 1:1, αυτό μπορεί να ερμηνευτεί ότι το υγρό είναι ένα "μη-καθιζάνον" (non-settling), "μη-πηγμένο" (non-gelling) και χρονικά ανεξάρτητο στη θερμοκρασία της δοκιμής.

Λόγοι διαφορετικοί του 1:1 μπορεί να ερμηνευθούν ότι προκαλείται πήξη (gelation) κατά την διάρκεια της δοκιμής. Εάν κάποιες μετρήσεις/ενδείξεις κατά την διάρκεια μείωσης των στροφών (ramp-down) είναι μικρότερες από πέντε μονάδες του οργάνου στην ίδια ταχύτητα περιστροφής, αυτό μπορεί να είναι περαιτέρω ένδειξη καταβύθισης (settling).

Όταν σημαντικές διαφορές στην μετρήσεις/ενδείξεις υποδεικνύουν ότι το υγρό δοκιμής δεν είναι σταθερό, δηλαδή ότι είναι επιρρεπές σε κάθιση (settling) ή υπερβολική πήξη (gelation), πρέπει να λάβουν χώρα προσαρμογές στην σύνθεση (composition).

Για βελτιωμένη αξιοπιστία των δεδομένων, ολόκληρη η διαδικασία μπορεί να επαναληφθεί δύο ή τρεις φορές, χρησιμοποιώντας εκ νέου προετοιμασμένο υγρό κάθε φορά και τα αποτελέσματα να είναι προϊόν μέσης τιμής. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Fann model 35 Viscometer και απεικονίζεται στην παρακάτω εικόνα



Εικόνα 3: Όργανο για τη μέτρηση των ρεολογικών ιδιοτήτων

1.1.7 FTIR δειγμάτων προσθέτων

Για την μελέτη συμπεριφοράς του αναμεμιγμένου τσιμέντου με πρόσθετα έγινε χημική ανάλυση φασματοσκοπίας υπέρυθρου (FTIR).

Η φασματοσκοπία υπέρυθρου (FTIR) είναι μία μέθοδος που βασίζεται στην απορρόφηση υπέρυθρου (μήκη κύματος από 1-100 μm) από κάποιο μέσο που εξετάζεται. Φωτόνια τέτοιας ενέργειας προκαλούν ταλαντωτές και περιστροφικές κινήσεις στα μόρια. Στα φωτόνια που είναι ενεργά στο υπέρυθρο γίνεται άμεση σύζευξη της διπολικής ροπής με το φως και έχουμε μετασχηματισμό φωτονίου σε φωνόνιο. Η φασματοσκοπία υπέρυθρου βρίσκει πολλές εφαρμογές και κυρίως χρησιμοποιείται για την αναγνώριση ουσιών σε ένα δείγμα. Η μέθοδος που έχει επικρατήσει να χρησιμοποιείται είναι η φασματοσκοπία με χρήση μετασχηματισμού Fourier (FTIR). Σε αυτή την τεχνική αντί να καταγράφεται το ποσό της ενέργειας που απορροφάται για διαφορετικές συχνότητες της ακτινοβολίας, το υπέρυθρο οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολόμετρου. Αφού περάσει μέσα από το δείγμα, το μετρούμενο σήμα είναι το συμβολογράφημα. Η εκτέλεση μετασχηματισμού Fourier στο συμβολογράφημα έχει ως αποτέλεσμα ένα φάσμα όμοιο με εκείνο που παίρνουμε από τη συμβατική φασματοσκοπία διασποράς.

1.1.8 Μέτρηση χρόνου πάχυνσης τσιμέντου

Όσον αφορά τη δοκιμασία για τον χρόνο πάχυνσης, η προετοιμασία του τσιμεντοπολφού είναι ίδια με αυτήν για τη μέτρηση απώλειας υγρών (free-fluid). Αφού λοιπόν αναμείξουμε τον τσιμεντοπολφό στο μίξερ, τοποθετούμε τον τσιμεντοπολφό στο δοχείο του κονσιστόμετρου (consistometer). Ένα κονσιστόμετρο υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο για τον τσιμεντοπολφό και ένα δοχείο πίεσης ικανό να αντέχει συνθήκες υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Μεταξύ του δοχείου του τσιμεντοπολφού και των τοιχωμάτων υπάρχει κενό το οποίο γεμίζεται με λάδι. Η θερμοκρασία του λαδιού αυτού πρέπει

να μπορεί να αυξάνεται μέσω του συστήματος κατά 3 °C/min. Επίσης, απαιτείται και ένας μετρητής της θερμοκρασίας του τσιμεντοπολφού προκειμένου να μπορούμε να την ελέγξουμε.

Αφού λοιπόν έχουμε τοποθετήσει τον τσιμεντοπολφό στο δοχείο το χτυπάμε ελαφρά προκειμένου να απομακρύνουμε τον όποιον αέρα υπάρχει, και μετά το ασφαλίζεται. Τοποθετείται έπειτα, το δοχείο του τσιμεντοπολφού στο δοχείο πίεσης τοποθετώντας τον μηχανισμό ποτενσιόμετρου και γεμίζουμε με λάδι. Αφού το δοχείο γεμίσει με λάδι κλείνεται σφιχτά την θερμοκάψουλα. Το πρόγραμμα πρέπει να ξεκινήσει 5 min μετά την διακοπή της ανάμειξης στο μίξερ.

Εφαρμόζεται, μέσω του υπολογιστή το Schedule 5, ένα τεστ προσομοίωσης συνθηκών πετρελαιοπηγής, το οποίο χρησιμοποιείται για καθαρά τσιμέντα κλάσης G,H σύμφωνα με το πρότυπο API10A/ISO10426-1.

2. Αποτελέσματα αναλύσεων & Σχολιασμός

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που διεξήχθησαν.

2.1 Μέθοδος χημικής ανάλυσης φασματοσκοπία ακτίνων-Χ φθορισμού (XRF)

Στον **Πίνακα 9** παρουσιάζεται η χημική ανάλυση XRF.

Πίνακας 9: Χημική Ανάλυση (XRF) Εμπορικού Τσιμέντου Γεώτρησης

Συστατικά	COM
SiO_2	21,88
Al_2O_3	2,94
Fe_2O_3	4,83
CaO	65,34
MgO	1,39
K_2O	0,31
Na_2O	0,04
SO_3	2,83
TiO_2	0,16
P_2O_5	0,20
Απώλεια Πύρωσης	0,82
Άθροισμα	100,74
C_3S	64,97
C_3A	0

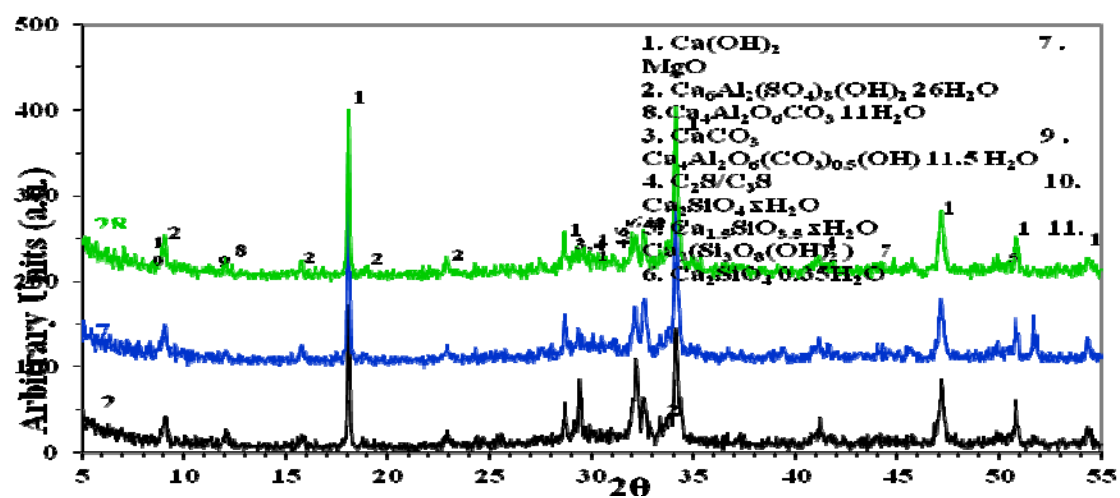
Σύμφωνα με τα όρια του προτύπου API10A/ISO10426-1 αλλά και τις μετρήσεις που προέκυψαν από την ανάλυση XRF συμπεραίνεται ότι το τσιμέντο COM μπορεί να χαρακτηριστεί κλάσης G. Στον παρακάτω **Πίνακα 10** δικαιολογείται ξεκάθαρα η κατηγοριοποίηση του τσιμέντου COM στην κλάση G.

Πίνακας 10: Συγκριτικός πίνακας χημικών απαιτήσεων API10A/ISO10426-1 και αποτελεσμάτων XRF.

Συστατικά (%)	Όρια	COM
Οξείδιο του Μαγνησίου (MgO), μέγιστο, ποσοστό	6	1,39
Τριοξείδιο του θείου (SO_3), μέγιστο, ποσοστό	3	2,83
Απώλειες κατά την ανάφλεξη, μέγιστο, ποσοστό	3	0,82
Αδιάλυτο υπόλειμμα, μέγιστο, ποσοστό	0,75	-
Tricalcium silicate (C_3S) μέγιστο, ποσοστό, ελάχιστο, ποσοστό	max 65 min 48	64,97
Tricalcium aluminate (C_3A), μέγιστο, ποσοστό	3	0
Tetracalcium aluminoferrite (C_4AF) plus twice the tricalcium aluminate (C_3A), μέγιστο, ποσοστό	24	15,43
Συνολικά αλκαλικά εκφρασμένα σαν οξείδιο του νατρίου (Na_2O), μέγιστο, ποσοστό	0,75	0,24

2.2 Ορυκτολογική ανάλυση με περιθλαση ακτίνων Χ (XRD)

