

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Διπλωματούχου Χημικού Μηχανικού Ε.Μ.Π.

Βελισσαρίου Δημητρίου

**Μέθοδοι Πρόληψης Αστοχιών στην
Τσιμέντωση Γεωτρήσεων Πετρελαίου
Oil Well Cementing Fail Prevention Methods**



Επιβλέπουσα: Ομ.Καθηγήτρια Μπεάζη-Κατσιώτη Μαργαρίτα

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022

Ευχαριστίες

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στη Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημικών Επιστημών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, κατά το διάστημα από τον Ιούλιο 2013 μέχρι και τον Νοέμβριο 2021.

Θα ήθελα καταρχήν να ευχαριστήσω την αγαπητή μου Ομ.Καθηγήτρια, κα Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη για την ανάθεση της παρούσας διδακτορικής διατριβής, για τα ενδιαφέροντα θέματα, τις πολλές επιστημονικές συζητήσεις και την ακούραστη επίβλεψη αυτής της διδακτορικής διατριβής, καθώς επίσης και για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα αντικείμενο που ανταποκρίνεται πλήρως στα επιστημονικά μου ενδιαφέροντα. Επιπλέον, είμαι πολύ ευγνώμων για τις πολλές συμβουλές και τα ερεθίσματα, τα οποία συνέβαλαν σημαντικά στην προσωπική μου ολοκλήρωση.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Ομ.Καθηγήτρια Αντωνία Μοροπούλου, για τις καθ' όλα εποικοδομητικές συζητήσεις και συμβουλές της σχετικά με την κατεύθυνση και εφαρμογή του θέματος της διδακτορικής διατριβής, αλλά και για την εξαιρετική συνεργασία μας σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης του διδακτορικού μου.

Ευχαριστώ επίσης την Ομ.Καθηγήτρια Μαρία Λοϊζίδου-Μαλαμή, για την ενθάρρυνση, την καθοδήγηση και τις συμβουλές της καθ' όλη τη διάρκεια της ερευνητικής μου προσπάθειας υποστηρίζοντάς με σε όλα τα επιστημονικά αλλά και πρακτικά προβλήματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της έρευνας.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω για την συνεργασία, τους πόρους και τις γνώσεις που μου προσέφεραν τους: κ.Ε.Χανιωτάκη, κ.Γ.Μαρίνο, Δρ.Δ.Παπαγεωργίου, Δρ.Μ.Κατσιώτη, Δρ.Ν.Πιστοφίδη που μου έδωσαν τη δυνατότητα εκπόνησης μεγάλου τμήματος του πειραματικού μέρους στις ερευνητικές εγκαταστάσεις της Διεύθυνσης Έρευνας, Καινοτομίας και Ποιότητας του Ομίλου ΤΙΤΑΝ στο εργοστάσιο Καμαρίου, για τα δεδομένα που μου παρείχαν καθώς και γιατί μου διέθεσαν πολύτιμο χρόνο υποστηρίζοντάς με σε όλα τα επιστημονικά αλλά και πρακτικά προβλήματα που προέκυψαν κατά τη διάρκεια της έρευνας.

Ευχαριστώ θερμά από τον Όμιλο Holcim τους κ.Ν.Μπόζο, κ.Β.Κατερέλο, κ.Γ.Στρουμπούλη για την καλή μας συνεργασία, την επιστημονική τους καθοδήγηση και την δυνατότητα που μου έδωσαν να διεξάγω μετρήσεις με χρήση εξαιρετικά εξειδικευμένων μεθόδων για την αξιολόγηση των επιδόσεων τσιμέντων γεωτρήσεων πετρελαίου στο Εργαστήριο ποιοτικού ελέγχου στο Εργοστάσιο του Μηλακίου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Επίκ. Καθηγητή ΕΜΠ Πέτρο Τσακιρίδη για την καλή μας συνεργασία, τις συμβουλές του σε πολλά επιστημονικά θέματα καθώς και τον χρόνο που αφιέρωσε για την παρακολούθηση της διδακτορικής μου διατριβής και τον Επίκ. Καθηγητή Σχολής Ευελπίδων Κωνσταντίνο Κολοβό για τις συζητήσεις και την αγαστή συνεργασία μας, καθώς και για τη συμμετοχή τους στην Επταμελή Εξεταστική Επιτροπή της διατριβής μου.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής για την τιμή που μου έκαναν να αποτελέσουν μέλη της εξεταστικής επιτροπής για τον χρόνο που αφιέρωσαν και τα εποικοδομητικά σχόλια και προτάσεις που έκαναν στην παρούσα διατριβή και πιο συγκεκριμένα την Καθηγήτρια ΕΜΠ Κωνσταντίνα Κόλλια και τον Καθηγητή ΕΜΠ Κωνσταντίνο Κορδάτο.

Ευχαριστώ επίσης τον υπ. Διδάκτορα ΕΜΠ Παντελή Καρατζά, για την πολύτιμη γνώση και υποστήριξη που μου παρείχε σχετικά με την κατανόηση και εφαρμογή των υπολογιστικών μεθόδων, όπως επίσης και για τις ενδιαφέρουσες επιστημονικές ανησυχίες που συνεχίζουμε και μοιραζόμαστε.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ.Νικόλαο Κατσιώτη, με τον οποίο είχα την τύχη να συνεργαστώ τα χρόνια των διδακτορικών μου σπουδών, για τις ποικίλες επιστημονικές και προσωπικές μας συζητήσεις, για την υποστήριξη και την προθυμία του για συνεργασία καθώς και τη διαρκή υποστήριξη του μέχρι την ολοκλήρωσή της.

Μέρος της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο ενός ευρύτερου προγράμματος με τίτλο «Ανάπτυξη καινοτόμων τσιμέντων για γεωτρήσεις πετρελαίου/φυσικού αερίου/γεωθερμίας με ιδιότητες αυτοϊάσης» που χρηματοδοτήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος Πρόγραμμα Ανάπτυξης Βιομηχανικής Έρευνας και Τεχνολογίας (ΠΑΒΕΤ) 2013 (Κωδικός Έργου: 1531-BET-2013) της Γενικής Γραμματείας Έρευνας & Τεχνολογίας του Υπουργείου Παιδείας & Θρησκευμάτων, Πολιτισμού & Αθλητισμού. Θα ήθελα λοιπόν, να ευχαριστήσω για τις ενδιαφέρουσες επιστημονικές αναζητήσεις και για την οικονομική υποστήριξη που μας παρασχέθηκε για την εκπόνηση της διδακτορικής.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υποστήριξη που μου πρόσφεραν απλόχερα από την πρώτη στιγμή, για τα ερεθίσματα και τη δυνατότητα να σπουδάσω και που πάντα με στήριζε και με στηρίζει στις επιλογές μου. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θέλω να δώσω σε όλους τους ανθρώπους μου που μαζί βρίσκουμε δύναμη, κίνητρο και κουράγιο για να συνεχίζουμε και να καταφέρνουμε τα πάντα μαζί.

Αθήνα, 28/02/2022

Συμβουλευτική Επιτροπή:

Ομ.Καθ. Μαργαρίτα Μπεάζη Κατσιώτη- Επιβλέπουσα

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών

Ομ.Καθ. Αντωνία Μοροπούλου

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών

Ομ.Καθ. Μαρία Λοιζίδου

Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών

Εξεταστική Επιτροπή:

Μαργαρίτα Μπεάζη-Κατσιώτη, Ομ.Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Αντωνία Μοροπούλου, Ομ.Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Μαρία Λοιζίδου-Μαλαμή, Ομ.Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Κωνσταντίνα Κόλλια, Καθηγήτρια Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Κωνσταντίνο Κορδάτο, Καθηγητή Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ

Πέτρο Τσακιρίδη, Επίκ. Καθηγητή Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Ε.Μ.Π.

Κωνσταντίνο Κολοβό, Επίκ. Καθηγητή Στρατιωτικής Σχολής Ευελπίδων

Copyright © Δ.Βελισσαρίου, 2021. Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος / All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας Διδακτορικής Διατριβής, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα Ερωτήματα που αφορούν στην χρήση της Διατριβής για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον Συγγραφέα. Οι απόψεις και τα συμπεράσματα σε αυτήν την Διατριβή εκφράζουν τον Συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

"Η έγκριση της Διδακτορικής Διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του Συγγραφέα" (Ν. 5343/1932. Άρθρο 202)

Περίληψη

Διαφορετικοί παράμετροι όπως : Η γεωμορφολογία σε μια δεδομένη λεκάνη, οι περιβαλλοντικές συνθήκες, τα πρότυπα και οι μέθοδοι που εφαρμόζονται και η αποτελεσματικότητα κατασκευής του πηγαδιού επηρεάζουν την ακεραιότητα της τσιμεντώσεως των γεωτρήσεων καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του. Η τσιμεντώση γεωτρήσεων πετρελαίου αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα στάδια κατά το οποίο επιλέγονται βέλτιστες πρακτικές στις εργασίες τοποθέτησης τσιμέντου ώστε να επιτευχθεί κατάλληλη ρεολογική συμπεριφορά των ρευστοαιωρημάτων, επαρκής ζωνική θωράκιση και ανθεκτικότητα στις αλλαγές πιέσεων και θερμοκρασιών κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του. Ενδεχόμενες αστοχίες μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές κοινωνικές, περιβαλλοντικές και οικονομικές συνέπειες.

Στόχος της παρούσας διατριβής είναι η μελέτη μεθόδων αποφυγής αστοχιών και διασφάλισης της τσιμεντώσεως των πηγαδιών και της επίδρασης της αρχικής σύστασης του τσιμέντου στις τελικές ιδιότητες του τσιμεντοπολφού λόγω χρήσης προσθέτων και επίδρασης διαφορετικών συνθηκών θερμοκρασίας πίεσης.

Αρχικά αναπτύσσεται η λογική σχεδιασμού του ευρέως χρησιμοποιούμενου ειδικού τύπου τσιμέντου API 10A CLASS G Υψηλής Ανθεκτικότητας σε Θειικά (High Sulphate Resistant- HSR), κατάλληλου για τσιμεντώσεις γεωτρήσεων πετρελαίου σε μεγάλα βάθη. Με επιλογή κατάλληλων πρώτων υλών (πχ. χαμηλές συγκεντρώσεις σε αλκάλια και επίτευξη χαμηλού C_3A) και χρήση κατάλληλων πρακτικών (ξήρανση, έλεγχος κοκκομετρίας και συνθηκών έψησης) το παραχθέν κλίνκερ συναλέστηκε με διυδρίτη ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) και παρήχθη το εργαστηριακό τσιμέντο (LAB) στο οποίο πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές που προδιαγράφονται από το πρότυπο API 10A. Οι επιδόσεις του εργαστηριακού τσιμέντου (LAB) που επιτεύχθηκαν ανταποκρίνονται σε τσιμέντο κλάσης G HSR. Οι ίδιες δοκιμές πραγματοποιήθηκαν και σε εμπορικά διαθέσιμο τσιμέντο κλάσης G HSR (COM), με διαφορετική αρχική σύσταση και πραγματοποιήθηκε συγκριτική μελέτη των επιδόσεων τους βάση API 10A, και διερευνήθηκαν οι αντιδράσεις ενυδάτωσης και τα προϊόντα τους.

Για την εκτίμηση της αντλησιμότητας των ρευστοαιωρημάτων γεωτρήσεων πετρελαίου, ο χρόνος πάχυνσης είναι μια από τις βασικές επιδόσεις που παρακολουθούνται και περιγράφονται στο API 10B. Για την μέτρηση του, χρησιμοποιείται συσκευή μέτρησης συνεκτικότητας (Κονσιστόμετρο), όπου το ρευστοαιώρημα τοποθετείται σε αυτόκλειστο στροφέιο, το οποίο περιστρέφεται συνεχώς με ταυτόχρονη αλλαγή των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας. Όταν το μείγμα δεν είναι πια εργάσιμο άρα έχει υψηλή συνεκτικότητα (100Bc), ο χρόνος πάχυνσης καταγράφεται.

Για την ρύθμιση της συγκεκριμένης ιδιότητας, μελετήθηκαν ρευστοαιωρήματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις επιβραδυντή, με μέτρηση του Χρόνου πάχυνσης σε πρόγραμμα Υψηλών Θερμοκρασιών/ Υψηλών Πιέσεων (ΥΘ/ΥΠ) παρατηρήθηκε ότι με μικρές αλλαγές στην περιεκτικότητα του επιβραδυντή υπήρχε σημαντική αύξηση του χρόνου πάχυνσης. Αφού επιλέχθηκε η συγκέντρωση επιβραδυντή όπου επιτυγχάνει συγκεκριμένη επίδοση χρόνου πάχυνσης, μελετήθηκε η συνδυαστική επίδραση σταθερών συγκεντρώσεων ευρέως χρησιμοποιούμενων προσθέτων (ρυθμιστές απώλειας ρευστών, μείωσης διασποράς και αφρισμού) για την παρακολούθηση ενδεχόμενων συνεργιστικών/ανταγωνιστικών δράσεων των προσθέτων στις τελικές ιδιότητες του ρευστοαιωρήματος στις ίδιες συνθήκες ΥΘ/ΥΠ. Όπως προκύπτει η χρήση προσθέτων έχει σημαντική επίδραση στον χρόνο πάχυνσης του ρευστοαιωρήματος ανεξαρτήτως προοριζόμενης χρήσης, λόγω συνεργιστικών/ανταγωνιστικών δράσεων και υπάρχει ανάγκη πειραματικής εκτίμησης ειδικότερα σε μείγματα με διαφορετικά πρόσθετα. Επίσης οι συνθήκες ΥΘ/ΥΠ που επικρατούν επηρεάζουν το ρυθμό ενυδάτωσης του τσιμέντου άρα και την συμπεριφορά των προσθέτων με το τσιμέντο.

Επίσης σαν εναλλακτική των πειραματικών εκτιμήσεων διερευνήθηκε υπολογιστική μελέτη του χρόνου πάχυνσης και διερεύνηση συσχετισμού τελικών ιδιοτήτων ρευστοαιωρήματος τσιμέντου γεωτρήσεων με αρχικές ιδιότητες ξηρού τσιμέντου με χρήση τεχνικών μηχανικής μάθησης και ο

συσχετισμός μεταξύ μετρήσιμων ιδιοτήτων μη ενυδατωμένου τσιμέντου και τελικών επιδόσεων του. Για την συγκεκριμένη έρευνα κατασκευάστηκε βάση δεδομένων από 230 περιπτώσεις τσιμέντων πετρελαιοπηγών, τα οποία συλλέχθηκαν από τη βιομηχανία (καθημερινά αποτελέσματα παραγωγής - ημερήσιοι μέσοι όροι δειγμάτων που έχουν πραγματοποιήσει οι επιθυμητές χημικές αναλύσεις, φυσικές και μηχανικές μετρήσεις). Επιτεύχθηκε συσχετισμός μεταξύ των ιδιοτήτων του ξηρού τσιμέντου με το χρόνο πάχυνσης και επιβεβαιώθηκε ότι οι φυσικοχημικές παράμετροι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη των ιδιοτήτων του τσιμέντου.

Κατά τις πρώτες περιόδους ενυδάτωσης τσιμέντου, η αυξημένη θερμοκρασία θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε αναπτύξη ρωγμών που σχετίζονται με χημικές αντιδράσεις ή διακυμάνσεις στη θερμότητα και την υγρασία. Για την παρακολούθηση του ρυθμού ενυδάτωσης των τσιμέντων γεωτρήσεων πετρελαίου έγιναν μετρήσεις σε ρευστοαιωρήματα που περιείχαν LAB και Υλικά Αλλαγής Φάσης (ΥΑΦ) του εργαστηριακού τσιμέντου (LAB) ώστε να επιτευχθεί ο έλεγχος της αύξησης της θερμοκρασίας του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου λόγω της ικανότητάς τους να αποθηκεύουν θερμική ενέργεια. Τα ΥΑΦ μεταβαίνουν σε διαφορετική φάση -από στερεό σε υγρό, ή αντιστρόφως- απορροφώντας ή απελευθερώνοντας λανθάνουσα θερμότητα από / προς το περιβάλλον. Το σημείο τήξης, η θερμότητα σύντηξης, η πυκνότητα, η θερμική ικανότητα, η θερμική αγωγιμότητα, η χημική συμβατότητα και το κόστος παραγωγής είναι οι κύριες παράμετροι για την επιλογή του καταλληλότερου. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε δοκίμια που είχαν συντηρηθεί σε δυο διαφορετικές συνθήκες (Περιβάλλοντος και σε ΥΘ/ΥΠ). Με την χρήση των συγκεκριμένων υλικών επιτεύχθηκε η μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας και ο έλεγχος του ρυθμού ενυδάτωσης αλλά με σημαντική επίπτωση στις ιδιότητες του τσιμεντοπολφού, ειδικά σε συνθήκες ΥΘ/ΥΠ.

Λέξεις κλειδιά

Τσιμέντα Γεωτρήσεων Πετρελαίου, Ενυδάτωση Τσιμέντου, Χρόνος Πάχυνσης, Υλικά Αλλαγής Φάσης

Abstract

Different Parameters such as: the geomorphology in a given basin, the environmental conditions, the applicable standards and the methods and the construction efficiency of an Oilwell can affect the integrity of the cementation throughout the life of the Oil Well. As cementing is one of the most important stages of an Oilwell, best practices should be used during cement casting, to achieve proper rheological performance for adequate zonal isolation and resistance to changes due to the extreme pressure and temperature condition during the operation. Subsequent failures can lead to significant social, environmental and economic consequences.

The aim of the present dissertation is to study methods for avoiding these failures and ensuring the cementing of Oilwells and the better understanding of the effects, related to the initial composition of the cement and the final properties of the hardened slurry, due to the use of additives and the different pressure temperature conditions in the Oilwell.

Initially, the design logic of the special type of cement API 10A CLASS G is developed which is widely used and suitable for cementing operations at great depths with High Resistance to Sulphates capabilities. After the selection of proper raw materials (eg. low in alkali and low C3A content) and by using best production practices (drying, granulometry control and firing conditions) the produced clinker was grinded with dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and studied according to the methods described in the standard API 10A. The performance of the Laboratory produced Cement (LAB) corresponds to the API 10A Class G HSR Oilwell Cement. The same tests were performed on another commercially available Class G HSR cement (COM), with different initial composition and a comparative study was performed based on API 10A and to investigate the hydration reactions of the two cements and their products.

For the assessment of pumpability, thickening time is one of the key performance parameters as described by API 10A and 10B. To measure it, a Consistometer is used, where the slurry is continuously stirred in an autoclaved container, with simultaneous change of pressure and temperature conditions. When the mixture is no longer miscible, the thickening time is recorded.

To regulate this parameter, slurries with different retarder concentrations were studied, by measuring thickening time under High Temperature/ High pressure Conditions. It was observed that with small changes in the content of the retarder, a significant increase in the thickening time was observed. After selecting the retarder concentration which corresponds to specific thickening time performance, the combined effect of constant concentrations of widely used additives (fluid loss regulators, dispersion and foaming regulators) was studied to investigate potential synergistic / antagonistic effects of the additives at the same HT/HP conditions. As it turns out the combined use of additives can have a significant effect on the final thickening time regardless of intended use of the additive, due to synergistic / competitive actions and there is need for experimental evaluation especially in mixtures with different additives and the HT/HP conditions can affect the hydration rate of the cement and the behavior of the additives in the slurry. As alternative to experimental evaluation a computational study of the thickening time was performed to investigate the correlation of the final properties (thickening time) of Oilwell cement with initial properties of dry cement, using machine learning techniques. For this study, a database was constructed from 230 oil well cements, which were collected by the industry (daily production results - daily averages of samples performed by the desired chemical analyzes, physical and mechanical measurements). The correlation between

measurable properties of unhydrated cement and its final performance was achieved and It was confirmed that the physicochemical parameters can be used as a qualitative signature of each cement.

During the first periods of cement hydration, High temperature conditions can lead to the development of cracks associated with chemical reactions or fluctuations in heat and humidity. For the better monitoring of the rate of hydration of the Oilwell Cements, test were performed on slurries consisted of laboratory produced Oil Well cement (LAB) and Phase Change Materials, i.e. Materials that go into a different phase -from solid to liquid, or vice versa- absorbing or releasing latent heat from / to the environment. The reduction of the temperature increase due to hydration of the Oilwell cement can be achieved by replacing part of the cement with additional cementitious materials that produce less heat. The use of different Phase Change Materials (PCMs) can lead to controlling the temperature rise of oil well cement due to their ability to store thermal energy. Melting point, fusion heat, density, thermal capacity, thermal conductivity, chemical compatibility and production cost are the main parameters for selecting the most suitable PCM. Tests were performed with curing of the specimens in two different curing conditions (ambient and partially in HT/HP conditions). With the use of this materials, the reduction of the maximum temperature and the control of the hydration rate was achieved, but with a significant effect on the properties of the hardened pulp, especially in HT/HP conditions.

Keywords

Oil Drilling Cement, Cement Hydration, Thickening Time, Phase Change Materials

Συντομογραφίες

Στη χημεία του τσιμέντου, ο χημικός τύπος των ορυκτών φάσεων μπορεί να αναγράφεται σε συντομευμένη μορφή. Η συντετμημένη σημειογραφία βασίζεται στην αναπαράσταση των μεταλλικών οξειδίων και όχι των μεμονωμένων στοιχείων:

Συντομογραφία	Χημικός τύπος
A	Al_2O_3
M	MgO
C	CaO
N	Na_2O
F	Fe_2O_3
S	SiO_2
\hat{S}	SO_4^{2-}
H	H_2O
K	K_2O

Οι παρακάτω συντομογραφίες χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τόσο τις φάσεις κλίνκερ, όσο και τα προϊόντα ενυδάτωσης:

Συντομογραφία	Όνοματολογία / Χημικός τύπος
$C_3A \cdot 3CSH_{32}$	Ένυδρο τριθειικό άλας ασβεστίου (ετρινγκίτης) $\{[Ca_6Al_2(OH)_{12}](SO_4)_3 \cdot 26H_2O\}$
$C_3A \cdot CSH_{12}$	Ένυδρο μονοθειικό άλας ασβεστίου
C_3A	Αργιλικό τριασβέστιο $\{3 CaO \cdot Al_2O_3, Ca_9(Al_6O_{18})\}$
$C_3A \cdot CS$	Monosulfat $\{[Ca_4Al_2(OH)_{12}]SO_4 \cdot 6H_2O\}$

Συντομογραφία	Όνοματολογία / Χημικός τύπος
C-A-H	Υδατική φάση Αργιλικού Ασβεστίου $\{CaO \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O\}$
C ₄ AF	Τετρασβεστούχος αργιλικός φερρίτης $\{4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3, Ca_4Al_2O_2O_{10}\}$
CH	Υδροξείδιο του ασβεστίου (πορτλαντίτης) $\{Ca(OH)_2\}$
C ₂ S	Πυριτικό διασβέστιο (belite) $\{2CaO \cdot SiO_2, Ca_2SiO_4\}$
C ₃ S	Πυριτικό τριασβέστιο (alite) $\{3CaO \cdot SiO_2, Ca_3(SiO_4)O\}$
C-S-H	Ένυδρο πυριτικό ασβέστιο $\{CaO \cdot ySiO_2 \cdot H_2O\}$

Πίνακας περιεχομένων

Ευχαριστίες	ii
Περίληψη	v
Abstract	vii
Συνοπμογραφίες.....	ix
Λίστα Πινάκων	xv
Λίστα Εικόνων.....	xvii
Λίστα Διαγραμμάτων.....	xix
Θεωρητικό Μέρος	21
Κεφάλαιο 1.	22
1.1 Τσιμέντωση γεώτρησης πετρελαίου	22
1.1.1 Βασική τσιμέντωση	22
1.1.2 Τσιμέντωση σε δύο στάδια.....	24
1.1.3 Τσιμέντωση τελικής σωλήνωσης (liner).....	24
1.2 Ακεραιότητα πηγαδιών Γεωτρήσεων και τρόποι αστοχίας.....	25
1.2.1 Οδοί διαρροής και πηγές ρευστών.....	27
1.2.2 Επικινδυνότητα	29
1.2.3 Τοποθέτηση του τσιμέντου	30
1.2.4 Επαρκής κάλυψη τσιμέντου	32
1.3 Ακεραιότητα των πηγαδιών σε συνθήκες λειτουργίας	37
1.3.2 Πειραματικές δοκιμές	38
1.3.3 Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης στις μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου	39
Κεφάλαιο 2.	41
2.1 Ρευστοαιωρήματα γεωτρήσεων	41
2.1.1 Προπαρασκευή και χαρακτηριστικά ρευστοαιωρήματος τσιμέντου.....	41
2.1.2 Ιδιότητες του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου	41
2.1.3 Τσιμέντα Γεωτρήσεων	49
2.1.4 Δοκιμές σε συνθήκες πηγαδιού (Πρότυπα API 10 series)	53

2.2	Τσιμέντα γεωτρήσεων πετρελαίου	58
2.2.1	Παραγωγή τσιμέντου Γεωτρήσεων	63
2.2.2	Συστατικά τσιμέντου.....	65
2.2.3	Προϊόντα ενυδάτωσης τσιμέντου.....	66
2.3	Πρόσθετα ρευστοαιωρημάτων	69
2.3.1	Επιβραδυντές-Επιταχυντές.....	70
2.3.2	Ρυθμιστές διασποράς	72
2.3.3	Αντιαφριστικά.....	73
2.3.4	Ρυθμιστές απώλειας ροής.....	73
2.3.5	Άλλα Πρόσθετα.....	74
2.4	Υλικά για τη βελτίωση της τσιμέντωσης των Γεωτρήσεων	76
2.4.1	Αποκρίσιμα Τσιμέντα - Stimuli responsive Cements	76
2.4.2	Υλικά αλλαγής Φάσης.....	79
2.4.3	Ελεγχόμενη απελευθέρωση προσθέτων τσιμέντου	83
2.4.4	Ενισχυμένα τσιμέντα με Νανοάνθρακα	84
	Κεφάλαιο 3.	86
3.1	Υπολογιστικές Μέθοδοι Βελτιστοποίησης μειγμάτων τσιμέντου	86
3.1.1	Πειραματική σχεδίαση βελτιστοποίησης μειγμάτων τσιμέντων	87
3.1.2	Υπολογιστική βελτιστοποίηση σχεδιασμού μειγμάτων σκυροδέματος.....	88
3.2	Βελτιστοποίηση Σύνθεσης	88
3.2.2	Μοντελοποίηση των στόχων.....	89
3.2.3	Γραμμικά μοντέλα συνδυασμού	90
3.2.4	Μοντέλα Ανάλυσης Κύκλου Ζωής.....	90
3.2.5	Στατιστικά μοντέλα.....	90
3.2.6	Μοντέλα μηχανικής μάθησης	93
3.2.7	Σύγκριση μοντέλων μηχανικής μάθησης	97
3.3	Μέθοδοι Βελτιστοποίησης	99
3.3.1	Καθορισμός βελτιστοποίησης	99
3.3.2	Γραμμικά προβλήματα	99

3.3.3 Ειδικές περιπτώσεις μη γραμμικών προβλημάτων.....	100
Κεφάλαιο 4.	102
Τοποθέτηση προβλήματος.....	102
Πειραματικός Μέρος	106
Κεφάλαιο 5.	107
5.1 Σχεδιασμός, Σύνθεση, Χαρακτηρισμός Τσιμέντου API 10A CLASS G, Υψηλής Αντίστασης στα Θειικά	107
5.1.1 Εισαγωγή.....	107
5.1.2 Σχεδιασμός τσιμέντου	108
5.1.3 Σύνθεση τσιμέντου τύπου G-HSR.....	113
5.1.4 Χαρακτηρισμός τσιμέντου	117
5.1.5 Μελέτη ενυδάτωσης του εργαστηριακού τσιμέντου τύπου G-HSR	121
5.2 Συγκριτική Μελέτη τσιμέντων API 10A class G.....	123
5.2.1 Μελέτη επιδόσεων	123
5.2.2 Μελέτη Ενυδάτωσης.....	132
5.2.3 Ιξωδομετρία	137
Κεφάλαιο 6.	141
6.1 Μελέτη Επίδρασης Προσθέτων Στις Επιδόσεις Του Ρευστοαιωρήματος.....	141
6.1.1 Υλικά και Μέθοδοι.....	141
6.1.2 Συνδυαστική Επίδραση Σταθερών Αναλογιών Προσθέτων στο Χρόνο Πάχυνσης.....	145
6.2 Επιλογή παραμέτρων εισόδου και Σύγκριση τεχνικών εξόρυξης δεδομένων για την πρόβλεψη του χρόνου πάχυνσης ρευστοαιωρημάτων τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου.....	152
6.2.1 Εισαγωγή.....	152
6.2.2 Περιγραφή συνολου Δεδομένων	156
6.2.3 Επιλογή Μοντέλου	159
Κεφάλαιο 7.	166
7.1 Μελέτη Χρήσης Υλικών Αλλαγής Φάσης σαν πρόσθετο για τη ρύθμιση της Θερμότητας Ενυδάτωσης σε τσιμέντα Γεωτρήσεων Πετρελαίου	166
7.1.1 Εισαγωγή.....	166
7.1.2 Επιλογή PCM	166

7.1.3 Μελέτη επίδρασης PCM σε ρευστοαιωρήματα γεωτρήσεων	170
Κεφάλαιο 8.	178
8.1 Συμπεράσματα	178
8.2 Μελλοντικές ενέργειες	186
Βιβλιογραφία.....	188
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	201
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ.....	202
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ. ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΤΙΜΕΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΧΥΝΣΗΣ ΓΙΑ ΤΣΙΜΕΤΟ LAB ΚΑΙ COM204	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ. ΤΙΜΕΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΧΥΝΣΗΣ ΣΥΝΔΙΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ225	
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV. ΤΙΜΕΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΧΥΝΣΗΣ ΣΥΝΔΙΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ (ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΔΟΚΙΜΕΣ).....	236
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ	252
ΠΑΚΕΤΟ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	253
Attribute Selection Schedule 5	259
LINEAR REGRESSION SCH5 PREDICTION	261
SIMPLE LINEAR REGRESSION SCH5 PREDICTION	263
NEURAL NETWORKS SCH5 PREDICTION.....	265
RANDOM FOREST SCH5 PREDICTION	269
Attribute Selection Schedule 17	271
LINEAR REGRESSION SCH17 PREDICTION	273
SIMPLE LINEAR REGRESSION SCH17 PREDICTION	275
NEURAL NETWORKS SCH17 PREDICTION.....	277
RANDOM FOREST SCH17 PREDICTION	280

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1 Στόχοι Τσιμέντωσης ανά Στάδιο	36
Πίνακας 2.1 Κατηγορίες και εφαρμογή Τσιμέντων API 10A.....	51
Πίνακας 2.2 Τυπική σύσταση και κοκκομετρία των τσιμέντων κατά API (Nelson & Guillot, 2006)	53
Πίνακας 2.3. Χημικές απαιτήσεις.....	60
Πίνακας 2.4 Φυσικομηχανικές απαιτήσεις	61
Πίνακας 2.5 Συστατικά Τσιμέντου	65
Πίνακας 5.1 Χημική ανάλυση (επί ξηρού) α' υλών και εκτίμηση της χημικής ανάλυσης της φαρίνας και του κλίνκερ (Χημική ανάλυση, %).....	109
Πίνακας 5.2 Εκτίμηση κρίσιμων χαρακτηριστικών του κλίνκερ	110
Πίνακας 5.3 Ορυκτολογική και χημική ανάλυση α' υλών.....	111
Πίνακας 5.4 Χημική ανάλυση του παραχθέντος κλίνκερ (%)......	115
Πίνακας 5.5 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης ακτινογραφήματος εργαστηριακού κλίνκερ.....	117
Πίνακας 5.6 Χαρακτηριστικά του εργαστηριακού τσιμέντου τύπου G	118
Πίνακας 5.7 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης ακτινογραφήματος εργαστηριακού κλίνκερ.....	119
Πίνακας 5.8 Αποτελέσματα φυσικών δοκιμών του εργαστηριακού τσιμέντου σύμφωνα με το ISO 10426-1.....	121
Πίνακας 5.9 Αποτελέσματα XRF για εργαστηριακό τσιμέντο LAB και εμπορικά διαθέσιμο τσιμέντου(COM)	123
Πίνακας 5.10. Χημικές Απαιτήσεις τσιμέντων και Όρια API 10A	125
Πίνακας 5.11 Μετρήσεις Απώλειας Υγρών για τσιμέντα LAB και COM.....	127
Πίνακας 5.12. Πρόγραμμα Schedule 5 για τσιμέντα τύπου G και H.....	129
Πίνακας 5.13 Φυσικομηχανικές Απαιτήσεις τσιμέντων και Όρια API 10A	131
Πίνακας 5.14 Υπολογισμός παραμέτρων Μοντέλου Bingham για την εξεύρεση του Κινηματικού Ιξώδους.....	139
Πίνακας 5.15 Υπολογισμός παραμέτρων Μοντέλου Power Law για την εξεύρεση του Δυναμικού Ιξώδους	140
Πίνακας 6.1 Συνοπτικός Πίνακας Προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν.....	142
Πίνακας 6.2 Σύσταση Επιλεγμένων Ρευστοαιωρημάτων.....	143
Πίνακας 6.3. Πρόγραμμα API Schedule 17 για βάθη 5000 ft.....	143
Πίνακας 6.4 Σύσταση Μη επιλεγμένων Ρευστοαιωρημάτων	144
Πίνακας 6.5 Χρόνοι Πάχυνσης μέχρι τα 100 Bc παρουσία προσθέτων στο API Schedule 17.....	147
Πίνακας 6.6 Περιεχόμενα Πακέτων Δεδομένων.....	156

Πίνακας 6.7 Κατηγοριοποίηση Παραμέτρων για συσχετιζόμενη Παράμετρο BC100SCH5 .	158
Πίνακας 6.8 Κατηγοριοποίηση Παραμέτρων για συσχετιζόμενη Παράμετρο BC100SCH17	159
Πίνακας 6.9 Μέτρα απόδοσης επιλεγμένων μοντέλων για BC100SCH5	160
Πίνακας 6.10 Εξισώσεις Γραμμικής και Απλής Γραμμικής Παλινδρόμησης για τη συσχετιζόμενη παράμετρο BC100SCH5	160
Πίνακας 6.11 Μέτρα απόδοσης επιλεγμένων μοντέλων για BC100SCH17	163
Πίνακας 6.12 Εξισώσεις Γραμμικής και Απλής Γραμμικής Παλινδρόμησης για τη συσχετιζόμενη παράμετρο BC100SCH17	163
Πίνακας 7.1 Επιλεγμένα PCM	167
Πίνακας 7.2 Θλιπτικές Αντοχές και μεταβολή σε σχέση με το δοκίμιο χωρίς πρόσθετα	172
Πίνακας 0.1 Προδιαγραφές Κατασκευαστή διαθέσιμων προσθέτων	202
Πίνακας 0.2 Βιβλιογραφικά Παραδείγματα περιπτώσεων ρευστοαιωρημάτων	203
Πίνακας 0.3. Επιμέρους Τιμές Χρόνου Πάχυνσης για τσιμέντο LAB απουσία και παρουσία προσθέτων στο API Schedule 17	210

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1.1	Στάδια τσιμέντωσης Γεώτρησης Πετρελαίου.....	23
Εικόνα 1.2	Σχεδιασμός πηγαδιών - Εξισορρόπηση πιέσεων.....	25
Εικόνα 1.3	Τοποθέτηση τσιμέντου	26
Εικόνα 1.4	Σχηματική αναπαράσταση εργασιών τσιμέντωσης τυπικού πηγαδιού	27
Εικόνα 1.5	Πιθανοί οδοί διαρροής	28
Εικόνα 1.6	Ενδεχόμενες πηγές ρευστών.....	29
Εικόνα 1.7	Προσδιορισμός αποδεκτού επιπέδου κινδύνου	30
Εικόνα 1.8	Στάδια τσιμέντωσης ενός πηγαδιού.....	32
Εικόνα 1.9	Διοχέτευση πολφού. Κακή τοποθέτηση και κεντράρισμα (αριστερά), καλή τοποθέτηση και κεντράρισμα (δεξιά).....	34
Εικόνα 2.1	Απώλεια Ρευστών σε γεώτρηση.....	46
Εικόνα 2.2	Πρότυπα ISO που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία Υδρογονανθράκων περιλαμβανομένης της τσιμέντωσης.....	56
Εικόνα 2.3	Επιπλέον πρότυπα ISO που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία Υδρογονανθράκων.....	57
Εικόνα 2.4	Μηχανισμοί Αυτοΐασης	76
Εικόνα 2.5	Μηχανισμός Αυτοΐασης με μικροενθλακωμένο παράγοντα σε τσιμέντο	78
Εικόνα 2.6	Δομές άνθρακα.....	84
Εικόνα 5.1	Στρατηγική πειραμάτων για την παραγωγή τσιμέντου τύπου G-HSR σε εργαστηριακή κλίμακα.	108
Εικόνα 5.2	Επιλεχθείσες α' ύλες για την εργαστηριακή παρασκευή τσιμέντου τύπου G-HSR: (α) ασβεστόλιθος, (β) άργιλος, (γ) σιδηρομετάλλευμα.....	110
Εικόνα 5.3	Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (α) και αυτόματος αναλυτής υδραργύρου (β)	111
Εικόνα 5.4	Μικροφωτογραφίες με οπτικό μικροσκόπιο του ασβεστόλιθου (α) και της αργίλου (β) που χρησιμοποιήθηκαν για την εργαστηριακή παρασκευή του τσιμέντου τύπου G-HSR.	112
Εικόνα 5.5	Οπτικό μικροσκόπιο.	112
Εικόνα 5.6	Εργαστηριακός φούρνος για την ξήρανση των α' υλών.	113
Εικόνα 5.7	Εργαστηριακός σπαστήρας (α) και εργαστηριακός μύλος (β)	113
Εικόνα 5.8	Μείγμα α' υλών διαμορφωμένο σε σφαιρίδια κατά την ψύξη του στο φούρνο στους 800°C.....	114
Εικόνα 5.9	Εργαστηριακό κλίνκερ για τσιμέντο τύπου G-HSR.....	114
Εικόνα 5.10	Φασματογράφος ακτινών Χ-XRF (α) και πέρλες με το εργαστηριακό κλίνκερ (β).114	

Εικόνα 5.11 Μικροφωτογραφίες του εργαστηριακού κλίνκερ με διαφορετικές μεγεθύνσεις. Διακρίνονται οι γωνιώδεις κρύσταλλοι του αλίτη και οι καμπυλωτοί του μπελίτη...	116
Εικόνα 5.12 Κοκκομετρικός αναλυτής με περίθλαση Laser.	120
Εικόνα 5.13 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης	121
Εικόνα 5.14 Μικροφωτογραφίες του εργαστηριακού τσιμέντου πριν (α) και μετά (β-δ) την ενυδάτωση.	122
Εικόνα 5.15 Πρότυπη συσκευή ανάδευσης	124
Εικόνα 5.16 Λεπίδα Ανάμιξης.....	124
Εικόνα 5.17 Ατμοσφαιρικό Κονσιστόμετρο.....	126
Εικόνα 5.18 Περωτή	126
Εικόνα 5.19 Καλούπια για μέτρηση αντοχών κατά ASTM C109/C109M.....	127
Εικόνα 5.20 Κονσιστόμετρο υψηλών συνθηκών θερμοκρασίας/πίεσης	128
Εικόνα 5.21 Ιξωδόμετρο.....	137
Εικόνα 7.1 Μορφή Δοκιμίων για συντήρηση σε συνθήκες A.....	176
Εικόνα 7.2 Μορφή Δοκιμίων για συντήρηση σε συνθήκες B.....	176

Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 2.1 Ρυθμός διάτμησης– διατμητική τάση σε ρευστά Bingham	43
Διάγραμμα 2.2 Ρυθμός διάτμησης– διατμητική τάση σε ρευστά Power Law	44
Διάγραμμα 2.3 Ρυθμός διάτμησης– διατμητική τάση σε Νευτωνικά και μη Νευτωνικά ρευστά	45
Διάγραμμα 3.1 α)παραδοσιακός σχεδιασμός β)πειραματική βελτιστοποίηση, γ) υπολογιστική βελτιστοποίηση	87
Διάγραμμα 3.2 Κατηγοροποίηση αλγορίθμων μηχανικής μάθησης.	95
Διάγραμμα 3.3 Αρχιτεκτονική ANN για μοντελοποίηση σύστασης σκυροδέματος.	95
Διάγραμμα 5.1 Κατανομή μεγέθους των κρυστάλλων αλίτη και μπελίτη.	116
Διάγραμμα 5.2 Ακτινογράφημα του εργαστηριακού κλίνκερ.	117
Διάγραμμα 5.3 Ακτινογράφημα του εργαστηριακού τσιμέντου τύπου G-HSR.	119
Διάγραμμα 5.4 Κοκκομετρική ανάλυση του εργαστηριακού τσιμέντου τύπου G-HSR με περίθλαση LASER.	120
Διάγραμμα 5.5 Πορεία Χρόνου Πάχυνσης για τσιμέντο LAB (μπλε) και COM (πορτοκαλί)	129
Διάγραμμα 5.6 Χρόνος Πάχυνσης για τσιμέντο LAB (μπλε) και COM (πορτοκαλί)	130
Διάγραμμα 5.7 Ανάλυση με XRD για χρόνους ενυδάτωσης 2,7,28 ημερών του τσιμέντου COM	133
Διάγραμμα 5.8 Ανάλυση με XRD για χρόνους ενυδάτωσης 2,7,28 ημερών του τσιμέντου LAB	133
Διάγραμμα 5.9 Ανάλυση με TG/DTA για χρόνους ενυδάτωσης 2,7,28 ημερών του τσιμέντου LAB	135
Διάγραμμα 5.10. Ανάλυση με TG/DTA για χρόνους ενυδάτωσης 2,7,28 ημερών του τσιμέντου COM	135
Διάγραμμα 5.11 Μοντέλο Bingham για την εξεύρεση του Κινηματικού Ιξώδους LAB (μπλε) και COM (πορτοκαλί)	139
Διάγραμμα 5.12 Μοντέλο Power Law για την εξεύρεση του Δυναμικού Ιξώδους LAB (μπλε) και COM (πορτοκαλί)	140
Διάγραμμα 6.1 Χρόνος Πάχυνσης μέχρι τα 100 Bc απουσία προσθέτων στο API Schedule 17 (μαύρο) και στο API Schedule 5 (κόκκινο)	145
Διάγραμμα 6.2 Χρόνος Πάχυνσης μέχρι τα 100 Bc παρουσία προσθέτων στο API Schedule 17	146
Διάγραμμα 6.3 Χρόνος Πάχυνσης παρουσία προσθέτων στο API Schedule 17 σε σχέση με το χρόνο (μη επιλεγμένα ρευστοαιωρήματα)	149
Διάγραμμα 6.4 Χρόνος Πάχυνσης παρουσία προσθέτων στο API Schedule 17 σε σχέση με το χρόνο	150

Διάγραμμα 6.5 Νευρωνικό Δίκτυο για συσχετιζόμενη Παράμετρο BC100SCH5	161
Διάγραμμα 6.6 Προβλεπόμενες και Πραγματικές τιμές Χρόνου Πάχυνσης για BC100SCH5	162
Διάγραμμα 6.7 Νευρωνικό Δίκτυο για συσχετιζόμενη Παράμετρο BC100SCH17	164
Διάγραμμα 6.8 Προβλεπόμενες και Πραγματικές τιμές Χρόνου Πάχυνσης για BC100SCH17	165
Διάγραμμα 7.1 Καμπύλες DSC/TGA επιλεγμένων PCMs	169
Διάγραμμα 7.2 Ορυκτολογική Ανάλυση σε συνθήκες A	171
Διάγραμμα 7.3 Ορυκτολογική Ανάλυση σε συνθήκες B	171
Διάγραμμα 7.4 Θλιπτικές αντοχές στις συνθήκες συντήρησης A και B (MPa)	172
Διάγραμμα 7.5 Συνολική απελευθέρωση θερμότητας για ενυδάτωση στους 20°C	174
Διάγραμμα 7.6 Ρυθμός Ανάπτυξης Θερμότητας στους 20°C	175
Διάγραμμα 7.7 Υψηλότερος ρυθμός ανάπτυξης Θερμότητας κατά την επιταχυνόμενη περίοδο	176

Θεωρητικό Μέρος

Κεφάλαιο 1.