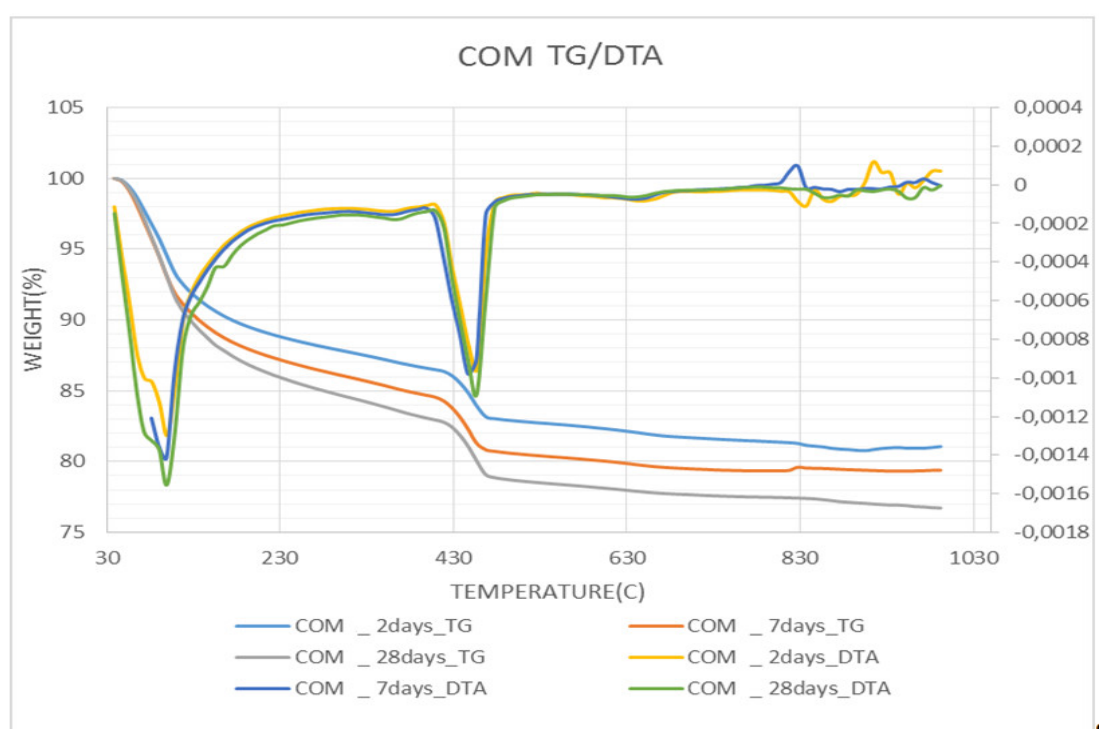
Στο **Σχήμα 3** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μελέτης ενυδάτωσης που έγινε με την ανάλυση XRD για τσιμέντο COM 2, 7, 28 ημερών. Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης φαίνεται ο εντριγκίτης και ο πορτλαντίτης, που ταυτοποιήθηκαν ως προϊόντα ενυδάτωσης.



Σχήμα 3: Ανάλυση XRD για χρόνους 2,7,28 ημερών του τσιμέντου COM

2.3 Μέθοδος θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TG/DTA)

Στο **Σχήμα 4** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης του τσιμέντου COM. Από την θερμική ανάλυση ταυτοποιούνται τα προϊόντα ενυδάτωσης, όπως ο ετρινγκίτης σε θερμοκρασία περίπου των 100 °C, και ο πορτλαντίτης στους 450 °C. Επίσης, υπάρχει απουσία CaCO₃ που εμφανίζεται άνω των 700 °C.



Σχήμα 4: Θερμοβαρυμετρική ανάλυση TG/DTA

2.4 Μέτρηση απώλειας υγρών

Στον **Πίνακα 11** παρουσιάζεται η μέτρηση απώλειας υγρών (free fluid test) σύμφωνα με την οποία το τσιμέντο COM δείχνει να είναι μέσα στα όρια του προτύπου.

Πίνακας 11: Μέτρηση απώλειας υγρών

	V_{FF}	ϕ
COM	21 ml	5,28

Όπου ϕ είναι το ποσοστό του όγκου του τσιμεντοπολφού του free-fluid τεστ, όπου υπολογίζεται από τον παρακάτω τύπο:

$$\phi = V_{FF} \times \rho \times m_s / 100$$

όπου:

V_{FF} : όγκος υγρού που συλλέχθηκε

ρ : συγκέντρωση του τσιμεντοπολφού, που έχει συγκεκριμένη τιμή για τσιμέντα τύπου G, ίση με 1,91

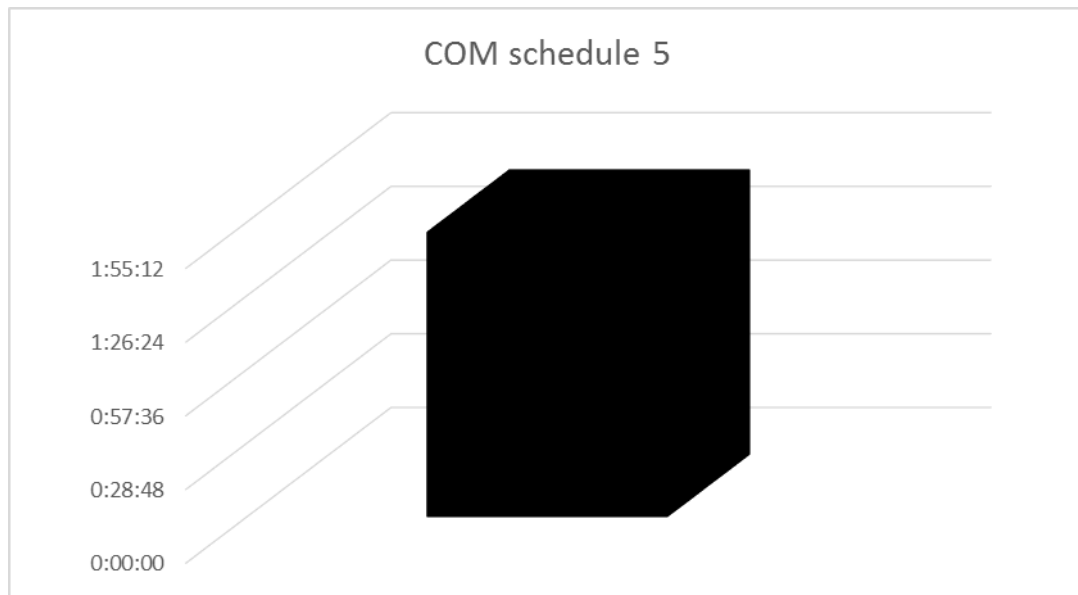
2.5 Μέτρηση χρόνου πάχυνσης τσιμέντου

Στον **Πίνακα 12** παρουσιάζεται το πρόγραμμα προσομοίωσης μέτρησης χρόνου πάχυνσης που διεξήχθη για τον χαρακτηρισμό του τσιμέντου COM όπως ορίζει το πρότυπο.

Πίνακας 12: Προδιαγραφές Schedule 5

Χρόνος (min)	Πίεση (MPa)	Θερμοκρασία (°C)
0	6.9	27
2	9.0	28
4	11.1	30
6	13.1	32
8	15.2	34
10	17.3	36
12	19.3	37
14	21.4	39
16	23.4	41
18	25.5	43
20	27.6	44
22	29.6	46
24	31.7	48

Στο **Σχήμα 5** απεικονίζεται η μέτρηση του χρόνου πάχυνσης που προέκυψε από το παραπάνω πρόγραμμα προσομοίωσης.



Σχήμα 5: Μέτρηση χρόνου πάχυνσης τσιμέντου COM με schedule 5.

Στον **Πίνακα 13** που ακολουθεί γίνεται παρουσίαση και σύγκριση των αποτελεσμάτων των μετρήσεων που έλαβαν χώρα και των ορίων που θεσπίζει το πρότυπο. Όπως φαίνεται το τσιμέντο COM μπορεί να καταταχθεί στην κλάση G.

Πίνακας 13: Σύγκριση φυσικομηχανικών ορίων κατά API10A/ISO10426-1 και μετρούμενων τιμών για COM

	Limits	COM	
Free-fluid content, max (%)	5,9	5,28	
Minimum Compressive strength test (8 h curing time)			
Final Curing Time 38°C (MPa)	2,1	5,54 5,5 5,3	Average = 5,44
Final Curing Time 60°C (MPa)	10,3	15,8 15,3 15,5	Average = 15,3
Maximum consistency (15 to 30 min stirring period) Bc	30	0	
Thickening-time test (min-max) min	90-120	104	

2.6 Μετρήσεις ρεολογικών ιδιοτήτων τσιμέντου

Στου **Πίνακες 14, 15** που ακολουθούν γίνεται παρουσίαση των αποτελεσμάτων των ρεολογικών μετρήσεων. Όπως παρατηρείται από τις μετρήσεις ρεολογίας το μίγμα τσιμέντου-νερού(τσιμεντοπολφός) είναι μη Νευτωνικό ρευστό και το μοντέλο Bingham ανταποκρίνεται καλύτερα.

Πίνακας 14: Μετρήσεις ρεολογικών ιδιοτήτων

<i>Rotational speed (r/min)</i>	<i>Ramp-up reading</i>	<i>Ramp-down reading</i>	<i>Reading ratio</i>	<i>Average reading</i>	<i>Shear stress (lbf/100 ft²)</i>	<i>Shear rate (s⁻¹)</i>
3	17	12	1.42	14.5	0.511(1,065)	5.11
6	21	18	1.17	19.5	0.511(1,065)	10.21
100	55	50	1.10	52.5	0.511(1,065)	170
200	64	64	1.00	64	0.511(1,065)	340
300	75		-	75	0.511(1,065)	511

Σημείωση 1. Σύνθεση: R1-B1-F1

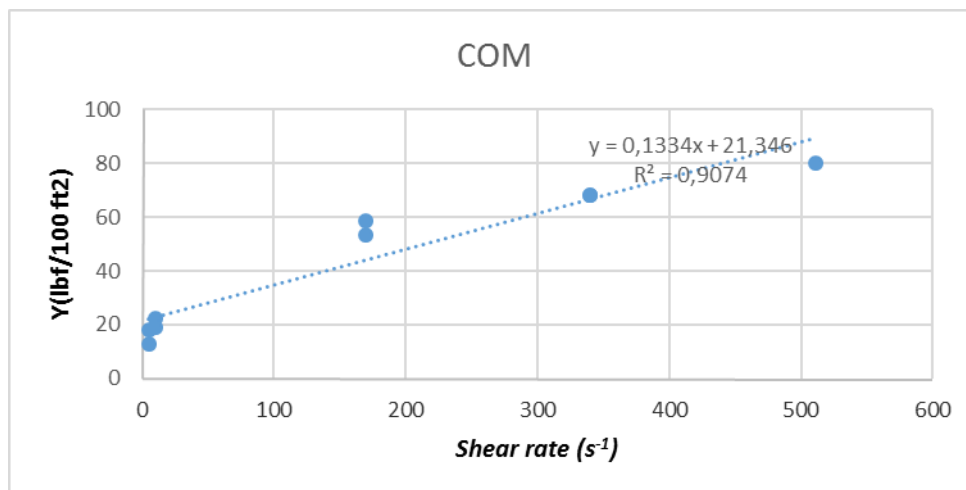
Σημείωση 2. Μέθοδος συντήρησης: ατμοσφαιρική πίεση, 10 min αφού φτάσει τους 31°C