1.1 ΤΣΙΜΕΝΤΩΣΗ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Η Τσιμέντωση αποτελεί την κυριότερη δομική εργασία στην κατασκευή των γεωτρήσεων πετρελαίου. Με τον όρο τσιμέντωση εννοείται η διαδικασία πλήρωσης ενός τμήματος της γεώτρησης με μίγμα υλικών που έχουν ως βάση το τσιμέντο, γνωστό με τον όρο τσιμεντοπορφό ή ρευστοαιώρημα (slurry). Το μίγμα αυτό είναι ικανό να πήζει, να στερεοποιείται και να μεταβάλλεται σε ένα συμπαγές και πρακτικά αδιαπέραστο υλικό. Η τσιμέντωση αφορά στο τμήμα του διαστήματος μεταξύ του εξωτερικού μέρους της σωλήνωσης και των τοιχωμάτων του σχηματισμού της γεώτρησης. Το ρευστοαιώρημα εισπιέζεται είτε κατά μήκος της σωλήνωσης, η οποία πρόκειται να τσιμεντωθεί, είτε μέσω των διατρητικών στελεχών. Στην συνέχεια ωθείται προς τα πάνω μέσα από το δακτύλιο ανάμεσα από τη σωλήνωση και μέχρι προκαθορισμένου ύψους. (Hossain & Al-Majed, 2015) Η τσιμέντωση χρησιμοποιείται ευρέως στις ακόλουθες περιπτώσεις:

- Προστασία της σωλήνωσης της γεώτρησης από ρευστά και τα αέρια από το σχηματισμό που μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση του μετάλλου
- Υποστήριξη των τοιχωμάτων της γεώτρησης, όταν σχηματισμοί είναι μη συμπαγείς.
- Κατασκευή περιβλήματος υψηλής αντοχής και ανθεκτικότητας σε μεγάλες αξονικές πιέσεις.
- Δημιουργία διαχωριστικών φραγμάτων για την προστασία των παραγωγικών ζωνών από διαρροή ρευστών.
- Συγκράτηση της σωλήνωσης.
- Προστασία από απώλειες της λάσπης διάτρησης.

1.1.1 Βασική τσιμέντωση

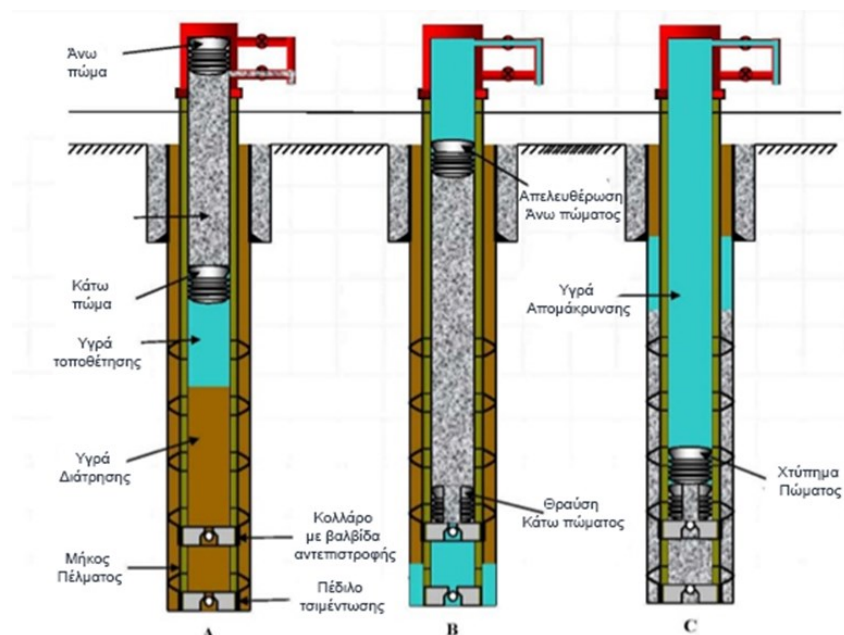
Κατά την βασική τσιμέντωση εισπιέζεται το ρευστοαιώρημα τσιμέντου, μέσω της σωλήνωσης, στο δακτύλιο μεταξύ της σωλήνωσης και των τοιχωμάτων του πηγαδιού, όπου αφήνεται να σκληρ, ώστε να συνδεθεί η σωλήνωση με το σχηματισμό. Η επιτυχής βασική (πρωτογενής) τσιμέντωση είναι η σημαντικότερη διαδικασία για όλη την παραγωγική ζωή μιας γεώτρησης (Nelson & Guillot, 2006). Πραγματοποιείται αμέσως μετά την τοποθέτηση της σωλήνωσης στη γεώτρηση και σκοπός είναι να επιτευχθεί:

- αποτελεσματικός διαχωρισμός ζωνών,
- σύνδεση της σωλήνωσης με το σχηματισμό,
- προστασία της ίδιας της σωλήνωσης,
- προστασία των παραγωγικών στρωμάτων,
- ελαχιστοποίηση του κινδύνου εκρήξεων εξαιτίας ζωνών υψηλής πίεσης, και
- απομόνωση (σφράγιση) ζωνών όπου έχει σημειωθεί απώλεια κυκλοφορίας λάσπης ή σχηματισμών με προβλήματα κατά τη διάτρηση σε μεγαλύτερα βάθη.

Ανάλογα με το βάθος της γεώτρησης και τις αναμενόμενες συνθήκες στον πυθμένα (κυρίως θερμοκρασία), χρησιμοποιούνται χημικά πρόσθετα στο ρευστοαιώρημα για να προσδώσουν συγκεκριμένες ιδιότητες. Το ρευστοαιώρημα παρασκευάζεται με έντονη ανάμειξη τσιμέντου και νερού και εκτοξεύεται με πίεση. Το προκύπτον μίγμα οδηγείται σε δεξαμενή όπου ελέγχονται ιδιότητες όπως η πυκνότητα και το ιξώδες. Ακολουθως, αντλείται

με χρήση ισχυρών αντλιών και εισπνέζεται στη σωλήνωση μέσω της κεφαλής τσιμεντώσης. Η κεφαλή τσιμεντώσης ενώνει την κορυφή της σωλήνωσης με το σύστημα άντλησης (Nelson & Guillot, 2006). Τα στάδια της τσιμεντώσης απεικονίζονται στην Εικόνα 1.1 και ακολουθούνται τα εξής βήματα:

- Αρχικά πραγματοποιείται συνεχής κυκλοφορία διατρητικής λύσης μέσα στη γεώτρηση ώστε να επιτευχθεί πλήρης καθαρισμός του πηγαδιού.
- Στην κορυφή της σωλήνωσης τοποθετούνται δύο πώματα (plugs) τσιμεντώσης. Αυτό που τοποθετείται στην κορυφή (top cementing plug) είναι συμπαγές, ενώ το κατώτερο (bottom cementing plug) φέρει διάφραγμα συγκεκριμένης αντοχής.
- Η μεσαία βαλβίδα της κεφαλής τσιμεντώσης ανοίγει και το ρευστοαιώρημα τσιμέντου διοχετεύεται μεταξύ των δύο πωμάτων (rumping slurry). 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 ρευστοαιώρημα του τσιμέντου να διέλθει και τελικά να καταλάβει το χώρο γύρω από τη σωλήνωση.
- Αφού τοποθετηθεί ο απαραίτητος όγκος τσιμέντου, σταματά η εισπίεση και η βαλβίδα κορυφής της κεφαλής τσιμεντώσης τίθεται σε λειτουργία. Μέσω αυτής, λάσπη διάτρησης εισπνέζεται στο σύστημα και το πώμα κορυφής οδηγείται (displacing) μέσα στη σωλήνωση έως ότου επικαθίσει στο κατώτερο πώμα. Το πώμα κορυφής είναι συμπαγές και επομένως δεν επιτρέπει τη διέλευση λάσπης.
- Οι εργασίες σταματούν (end of job) και το σύστημα αφήνεται ώστε να σταθεροποιηθεί το τσιμέντο.



Εικόνα 1.1 Στάδια τσιμεντώσης Γεώτρησης Πετρελαίου

Τόσο ο τσιμεντοπολφός, όσο και τα μηχανικά μέρη που υποβοηθούν την τσιμεντώση (πώματα, κολάρο κ.λπ.), διατρύονται για να προχωρήσει η επόμενη φάση όρυξης. Ο έλεγχος των εργασιών γίνεται μέσω καταγραφικών πίεσης και λαμβάνονται συνεχόμενες μετρήσεις στη σωλήνωση και στο δακτύλιο. Για παράδειγμα, όταν το κατώτερο πώμα φτάσει στο υποστηρικτικό κολάρο η πίεση στη σωλήνωση αυξάνεται. Όταν διαρρηχθεί το διάφραγμα η

πίεση μειώνεται και έπειτα επανέρχεται στα αρχικά επίπεδα (λόγω της διαφορετικής πυκνότητας της διατρητικής ιλύος και του ρευστοαιωρήματος). Όταν το πώμα κορυφής επικαθίσει του κατώτερου πώματος η πίεση αυξάνεται έντονα. Σε γεωτρήσεις μεγάλης διαμέτρου, η τσιμέντωση μπορεί να γίνει και με τη χρήση διατρητικής στήλης. Μέσω της διατρητικής στήλης διοχετεύεται η λάσπη και το τσιμέντου. Για την αποφυγή επιμόλυνσης του τσιμέντου από τη λάσπη (και για την αποφυγή της μεταβολής των επιθυμητών ιδιοτήτων του ρευστοαιωρήματος), χρησιμοποιείται ενδιάμεσο ρευστό (spacer), συνήθως νερό, το οποίο διασφαλίζει τη μη επαφή του ρευστοαιωρήματος και της ιλύος. Η βασική τσιμέντωση μπορεί να εκτελεστεί ενιαία, όπως περιγράφεται παραπάνω, ή και σε στάδια. Κατά την τσιμέντωση σε περισσότερα από ένα στάδια, π.χ. δύο στάδια (two-step cementing), είναι δυνατόν να τοποθετηθεί τσιμέντο γύρω από το κατώτερο μέρος της σωλήνωσης, το πέλημα (shoe), και ακολούθως να τοποθετηθεί τσιμέντο στο δακτύλιο. Για την μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται επιπλέον συστήματα κολάρων και πωμάτων (stagecollars, stage plugs) τα οποία τοποθετούνται μαζί με τη σωλήνωση στο απαιτούμενο βάθος (Nelson & Guillot, 2006).

1.1.2 Τσιμέντωση σε δύο στάδια

Το πρώτο στάδιο της τσιμέντωσης πραγματοποιείται με τον τρόπο που αναφέρθηκε. Αφού πήξει το ρευστοαιώρημα, και το υπόλοιπο εσωτερικό μέρος της σωλήνωσης πληρωθεί με διατρητική ιλύ, αφήνεται να πέσει με τη βαρύτητα μηχανισμός (opening bomb) ο οποίος επικάθεται στο ενδιάμεσο ειδικό κολάρο (stage collar), ώστε να είναι εφικτό το άνοιγμα και κλείσιμο των πλευρικών οπών του κολάρου. Έτσι εξασφαλίζεται η επικοινωνία του εσωτερικού της σωλήνωσης με το δακτύλιο. Μόλις ο μηχανισμός φθάσει στο κολάρο, ασκείται πίεση περίπου 1200-1500 psi μεγαλύτερη της κυκλοφορίας της ιλύος, με αποτέλεσμα να ανοίγουν τα πτερύγια του κολάρου. Το δεύτερο στάδιο τσιμέντωσης πραγματοποιείται με εισπίεση του πολφού διαμέσου του πλευρικού ανοίγματος του κολάρου στο δακτύλιο. Ο πολφός σταδιακά καταλαμβάνει το τμήμα του διαστήματος πάνω από το σκληρυμένο τσιμεντοπολφό του πρώτου σταδίου. Η τσιμέντωση σε δύο στάδια μπορεί να είναι απαραίτητη καθώς (Nelson & Guillot, 2006):

- Επιτρέπει την αποτελεσματική τσιμέντωση μεγάλου μήκους σωλήνωσης με μικρούς, χρόνους εισπίεσης σε κάθε στάδιο και έτσι αποφεύγονται προβλήματα πήξης του το ρευστοαιωρήματος σε μη ελεγχόμενους χρόνους.
- Δεν χρειάζονται μεγάλες πιέσεις εισπίεσης αφού εισπιέζεται το ρευστοαιώρημα σε για μικρότερο ύψος.
- 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 πέλημα κάθε προηγηθείσας σωλήνωσης.

1.1.3 Τσιμέντωση τελικής σωλήνωσης (liner)

Η τσιμέντωση τελικής σωλήνωσης (liner) παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες μέχρι την επιτυχή της ολοκλήρωση. Μερικοί από τους παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψιν πριν την εργασία της τσιμέντωσης αυτής είναι :

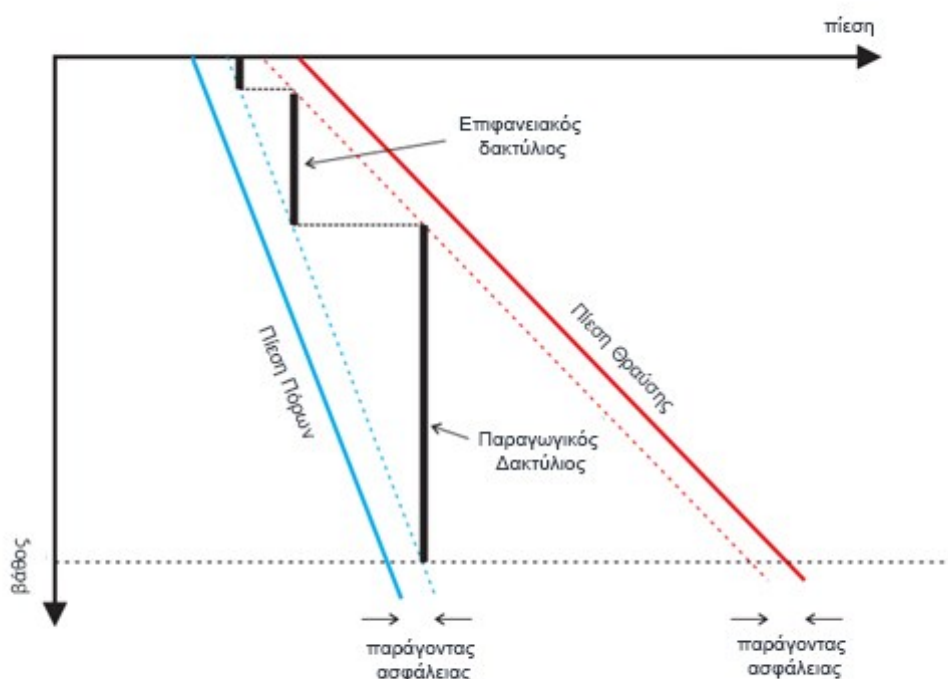
- Το βάθος και η διάμετρος της γεώτρησης.
- Το βάθος και η διάμετρος της τελικής σωλήνωσης.
- Το κεντράρισμα της σωλήνωσης.
- Οι ιδιότητες του ρευστοαιωρήματος.

- Ο τύπος κυκλοφορίας.
- Η πρόπλυση ή η εκκαθάριση της γεώτρησης.

Η τελική σωλήνωση δεν φθάνει μέχρι την επιφάνεια. Συνδέεται με την αμέσως προηγούμενη σωλήνωση μέσω συστήματος ανάρτησης (βάθους 80-150 μέτρων. Η συγκεκριμένη τσιμέντωση γίνεται συνήθως σε βάθη όπου συναντώνται παραγωγικοί σχηματισμοί. Μετά τη φάση της τσιμέντωσης, ακολουθεί η πλευρική διάτρηση (perforation) του τσιμεντοπολφού έτσι ώστε να αποκατασταθεί η επικοινωνία μεταξύ του παραγωγικού σχηματισμού και του εσωτερικού της γεώτρησης. Έτσι καθίσταται δυνατόν να γίνει επιλεκτική απομόνωση των παραγωγικών ζωνών και να αποκλειστεί η μη ελεγχόμενη εισροή ρευστών (υγρών ή αερίων). Για την τσιμέντωση χρησιμοποιείται διατρητική στήλη, η οποία συγκρατείται με ειδικό πώμα (liner plug). Το ρευστοαιώρημα εισπνέζεται έως ότου καλυφθεί ο απαιτούμενος όγκος. Ακολούθως τοποθετείται στη διατρητική στήλη διαχωριστικό πώμα (wiper plug) το οποίο καθαρίζει τα πλευρικά τοιχώματα της στήλης από το τσιμέντο. Ακολουθεί η εισπίεση λάσπης που οδηγεί το πώμα μέχρι το κατώτερο κολάρο, συμπαρασύροντας και το μηχανισμό συγκράτησης της διατρητικής στήλης με τη σωλήνωση (Nelson & Guillot, 2006).

1.2 ΑΚΕΡΑΙΟΤΗΤΑ ΠΗΓΑΔΙΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ ΚΑΙ ΤΡΟΠΟΙ ΑΣΤΟΧΙΑΣ

Ο σχεδιασμός μιας εργασίας τσιμέντωσης, πραγματοποιείται για την εξισορρόπηση των υδροστατικών πιέσεων του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου με την πίεση πόρων και την πίεση ρηγμάτωσης του σχηματισμού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.2. Οι πιέσεις ελέγχονται χρησιμοποιώντας προσομοιωτή τοποθέτησης τσιμέντου πηγαδιού για να διασφαλιστεί ότι η δυναμική πίεση κατά την άντληση τσιμέντου δεν θα προκαλέσει προβλήματα.

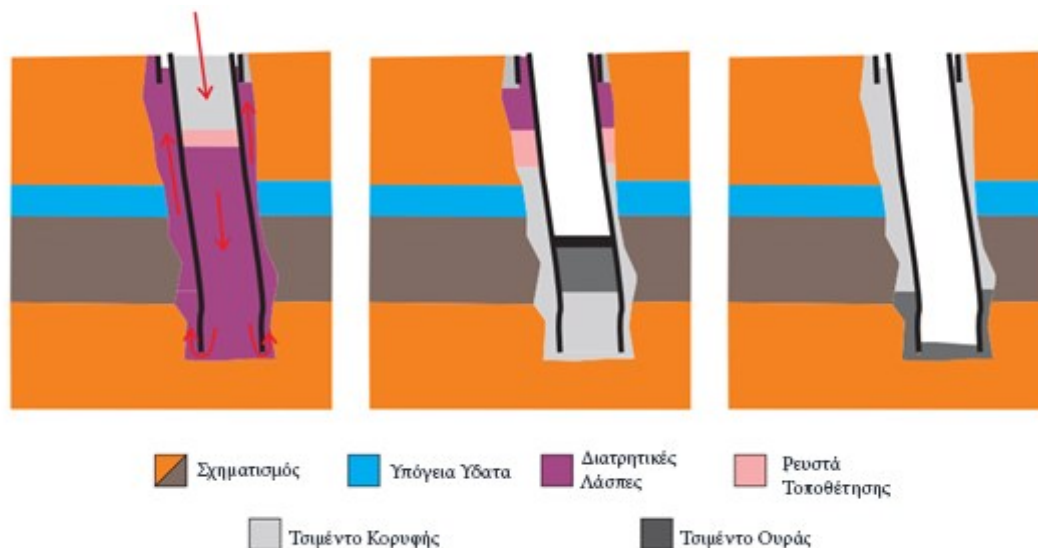


Εικόνα 1.2 Σχεδιασμός πηγαδιών - Εξισορρόπηση πιέσεων

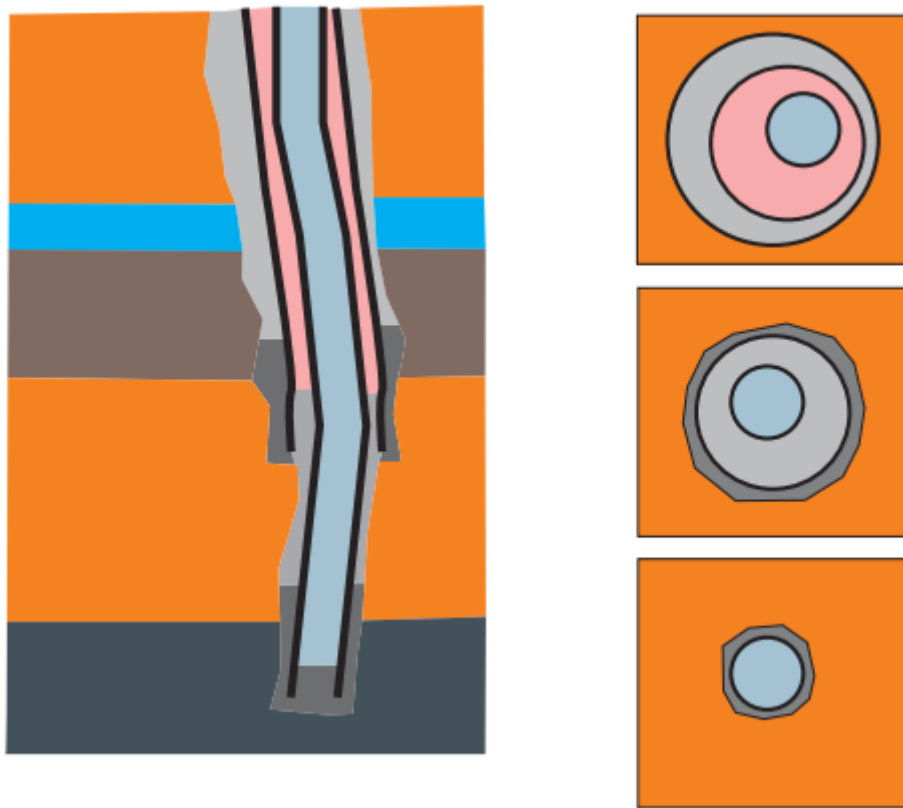
Το περιθώριο πίεσης μεταξύ των πιέσεων υγρού πόρων σχηματισμού και της πίεσης που απαιτείται για τη ρηγμάτωση του σχηματισμού θα καθορίσει την αρχιτεκτονική του πηγαδιού που απαιτείται. Σε πολλές λεκάνες πετρελαίου και φυσικού αερίου, με αυστηρότερο περιθώριο πίεσης, απαιτείται ένα επιπλέον ενδιάμεσο περίβλημα για τη διατήρηση της ισορροπίας πίεσης ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό βάθος. Μια οπή γεώτρησης πραγματοποιείται στο επιθυμητό βάθος μιας δεδομένης σωλήνωσης, κατά τη διάτρηση η οπή παραμένει σταθερή, διατηρώντας την γεμάτη με υγρά για να εξισορροπηθούν οι πιέσεις. Μετά τη διάτρηση, τοποθετείται στο πηγάδι μια αλληλουχία σωληνώσεων (συγκεκριμένος αριθμός σωληνώσεων που συνδέονται μεταξύ τους). Όταν το πλήρες μήκος της αλληλουχίας είναι τοποθετημένο, το τσιμέντο μπορεί να αντληθεί μέσα στο φρεάτιο (Hossain & Al-Majed, 2015).

Το υπάρχον υγρό γεώτρησης μετατοπίζεται από την κύρια οπή με τη χρήση υγρών καθαρισμού, το οποίο έχει σχεδιαστεί για να καθαρίζει τις εναποθέσεις λάσπης από τη χαλύβδινη σωλήνωση και από το σχηματισμό. Αφού ολοκληρωθεί ο καθαρισμός του πηγαδιού, ένα ρευστό διαχωρισμού και το ρευστοαιώρημα τσιμέντου αντλούνται μέσω της κεντρικής οπής όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.3, και οδεύουν γύρω από το κάτω μέρος του περιβλήματος στο διάκενο. Το διαχωριστικό υγρό έχει σχεδιαστεί για να αποτρέπει τη μόλυνση του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου με λάσπη.

Η Εικόνα 1.4 απεικονίζει τα στάδια της τελικής κατασκευής πηγαδιού. Η οπή του πηγαδιού δεν προκύπτει τελείως κάθετη. Η απόκλιση από την κατακόρυφη θέση, μαζί με την ποσότητα και την απόσταση των οδηγών κεντραρίσματος που χρησιμοποιούνται στη σχεδίαση του πηγαδιού θα καθορίσει πόσο ομόκεντρες είναι οι αλληλουχίες πλαισίου σε μια δεδομένη θέση. Το ρευστοαιώρημα τσιμέντου μπορεί να αποτελείται κυρίως από δύο διαφορετικά μίγματα τσιμέντου, ένα αρχικό χαμηλότερης πυκνότητας και το ρευστοαιώρημα ουράς υψηλότερης πυκνότητας για να βοηθήσει στην τοποθέτησή του. Το τσιμέντο ουράς είναι υψηλότερης πυκνότητας έχει τις ηψυλότερες ιδιότητες αντοχών για να απομονώσει τους υδρογονάνθρακες και τις διαπερατές ζώνες (Hossain & Al-Majed, 2015).



Εικόνα 1.3 Τοποθέτηση τσιμέντου

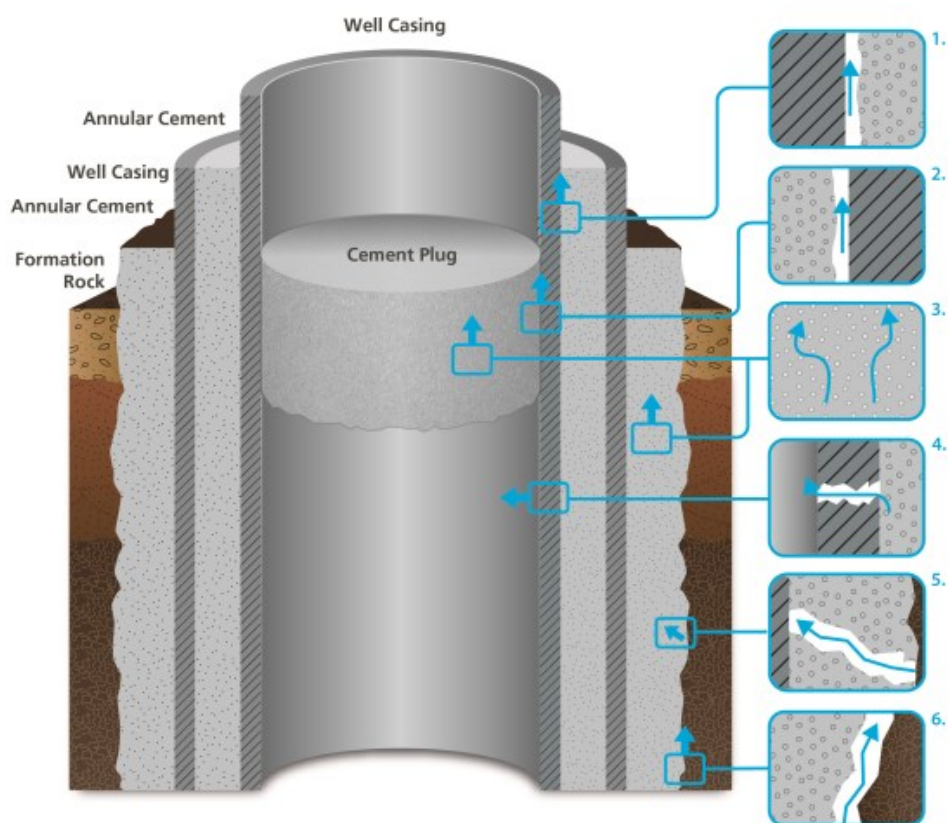


Εικόνα 1.4 Σχηματική αναπαράσταση εργασιών τσιμέντωσης τυπικού πηγαδιού

1.2.1 Οδοί διαρροής και πηγές ρευστών

Οι οδοί διαρροής που έχουν μελετηθεί και αφορούν σε διόδους από τις οποίες τα ρευστά μπορούν να διαφύγουν από ενδιάμεσες λεκάνες υδρογονανθράκων ή υπόγειων υδάτων ή από το εσωτερικό του πηγαδιού και μπορούν να συμβούν με τους παρακάτω μηχανισμούς:

- 1) μεταξύ τσιμέντου και εξωτερικού της σωλήνωσης
- 2) μεταξύ τσιμέντου και εσωτερικού της σωλήνωσης
- 3) μέσω τσιμέντου
- 4) μέσω σωλήνωσης
- 5) μέσω ρηγματώσεων τσιμέντου
- 6) μεταξύ του τσιμέντου και του σχηματισμού

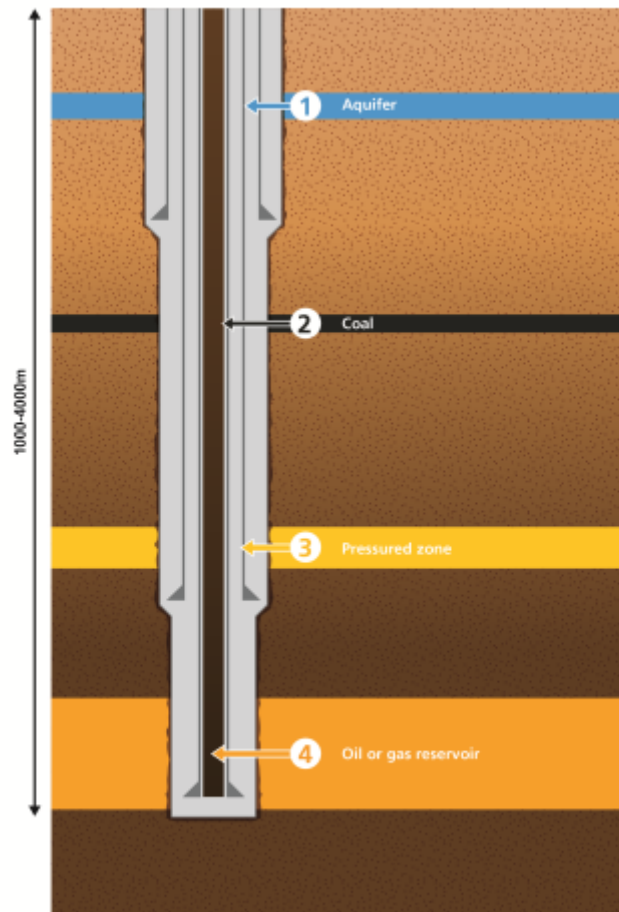


Εικόνα 1.5 Πιθανοί οδοί διαρροής

Οι μηχανισμοί (a), (b) και (f) αφορούν στη μεταφορά μέσω μικροτριχοειδών, όπου τα μικροσκοπικά διάκενα μεταξύ των υλικών γίνονται η προτιμώμενη διαδρομή ροής. Εκτός από τις οδούς διαρροής που προσδιορίστηκαν παραπάνω, πιθανή διαδρομή μπορεί να δημιουργηθεί και λόγω υπολειμμάτων λάσπης στο περίβλημα τσιμέντου λόγω κακής τοποθέτησης. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 1.5, η επιμόλυνση των κοιτασμάτων από ρευστά υπόγειων υδάτων ή άλλων που φτάνουν στην επιφάνεια μπορεί να προκύψει και από συνδυασμό των οδών διαρροής (Celia et al., 2005).

Οι πιθανές πηγές διαφυγόντων ρευστών έχουν μελετηθεί εκτενώς και απεικονίζονται και στην Εικόνα 1.6. (Davies et al., 2014b). Οι κύριες πηγές είναι:

- a) ένας πλούσιος σε αέρια σχηματισμός
- b) ένας μη παραγωγικός σχηματισμός με υπολείμματα αέριων ή μη υδρογονανθράκων
- c) ένα βιογενές ή θερμογόνο αέριο σε ρηχές δεξαμενές υπόγειων υδάτων
- d) ρευστοί ή αέριοι υδρογονάνθρακες από δεξαμενή υδρογονανθράκων



Εικόνα 1.6 Ενδεχόμενες πηγές ρευστών

Προκειμένου να υπάρξουν διαρροές πρέπει να υπάρχει πηγή ρευστού όσο και πίεση για να πραγματοποιηθεί μεταφορά (Davies et al., 2014a).

1.2.1.1 Συμβάντα διαρροής

Οι αστοχίες ενός πηγαδιού μπορούν να χωριστούν σε αστοχία φράγματος πηγαδιού και αστοχία ακεραιότητας πηγαδιού. Ένα πηγάδι αποτελείται από έναν αριθμό φραγμάτων, όπως το περίβλημα τσιμέντου, η σωλήνωση, τα πώματα και οι βαλβίδες. Η αστοχία σε ένα από αυτά τα φράγματα χαρακτηρίζεται ως αστοχία φράγματος, αλλά δεν οδηγεί απαραίτητα σε αστοχία ακεραιότητας πηγαδιού. Η αστοχία της ακεραιότητας είναι η ανεπιθύμητη συνέπεια όλων των φραγμάτων σε μια ακολουθία που μπορεί να οδηγήσει σε διαρροή (King & King, 2013).

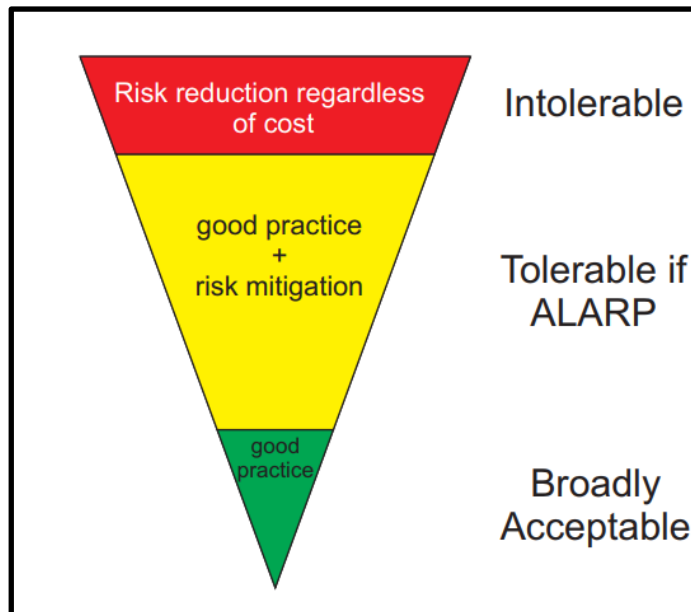
1.2.2 Επικινδυνότητα

Ένας από τους σημαντικότερους ορισμούς της επικινδυνότητας στη μηχανική και στην επαγγελματική υγεία και ασφάλεια, είναι (NORSOK, 2013):

Επικινδυνότητα= Πιθανότητα ή πιθανότητα εμφάνισης x επίπτωση ή συνέπειες

Σχετικά με την ακεραιότητα των πηγαδιών, η επικινδυνότητα ορίζεται ως ο συνδυασμός της πιθανότητας εμφάνισης αστοχίας και της σοβαρότητας αυτής (NORSOK, 2013). Η Εικόνα 1.7 δείχνει πώς προσδιορίζεται ένα αποδεκτό επίπεδο κινδύνου.

Το ενδεχόμενο διαρροής εξαρτάται και από τη μεταβλητότητα της γεωλογίας σε μια δεδομένη λεκάνη και από την αποτελεσματικότητα της κατασκευής του πηγαδιού για την επίτευξη της ζωνικής θωράκισης. Οι περιβαλλοντικές συνέπειες που σχετίζονται με πιθανές ανεξέλεγκτες ροές από ένα πηγάδι πετρελαίου εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωγραφική θέση του πηγαδιού, τα πρότυπα κατασκευής και τις μεθόδους κατασκευής του και από το μέγεθος ενδεχόμενης διαρροής από το πηγάδι.



Εικόνα 1.7 Προσδιορισμός αποδεκτού επιπέδου κινδύνου

Σε επίπεδο νομοθεσίας αναφέρεται ως πρακτική: χαμηλότερη επικινδυνότητα για το εύλογα εφαρμόσιμο (As Low As Reasonably Practicable risk - ALARP). Η πρακτικά χαμηλότερη επικινδυνότητα για το εύλογα εφαρμόσιμο (As Low As Reasonably Practicable) είναι ένας νομοτεχνικός όρος που έχει προκύψει από πρακτικές ασφάλειας. Στο βρετανικό δίκαιο, ο όρος εύλογα εφαρμόσιμος χρησιμοποιείται για να επισημάνει ότι η επικινδυνότητα πρέπει να σταθμιστεί σε σχέση με τα μέτρα που θα πρέπει να ληφθούν για τη μείωση / εξάλειψή της και ότι αυτά τα μέτρα δεν πρέπει να είναι σημαντικά δυσανάλογα σε σχέση με τα οφέλη που αποκομίζονται. Ωστόσο, δεν επιδιώκεται εξισορρόπηση κόστους και οφέλους, αλλά προηγείται η αξιολόγηση αν τα μέτρα που πρόκειται να εφαρμοστούν για τη μείωση του κινδύνου, είναι εξαιρετικά δυσανάλογα. (NOPSEMA, 2020)

1.2.3 Τοποθέτηση του ρευστοαιωρήματος

Η τοποθέτηση ρευστοαιωρηματος είναι κρίσιμη, προκειμένου να επιτευχθεί κατάλληλη ζωνική θωράκιση. Οι βασικές παράμετροι σε αυτήν τη διαδικασία είναι:

- Επαρκής κάλυψη τσιμέντου - ο όγκος του ρευστοαιωρήματος πρέπει να είναι αρκετός για να οδηγηθεί στην κορυφή του τσιμέντου πάνω από τις ζώνες ενδιαφέροντος όπου θα μπορούσαν να διαφύγουν υγρά από και προς δεξαμενές υπόγειων υδάτων ή υδρογονανθράκων.

- Σωστή προετοιμασία φρεατίων - η τοποθέτηση της σωλήνωσης, ο σχεδιασμός των ρευστών και οι ρυθμοί άντλησης τοποθέτησης θα πρέπει να επιτρέπουν τη σωστή μετατόπιση και διασύνδεση τους προκειμένου να μειωθεί ο κίνδυνος μεταφοράς ιλύος και επιμόλυνσης του ρευστοαιωρήματος και να διασφαλιστεί η ποιότητα του τσιμεντένιου περιβλήματος στη σωλήνωση για όλες τις κρίσιμες ζώνες.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν μια καλή τοποθέτηση τσιμέντου πρέπει να διασφαλίζονται κατά το σχεδιασμό του πηγαδιού (Bittleston & Guillot, 1991). Οι σημαντικότεροι είναι:

- Γεωμετρία πηγαδιού
- Ρευστοαιώρημα τσιμέντου
- Κεντράρισμα σωλήνωσης
- Απομάκρυνση ιλύος
- Μετακίνηση πλασίων σωλήνωσης
- Εκπλύματα
- Πώματα Τσιμέντου
- Άλλα υλικά του πλαισίου.

1.2.3.1 Επίδραση της διαδικασίας γεώτρησης στην επιτυχή ζωνική θωράκιση

Η επιτυχία μιας τσιμεντώσης καθορίζει την ποιότητα κατασκευής του πηγαδιού. Η επιτυχία καθορίζεται από την καταλληλότητα του πάχους (διάμετρος της οπής), την μείωση της τραχύτητας (μικρές διαφοροποιήσεις στις εσωτερικές επιφάνειες του πηγαδιού) και την σταθερότητα (Brufatto et al., 2003). Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας διάτρησης, η προσεκτική επιλογή των κατάλληλων ρευστών διάτρησης για τις δεδομένες συνθήκες φρεατίων είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη καλού καθαρισμού της οπής και ελαχιστοποίηση της διάβρωσης των πηγαδιών (πχ. εκπλύσεις). Η υδραυλική συμπεριφορά αυτών των υγρών είναι ζωτικής σημασίας για το σκοπό αυτό, και πρέπει να ελέγχεται:

- η πυκνότητα των ρευστών
- οι ρεολογικές ιδιότητες
- οι απώλειες πίεσης λόγω τριβής
- ο ρυθμός ροής

Η διαδικασία διάτρησης μπορεί να προκαλέσει κάποια ζημιά στο σχηματισμό. Το ρευστοαιώρημα τσιμέντου είναι ένα πολύ πυκνό ρευστό και μια κακή εργασία τσιμεντώσης μπορεί να προκαλέσει ρηγματώσεις στο σχηματισμό.