Σημείωση 3. Αρχική θερμοκρασία ρευστοαιωρήματος: 30 °C

Σημείωση 4. Τελική θερμοκρασία ρευστοαιωρήματος: 31 °C

Πίνακας 15: Bingham Model

COM				
	<i>Shear stress/degree</i>	<i>Ramp-up reading</i>	<i>(lbf/100 ft²)γ</i>	<i>Shear rate (s⁻¹)</i>
<i>Ramp up</i>	1,065	17	18.105	5.11
	1,065	21	22.365	10.21
	1,065	55	58.575	170
	1,065	64	68.16	340
	1,065	75	79.875	511
<i>Ramp down</i>	1,065	64	68.16	340
	1,065	50	53.25	170
	1,065	18	19.17	10.21
	1,065	12	12.78	5.11

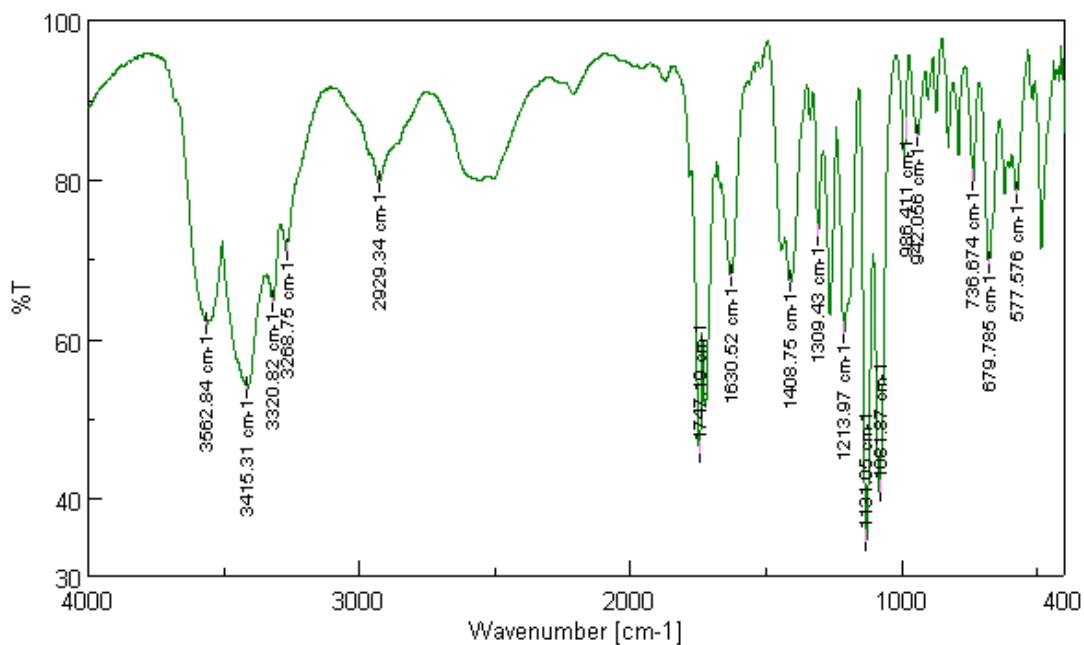


Σχήμα 6: Μοντέλο Bingham για εμπορικό τσιμέντο (COM)

2.7 FTIR Δειγμάτων προσθέτων

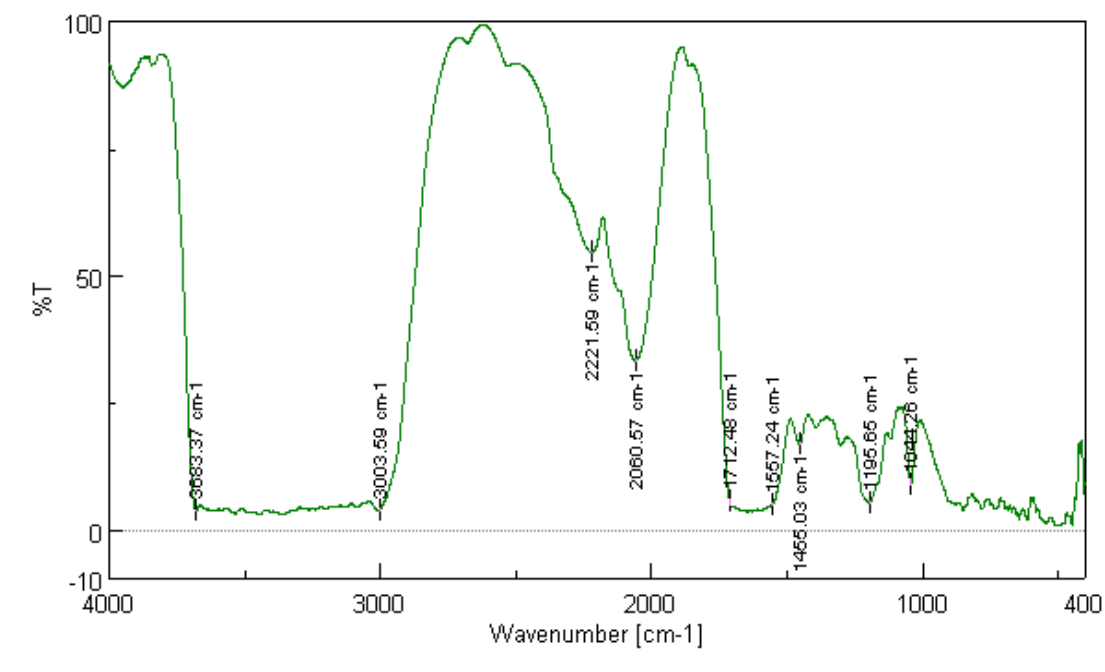
Στη συνέχεια ακολουθούν τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων FTIR. Τα τέσσερα διαφορετικά πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της συμπεριφοράς του τσιμέντου COM σε διαφορετικές συγκεντρώσεις προσθέτων, αλλά και σε διαφορετικές αναμείξεις αυτών, αναλύθηκαν με τη μέθοδο της υπέρυθρης φασματοσκοπίας. Τα αποτελέσματα που λήφθηκαν αποσαφηνίζουν ποιες χαρακτηριστικές ομάδες και με ποιον τρόπο επεμβαίνουν στον χρόνο πάχυνσης του τσιμέντου. Η αύξηση του χρόνου πάχυνσης οφείλεται στις ομάδες COO^- , SO_3^- ή σε πολικές χαρακτηριστικές ομάδες όπως OH^- οι οποίες προκαλούν επιβράδυνση στο σχηματισμό C-S-H, εξαιτίας της επίδρασης που έχουν στην επιφάνεια προιόντων ενυδάτωσης του τσιμέντου. Παρατηρείτε για κυματαριθμούς μεγαλύτερους από 3000 cm^{-1} δεσμούς O-H της ομάδας των φαινολών και των αλειφατικών υδροξυλίων, περί των 2900 cm^{-1} ένα δεσμό C-H της ομάδας των μεθυλίων και μεθυλενίων, περί των 2800 cm^{-1} ένα δεσμό C-H της ομάδας των μεθοξυλίων και περί των $1400\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$ δεσμούς C=C. (table A.4 PI διπλωματική) Όπως απεικονίζεται στο **Σχήμα 11** εντοπίζονται οι ομάδες που είναι υπεύθυνες για επιβράδυνση, κυρίως, στα πρόσθετα επιβραδυντή και διασκορπιστή.

Στο **Σχήμα 7** απεικονίζονται τα αποτελέσματα για τον επιβραδυντή. Η χημική του ονομασία Carboxymethylhydroxyethylcellulose. Η δράση είναι να αυξάνει τον χρόνο πάχυνσης και η περιεκτικότητά του στο ρευστοαιώρημα ήταν 0,25% BWOC.



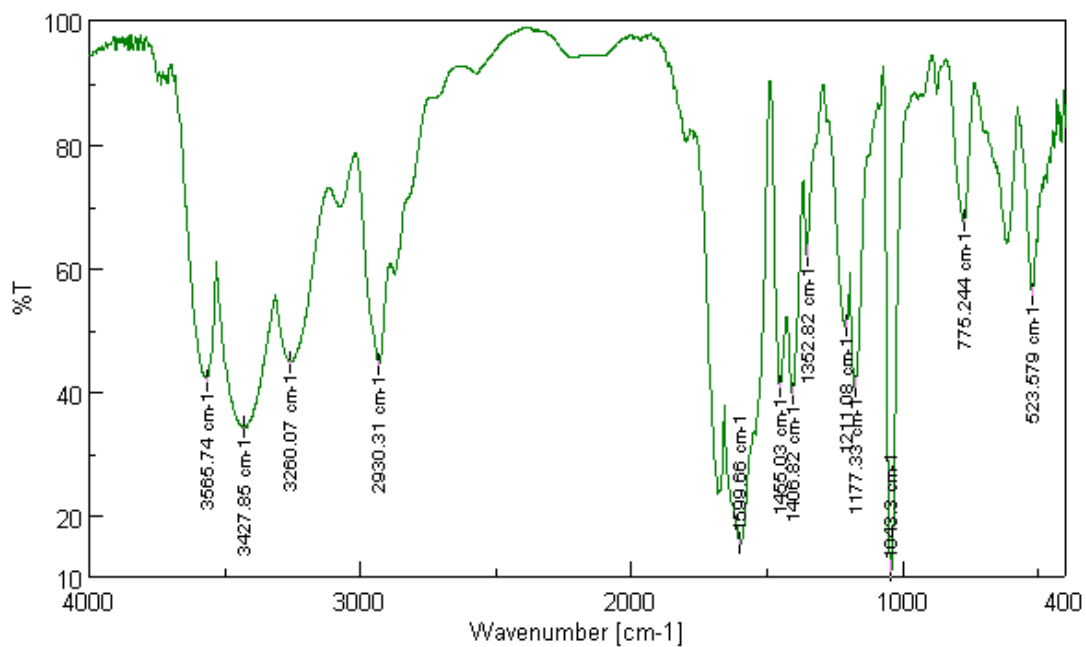
Σχήμα 7: FTIR επιβραδυντή

Στο **Σχήμα 8** απεικονίζονται τα αποτελέσματα για τον ρυθμιστή απώλειας ροής. Η χημική του ονομασία acrylamidot-2acrylamido-2methylpropane. Η δράση του είναι να διατηρεί σταθερό λόγο νερού/στερεού και να ελέγχει το ποσοστό απώλειας υγρού. Η περιεκτικότητά του στο ρευστοαιώρημα ήταν 0,15% BVOC.