1.2.3.2 Κύριοι Σχεδιαστικοί Παράμετροι

Τα στάδια όπου πρέπει να ληφθούν κατά την αξιολόγηση της ακεραιότητας του τσιμέντου γεωτρήσεων καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του παρουσιάζονται στην Εικόνα 1.8.



Εικόνα 1.8 Στάδια τσιμεντώσης ενός πηγαδιού

Τα βασικά ερωτήματα που πρέπει να απαντηθούν

- Ποια είναι η τρέχουσα βέλτιστη πρακτική στις εργασίες τοποθέτησης ρευστοαιωρήματος και η συμπεριφορά του κατά την τοποθέτηση για να επιτευχθεί θωράκιση;
- Πώς αναμένεται να επηρεαστεί η δομική ακεραιότητα του τσιμεντένιου περιβλήματος, ώστε να αντιστέκεται στις αλλαγές στις πιέσεις και τις θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του;
- Ποιες είναι κατάλληλες ιδιότητες και το κατάλληλο ρευστοαιώρημα για διαφορετικά περιβάλλοντα για την επίτευξη ζωικής θωράκισης;
- Πώς μπορεί να εκτιμηθεί ή να προβλεφθεί μακροπρόθεσμα η ακεραιότητα/ κατάσταση της θωράκισης του τσιμέντου, στις συνθήκες που επικρατούν στον πυθμένα;

Αντιμετωπίζοντας τα βασικά ερωτήματα που τίθενται παραπάνω, θα εντοπιστούν βασικές προκλήσεις και λύσεις για την ακεραιότητα του τσιμέντου και να προκύψει η ανάγκη περαιτέρω διερεύνησης.

1.2.4 Επαρκής κάλυψη τσιμέντου

Πολύπλοκα μοντέλα μπορούν να αξιολογήσουν τον άμεσο και βραχυπρόθεσμο κίνδυνο διαρροής ρευστού με σκοπό το σχεδιασμό κατάλληλων λύσεων. Οι βασικές παράμετροι για τον σχεδιασμό του τσιμεντοπολφού είναι (Guillot, 1990):

- Ελαχιστοποίηση των διαφυγόντων ρευστών
- Έλεγχος απώλειας ρευστών ρευστοαιωρήματος.
- Ταχεία έναρξη πήξης του ρευστοαιωρήματος.
- Ρευστοαιώρημα χαμηλού πορώδους / υψηλού στερεού όγκου (solid volume fraction - SVF). και
- Ρευστοαιώρημα χαμηλής διαπερατότητας (προσθήκη πολυμερών, παραγόντων γεφύρωσης, πρόσθετα λατέξ).

Οι βασικές παράμετροι για τις βέλτιστες πρακτικές στο τσιμέντο είναι:

- Ρύθμιση του πηγαδιού
- Κεντράρισμα του πλαισίου

Οι βασικές παράμετροι για την επάρκεια του τσιμέντου είναι:

- Επαρκής όγκος τσιμέντου
- Κατάλληλες συνθήκες πίεσης στην τοποθέτηση / και μετά την τοποθέτηση

1.2.4.1 Μέγεθος ανοικτής οπής και προσδιορισμός του όγκου του ρευστοαιωρήματος

Κατά τη διάτρηση σε διαφορετικούς σχηματισμούς πετρωμάτων (σκληρό, μαλακό, μη συμπαγές), η διάμετρος της οπής αναπόφευκτα διαφοροποιείται από τη διάμετρο του τρυπανιού. Για να αντιμετωπιστεί, προστίθεται μεγάλη περίσσεια ρευστοαιωρήματος στον θεωρητικό όγκο του. Στη φάση σχεδιασμού ενός πηγαδιού, η περίσσεια αυτή βασίζεται συνήθως σε δεδομένα μετατόπισης του πηγαδιού και μπορεί να κυμαίνεται από 25% περίσσειας (για την οπή παραγωγής) έως 200-300% (για επιφανειακή οπή όπου οι σχηματισμοί είναι μη συμπαγείς). Η περίσσεια μπορεί να αναθεωρηθεί ανάλογα με τις ανάγκες της γεώτρησης με τη συλλογή των πραγματικών στοιχείων (όταν διατίθενται) (Rae, 1990). Τέτοια στοιχεία μπορεί είναι:

- Μετρήσεις πυκνότητας ρευστών
- Καταγραφή δεδομένων κατά τη διάτρηση (Logging while drilling - LWD)
- Καταγραφή Πάχους συνδέσεων

Η ακρίβεια αυτών των μεθόδων ποικίλλει και πρέπει πάντα να λαμβάνεται υπόψη παράγοντας ασφαλείας για να εξασφαλιστεί επαρκής κάλυψη τσιμέντου.

1.2.4.2 Χαμένη κυκλοφορία

Απώλειες ρευστών στο σχηματισμό κατά τη διάρκεια μιας τσιμέντωσης θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μείωση του ύψους του τσιμεντένιου περιβλήματος, η οποία θα μπορούσε να θέσει σε κίνδυνο την κάλυψη των περιοχών ενδιαφέροντος και να οδηγήσει σε σοβαρά ζητήματα ελέγχου των πηγαδιών (Nelson et al., 1990). Οι επεμβάσεις για τον περιορισμό αυτού του κινδύνου, μπορούν να είναι:

- Επέμβαση στις υπάρχουσες ρωγμές (εάν υπάρχουν) πριν από την εργασία τσιμέντωσης σφραγίζοντας τους μη συμπαγείς σχηματισμούς
- Χύτευση υπερβολικών ποσοτήτων ρευστοαιωρήματος για να διασφαλιστεί ότι όποιες μικρές απώλειες δεν θέτουν σε κίνδυνο τη συνολική επίτευξη των στόχων της τσιμέντωσης
- Αξιολόγηση του κινδύνου λόγω απωλειών κατά τη διάρκεια της τσιμέντωσης (στατική και δυναμική ασφάλεια) και προσαρμογή του σχεδιασμού των ρευστών και του ρυθμού άντλησης ανάλογα: η άντληση με ταχύτερο ρυθμό μπορεί να βοηθήσει στην αφαίρεση λάσπης, θα μπορούσε να οδηγήσει σε θραύση του σχηματισμού και να προκαλέσει απώλειες εξαιτίας της αύξησης της πίεσης τριβής στο δακτύλιο σε συνδυασμό με την αύξηση της υδροστατικής πίεσης από τη στήλη ρευστοαιωρήματος. Εάν το περιθώριο πίεσης είναι περιορισμένο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί πρόσθετο απώλειας κυκλοφορίας ή να πραγματοποιηθεί τσιμέντωση δύο σταδίων.

1.2.4.3 Επαλήθευση της τσιμέντωσης κορυφής

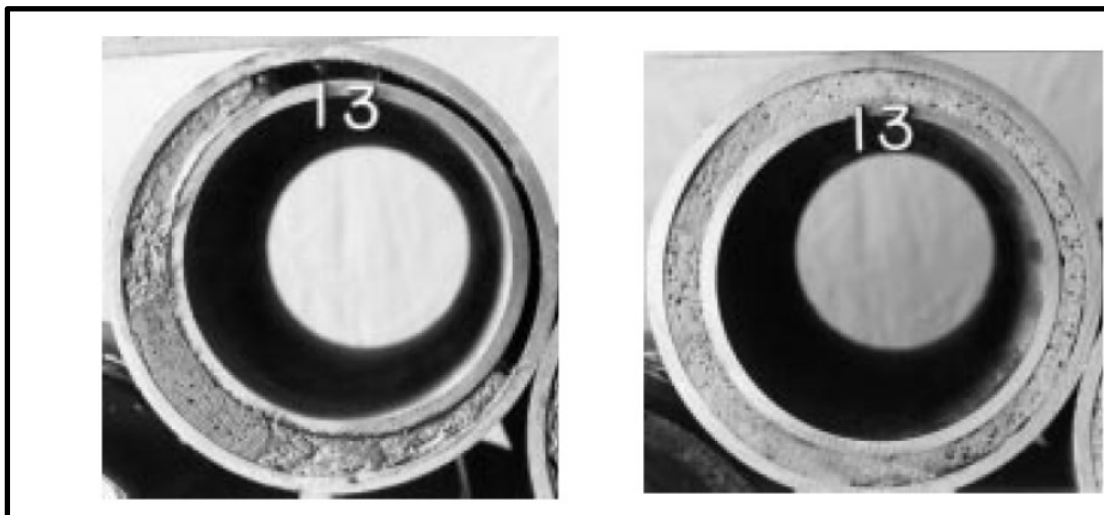
Η κορυφή του τσιμέντου ή το ανώτερο σημείο τσιμέντωσης μπορεί να επαληθευτεί οπτικά όταν οδηγείται στην επιφάνεια. Εναλλακτικά, η τελική πίεση ανύψωσης (διαφορά στην

υδροστατική πίεση μεταξύ του δακτυλίου και του εσωτερικού του περιβλήματος) μπορεί να δώσει μια ένδειξη για το ανώτερο σημείο του τσιμέντου, η οποία όμως μπορεί να αναιρεθεί αργότερα.

1.2.4.4 Ρύθμιση του πηγαδιού

Ο τύπος της ιλύος που χρησιμοποιείται επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις προκλήσεις που θα αντιμετωπιστούν κατά την αφαίρεση της. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η πλήρης ζωνική θωράκιση, τα υγρά γεώτρησης και τα διαχωριστικά (εάν υπάρχουν) πρέπει να αφαιρεθούν από τον δακτύλιο και να αντικατασταθούν πλήρως από ρευστοαιώρημα γύρω από τη σωλήνωση κατά τσιμέντωση. Η μη κατάλληλη απομάκρυνση λάσπης μπορεί να οδηγήσει σε τριχοειδή ιλύ στον δακτύλιο, και μόλυνση του ρευστοαιώρηματος τσιμέντου, το οποίο μπορεί να θέσει σε κίνδυνο την ζωνική θωράκιση. Έτσι μπορεί να επιτραπεί διαζωνική επικοινωνία, και επιμόλυνση του ρευστοαιώρηματος με αποτέλεσμα να μεταβληθούν οι ιδιότητες του τσιμεντοπολφού. Η αφαίρεση της λάσπης επηρεάζεται από τρεις διαφορετικές διαδικασίες:

- Ο καθαρισμός οπών κατά τη διάτρηση, πρέπει να πραγματοποιείται με ιλύες που έχουν ελεγχόμενες και βέλτιστες ιδιότητες, να γίνονται τακτικές λειάνσεις προεξοχών και να τηρούνται καλές πρακτικές γεώτρησης για βελτιστοποίηση της γεωμετρίας και της σταθερότητας των οπών.
- Απαιτείται κατάλληλη προετοιμασία με ιλύες πριν από τη τσιμέντωση. Συνιστάται να κυκλοφορεί επαρκής ποσότητα, ώστε να διασφαλιστεί ότι δεν υπάρχει εναπομείνασα στον δακτύλιο και ότι δεν εμποδίζεται η ροή (Bittleston & Guillot, 1991).
- Η μετατόπιση ιλύος από τη σωλήνωση κατά τη διάρκεια της τσιμέντωσης επιτυγχάνεται με (Εικόνα 1.9):
 - σωστό κεντράρισμα
 - βελτιστοποίηση του σχεδιασμού και της τοποθέτησης των ρευστών
 - ενίσχυση με μετακίνηση των σωληνώσεων, εάν είναι δυνατόν.



Εικόνα 1.9 Διοχέτευση πολφού. Κακή τοποθέτηση και κεντράρισμα (αριστερά), καλή τοποθέτηση και κεντράρισμα (δεξιά)

1.2.4.5 Σχεδιασμός και τοποθέτηση ρευστών

Τα ρευστά τοποθέτησης όπως καθαριστικά (washes) / διαχωριστές χρησιμοποιούνται συχνά μεταξύ της λάσπης και του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου για τον διαχωρισμό τους, όταν οι ιδιότητες τους είναι μη συμβατές με σκοπό την διασφάλιση της απομάκρυνσης της ιλύος. Οι συνέπειες της ασυμβατότητας θα μπορούσαν να είναι αύξηση στο ιξώδες, κροκίδωση, καταβύθιση στερεών, γρήγορη πήξη του ρευστοαιωρήματος, μη δυνατότητα ρύθμισης της πήξης του τσιμέντου και απώλεια μηχανικών αντοχών. Ειδικά κριτήρια χρησιμοποιούνται για τον ποσοτικό προσδιορισμό αυτού του κινδύνου/ αποτελέσματος (εξετάζοντας τη ρεολογία των μειγμάτων έναντι του αρχικού υγρού). Εάν τα μείγματα παρουσιάζουν χαμηλότερο ή παρόμοιο ιξώδες χωρίς καταβύθιση, τα ρευστά είναι συμβατά. Οποιαδήποτε σημαντική αύξηση του ιξώδους θα δημιουργούσε προβλήματα κατά την άντληση (αύξηση της πίεσης τριβής μπορεί να οδηγήσει σε θραύση του σχηματισμού ή μη αντλήσιμο μείγμα που οδηγεί σε αστοχία εργασίας ή αφαίρεσης λάσπης που οδηγεί σε κακή τοποθέτηση τσιμέντου). Επομένως προκύπτει και η ανάγκη περιορισμού του κινδύνου επιμόλυνσης από λάσπη με τη χρήση διαχωριστικών συμβατών με τη λάσπη και το ρευστοαιώρημα και με τη χρήση μηχανικών διαχωριστών.

Ο βαθμός συμβατότητας μεταξύ ρευστών καθορίζεται μέσω μιας σειράς δοκιμών στα μίγματα ρευστών (σε αναλογία %: 100/0, 95/5, 75/25, 50/50, 25/75, 5/95, 0/100). Οι πιο συνηθισμένες δοκιμές είναι ρεολογία, σταθερότητα, αντοχή σε θλίψη, χρόνος πάχυνσης (International Organization for Standardization, 2003). Τα ρευστοαιωρήματα και η ιλύς θεωρούνται πάντοτε μη συμβατά, π.χ. η ανάμιξη αυτών των δύο θα έχει επίδραση στις ιδιότητές τους, εξ' ου και η ανάγκη διαχωριστών μεταξύ τους. Οι διαχωριστές σχεδιάζονται ώστε να είναι συμβατά και με τα δύο.

1.2.4.6 Πήξη του ρευστοαιωρήματος

Όταν το ρευστοαιώρημα τοποθετηθεί και είναι ασταθές, το ελεύθερο νερό μπορεί να διαφύγει και να δημιουργήσει διόδους μέσα στο τσιμέντο (Brufatto et al., 2003). Αυτό το φαινόμενο είναι γνωστό ως αστάθεια ρευστοαιωρήματος. Καθώς το ρευστοαιώρημα πήζει, δηλαδή μεταβαίνει από τη ρευστή στη στερεά κατάσταση, ο όγκος που καταλαμβάνει ο τσιμεντοπορφός (σκληρυμένο ρευστοαιώρημα) είναι μικρότερος από το νωπό ρευστοαιώρημα. Αυτή η συρρίκνωση μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της πίεσης τσιμέντου, η οποία εάν είναι χαμηλότερη από την πίεση των ρευστών σχηματισμού μπορεί να οδηγήσει σε μετανάστευση αερίων στο τσιμέντο. Για αυτό το λόγο το ρευστοαιώρημα τσιμέντου είναι συνήθως σχεδιασμένο για να επιτυγχάνει υπερπίεση σε σύγκριση με την πίεση πόρων του σχηματισμού. Αντιστρόφως, η υπερβολική υπερπίεση μπορεί να οδηγήσει σε απώλεια νερού του ρευστοαιωρήματος σε διαπερατά στρώματα του σχηματισμού.

Η συρρίκνωση του τσιμέντου οδηγεί σε ογκομετρική μείωση και συνεπώς μπορεί να οδηγήσει σε αποκόλληση μεταξύ τσιμεντένιου περιβλήματος και σωλήνωσης/πλαισίου ή σχηματισμού. Η συρρίκνωση μπορεί επίσης να οδηγήσει σε ρωγμές και αυξημένη διαπερατότητα άρα και μετανάστευση ρευστών. Επιπλέον, μπορεί να δημιουργηθούν περιφερειακές ρηγματώσεις και συσσώρευση ρευστών μετά τη πήξη του πολφού. Ο προσδιορισμός της συρρίκνωσης και της διόγκωσης των ρευστοαιωρημάτων τσιμέντου γεωτρήσεων αποτελεί αντικείμενο των προτύπων API (International Organization for Standardization, 2004), αλλά μόνο σε ατμοσφαιρική πίεση. Για τη μέτρηση της συρρίκνωσης του ρευστοαιωρήματος, έχει σχεδιαστεί πειραματική μέθοδος η οποία είναι αρκετά ακριβής για μέτρηση της συρρίκνωσης κατά την ενυδάτωση. Προκύπτει επίσης ότι υπάρχει σαφής

συσχέτιση μεταξύ της συνολικής χημικής συρρίκνωσης και της περιεκτικότητας σε τσιμέντο (Backe et al., 1998).

1.2.4.7 Διασφάλιση ποιότητας τοποθέτησης

Υπάρχουν αρκετές τεχνικές για να εξακριβωθεί εάν έχουν επιτευχθεί οι στόχοι των εργασιών τσιμεντώσης (Πίνακας 1.1). Η επιλογή των τεχνικών αξιολόγησης που θα χρησιμοποιηθούν για μια συγκεκριμένη εργασία υπαγορεύονται από τους στόχους της συγκεκριμένης τσιμεντώσης, οι οποίοι ποικίλλουν ανάλογα με την αλληλουχία σωληνώσεων που χρησιμοποιούνται όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1 Στόχοι Τσιμεντώσης ανά Στάδιο

Τύπος Σωλήνωσης	Κύριος στόχος
Σωλήνωση αγωγού	Απομόνωση μη στερεού επιφανειακού σχηματισμού
Επιφανειακή Σωλήνωση	Σφράγισμα δεξαμενών νερού, στήριξη στην αλληλουχία σφληνώσεων και περαιτέρω διάτρηση
Ενδιάμεση Σωλήνωση	Στεγανοποίηση των εξαντλημένων σχηματισμών και περαιτέρω διάτρηση
Σωλήνωση Παραγωγής	Ζωνική θωράκιση ενδιάμεσων δεξαμενών υδρογονανθράκων και παρεμπόδιση μετανάστευσης υγρών

Κυριότερες τεχνικές αξιολόγησης είναι:

- Μελέτη θερμοκρασιών - χρησιμοποιώντας τη θερμότητα ενυδάτωσης τσιμέντου, εντοπίζεται η ύπαρξη τσιμέντου πίσω από το μεταλλικό πλαίσιο.
- Καταγραφή θορύβου- μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό της κίνησης ρευστών πίσω από τη σωλήνωση.
- Μελέτη με ραδιενεργούς ιχνηθέτες - ο ιχνηθέτης προστίθεται ως διαλυτό αλάτι στο νερό ανάμιξης τσιμέντου.
- Καταγραφή συνδέσεων - ακουστικό σήμα μεταδίδεται στο πλαίσιο, ο χρόνος άφιξης και το πλάτος του λαμβανόμενου σήματος χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των συνθηκών σύνδεσης.

Ορισμένες τεχνικές επιτρέπουν μόνο τον προσδιορισμό στην κορυφή του τσιμέντου ή την επαλήθευση της υδραυλικής σφράγισης (Smith, 1987). Με πιο σύνθετες τεχνικές είναι δυνατό να δημιουργηθεί πλήρης χαρτογράφηση/ απεικόνιση της τσιμεντώσης.

1.2.4.8 Μετανάστευση αερίων (gases immigration)

Για να μετακινηθεί το ρευστό του σχηματισμού από μια ζώνη υψηλής πίεσης στην επιφάνεια ή σε μια ζώνη χαμηλής πίεσης, πρέπει να πληρούνται ταυτόχρονα τρεις προϋποθέσεις:

- Η υδροστατική πίεση στον δακτύλιο είναι μικρότερη από την πίεση πόρων του ρευστού του σχηματισμού ($P_{hyd\ column} \leq P_{pore\ formation}$)
- Η είσοδος ρευστού να οδηγείται στον δακτύλιο (χώρος εισόδου).
- Η μεταφορά του ρευστού να είναι δυνατή στον δακτύλιο (δίοδος επικοινωνίας).

Διάφοροι παράγοντες παίζουν ρόλο σε αυτές τις τρεις συνθήκες καθ' όλη τη διάρκεια ζωής ενός πηγαδιού. Όσον αφορά τις εργασίες τσιμεντώσεως, εξετάζονται τρεις τύποι μετανάστευσης ρευστού:

- Άμεση διαρροή ρευστού (κατά την τοποθέτηση του ρευστοαιωρήματος).
- Βραχυπρόθεσμη διαρροή ρευστού (μετά την τοποθέτηση του ρευστοαιωρήματος).
- Μακροπρόθεσμη διαρροή ρευστού (μετά τη ρύθμιση του ρευστοαιωρήματος)

Η άμεση διαρροή ρευστού μπορεί να περιοριστεί διασφαλίζοντας τον κατάλληλο έλεγχο των πηγαδιών κατά τη διάρκεια της τσιμεντώσεως (επαλήθευση ότι παραμένουν οι δυναμικές και οι στατικές πιέσεις ρευστών μεταξύ της πίεσης πόρων του σχηματισμού και της πίεσης ρηγματώσεως). Αυτό απαιτεί καλό έλεγχο των ιδιοτήτων του ρευστοαιωρήματος (κυρίως πυκνότητας) κατά την εκτέλεση της εργασίας.