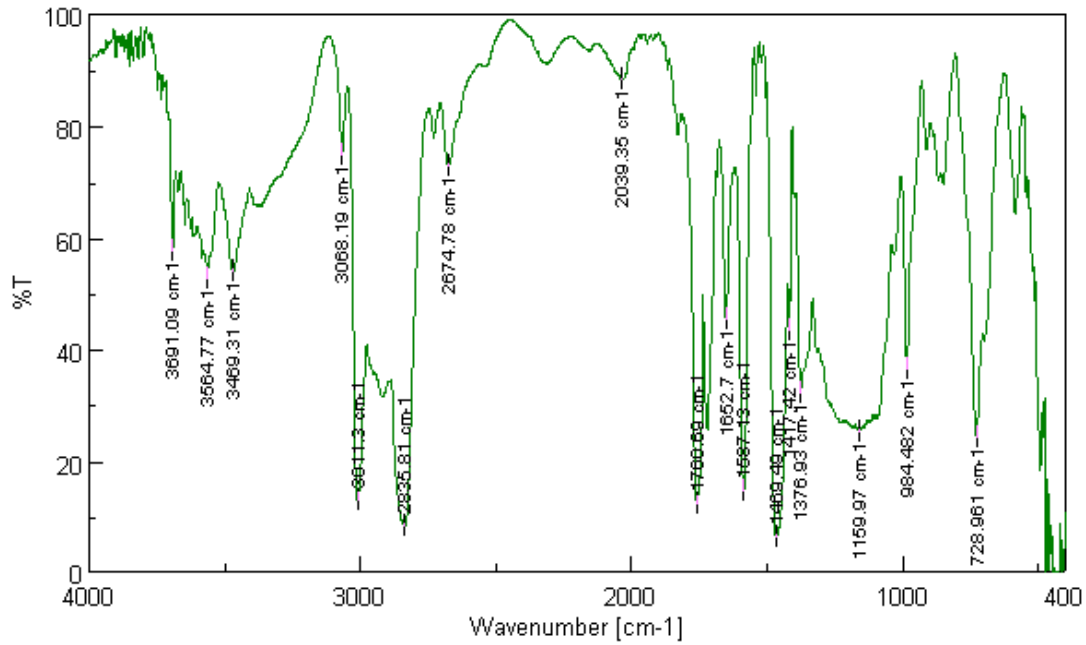
Σχήμα 8: FTIR ρυθμιστή απώλειας ροής

Στο **Σχήμα 9** απεικονίζονται τα αποτελέσματα για το διασκορπιστή. Η χημική του ονομασία Carboxylate Sulfonated. Η δράση του είναι να βελτιώνει τις ιδιότητες ροής του πολφού και η περιεκτικότητά του στο ρευστοαίωρημα ήταν 0,15% BWOC

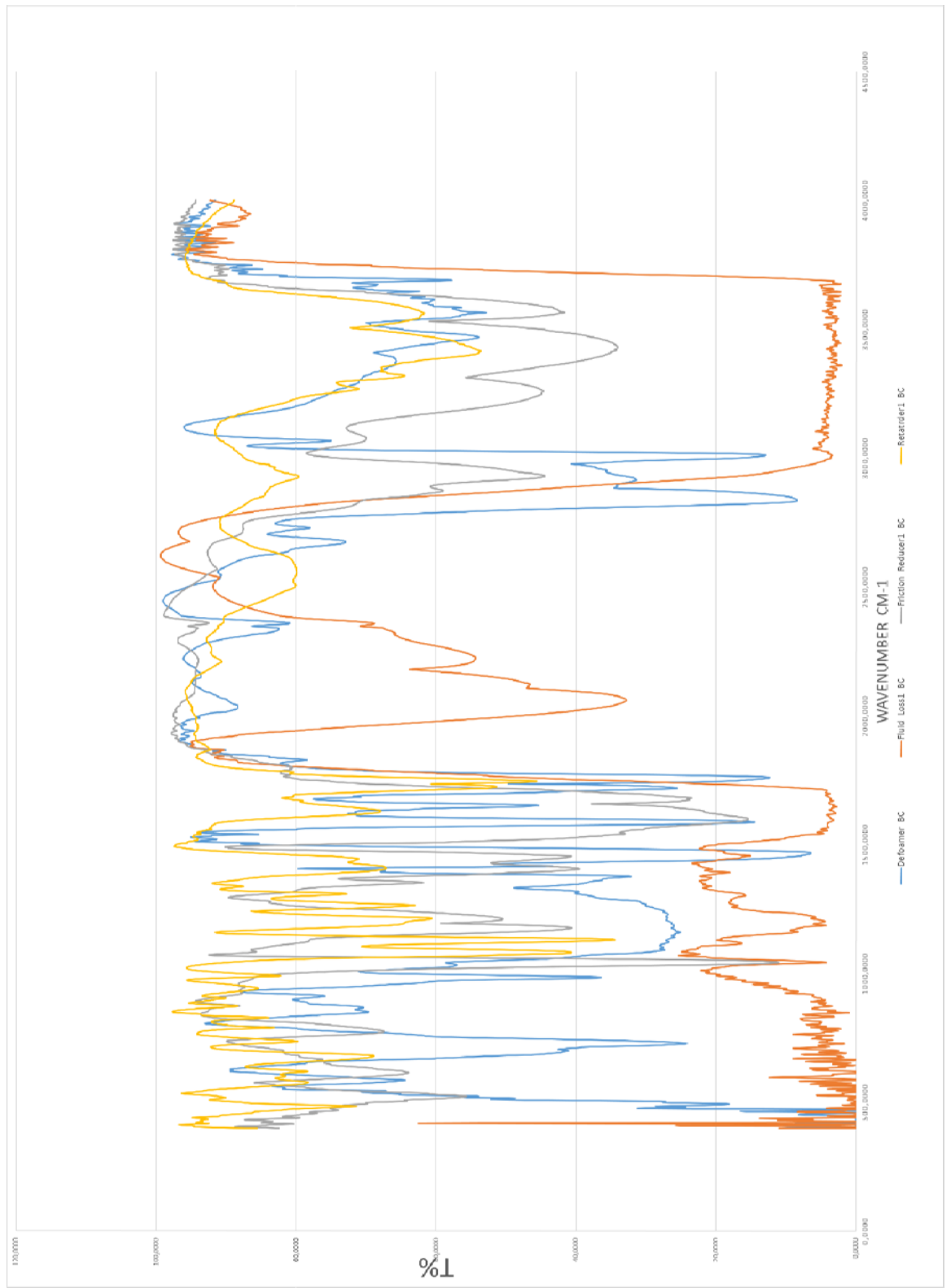


Σχήμα 9: FTIR διασκορπιστή

Στο **σχήμα 10** απεικονίζονται τα αποτελέσματα για το αντιαφριστικό πρόσθετο. Η χημική του ονομασία Silicon Oil. Η δράση του είναι να μειώνει τον αφρισμό στον πολφό και η περιεκτικότητά του στο ρευστοαίωρημα ήταν 0,15% BVOC



Σχήμα 10: FTIR αντιαφριστικού πρόσθετου



Σχήμα 11. Συγκεντρωτικός πίνακας FTIR Προσθέτων

3. Χρόνος πάχυνσης ρευστοαιωρήματος

Κατά την αναγνώριση και χαρακτηρισμό του υλικού τσιμέντου COM χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του χρόνου πάχυνσης το πρότυπο πρόγραμμα προσομοίωσης schedule 5. Σύμφωνα με το API10A/ISO10426-1 αυτό χρησιμοποιείται για τον χαρακτηρισμό καθαρών τσιμέντων σε κλάσεις.

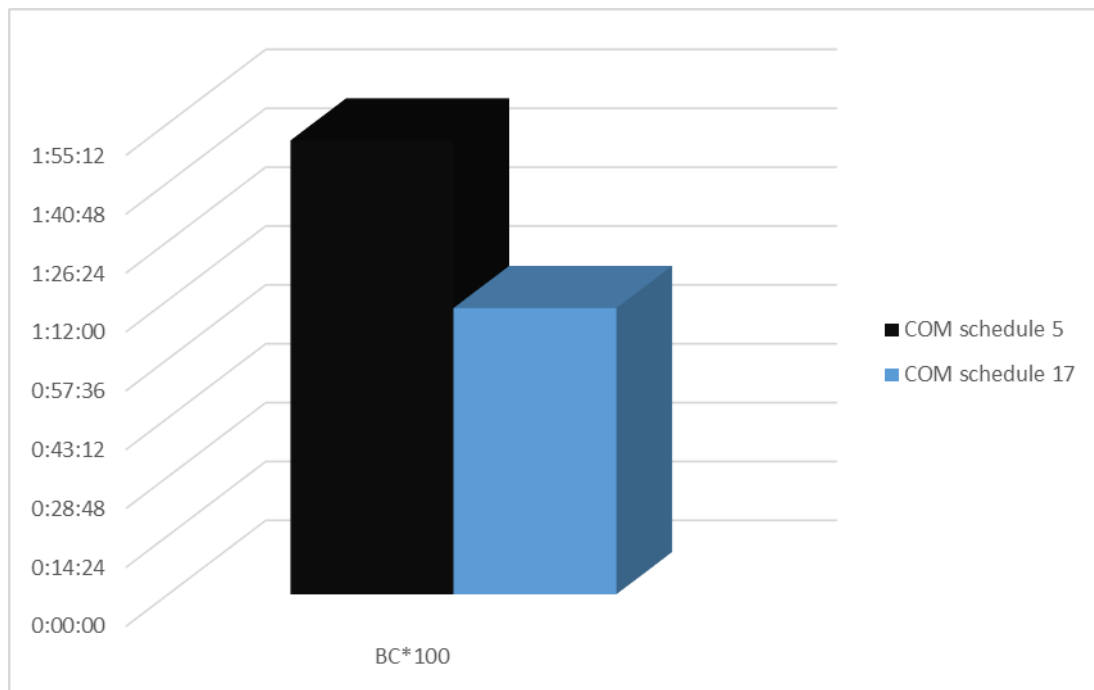
Στη συνέχεια θα εφαρμοστεί το Schedule 17. Πρόκειται για ένα διαφορετικό τεστ προσομοίωσης συνθηκών πηγής με μεγάλο βάθος, και καταστρώνεται σύμφωνα με κανόνες από το πρότυπο API 10B. Το εν λόγω πρότυπο είναι αρμόδιο για την σωστή διαξαγωγή νέων προγραμμάτων προσομοίωσης ανάλογα με τις εκάστοτε συνθήκες που επικρατούν σε μία πετρελαιοπηγή. Επίσης, η εφαρμογή των τεχνικών μέτρησης χρόνου πάχυνσης αφορά τσιμέντα που πιθανόν να έχουν προστεθεί και χημικά πρόσθετα. Η επιλογή προσθέτων αφορά το είδος των ιδιοτήτων που επιθυμείται να προσδοθούν στο υλικό. Επειδή, όμως, οι συνθήκες σε μεγάλα βάθη τείνουν να είναι πιο έντονες το πρόγραμμα προσομοίωσης είναι και πιο απαιτητικό.

Στον **Πίνακα 15** παρουσιάζονται οι προδιαγραφές του schedule 17.

Πίνακας 15: Προδιαγραφές Schedule 17

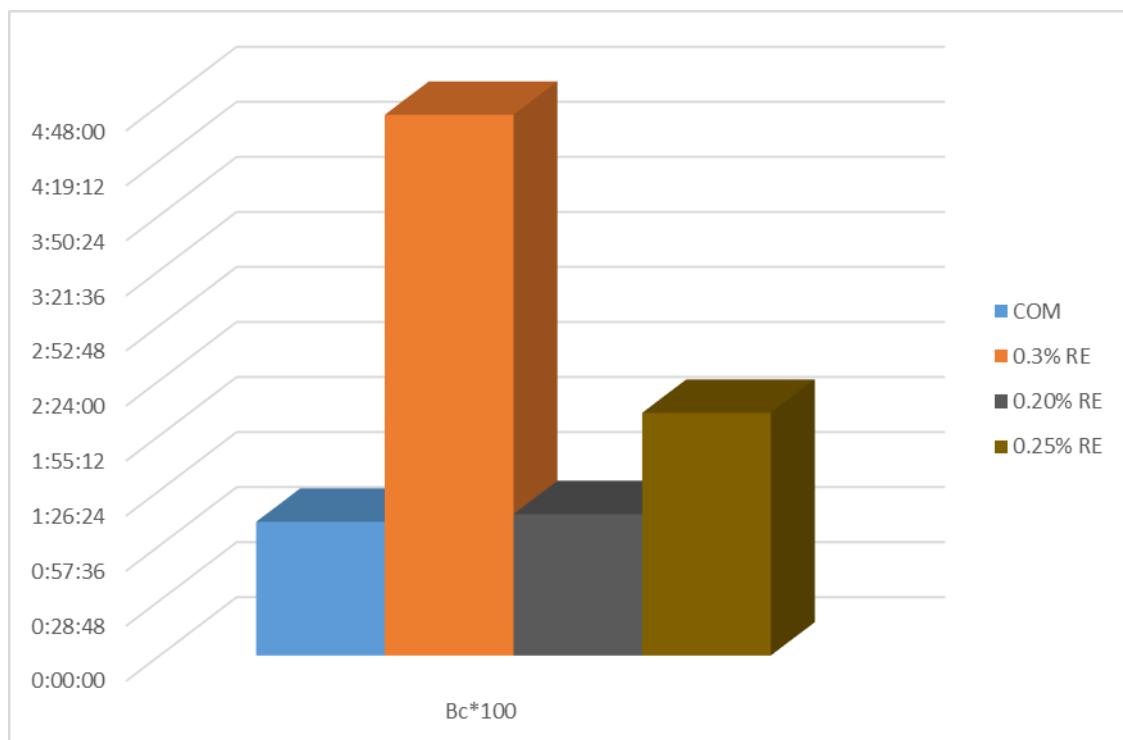
Χρόνος (min)	Πίεση (MPa)	Θερμοκρασία (°C)
0	9	27
1	11,7	30
2	13,8	33
3	16,5	36
4	19,3	39
5	21,4	42
6	24,1	45
7	26,2	48
8	29	52
9	31,7	54
10	33,8	58
11	36,5	61
12	39,3	64
13	41,4	67
14	44,1	70
15	46,2	73
16	49	76
17	51,7	79
18	53,8	82
19	56,5	86
34	56,5	86
35	58,6	86
36	60,7	86
37	62,7	86
38	64,8	86

Παρακάτω παρατίθεται ένα συγκριτικό διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζεται η συμπεριφορά του ίδιου τσιμέντου όταν αυτό υποβλήθηκε στα τεστ προσομοίωσης schedule 5 και 17. Όπως παρατηρείται ο χρόνος πάχυνσης στις πιο ανώδυνες συνθήκες του schedule 5 είναι μεγαλύτερος κατά περίπου 30 λεπτά.



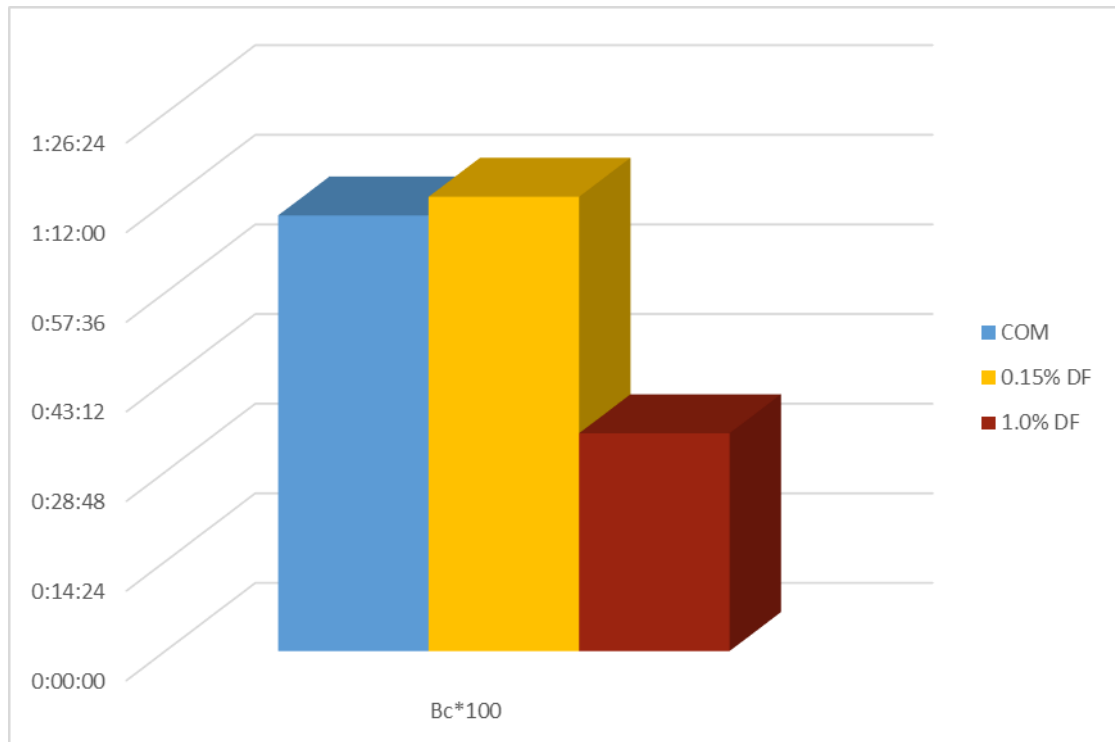
Σχήμα 12: Συγκριτικό διάγραμμα schedule 5/schedule 17

Τα διαγράμματα που ακολουθούν μας δείχνουν τη συμπεριφορά του τσιμέντου, ως προς τον χρόνο πάχυνσής του, ανάλογα με την διαφορετική ανάμειξή του με πρόσθετα συγκεκριμένων συγκεντρώσεων. Οι αναμείξεις που έλαβαν χώρα ήταν μόνο με ένα πρόσθετο, με 2 διαφορετικά, με 3 και μία ανάμειξη με 4. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ακολουθούν.



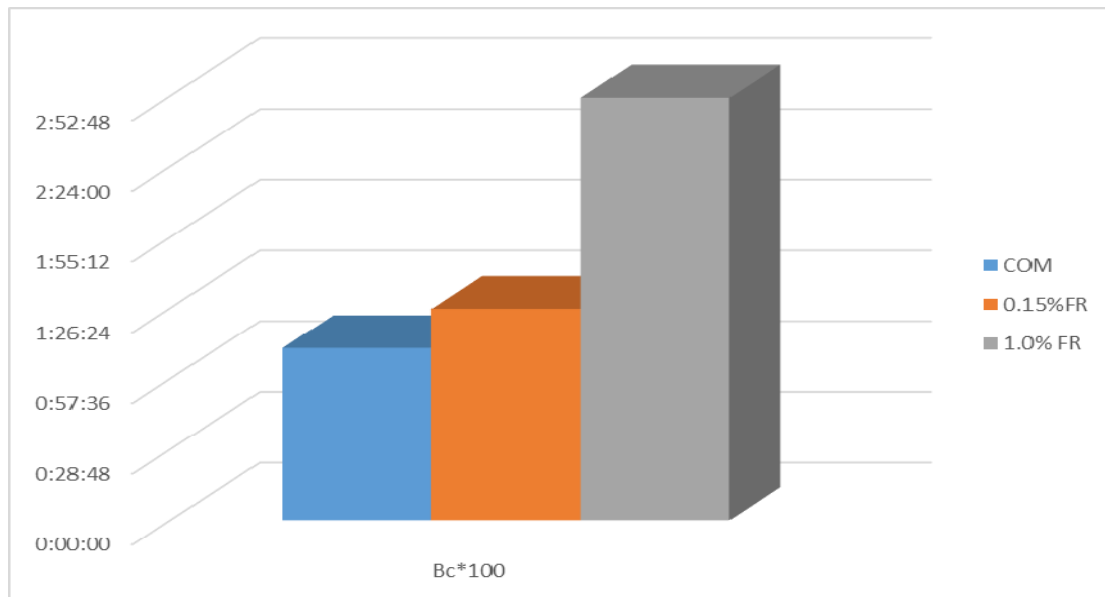
Σχήμα 13: Συγκριτικό διάγραμμα καθαρού τσιμέντου COM και αναμείξεων διαφορετικών συγκεντρώσεων επιβραδυντή

Βάσει του παραπάνω Σχήματος συνεπάγεται ότι η κατάλληλη συγκέντρωση επιβραδυντή στο μονομερές μίγμα είναι 0.25% κατά βάρος, καθώς με αυτή επιτυγχάνεται ο ελάχιστος χρόνος πάχυνσης του τσιμεντοπολφού. Ο χρόνος αυτός πλησιάζει, όπως φαίνεται, το χρόνο πάχυνσης του καθαρού τσιμέντου.