Η βραχυπρόθεσμη μετανάστευση αερίου είναι πιο δύσκολη στην κατανόηση και στον έλεγχο της. Καθώς το τσιμέντο ενυδατώνεται και δεν είναι ούτε ρευστό ούτε στερεό, χάνει την ικανότητά του να διατηρεί υδροστατική πίεση. Σε αυτήν την περίπτωση η πίεση του ρευστού γύρω από τη σωλήνωση θα μειωθεί κατά τη διαδικασία πήξης. Αυτό περιγράφεται ως μείωση της δακτυλιοειδούς πίεσης και ενέχει τον κίνδυνο τοπικής μείωσης της υδροστατικής πίεσης κάτω από την πίεση των πόρων. Το ρευστοαιώρημα πρέπει να σχεδιαστεί κατάλληλα ώστε να μειωθεί αυτός ο χρόνος μετάβασης και για τον έλεγχο της εισόδου της διαρροής ρευστού στο μίγμα του τσιμέντου κατά τη πήξη (χαμηλή διαπερατότητα / χαμηλό πορώδες του τσιμεντοπολφού, έλεγχος της χημικής συρρίκνωσης).

1.3 ΑΚΕΡΑΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΠΗΓΑΔΙΩΝ ΣΕ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

Λόγω της χαμηλής διαπερατότητας του τσιμεντοπολφού ($<0,1\ mDarcy$), ακόμη και με σωστή τοποθέτηση του ρευστοαιωρήματος, υπάρχει σημαντικό ενδεχόμενο σχηματισμού μικροτριχοειδών και ρηγματώσεων στο τσιμεντένιο περίβλημα (Lecampion et al., 2011). Η μακροπρόθεσμη διαφυγή ρευστών μπορεί να έχει συνέπειες στην ακεραιότητα του περιβλήματος κατά τη διάρκεια της ζωής του πηγαδιού, και στην αποφυγή πιθανών διόδων μέσω και γύρω από το τσιμέντο που μπορούν να οδηγήσουν σε σοβαρές κοινωνικές, περιβαλλοντικές και οικονομικές επιπτώσεις. Η επίτευξη των βέλτιστων μακροπρόθεσμων ιδιοτήτων του τσιμεντοπολφού, για να διασφαλιστεί η ακεραιότητα του τσιμέντου καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του πηγαδιού, έχει αναπτυχθεί ραγδαία τα τελευταία είκοσι χρόνια. Ακόμη δεν εκτελούνται συστηματικοί έλεγχοι των μηχανικών ιδιοτήτων του τσιμέντου λόγω οικονομικών περιορισμών. Επίσης για τα διαφορετικά μίγματα τσιμέντου που σχεδιάζονται δεν υπάρχει δυνατότητα ωρίμανσης / συντήρησης και δοκιμής δειγμάτων σε συνθήκες πυθμένα του πηγαδιού. Υπάρχουν αρκετά μοντέλα για την πρόβλεψη / εκτίμηση της επικινδυνότητας

αστοχιών του περιβλήματος τσιμέντου και για καλύτερη κατανόηση κατά τον σχεδιασμό του ρευστοαιωρήματος. Επιδιώκεται επίσης να γίνουν κατανοητές όλες οι τάσεις (μηχανικές και θερμικές) που υφίσταται το περίβλημα του τσιμέντου για τον εντοπισμό των πραγματικών αστοχιών για την ακεραιότητα του εκάστοτε πηγαδιού.

Οι μέθοδοι για την ρύθμιση των ιδιοτήτων πήξης τσιμέντου είναι:

- Δυνατότητα αύξησης της αντοχής σε θλίψη του τσιμέντου (ρευστοαιωρήματα με μικρότερη αναλογία νερού/τσιμέντου, χρήση silica ή micro-silica).
- Χρήση διογκωμένου τσιμέντου (όταν αναμένονται μικροτριχοειδή) σε συμπαγείς σχηματισμούς.
- Χρήση ρευστοαιωρημάτων με πρόσθετα που προσδίδουν ελαστικές ιδιότητες για τη βελτίωση της πήξης του τσιμέντου (χαμηλότερος συντελεστής Young) και τη μείωση του κινδύνου αστοχίας του τσιμεντοπολφού που προκαλείται από συγκεκριμένα φορτία.

Προκειμένου να πραγματοποιηθούν αξιόπιστες δοκιμές για την πρόβλεψη της απόδοσης των φρεατίων υπό πίεση, τίθενται τρία βασικά ερωτήματα:

- Ποια είναι τα σενάρια επιβάρυνσης που αναμένεται να αντιμετωπιστούν κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ενός πηγαδιού;
- Πώς δοκιμάζονται τα υλικά σε συνθήκες πυθμένα του πηγαδιού και ποιες είναι οι κατάλληλες συσχετίσεις;
- Πόσο ακριβείς είναι οι προσεγγίσεις μοντελοποίησης;

1.3.1.1 Σενάρια επιβάρυνσης

Οι πιέσεις που ενδέχεται να δεχθεί ένα πηγάδι καθ'όλη τη διάρκεια ζωής τους επηρεάζουν και την ανάγκη διενέργειας προγνωστικών αναλύσεων. Ο προσδιορισμός των κρίσιμων γεγονότων επιβάρυνσης, όπως ο έλεγχος ακεραιότητας πίεσης κατά την ολοκλήρωση, οι εργασίες διάτρησης και οι τάσεις που προσδίδονται στο φρεάτιο κατά τη διάρκεια εργασιών υδραυλικής θραύσης υψηλής πίεσης και η ποσοτικοποίησή τους για τις δεδομένες γεωλογικές συνθήκες είναι ζωτικής σημασίας στην πρόβλεψη της ακεραιότητας του τσιμεντένιου περιβλήματος. Προκειμένου να διατηρηθεί η ακεραιότητα, το περίβλημα τσιμέντου θα πρέπει να ανταπεξέλθει σε καταπονήσεις που προέρχονται από τις διαφορετικές διεργασίες (Ravi et al., 2002) όπως γεωτρήσεις, διαδικασίες παραγωγής (W. Wang & Taleghani, 2014), διόγκωση και συρρίκνωση του τσιμεντένιου περιβλήματος (Jackson & Murphey, 1993).

1.3.2 Πειραματικές δοκιμές

Έχουν πραγματοποιηθεί διαφορετικές εργαστηριακές δοκιμές σε δείγματα ρευστοαιωρημάτων για την προσομοίωση των συνθηκών πυθμένα του πηγαδιού και τον εντοπισμό των βασικών παραμέτρων που θέτουν σε κίνδυνο την ακεραιότητα τους. Οι μηχανικές ιδιότητες του τσιμεντένιου περιβλήματος (ελαστικότητα, αντοχή, διαστολή κ.λπ.) παίζουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση της ακεραιότητας του τσιμέντου (Boukhelifa et al., 2004).

Το τσιμέντο Class G χρησιμοποιείται σε αναλογία νερού - τσιμέντου 0.45 και πυκνότητα 15.77 ppg ή 1889.6 kg/m³ (Yuan et al., 2013). Οι βασικές μηχανικές παράμετροι είναι οι ακόλουθες:

- Ακαμψία (συντελεστής Young)
- Λόγος Poisson
- Μηχανικές αντοχές
- Τάση εφελκυσμού
- Μεταβολή στην ελαστικότητα των υλικών

Έχουν πραγματοποιηθεί έρευνες για να προσδιοριστεί το σύνολο μετρήσεων για τον καθορισμό των παραπάνω παραμέτρων, ώστε να χρησιμοποιηθούν σε δεδομένα εισόδου σε μοντέλα ακεραιότητας πηγαδιών με χρήση κατάλληλου εξοπλισμού, με ελεγχόμενα φορτία επιβάρυνσης και μετατοπίσεων και με επαλήθευση της προσέγγισής από την αξιολόγηση δεδομένων πεδίου (James & Boukheifia, 2008). Βάση των αποτελεσμάτων, προκύπτει ότι ο συντελεστής Young και η αναλογία Poisson είναι ανεξάρτητοι από τον περιορισμό της πίεσης και η τάση εφελκυσμού συνδέεται με τις τελικές μηχανικές αντοχές του.

Προκειμένου να συγκριθούν οι στατικές και δυναμικές μηχανικές ιδιότητες του τσιμεντοπολφού έχει πραγματοποιηθεί συντήρηση δειγμάτων σε πίεση 3000 PSI (20.7 MPa) και θερμοκρασία 190°F (87.8°C) για 72 ώρες σε αυτόκλειστο και στη συνέχεια ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου με ταυτόχρονη σταδιακή μείωση της πίεσης. Σύμφωνα με αυτό το πείραμα, το τσιμέντο με την υψηλότερη πυκνότητα παρουσιάζει μεγαλύτερη ακαμψία. Επετεύχθη επίσης συσχετισμός μεταξύ των στατικών και δυναμικών ιδιοτήτων και ο δυναμικός συντελεστής είναι περίπου 1.6 φορές του στατικού συντελεστή (Reddy et al., 2007).

Τέσσερα διαφορετικά ρευστοαιωρήματα τσιμέντου με διαφορετικά πρόσθετα διερευνήθηκαν για το συντελεστή Young, την αναλογία Poisson σε συνθήκες μεταβαλλόμενης πίεσης με μεταβολή της εσωτερικής πίεσης του πλαισίου των δοκιμίων (Goodwin & Crook, 1992). Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, το σύστημα τσιμέντου με υψηλότερο συντελεστή Young ήταν πιο εύθραυστο και με σημαντικές επιπτώσεις από την αύξηση της πίεσης, ενώ το τσιμέντο με χαμηλότερο συντελεστή Young ήταν πιο όλκιμο και παρέμεινε άθικτο.

1.3.3 Επίδραση των συνθηκών ωρίμανσης στις μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου

Για τη διερεύνηση των επιπτώσεων της θερμοκρασίας, της εσωτερικής πίεσης συντήρησης και της πίεσης των πόρων σε σχέση με τις μηχανικές αντοχές των τσιμεντών γεωτρήσεων πετρελαίου, μείγματα διαφορετικών κατηγοριών τσιμέντου με πρόσθετα παρασκευάστηκαν και συντηρήθηκαν σε συνθήκες πίεσης 3000 psi (20,7 MPa), αλλά και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (110, 200, 320 & 350°F). Τα δείγματα συντηρήθηκαν για 7 ημέρες με ξήρανση από αέρα και για χρονικό διάστημα 1, 3, 14 και 28 ημερών. Έπειτα πραγματοποιήθηκαν δοκιμές θλιπτικών αντοχών μονοαξονικής και τριαξονικής συμπίεσης σε πιέσεις 7500 psi (51,7 MPa) και 15000 psi (103,4 MPa). Ακόμη και υπό πολύ χαμηλή πίεση συντήρησης, το συμβατικό τσιμέντο γίνεται πολύ όλκιμο. Επιπλέον, διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην αντοχή του τσιμέντου σε πίεση 15000 psi και 300°F (148.9°C). Σε ένα δείγμα παρατηρήθηκε μείωση κατά 20% της αντοχής του τσιμέντου καθώς η θερμοκρασία αυξήθηκε από 75°F έως 300°F. (Handin, 1965)

Αντίστοιχα έχουν διερευνηθεί οι επιδράσεις της αυξημένης θερμοκρασίας στον συντελεστή Young για τον εντοπισμό μηχανικής βλάβης. Στα συγκεκριμένα πειράματα, σε δείγματα ηλικίας 90 και 100 ημερών πραγματοποιήθηκαν δομικές κάμψης, ελεγχόμενης μετατόπισης, επιβεβαιώνοντας ότι δεν προκύπτουν πρόσθετες μικρορηγματώσεις λόγω της εφαρμοζόμενης τάσης. Οι μεγάλες απώλειες στην ελαστικότητα συμβαίνουν κυρίως όταν το τσιμέντο εκτίθεται σε θερμοκρασίες άνω των 120° F. Ο κύριος μηχανισμός για αυτήν την απώλεια ελαστικότητας οφείλεται σε μικρορηγματώσεις του τσιμέντου καθώς το νερό πόρων διογκώνεται με τη θερμοκρασία και όχι λόγω χημικών αντιδράσεων και δεν συνδέεται με το σχεδιασμό του μίγματος. Το προϊόν CSH που προκύπτει από τη ενυδάτωση του τσιμέντου θεωρείται ότι αποσυντίθεται θερμικά μεταξύ 200 και 400°C (Odelson et al., 2007).

Σε πειράματα για τη διερεύνηση της θερμοκρασιακής εξάρτησης από την ενέργεια ρηγμάτων σκυροδέματος και κονιάματος έχουν χρησιμοποιηθεί προθερμασμένα δείγματα δοκού και έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές κάμψης τριών σημείων μέχρι αστοχίας. Προκύπτει ότι η ενέργεια κάμψης αυξήθηκε σημαντικά στους 120° C, συγκρίνοντας με δείγματα που δοκιμάστηκαν στους 20°C και παρέμειναν σχετικά σταθερά στη αύξηση της θερμοκρασίας. Παρουσιάζονται επίσης μειώσεις έως 50% στους 120°C σε σύγκριση με 20°C στην ελαστικότητα λόγω αύξηση της θερμοκρασίας. Από μελέτες στην επίδραση της θερμοκρασίας συντήρησης των ρευστοαωρημάτων τσιμέντων γεώτρησης, αναφέρεται μείωση των αντοχών σε θερμοκρασίες συντήρησης άνω των 55°C (Menou et al., 2006).

Ο ρυθμός ενυδάτωσης και οι φυσικές ιδιότητες του τσιμεντοπορφού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία και το χρόνο ωρίμανσης, όπως προκύπτει μελετώντας την έκθεση σε υψηλή θερμοκρασία με εισπίεση ατμού μετά τη πήξη. Στα γεωθερμικά πηγάδια, το τσιμέντο εκτίθεται σε υψηλή θερμοκρασία πριν πήξει, γεγονός που οδηγεί σε διαφορετικές καταστάσεις και διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες. Προεπεξεργασμένα δείγματα σε 35°C για μία ημέρα εκτέθηκαν στους 230 °C, παρουσιάζοντας υψηλότερη αντοχή σε κάμψη και συμπίεση σε σύγκριση με δείγματα που εκτέθηκαν στους 230 °C αμέσως (Makar & Luke, 2011).

Από καταγραφή δεδομένων για τα χαρακτηριστικά της κατηγορίας τσιμέντου G πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τον καθορισμό και την μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των τσιμέντων αυτών. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες και υπό αυξημένη θερμοκρασία και πίεση. Προκειμένου να μετρηθεί και να συγκριθεί η αντοχή του τσιμέντου υπό διαφορετικές συνθήκες, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές θλιπτικών αντοχών σε κυβικά δείγματα υπό διαφορετικές συνθήκες ωρίμανσης. Η μέση θλιπτική αντοχή τσιμέντου G με θερμοκρασία ωρίμανσης στους 65°C παρέμεινε σταθερή στα 64 MPa. Η θλιπτική αντοχή σε θερμοκρασία ωρίμανσης 100°C και 18 MPa πίεση μετρήθηκε 47 MPa. Η αναλογία Poisson μετρήθηκε 0,3 σε συνθήκες δωματίου και για το τσιμέντο σε θερμοκρασία ωρίμανσης στους 65 °C μειώθηκε στο 0,2. Ωστόσο, στην τρίτη συνθήκη (100°C και 18 MPa) η αναλογία Poisson δεν έδειξε αξιοσημείωτη αλλαγή. Ο συντελεστής Youngs του τσιμέντου με θερμοκρασία ωρίμανσης στους 65 °C μετρήθηκε 17 GPa (Teodoriu et al., 2012).

Κεφάλαιο 2.

2.1 ΡΕΥΣΤΟΑΙΩΡΗΜΑΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ

2.1.1 Προπαρασκευή και χαρακτηριστικά ρευστοαιωρήματος τσιμέντου

Το ρευστοαιώρημα τσιμέντου που εισπνέζεται στις γεωτρήσεις αποτελείται από τσιμέντο, νερό και χημικά πρόσθετα. Το τσιμέντο τύπου Portland είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο δομικό υλικό. Παρασκευάζεται από ασβεστόλιθο, σχιστόλιθο, άργιλο και σκωρίες μέσα σε περιστροφικό φούρνο, στους 2000-2600° F. Το προκύπτον προϊόν που ονομάζεται κλίνκερ, ψύχεται, αναμειγνύεται με μικρό ποσοστό (5%) με γύψο και ακολουθεί συνάλεση. Υλικά όπως άμμος, βωξίτης και οξειδία του σιδήρου μπορούν να προστεθούν για να προσδώσουν συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και να προκύψουν οι διαφορετικοί τύποι τσιμέντου Portland, σύμφωνα με τις προδιαγραφές του Αμερικανικού Ινστιτούτου Πετρελαίου (API).

Καθώς προστίθεται νερό στο τσιμέντο, λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μεταξύ των διαφόρων συστατικών του τσιμέντου, με αποτέλεσμα να προκύπτει ένα μίγμα με αυξημένο ιξώδες. Ο χρόνος πήξης του πολφού ισοδυναμεί με το χρόνο που απαιτείται ώστε το γαλάκτωμα να μεταβεί σε κατάσταση που να μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τις αντλίες και εκφράζεται από τη σχέση:

$$\text{Χρόνος πήξης} = \text{χρόνος προπαρασκευής} + \text{χρόνος εισπίεσης} + \text{χρόνος ασφάλειας}$$

Ο χρόνος προπαρασκευής εξαρτάται από τη συνολική απαιτούμενη ποσότητα ξηρού τσιμέντου και πρόσθετων, καθώς και από το ρυθμό ανάμιξης (σακκιά/λεπτό). Ο χρόνος εισπίεσης εξαρτάται από τη συνολική χωρητικότητα της σωλήνωσης και το ρυθμό εισπίεσης, ο οποίος είναι ισοδύναμος με την ταχύτητα λειτουργίας της αντλίας. Ο χρόνος ασφάλειας αντιστοιχεί σε 30-60 λεπτά. Ο χρόνος πήξης μπορεί να αυξηθεί ή να ελαττωθεί με την προσθήκη συγκεκριμένων χημικών όπως: επιταχυντές (χλωριούχο ασβέστιο, χλωριούχο νάτριο) ή επιβραδυντές (λιχνοσουλφονικά, παράγωγα σελουλόζης ή γλυκόζης). Η πυκνότητα του ξηρού τσιμέντου είναι 3,14 g/m³. Η πυκνότητα του ρευστοαιωρήματος είναι συνάρτηση της μάζας και του όγκου του ξηρού τσιμέντου, αλλά και του νερού που χρησιμοποιείται για την ανάμιξη. Ρευστοαιωρήματα με υψηλότερες τιμές πυκνότητας μπορούν να προκύψουν με τη μείωση της ποσότητας του νερού ή με την προσθήκη ουσιών υψηλής ειδικής πυκνότητας (βαρύτης, ιλμενίτης, αιματίτης). Για τη μείωση της πυκνότητας προστίθενται ουσίες χαμηλότερης ειδικής πυκνότητας (μπεντονίτης, διατομικές γαίες, ποζολάνη) (Nelson et al., 1990).

2.1.2 Ιδιότητες του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου

Το τσιμέντο γεωτρήσεων πετρελαίου πρέπει να σχεδιαστεί βάση των συγκεκριμένων συνθηκών που επικρατούν στα πηγάδια σε σχέση με τη θερμοκρασία, τη πίεση και τη διαπερατότητα του σχηματισμού. Κατά το σχεδιασμό του τσιμέντου γεωτρήσεων, πρέπει να ληφθούν υπόψη διαφορετικές ιδιότητες. Αυτές οι ιδιότητες σχετίζονται και με το

ρευστοαιώρημα τσιμέντου αλλά και με τον τσιμεντοπολφό όπως πυκνότητα, ρεολογία, απώλεια υγρών, μηχανικές ιδιότητες.

2.1.2.1 Πυκνότητα

Κατά τη διάτρηση και την πλήρωση των πηγαδιών, πρέπει να ληφθούν υπόψη δύο διαφορετικές πιέσεις σχηματισμού: η πίεση πόρων και πίεση θραύσης. Η πίεση των πόρων σχετίζεται άμεσα με τη πίεση των υγρών εντός του σχηματισμού. Συνήθως αυξάνεται με την αύξηση του βάθους του πηγαδιού και χωρίζεται σε τρεις διαφορετικές κατηγορίες (Azar & Samuel, 2007):

- Κανονική πίεση εάν ο ρυθμός πίεσης είναι περίπου 0,433psi / ft
- Μη φυσιολογική πίεση εάν ο ρυθμός πίεσης είναι μεγαλύτερος από 0,433psi / ft
- Υποφυσιολογική πίεση εάν ο ρυθμός πίεσης είναι χαμηλότερος από 0.433psi/ ft

Η πίεση θραύσης είναι η πίεση που απαιτείται για να σπάσει η δομή ενός σχηματισμού. Εάν ο σχηματισμός εκτίθεται σε πίεση υψηλότερη από την πίεση θραύσης, ο σχηματισμός θα σπάσει με αποτέλεσμα την απώλεια κυκλοφορίας (Rocha et al., 2004).