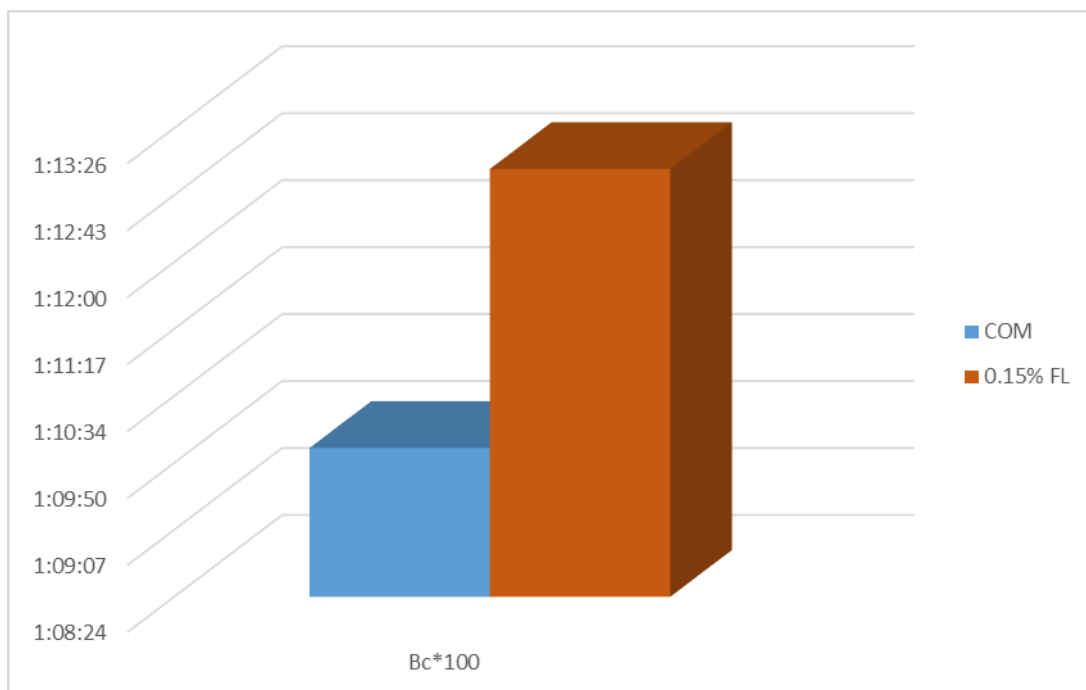
Σχήμα 14: Συγκριτικό διάγραμμα καθαρού τσιμέντου COM και αναμείξεων διαφορετικών συγκεντρώσεων αντιαφριστικού

Από το παραπάνω Σχήμα συνεπάγεται ότι η κατάλληλη συγκέντρωση αντιαφριστικού στο μονομερές μίγμα είναι 0.15% κατ' όγκο, καθώς με αυτή επιτυγχάνεται ο ελάχιστος χρόνος πάχυνσης του τσιμεντοπολφού, ο οποίος συγκριτικά με το καθαρό τσιμέντου είναι μικρότερος.



Σχήμα 15: Συγκριτικό διάγραμμα καθαρού τσιμέντου COM και αναμείξεων διαφορετικών συγκεντρώσεων διασκορπιστή.

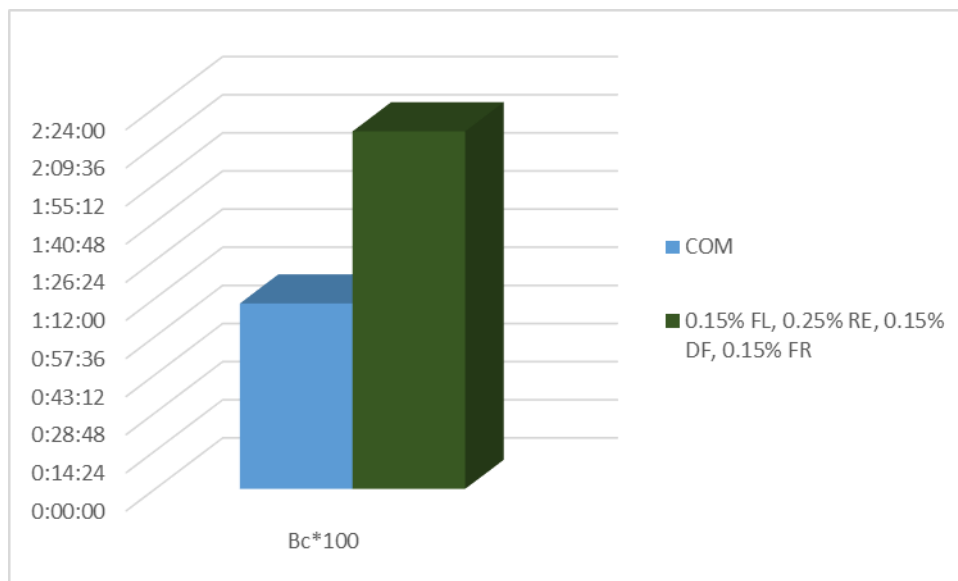
Από το παραπάνω Σχήμα συνεπάγεται ότι η κατάλληλη συγκέντρωση διασκορπιστή στο μονομερές μίγμα είναι 0.15% κατά βάρος, καθώς με αυτή επιτυγχάνεται ο ελάχιστος χρόνος πάχυνσης του τσιμεντοπολφού. Αυτός ο χρόνος είναι ελάχιστα αυξημένος από το χρόνο πάχυνσης του καθαρού τσιμέντου.



Σχήμα 16: Συγκριτικό διάγραμμα καθαρού τσιμέντου COM και ανάμιξης ρυθμιστή απώλειας ροής

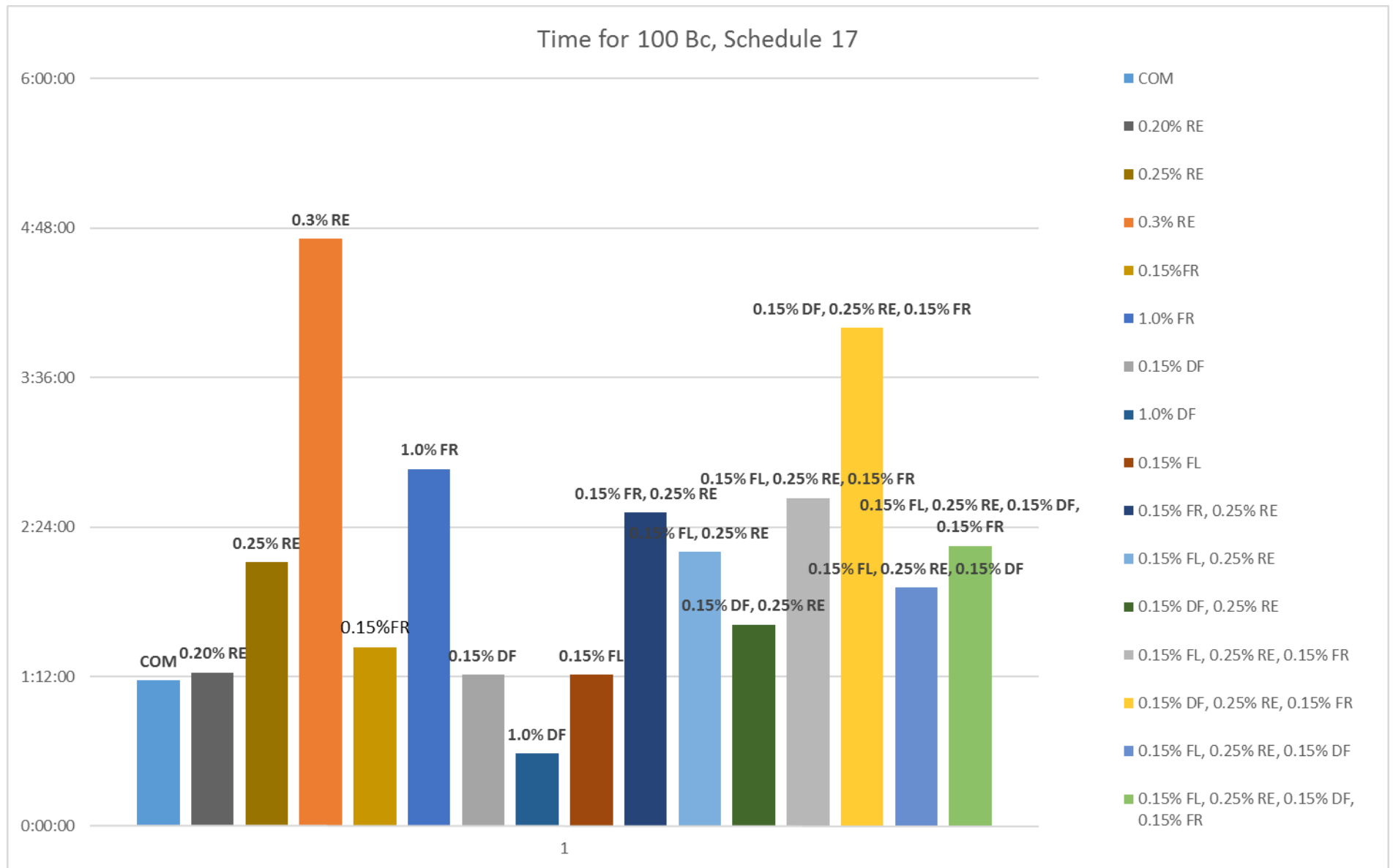
Βάσει του παραπάνω Σχήματος συμπεραίνεται ότι η χρήση ρυθμιστή απώλειας ροής σε μονομερές μίγμα αυξάνει κατά πολύ το χρόνο πάχυνσης του τσιμεντοπολφού και η κατάλληλη συγκέντρωση είναι 0.15% κατά βάρος.

Ακολουθεί ένα συγκριτικό διάγραμμα καθαρού τσιμέντου και τετραμερούς μιγμάτων προσθέτων.