Η πυκνότητα του ρευστοαιωρήματος καθορίζει την υδροστατική πίεση της δομής του τσιμεντένιου περιβλήματος στο πηγάδι. Εάν η πίεση είναι υψηλότερη από την πίεση θραύσης του πηγαδιού, ο σχηματισμός μπορεί να σπάσει. Επίσης τσιμέντο χαμηλής πυκνότητας μπορεί να επιτρέψει στα ρευστά του σχηματισμού να διαφύγουν μέσα στην οπή της γεώτρησης εφόσον η υδροστατική πίεση είναι χαμηλότερη από την πίεση πόρων. Η πυκνότητα του τσιμέντου εκφράζεται σε λίβρα ανά γαλόνι (ppg). Κάθε λίβρα ανά γαλόνι είναι ίση με 0.12 g/cm³ σε μονάδες SI. Ο τσιμεντοπολφός έχει μια πυκνότητα από 14 έως 18 ppg (1.67 έως 2.15 g/cm³). Μπορούν να χρησιμοποιηθούν πρόσθετα για να αυξήσουν ή να μειώσουν την πυκνότητα. Επίσης η αναλογία νερό προς τσιμέντο μπορεί να τροποποιηθεί για να αλλάξει την πυκνότητα του ρευστοαιωρήματος. Τα αφρισμένα τσιμέντα μπορούν να πετύχουν πυκνότητες 4-7 ppg αλλά χρειάζονται επιπλέον προσοχή ως προς την τριχοειδή πίεση ώστε να διασφαλιστεί ότι δε θα μεταναστεύσει αέριο ή υγρό στην οπή της γεώτρησης (Allen & Sands, 1993; Azar & Samuel, 2007; McElfresh & Go Boncan, 1982).

2.1.2.2 Ρεολογία

Η ρεολογία του τσιμέντου είναι μια από τις σημαντικότερες ιδιότητες. Η ρεολογία είναι η μελέτη της παραμόρφωσης των υλικών των οποίων η ρεολογική συμπεριφορά βρίσκεται μεταξύ στερεών και υγρών και καθορίζεται από το συσχετισμό μεταξύ του συντελεστή ροής (συντελεστής διάτμησης) και της τάση διάτμησης στο ρευστό (Nelson & Guillot, 2006). Οι ρεολογικές ιδιότητες του τσιμέντου πετρελαιοπηγών καθορίζουν τα εξής:

- Αντλησιμότητα και ικανότητα ροής
- Πίεση τριβής μεταξύ τσιμεντένιου περιβλήματος, σωλήνωσης και σχηματισμού
- Ικανότητα πολτού να ρέει προς ενδεχόμενες διόδους διαρροής
- Επιδράσεις της πίεσης και της θερμοκρασίας στην τοποθέτηση του ρευστοαιωρήματος

Ο ρυθμός διάτμησης ορίζεται ως η διαφορά της ταχύτητας μεταξύ δύο πλακών σύμφωνα με την απόσταση μεταξύ των δύο πλακών. Η μονάδα που χρησιμοποιείται για το ρυθμό διάτμησης είναι sec⁻¹. Η τάση που εφαρμόζεται στις πλάκες ονομάζεται διατμητική τάση και ορίζεται ως δύναμη στην περιοχή της πλάκας και εκφράζεται σε μονάδες Πασκάλ (Pa) (Shahriar, 2011).

Γενικά, τα υγρά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε δύο διαφορετικές ομάδες με βάση τη ρεολογική συμπεριφορά: Νευτωνικά και μη νευτωνικά. Στα νευτωνικά ρευστά η διατμητική τάση είναι ανάλογη με το συντελεστή ροής. Η κλίση της γραμμής αντιπροσωπεύει το ιξώδες του υγρού και μπορεί να εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την πίεση (Le Roy-Delage et al., 2007).

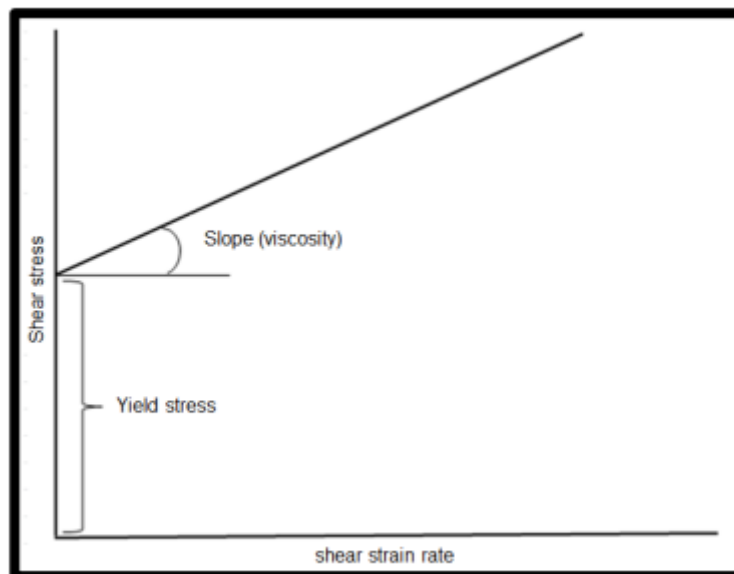
Το ιξώδες στα μη-Νευτωνικά υγρά εξαρτάται από τον ρυθμό διάτμησης και τη διάρκεια εφαρμογής του ρυθμού διάτμησης. Για ορισμένα μη-Νευτωνικά υγρά, απαιτείται μια ορισμένη ποσότητα τάσης διάτμησης για να ξεπεραστεί η εσωτερική τριβή του υλικού και να αρχίσει να ρέει. Διάφορα ρεολογικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για να προβλέψουν τη συμπεριφορά των μη νευτωνικών ρευστών στα διαφορετικά ποσοστά διάτμησης. Τα πιο συνηθισμένα μοντέλα είναι τα μοντέλα Bingham, Power law και Herschel-Bulkley.

2.1.2.2.1 Μοντέλο Bingham

Το μοντέλο Bingham λαμβάνει υπόψη την αρχική τάση διάτμησης που απαιτείται για τη ροή του υγρού (Shahriar, 2011). Η εξίσωση που περιγράφει τη συμπεριφορά του ρευστού Bingham είναι:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}$$

με τ_0 : η τιμή της διατμητικής τάσης όταν ο ρυθμός διάτμησης μηδέν ($\dot{\gamma} = 0$) και μ_p , το πλαστικό ιξώδες, που προκύπτει από την κλίση της ευθείας γραμμής όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 2.1.



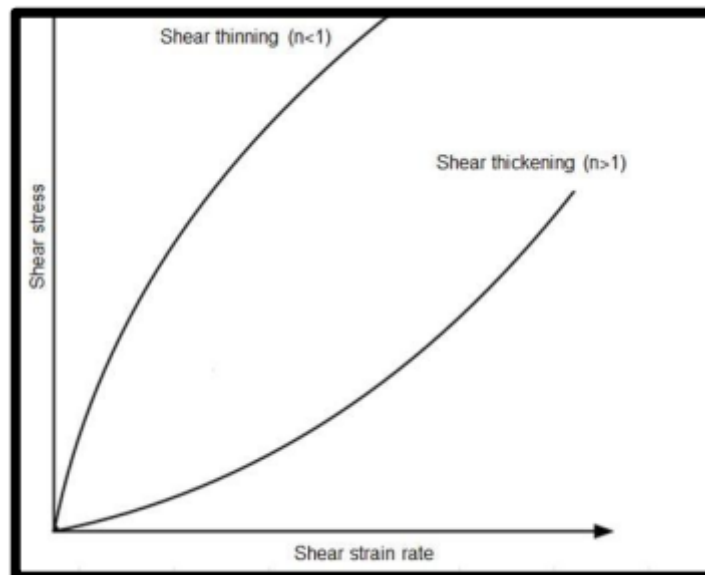
Διάγραμμα 2.1 Ρυθμός διάτμησης– διατμητική τάση σε ρευστά Bingham

2.1.2.2.2 Μοντέλο Power-Law

Τα ρευστά Power Law ρέουν μόλις εφαρμοστεί διατμητική τάση και η σχέση μεταξύ διατμητικής τάσης και συντελεστή διάτμησης είναι μη-γραμμική. Η σχέση μεταξύ της τάσης διάτμησης και του ρυθμού διάτμησης δεν είναι γραμμική. Η κλίση της τάσης διάτμησης και ρυθμού διάτμησης καθορίζει το φαινόμενο ιξώδες. Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Power Law:

$$\tau = k\dot{\gamma}^n$$

όπου k , n , τ και $\dot{\gamma}$ είναι: η συνεκτικότητα, ο εκθέτης Power Law, η διατμητική τάση και ο ρυθμός διάτμησης. Ο εκθέτης n καθορίζει εάν το ρευστό μετατρέπεται από λεπτόρευστο σε παχύρευστο, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 2.2 που ακολουθεί. Το φαινόμενο ιξώδες στα υγρά λεπτότερης διάτμησης μειώνεται αυξάνοντας την τάση διάτμησης ενώ στα υγρά πυκνότητας διάτμησης το φαινόμενο ιξώδες αυξάνεται όταν αυξάνεται ο συντελεστής διάτμησης.



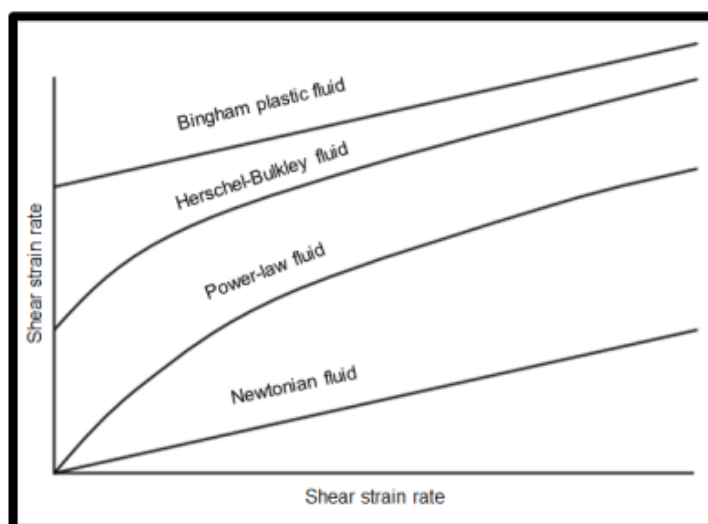
Διάγραμμα 2.2 Ρυθμός διάτμησης– διατμητική τάση σε ρευστά Power Law

2.1.2.2.3 Μοντέλο Herschel-Bulkley

Το μοντέλο Herschel-Bulkley συνδυάζει το μοντέλο Bingham και το μοντέλο power-law. Λαμβάνει υπόψη την απαιτούμενη αρχική τάση διάτμησης μέχρι το υγρό να αρχίσει να ρέει όπως φαίνεται στην εξίσωση:

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$$

Όπου k , n , τ , $\dot{\gamma}$, τ_0 είναι: η συνεκτικότητα, ο εκθέτης power law, η διατμητική τάση, ο συντελεστής διάτμησης και κατώφλι τάσης αντίστοιχα. Στο Διάγραμμα 2.3 συγκρίνονται τα διαφορετικά ρευστά νευτωνικά και μη.

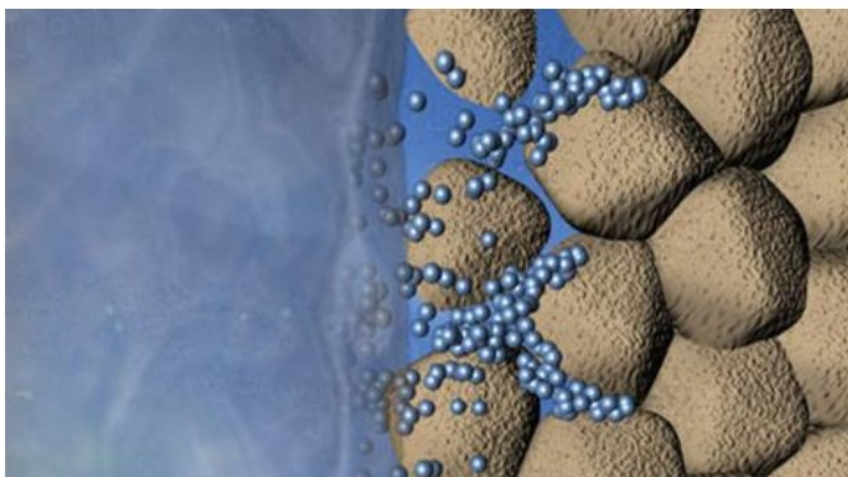


Διάγραμμα 2.3 Ρυθμός διάτμησης– διατμητική τάση σε Νευτωνικά και μη Νευτωνικά ρευστά

Η ρεολογική μελέτη του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου περιλαμβάνει τη διερεύνηση της τάσης διάτμησης έναντι του ρυθμού καταπόνησης, του ιξώδους, του σημείου απόδοσης και της αντοχής γέλης (gel strength) και είναι συνήθως πιο περίπλοκη σε σύγκριση με το συμβατικό τσιμέντο λόγω της υψηλής πίεσης και της θερμοκρασίας στο φρεάτιο. Συγκεκριμένα πρόσθετα προστίθενται στο ρευστοαιώρημα για να τροποποιήσουν τη ρεολογική συμπεριφορά του σε συγκεκριμένες συνθήκες. Επιπλέον, η αντοχή γέλης -δηλαδή η ανάπτυξη στατικής αντοχής κατά τη μετάβαση από υγρή σε στερεά κατάσταση είναι ένας άλλος σημαντικός παράγοντας για το τσιμέντο γεωτρήσεων, καθώς συνδέεται με την ανάπτυξη αντοχών και την ικανότητα της στήλης του τσιμέντου να αποτρέπει την διαρροή ρευστών μέσα στην γεώτρηση (Sabins & Sutton, 1986).

2.1.2.3 Απώλεια υγρών

Ο σχηματισμός γύρω από το κοίτασμα μπορεί να περιλαμβάνει διαπερατές ζώνες και φυσικά θραύσματα. Κατά τη διάρκεια και μετά την τοποθέτηση του τσιμέντου γεωτρήσεων, λόγω διαφοράς μεταξύ της υδροστατικής πίεσης του ρευστοαιωρήματος και της πίεσης πόρων από τον σχηματισμό, υπάρχει πιθανότητα διαρροής της υγρής φάσης του τσιμέντου στο σχηματισμό. Αυτό το φαινόμενο ονομάζεται απώλεια υγρών. Η απώλεια υγρών δημιουργεί μη ενυδατωμένες μάζες τσιμέντου που αποτελούν το υλικό διήθησης (filter cake) και επηρεάζουν τις ιδιότητες του τσιμέντου λόγω μείωσης της περιεκτικότητας του τσιμέντου σε νερό. Η απώλεια υγρών αλλάζει επίσης τον όγκο του τσιμεντένιου περιβλήματος και οδηγεί σε απώλεια υδροστατικής πίεσης. Η απώλεια πίεσης μπορεί να επιτρέψει τη διαρροή ρευστών σχηματισμού προς τη γεώτρηση και να μειώσει τη ζωνική θωράκιση (Azar & Samuel, 2007).



Εικόνα 2.1 Απώλεια Ρευστών σε γεώτρηση

Διαφορετικοί παράγοντες επηρεάζουν την απώλεια υγρών του τσιμεντού πηγαδιού πετρελαίου όπως πυκνότητα, ανάπτυξη αντοχής γέλης, διαπερατότητα σχηματισμού και πίεση πόρων.

2.1.2.4 Μηχανικές ιδιότητες

Ένας από τους κύριους στόχους της τσιμεντώσης του πηγαδιού είναι να παρέχει υποστήριξη για τη σωλήνωση. Κατά τη διάρκεια και μετά τις διαδικασίες γεώτρησης και ολοκλήρωσης, το τσιμεντένιο περίβλημα και η σωλήνωση υπόκεινται σε πολλές πιέσεις. Οι κύριες διαδικασίες που ασκούν πίεση στον τσιμεντοπολφό είναι η διάνοιξη, διάτρηση, διέγερση, θερμική εναλλαγή και διαμόρφωση της δεξαμενής (James & Boukhelifa, 2008; Reddy et al., 2005). Εάν η πίεση στη στήλη τσιμεντού υπερβεί τη μηχανική αντοχή της, υπάρχει πιθανότητα ανάπτυξης μικροτριχοειδών και ρωγμών που μπορεί να διαρρεύσουν ρευστά σχηματισμού μέσα στην οπή της γεώτρησης και να χαθούν οι ιδιότητες ζωικής θωράκισης του τσιμεντού. Αυτά τα φαινόμενα θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε κλείσιμο του πηγαδιού και σε υψηλά έξοδα επιδιόρθωσης (Reddy et al., 2005).

Η συμβατική μέθοδος για την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων του τσιμεντού γεωτρήσεων πετρελαίου είναι η μέτρηση της αντοχής σε θλίψη των τσιμεντοπολφών. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι η αντοχή σε θλίψη δεν είναι η μόνη σημαντική παράμετρος για τη διερεύνηση της μηχανικής αντοχής του τσιμεντού (McDaniel et al., 2014; Myers et al., 2005). Για να διασφαλιστεί η αποτελεσματική και μακροπρόθεσμη θωράκιση του πηγαδιού, θα πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη και άλλες μηχανικές ιδιότητες όπως ο συντελεστής Young, ο λόγος Poisson και η αντοχή σε κάμψη και εφελκυσμό. Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν τις μηχανικές ιδιότητες του τσιμεντοπολφού (Azar & Samuel, 2007). Αυτοί οι παράγοντες περιλαμβάνουν:

- **Θερμοκρασία:** Η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει το ρυθμό ενυδάτωσης του τσιμεντού και επηρεάζει τις μηχανικές αντοχές. Τόσο η θερμοκρασία στον πυθμένα του πηγαδιού όσο και η θερμότητα ενυδάτωσης μπορεί να επηρεάσουν το χρόνο πήξης του τσιμεντού.
- **Πίεση:** Η αύξηση της πίεσης μπορεί να καθυστερήσει το χρόνο εκκίνησης πήξης του τσιμεντού και να οδηγήσει σε χαμηλότερη αντοχή. Ωστόσο, η επίδραση της πίεσης δεν είναι τόσο σημαντική όσο η επίδραση της θερμοκρασίας.
- **Περιεκτικότητα σε νερό:** Η αύξηση της αναλογίας νερού προς τσιμεντό σε ρευστοαιωρήματα μειώνει τη μηχανική αντοχή.

- Σύσταση ρευστοαιωρήματος: Διάφορα πρόσθετα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο τσιμέντο για να αυξήσουν τη συνοχή και το ποσοστό ενυδάτωσης στο τσιμέντο προκειμένου να αυξηθούν οι μηχανικές αντοχές.

2.1.2.5 Χρόνος πάχυνσης

Όταν τα σωματίδια τσιμέντου εκτίθενται στο νερό, πραγματοποιούνται χημικές αντιδράσεις στο ρευστοαιώρημα και ξεκινά η ενυδάτωση. Κατά την αντίδραση ενυδάτωσης, το ρευστοαιώρημα μετατρέπεται από την υγρή στη στερεά κατάσταση. Ο χρόνος πάχυνσης είναι η διάρκεια που το ρευστοαιώρημα παραμένει σε ρευστή κατάσταση και μπορεί να αντληθεί. Για τη διερεύνηση του χρόνου πάχυνσης του τσιμέντου χρησιμοποιείται συνήθως μετρητής συνεκτικότητας (Κονσιστόμετρο). Η μελέτη του χρόνου πάχυνσης είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα τσιμέντα γεωτρήσεων, καθώς το τσιμέντο πρέπει να είναι ρευστό όταν αντλείται αλλά ο υπερβολικός χρόνος αναμονής μπορεί να προκαλέσει φθορές στη δομή του τσιμεντοπολφού (Ramos, 1992). Η θερμοκρασία και η πίεση του πηγαδιού επηρεάζουν το χρόνο πάχυνσης καθώς και τις συνθέσεις τσιμέντου. Επιβραδυντές ή επιταχυντές μπορούν να προστεθούν στο τσιμέντο για να αυξήσουν ή να μειώσουν τον χρόνο πάχυνσης, αντίστοιχα (Shahriar, 2011).

2.1.2.6 Πορώδες και διαπερατότητα

Το πορώδες προσδιορίζεται ως το κλάσμα των πόρων ή του όγκου του κενού προς τον συνολικό όγκο σε κλίμακα 0 και 100%. Στα τσιμέντα γεωτρήσεων, το πορώδες επηρεάζει τις μηχανικές ιδιότητες καθώς και την ανθεκτικότητα της θωράκισης του τσιμέντου (Azar & Samuel, 2007). Επιπλέον, το υψηλό πορώδες μπορεί να οδηγήσει σε μεγαλύτερη διαπερατότητα και να αυξήσει τον κίνδυνο διαρροής ρευστών μέσω της οπής της γεώτρησης. Η διαπερατότητα ορίζεται ως η ικανότητα του υλικού να επιτρέπει τη διέλευση αερίων ή υγρών. Η διαπερατότητα μετριέται με βάση τον ρυθμό ροής υγρού ή αερίου και εκφράζεται σε μονάδες Darcy. Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν το πορώδες και τη διαπερατότητα του τσιμέντου γεωτρήσεων, όπως η σύσταση των μιγμάτων, η αναλογία νερού προς τσιμέντο, η θερμοκρασία και πίεση ενυδάτωσης και ο τύπος τσιμέντου (Shahriar, 2011). Η εκτίμηση του πορώδους και της διαπερατότητας του τσιμέντου γεωτρήσεων είναι ζωτικής σημασίας για τη διασφάλιση κατάλληλης μηχανικής αντοχής και ζωνικής θωράκισης για την οπή της γεώτρησης.