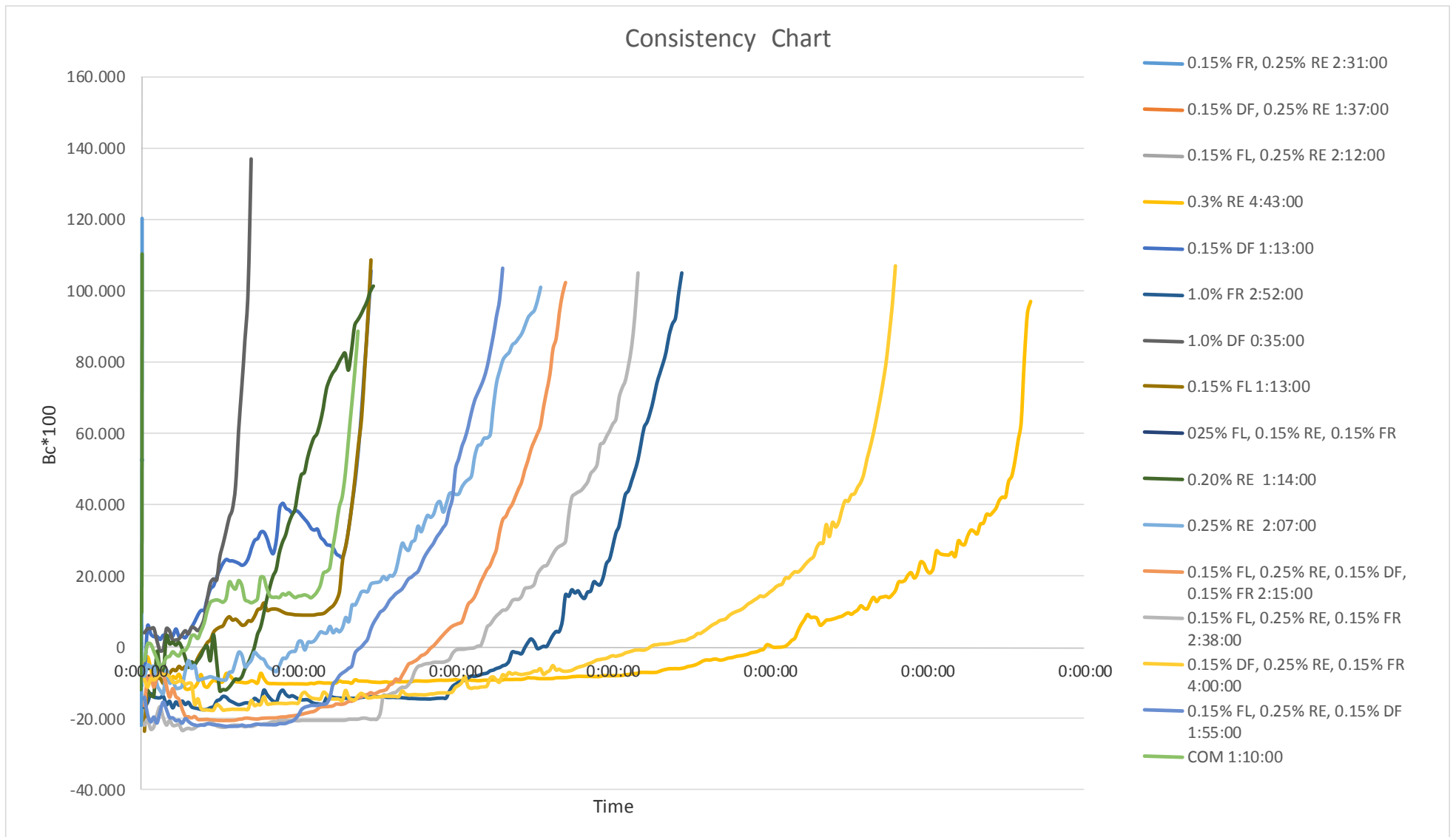


Σχήμα 17: Συγκριτικό διάγραμμα καθαρού τσιμέντου COM και τετραμερούς μίγματος προσθέτων

Εν τέλει ακολουθεί ένα συγκριτικό διάγραμμα όλων των μονομερών, διμερών, τριμερών και της τετραμερούς ανάμειξης προσθέτων σε συγκεκριμένες αναλογίες, το οποίο παρέχει μία συνολική εικόνα της διακύμανσης του χρόνου πάχυνσης ανάλογα την ανάμειξη και την εκάστοτε συγκέντρωση.



Σχήμα 18(α): Συγκριτικό διάγραμμα καθαρού τιμέντου COM και διαφορετικών αναμειξεων και αναλογιών με διαφορετικά πρόσθετα.



Σχήμα 18(β): Συγκριτικό διάγραμμα καθαρού τσιμέντου COM και διαφορετικών αναμειξων και αναλογιών με διαφορετικά πρόσθετα σε σχέση με το χρόνο.

Όπως παρατηρείται τα δείγματα με επιβραδυντή (RE) και το δείγμα με διασκορπιστή (FR) έχουν επιβραδυντική δράση ενώ τα δείγματα με αντιαφριστικό (DF) και με ρυθμιστή απώλειας ροής (FL) έχουν επιταχυντική δράση. Παράλληλα παρατηρείται ότι όσο αυξάνει η συγκέντρωση του επιβραδυντή στο δείγμα τόσο αυξάνει ο χρόνος πάχυνσης. Επίσης, όλοι οι διμερείς και τριμερείς συνδυασμοί προσθέτων μας δίνουν αύξηση χρόνου πάχυνσης καθώς και ο συνδυασμός 4 προσθέτων. Με αναφορά τον χρόνο των 2 ωρών ιδιαίτερο ενδιαφέρον δείχνει η σύνθεση 0.15% DF, 0.25% RE, 0.15% FR σε σύγκριση με την τετραμερή σύνθεση (0.15% FL, 0.25% RE, 0.15% DF, 0.15% FR) η οποία παραμένει στις 2.15 ώρες χρόνου πάχυνσης.

Συμπεράσματα

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία μελετήθηκε η συνδυαστική επίδραση προσθέτων τσιμέντων γεωτρήσεων στο χρόνο πάχυνσης ρευστοαιωρημάτων και εξήχθησαν συμπεράσματα για τη συμπεριφορά αυτών.

Εμπορικό τσιμέντο γεωτρήσεων πετρελαίου API class G μαζί με πρόσθετα χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των ρευστοαιωρημάτων. Για το τσιμέντο αυτό έγιναν μετρήσεις των φυσικομηχανικών ιδιοτήτων του, δηλαδή μέτρηση ρεολογικών ιδιοτήτων, αντοχής υλικού, απώλειας υγρών και χρόνου πάχυνσης (schedule 5). Επίσης, έγιναν οι χημικές αναλύσεις XRF. Από τις παραπάνω αναλύσεις και μετρήσεις και σύμφωνα με το πρότυπο API10A/ISO10426-1 επιβεβαιώθηκε ότι το τσιμέντο ανήκει στην κλάση G.

Παράλληλα, μελετήθηκε η πορεία της ενυδάτωσης του τσιμέντου με ορυκτολογική και θερμική ανάλυση και ταυτοποιήθηκαν τα προϊόντα ενυδάτωσης: ετρινγκίτης και πορτλαντίτης.

Ακόμη έγιναν χημικές αναλύσεις FTIR σε κάθε πρόσθετο που χρησιμοποιήθηκε, ώστε να εντοπισθούν οι χημικές ομάδες που επηρεάζουν την επιβράδυνση στο χρόνο πάχυνσης.

Ακολούθως, έγιναν οι επιπλέον μετρήσεις χρόνου πάχυνσης στα ρευστοαιωρήματα σύμφωνα με το πρότυπο API 10B (schedule 17). Το προαναφερθέν πρότυπο συνιστάται για μετρήσεις που προσομοιώνουν τις υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας σε μεγάλο βάθος γεωτρήσεων.

Οι μετρήσεις χρόνου πάχυνσης έγιναν αρχικά σε καθαρό τσιμέντο COM και εν συνεχεία επιλέχθηκαν διάφορες συγκεντρώσεις και αναμείξεις προσθέτων απ' όπου συνολικά προέκυψαν μείγματα προσθέτων: μονομερή, διμερή, τριμερή και ένα τετραμερές.

Παρατηρείται ότι ο χρόνος πάχυνσης για το καθαρό τσιμέντο COM στις πιο ανώδυνες συνθήκες του schedule 5 είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με το χρόνο πάχυνσης όταν οι συνθήκες είναι πιο έντονες, όπως συμβαίνει σύμφωνα με το schedule 17.

1. Ακολουθούν οι παρατηρήσεις και τα συμπεράσματα για τα διάφορα χημικά πρόσθετα σε μονομερή δείγματα:

Επιβραδυντής: Η συγκέντρωση επιβραδυντή στο μονομερές μίγμα είναι 0.25% και επιλέχθηκε καθώς με αυτή επιτυγχάνεται ο χρόνος πάχυνσης 2 ωρών. Από τις δοκιμές που έγιναν, μικρές αυξομειώσεις στη συγκέντρωση επηρεάζουν σημαντικά το χρόνο πάχυνσης και η τελική επιλογή της συγκέντρωσης έγινε, ώστε να είναι ικανοποιητική η μεταβολή της τιμής του χρόνου πάχυνσης, σε σχέση με το χρόνο του καθαρού τσιμέντου.

Ρυθμιστής απώλειας ροής: Συμπεραίνεται ότι η χρήση ρυθμιστή απώλειας ροής σε μονομερές μίγμα μειώνει το χρόνο πάχυνσης του ρευστοαιωρήματος, και η συγκέντρωση που δεν επηρεάζει το χρόνο πάχυνσης είναι 0,15%. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε επιταχυντική δράση σε μείγμα τσιμέντου με ρυθμιστή απώλειας ροής.

Διασκορπιστής: Η συγκέντρωση διασκορπιστή που επιλέχθηκε στο μονομερές μίγμα είναι 0.15%, καθώς με αυτή επιτυγχάνεται ο ελάχιστος χρόνος πάχυνσης του ρευστοαιωρήματος, οποίος συγκριτικά με το καθαρό τσιμέντο είναι ελάχιστα αυξημένος. Από δοκιμές σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προέκυψε ότι το συγκεκριμένο πρόσθετο λειτουργεί και αυτό επιβραδυντικά.

Αντιαφριστικό: Η τελική συγκέντρωση αντιαφριστικού στο μονομερές μίγμα είναι 0,15%, καθώς με αυτή επιτυγχάνεται ο ελάχιστος χρόνος πάχυνσης του ρευστοαιωρήματος. Σε συγκέντρωση 1% λειτουργεί επιταχυντικά, δηλαδή μειώνει το χρόνο πάχυνσης.

Ο χρόνος πάχυνσης θα έπρεπε να ελέγχεται κυρίως από τη συγκέντρωση του επιταχυντή, για αυτό και επιλέχθηκαν συγκεντρώσεις προσθέτων που στα υπόλοιπα μονομερή δείγματα ο χρόνος πάχυνσης ήταν περίπου ίδιος με τον χρόνο του ρευστοαιωρήματος χωρίς τα πρόσθετα(περίπου 1ώρα).

2. Όσον αφορά τα διμερή μείγματα συμπεραίνεται ότι όλα αυξάνουν το χρόνο πάχυνσης στον επιθυμητό χρόνο(περίπου 2 ώρες) για τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν, συγκριτικά με αυτόν του καθαρού τσιμέντου, με ελάχιστη αύξηση να εμφανίζει το μείγμα 0,15% DF/ 0,25% RE (αντιαφριστικό/επιβραδυντής).
3. Ακολούθως και τα τριμερή μείγματα αυξάνουν το χρόνο πάχυνσης στον επιθυμητό χρόνο, συγκριτικά με αυτόν του καθαρού τσιμέντου, περισσότερο από τα διμερή. Μικρότερη αύξηση παρουσιάζει το μείγμα 0,15% FL/0,25% RE/0,15% DF (ρυθμιστής απώλειας ροής/επιβραδυντής/αντιαφριστικό).
4. Το τετραμερές δείγμα αυξάνει το χρόνο πάχυνσης στον επιθυμητό χρόνο. (περίπου 2 ώρες)

Πίνακας 16: Χρόνοι Πάχυνσης μειγμάτων σε αύξουσα σειρά

Χρόνος Πάχυνσης	Ονομασία Μείγματος
1:10:00	CEM
1:13:00	0.15% DF
1:13:00	0.15% FL
1:26:00	0.15%FR
1:37:00	0.15% DF, 0.25% RE
1:55:00	0.15% FL, 0.25% RE, 0.15% DF
2:07:00	0.25% RE
2:12:00	0.15% FL, 0.25% RE
2:15:00	0.15% FL, 0.25% RE, 0.15% DF, 0.15% FR
2:31:00	0.15% FR, 0.25% RE
2:38:00	0.15% FL, 0.25% RE, 0.15% FR
4:00:00	0.15% DF, 0.25% RE, 0.15% FR

Όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα όπου ταξινομούνται τα πρόσθετα βάση αύξουσας τιμής χρόνου πάχυνσης, οι συνθέσεις που έχουν επιθυμητό αποτέλεσμα είναι είναι όλων των μονομερών. Σχετικά με τα διμερή μείγματα, ενώ με το διμερές 0.15% FL, 0.25% RE παρουσιάζει περίπου τον ίδιο χρόνο πάχυνσης με το δείγμα αναφοράς (0.25% RE), τα άλλα δύο, 0.15% DF, 0.25% RE και 0.15% FR, 0.25% RE, έχουν επιταχυνόμενη και επιβραδυνόμενη τάση αντίστοιχα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η σύνθεση 0.15% DF, 0.25% RE, 0.15% FR καθώς ο χρόνος πάχυνσης αυξάνεται κατά πολύ από το δείγμα αναφοράς (4ώρες).

Αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι ότι τις παραπάνω μετρήσεις τις επηρεάζουν η αλλαγή στη μάζα του δείγματος και η επίδραση της θερμοκρασίας σε κάθε πρόσθετο, εκτός από τις χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσθέτων και μεταξύ του τσιμέντου και των προσθέτων.

Παράρτημα



Εικόνα 4: Αναδευτήρας πιστοποιημένος για τη διεξαγωγή μετρήσεων σύμφωνα με τα πρότυπα API.



Εικόνα 5: Καλούπι δοκιμίων για τη διεξαγωγή δοκιμασιών αντοχής υλικών



Εικόνα 6: Συσκευή μέτρησης χρόνου πάχυνσης

Βιβλιογραφία

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία:

1. Alilou, V. K., Teshnehlab, M. (2010), "Prediction of 28-day compressive strength of concrete on the third day using artificial neural networks", CSC Journals, Kuala Lumpur, Malaysia, International Journal of Engineering (IJE), Vol.3, pp. 565-576.
2. Nygaard, R. (2010), "Well Design and Well Integrity", Institute for Sustainable Energy, Environment and Economy (ISEEE)
3. Aggarwal, P.S., Gard, J.A. and Glasser, F.P. (1972). 'Synthesis and properties of dicalcium aluminate, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ', Cem. Concr. Res., 2, 291–7.
4. Gartner, E.M. and Gaidis, J.M., in Materials Science of Concrete I, J.Skalny (ed.), p. 95, American Ceramic Society, Westerville, Ohio, USA (1989).
5. Welch, J.H. and Gutt, W. (1959). 'Tricalcium silicate and its stability within the system $\text{CaO}\text{-SiO}_2$ ', J. Am. Ceram. Soc. 42, 11–5
6. Damidot, D. and Nonat, A., Proc. 9th Cong. Chem. Cem., New Delhi, Vol. III, p. 227 (1992).
7. Darbe, R., Gordon, C., Morgan, R. (2008), "Slurry Design Considerations for Mechanically Enhanced Cement Systems", paper presented at the 2008 AADE Fluids Conference and Exhibition held at the Wyndam Greenspoint Hotel, Houston, Texas, April 8-9.
8. Energy API- Exploration & Production, 2013
9. Draft International Standard ISO/DIS 10426-2 - [Petroleum and natural gas industries — Cements and materials for well cementing —Part 2: Testing of well cements
10. [V.S._Ramachandran]_Concrete_Admixtures_Handbook_
11. Shahriar, A. (2011), Investigation on Rheology of Oil Well Cement Slurries, School of Graduate and Postdoctoral Studies, The University Of Western Ontario, PhD thesis

12. ACCESS (2013), Bensted, J. (1992), Class G and H basic oil well cements, <http://www.accessmylibrary.com/article-1G1-12420301/class-g-and-h.html>, τελευταία πρόσβαση στις 21/07/2013
13. Bishop, M. and Barron, A. R.: Cement Hydration Inhibitions with Sucrose, Tartaric Acid, and Lignosulfonate: *Analytical and Spectroscopic Study, Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45 (2006) 7042-7049.
14. Al Yami, A. S., Al-Arfaj, M. K., Nasr-El-Din, H. A., Jennings, S. S., Khafiji, A. I., Ariani, M. H., and Humaidi, A. S. A.: Development of new Retarder Systems to Mitigate Differential Cement Setting in Long Deep Liners, paper presented in SPE/IADC Middle East Drilling and Technology Conference (Oct 22-27, 2007), Cairo, Egypt
15. Scrivener, K. L. and Kirkpatrick, R. J.: Innovation in use and research on Cementous material, *Cement and Concrete Research*. 38 (2008) 128-136
16. Guan, B., Ye, Q., Zhang, J., Lou, W., and Wu, Z.: Interaction between [alpha]-calcium sulfate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process, *Cement and Concrete Research*. 40 (2010) 253-259
17. Al-Wahedi, Y., Awayes, J., and Bassioni, G.: Influence of classical and modern superplasticizers on the chemical and rheological behaviour of oil well cement: a comparative study, *Advances in Cement Research*. 23 (2011) 175-184
18. Bassioni, G.: The influence of Cement Composition on Superplasticizers Efficiency, *International Journal of Engineering*. 3 (2010) 577-587
19. Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Figi, R., and Gauckler, L.: Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C₃A amount, *Cement and Concrete Composites*. 31 (2009) 153-129

20. Cheung, J., Jeknavorian, A., Roberts, L., and Silva, D.: Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, *Cement and Concrete Research*. 41. (2011) 1289-1309
21. Nelson, E. B.: Well Cementing, 1st ed, Schlumberger Educational Services, Sugar Land, 1990
22. Cutforth. H. G.: "Low water-loss cement slurry and method of cementing a well therewith" U. S. Patent No. 2.598.675 (1949)
23. Woodard G. W. and Merkle G. H.: "Composition of hydraulic cement and polyvinyl acetate and use thereof" U. S. Patent No. 3.158.520 (1952)
24. Parcevaux. P. A. et al.: "Cement Compositions for Cementing Wells. Allowing Pressure Gas-Channelling in the Cemented Annulus to be Controlled." U.S. Patent No. 4.537.918 (1985).
25. Binkley, G. W.. Dumbauld G. K.. and Collins. R. E.: " Factors affecting the rate of deposition of cement in unfractured perforations during squeeze-cementing operations" paper SPE 891-G. 1957
26. Desbrieres. J: "Influence of polymeric additives on cement filter-cake Permeability" R. Soc. Chem. (1988) 67. 62-67
27. Christian. W. W.. Chatterji. J. and Osroot, G. W.: "Gas Leakage in Primary Cementing-A Field Study and Laboratory Investigation." JPT '(Nov. 1076) 1361-1 369.
28. Fletcher, P. (1995). Prediction of Thickening Times of Oil Field Cements Using Artificial Neural Networks and Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Advanced Cement Based Materials*, 2(1), 21–29. [http://doi.org/10.1016/1065-7355\(94\)00019-A](http://doi.org/10.1016/1065-7355(94)00019-A)
29. Bensted, J. (1993). A Simple Retarder Response Test for Oilwell Cements At High Temperatures. *Cement and Concrete Research*, 23, 1245–1249.
30. Adams, L.D. (year). 'Manufacture of Portland cement C3A-compounds, including C3A', Proc. 14th Int. Conf. Cem. Micr., Costa Mesa, California, 134–44.

31. D. Velissariou, N. Katsiotis, P. Tsakiridis, M. Beazi-Katsioti, "Hydration study of oil well cements and the relation with their chemical and physical characteristics", 9th International Conference on "Instrumental Methods of Analysis-Modern Trends and Applications", Kalamata, 20-24th September, 2015.
32. D. Velissariou, N. Katsiotis, P. Tsakiridis, M. Katsiotis, M. Beazi-Katsioti (2016). Synthesis and characterization of oil-well class G cement clinker. Materials Research Bulletin. (Submitted)

Ελληνική Βιβλιογραφία:

1. Ρούτουλας Α.Τ., " Έλεγχος ποιότητας και τεχνολογία δομήσιμων υλικών", Σημειώσεις μαθήματος, Γενικό Τμήμα Φυσικής, Χημείας και Τεχνολογίας Υλικών, ΤΕΙ Πειραιά, 2010
2. Σ. Τσίμας, Σ. Τσιβιλής, 'Επιστήμη και τεχνολογία τσιμέντου', Ε.Μ.Π, Αθήνα 1999.
3. Κ. Γαλανοπούλου, 'Φυσικές και μηχανικές ιδιότητες μιγμάτων τσιμέντου και τσιμέντου Πόρτλαντ', Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π. Αθήνα 1996.
4. Τσακαλάκης, Κ., Τεχνολογία Παραγωγής Τσιμέντου και Σκυροδέματος, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Αθήνα 2010
5. Κελεσίδης, Β. Χ. (2009), "Τεχνική Γεωτρήσεων", Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά
6. Στιβανάκης Β., "Έρευνα και ανάπτυξη νέων δομικών υλικών από στερεά παραπροϊόντα λιγνιτικής καύσης ενεργειακού κέντρου Μεγαλόπολης", Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2003
7. Τσίπρας Θ., «Χαρακτηρισμός και μελέτη ενυδάτωσης τσιμέντων γεωτρήσεων τύπου G», Διπλωματική Εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, 2015