2.1.2.7 Συρρίκνωση και Διόγκωση

Η συρρίκνωση ορίζεται ως η μείωση του όγκου και μπορεί να έχει σημαντικές επιπτώσεις στην ασφάλεια για το τσιμέντο γεωτρήσεων (Backe et al., 1998). Η διαρροή αερίων πραγματοποιείται όταν η υδροστατική πίεση της στήλης τσιμέντου αρχίζει να μειώνεται. Η συρρίκνωση οδηγεί σε πτώση της υδροστατικής πίεσης και έτσι αυξάνεται η πιθανότητα απελευθέρωσης αερίων. Επιπλέον, η συρρίκνωση σε τσιμεντοπολφό μπορεί να οδηγήσει σε μικρορωγμές και μικροτριχοειδή που επιτρέπουν σε αέρια και υγρά να εισέλθουν στην οπή της γεώτρησης από το σχηματισμό. Η χημική συρρίκνωση μπορεί να διαχωριστεί σε εξωτερική συρρίκνωση και ολική συρρίκνωση. Η εξωτερική συρρίκνωση είναι η μεταβολή του όγκου της θωράκισης του τσιμέντου που προκαλεί μικροτριχοειδή μεταξύ τσιμέντου και σχηματισμού. Η συνολική συρρίκνωση είναι το άθροισμα των χημικών συρρικνώσεων και των πόρων συστολής του τσιμέντου (Backe et al., 1998). Η χημική συρρίκνωση σχετίζεται άμεσα με το

σχηματισμό πυριτικού ασβεστίου κατά την αντίδραση ενυδάτωσης του τσιμέντου (Chenevert & Shrestha, 1991).

Η διόγκωση του τσιμέντου γεωτρήσεων είναι σημαντική για την ενίσχυση της στεγανότητας του τσιμεντένιου περιβλήματος. Είναι σημαντικό η διόγκωση να πραγματοποιείται μετά την χύτευση ρευστοαιωρήματος στο δακτύλιο και αφού αρχίσει η πήξη του. Διαφορετικοί παράγοντες επηρεάζουν την διόγκωση και τη συρρίκνωση του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου, συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας και της πίεσης των φρεατίων, της αναλογίας νερού προς τσιμέντο και των προσθέτων. Η αναλογία νερού προς τσιμέντο δεν επηρεάζει σημαντικά τη συρρίκνωση εντός των πρώτων 48 ωρών από τη σκλήρυνση του τσιμέντου γεωτρήσεων κατηγορίας G (Justnes et al., 1995). Μερικά πρόσθετα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μαζί με το τσιμέντο γεωτρήσεων για τη μείωση της συρρίκνωσης. Αυτά τα πρόσθετα ονομάζονται διογκωτές και μειώνουν τον κίνδυνο διαρροής ρευστών με διόγκωση του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου (Shahriar, 2011).

2.1.2.8 Ηλεκτρικές ιδιότητες

Η ηλεκτρική ειδική αντίσταση είναι μια εγγενής ιδιότητα του υλικού που καθορίζει το βαθμό στον οποίο ένα υλικό αντιστέκεται στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Η ηλεκτρική ειδική αντίσταση είναι αντίστροφη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και η μονάδα Si της είναι Ωm^* μέτρα (Ωμετρα). Ο νόμος του Ohm δείχνει ότι η αναλογία της τάσης στο ηλεκτρικό ρεύμα σε ένα υλικό είναι ίση με την ηλεκτρική αντίσταση του αγωγού. Η ηλεκτρική αντίσταση μπορεί να υπολογιστεί με την ειδική ηλεκτρική αντίσταση, το μήκος και τη διατομή του υλικού (Lowrie, 2007) χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

όπου R είναι αντίσταση (Ω), ρ είναι ηλεκτρική ειδική αντίσταση (Ωm), το l είναι μήκος υλικού (m), και το A είναι η διατομή του υλικού (m^2).

Όταν το τσιμέντο εκτεθεί σε νερό, ιόντα ασβεστίου (Ca) και υδροξυλίου (OH) απελευθερώνονται στο διάλυμα. Για μια περίοδο μερικών δεκάδων λεπτών, η συγκέντρωση του Na^+ και OH^- τείνει να αυξάνεται μέχρι κορεσμού. Αυτά τα ιόντα μαζί με τα K^+ και SO_4^{2-} συμβάλλουν στη μείωση της αντίστασης του τσιμέντου κατά την αρχή της ενυδάτωσης. Καθώς εξελίσσονται οι αντιδράσεις ενυδάτωσης του τσιμέντου και το CSH εναποτίθεται στους πόρους, το πορώδες και η διαθεσιμότητα ιόντων μειώνονται με αποτέλεσμα την αύξηση της ηλεκτρικής αντίστασης (Backe et al., 2001; Torcu & Saridemir, 2007). Το ρευστοαιώρημα τσιμέντου μπορεί να χαρακτηριστεί βάση των μεταβολών στην ηλεκτρική αντίσταση κατά τη διάρκεια της ενυδάτωσης του. Η ιδιότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό της αρχής και τέλους της πήξης, τον προσδιορισμό της αντοχής σε θλίψη, του ρυθμού ενυδάτωσης και άλλων χαρακτηριστικών της ενυδάτωσης του τσιμέντου γεωτρήσεων (Backe et al., 2001). Επιπλέον, η ηλεκτρική αντίσταση μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως ιδιότητα ανίχνευσης της επιμόλυνσης του τσιμέντου με άλλα υλικά (Zomorrodian, 2014).

Διαφορετικοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την ηλεκτρική αντίσταση του τσιμέντου γεωτρήσεων κατά τη διάρκεια της πήξης όπως αναλογία νερού προς τσιμέντο, πρόσθετα, πίεση και θερμοκρασία ενυδάτωσης και περιεκτικότητα υγρασίας. Όταν η ενυδάτωση του ρευστοαιωρήματος εμποδίζεται από την ύπαρξη άλλων ουσιών, μπορεί να επηρεαστεί η τιμή και ο ρυθμός μεταβολής της ηλεκτρικής αντίστασης.

2.1.2.9 Πιεζοαντίσταση

Η πιεζοαντιστατική συμπεριφορά είναι μια αλλαγή στην ηλεκτρική αντίσταση ενός υλικού όταν εφαρμόζεται μηχανικό έργο. Λόγω αλλαγής στην εσωτερική ατομική απόσταση, μέσω μηχανικής καταπόνησης αλλάζει η ικανότητα των ηλεκτρονίων να ρέουν μέσω ενός πιεζοηλεκτρικού υλικού. Έχουν διεξαχθεί μελέτες για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς πιεζοαντίστασης του τσιμέντου ενισχυμένου με ίνες. Αυτές οι μελέτες έδειξαν ότι το ενισχυμένο με ίνες τσιμέντο είναι ικανό να ανιχνεύσει ασκούμενη τάση λόγω της πιεζοηλεκτρικής του συμπεριφοράς (Chung, 2002; Fernandes et al., 2014). Έχει επίσης αποδειχθεί ότι σε τροποποιημένα υλικά τσιμέντωσης οι αλλαγές στην ηλεκτρική αντίσταση με ασκούμενη τάση είναι έως και 50 φορές υψηλότερες από τις αλλαγές στη μηχανική καταπόνηση (Ramanathan & Virulanandan, 2013). Ως εκ τούτου, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ηλεκτρική αντίσταση σε τροποποιημένο πιεζοανθεκτικό κονίαμα, για τον εντοπισμό και τον προσδιορισμό της εφαρμοζόμενης τάσης στο ζωνικό περίβλημα τσιμέντου στην οπή της γεώτρησης.

2.1.3 Τσιμέντα Γεωτρήσεων

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

Οι κατασκευές με τσιμέντα Πόρτλαντ χρησιμοποιούνταν για τσιμέντωση πηγαδιών, σταδιακά ωστόσο, προέκυψαν προβλήματα καθώς τα πηγάδια ανοίγονταν σε μεγαλύτερα βάθη. Το American Petroleum Institute (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 προτυποποίηση των τσιμέντων για πηγάδια πετρελαίου (oilwell cements), που βασίζονταν στα τσιμέντα Πόρτλαντ ενώ αναπτύχθηκαν και διάφοροι τύποι δοκιμών που ενδεικνύονταν για ένα τσιμέντο που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί εντός ενός πηγαδιού. Αρχικά χρησιμοποιούνταν μόνο δύο τύποι τσιμέντων αλλά, καθώς το βάθος των πηγαδιών μεγάλωνε, ξεκίνησε η χρήση περισσότερων τύπων τσιμέντου. Σήμερα χρησιμοποιούνται οκτώ βασικοί τύποι τσιμέντων, βάσει των προδιαγραφών API, κάθε ένα με ξεχωριστά χαρακτηριστικά όπως παρουσιάζονται και στον Πίνακα 2.1.

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)

Το σύστημα κατηγοριοποίησης API για τσιμέντα σε πηγάδια πετρελαίου έχει πλέον αντικατασταθεί από την μέχρι τώρα σχεδόν πανομοιότυπη κατηγοριοποίηση ISO για διεθνή χρήση. Υπάρχουν οκτώ κατηγορίες για τσιμέντα που χρησιμοποιούνται τσιμέντωση πηγαδιών πετρελαίου:

- 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 πήξης 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 συνεκτικότητα και την ωρίμανση.

Οι διαφορές τους εντοπίζονται κυρίως στις επιδόσεις τους, με τα τσιμέντα Τύπου G να δοκιμάζονται με λόγο νερού/τσιμέντου (w/c%) στο 44% ενώ τα Τύπου H στο 38% 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 αναμενόμενη συμπεριφορά με τα διάφορα πρόσθετα, η οποία επιτυγχάνεται λόγω χαμηλής περιεκτικότητας σε ασβέστη για την επίτευξη επιθυμητών ρεολογικών συμπεριφορών. Στον Πίνακα 2.2 παρατίθενται τα κύρια χαρακτηριστικά των διαφορετικών κατηγοριών τσιμέντου κατά το American Petroleum Institute (API), και η τυπική σύσταση των τσιμέντων κατά API.

Πίνακας 2.1 Κατηγορίες και εφαρμογή Τσιμέντων API 10A

Κατηγορία Τσιμέντου	A	B	C	D	E	F	G	H
Προτεινόμενη αναλογία w/c%	46	46	56	28	28	28	44	38
Προτεινόμενα Βάθη (m)	0-1830	0-1830	0-1830	1830-3050	3050-4270	3050-4880	0-2440	0-2440
Κόστος	Χαμηλό	Χαμηλό	Μεσαίο	Μεσαίο	Μεσαίο	Μεσαίο	Υψηλό	Υψηλό

Κατηγορία Τσιμέντου	A	B	C	D	E	F	G	H
Χρήση σε συνθήκες	Ιδιαίτερες ιδιότητες	υψηλής ή μεσαίας αντίστασης σε θειικά και χαμηλότερο C3A	υψηλών αντοχών και με C3S υψηλό	Μεσαίας θερμοκρασίας και πίεσης και η επιβράδυνση επιτυγχάνεται με μείωση του C3S και C3A και αύξηση του μέγεθους κόκκων του τσιμέντου	Υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης και η επιβράδυνση επιτυγχάνεται με μείωση του C3S και C3A και αύξηση του μέγεθους κόκκων του τσιμέντου	Εξαιρετικά υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης και η επιβράδυνση επιτυγχάνεται με μείωση του C3S και C3A και αύξηση του μέγεθους κόκκων του τσιμέντου	Βασική Τσιμέντωση πηγαδιού, έλεγχος του Χρόνου πάχυνσης με πρόσθετα για την αποφυγή ανακύκλωσης έως 120°C	Βασική Τσιμέντωση πηγαδιού, έλεγχος του Χρόνου πάχυνσης με πρόσθετα για την αποφυγή ανακύκλωσης έως 230°C

Πίνακας 2.2 Τυπική σύσταση και κοκκομετρία των τσιμέντων κατά API (Nelson & Guillot, 2006)

Κατηγορία API	Κατηγορία ASTM	Τυπική Σύσταση Φάσεων			
		C3s	β-C2S	C3A	CA4F
A	I	45	27	11	8
B	II	44	31	5	13
C	III	53	19	11	9
D		28	49	4	12
E		38	43	4	9
G		50	30	5	12
H	(II)	50	30	5	12

Όσον αφορά στα τσιμέντα που χρησιμοποιούνται, 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).

2.1.4 Δοκιμές σε συνθήκες πηγαδιού (Πρότυπα API 10 series)

Όπως αναφέρθηκε, για τη μείωση των αστοχιών μιας γεώτρησης πετρελαίου απαιτείται ή τήρηση συγκεκριμένων κατευθυντηρίων καθ' όλη τη ζωή ενός πηγαδιού, όπως ορίζονται από το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου. Παρακάτω παρουσιάζονται μερικές από τις σημαντικότερες προδιαγραφές (specifications- Spec), προτεινόμενες πρακτικές (recommended practice - RP) και τεχνικές αναφορές (technical report - TR), 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 οχτώ 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, D, E, F, G και H, τα οποία προέρχονται από κλίνκερ τσιμέντου Πόρτλαντ όπου εάν κριθεί απαραίτητο προστίθεται επίσης θειικό ασβέστιο.

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 πηγαδιού.

RP 10B-3/ISO 10426-3:2003, Recommended Practice on Testing of Deepwater Well Cement Formulations: Παρέχει διαδικασίες για δοκιμές συνθέσεων τσιμέντων γεωτρήσεων, και μίξεις

τσιμέντων, 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 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 τσιμέντου μόνο σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Μέσα στην πηγή οι συνθήκες είναι κυμαινόμενες και πιο έντονες απ' ό,τι 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 στατικής δύναμης γέλης του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου και σχετικών υλικών με προσομοίωση των συνθηκών πηγαδιού.

Spec 10D/ISO 10427-1:2001, Specification for Bow-Spring Casing Centralizers: Παρέχει τις ελάχιστες απαιτήσεις επιδόσεων και διαδικασίες δοκιμών για τους κεντροποιητές πλαισίων ακτινωτού τόξου. Αναφέρονται δοκιμές πιστοποίησης για τον σχεδιασμό τους 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 τσιμεντοπολφού. Αυτή η προτεινόμενη πρακτική εφαρμόζεται σε εξοπλισμό, ο οποίος θα έρχεται σε επαφή με 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 πλαισίων σε πηγάδια πετρελαίου και αερίου.

TR 10TR2, Shrinkage and Expansion in Oilwell Cements: Παρουσιάζει τα αποτελέσματα ερευνών πάνω στην συρρίκνωση και διόγκωση των τσιμέντων 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.

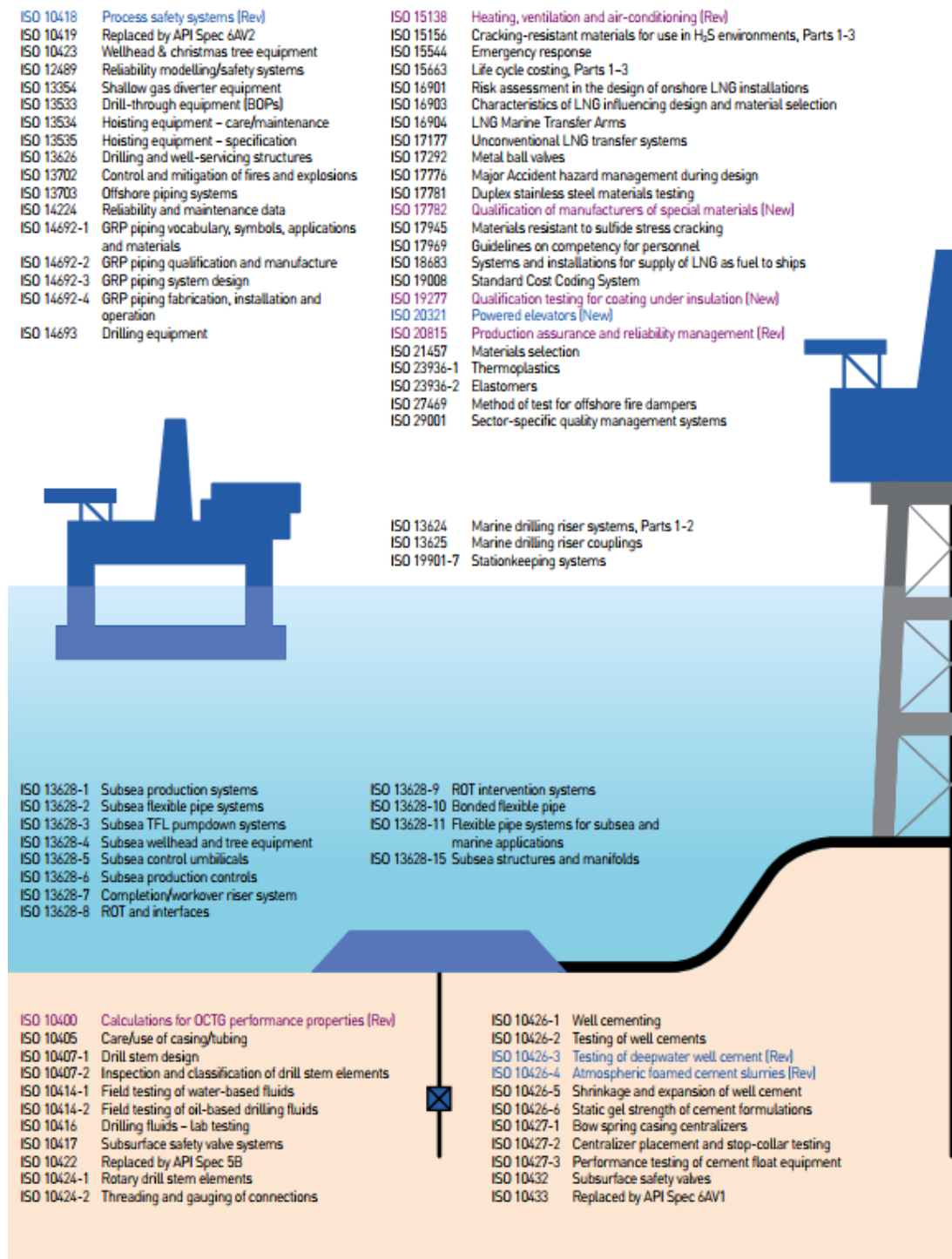
TR 10TR4, Selection of Centralizers for Primary Cementing Operations, TR 10TR5, Methods for Testing of Solid and Rigid Centralizers: Παρέχει στην πετρελαιοβιομηχανία πληροφορίες

για τρεις τύπους κεντροποιητών, την επιλογή και εφαρμογή τους, τα προτερήματά τα όρια τους, καθώς και τρόπους ελέγχου.

RP 65, Cementing Shallow Water Flow Zones in Deepwater Wells: Περιέχει μία συλλογή τεχνολογιών και πρακτικών, οι οποίες χρησιμοποιούνται από χειριστές γεωτρήσεων υποθαλάσσιων πηγαδιών. Επισημάνει βασικές παραμέτρους για την επιτυχία της γεώτρησης, κατά τη τσιμέντωση της, σε σημεία όπου υπάρχει το ρίσκο εισροής νερού και παρουσιάζει τις διαθέσιμες επιλογές.

Οι προδιαγραφές αυτές ορίζονται από το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου και η οριζόντια εφαρμογή τους έχει οδηγήσει και στην υιοθέτηση τους από τον Διεθνή Οργανισμό Τυποποίησης (ISO). Τα διαφορετικά πρότυπα που χρησιμοποιούνται κατά τα διάφορα στάδια μιας γεώτρησης πετρελαίου παρουσιάζονται στην Εικόνα 2.2.

Πρόσφατα ο οργανισμός ISO, εξέδωσε το διεθνές πρότυπο ISO 29001: 2020 Petroleum, petrochemical and natural gas industries – Sector-specific quality management systems – Requirements for product and service supply organizations για τους οργανισμούς που εμπλέκονται στην εφοδιαστική αλυσίδα της βιομηχανίας υδρογονανθράκων. Προϋπήρχε Τεχνική Προδιαγραφή ISO/TS 29001, η οποία ήταν συμπληρωματική κατά την εφαρμογή του Διαχειριστικού Συστήματος Ποιότητας ISO 9001, το οποίο έχει οριζόντια εφαρμογή για όλους τους οργανισμούς.



Εικόνα 2.2 Πρότυπα ISO που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία Υδρογονανθράκων και Πετρωαίου περιλαμβανομένης της τσιμέντωσης

ISO 10855-1	Offshore containers design, manufacture and marking (New)	ISO 3771-5	Gas turbines - procurement	ISO 15761	Steel valves DN 100 and smaller
ISO 10855-2	Offshore containers lifting sets (New)	ISO 10428	Sucker rods	ISO 16812	Shell & tube heat exchangers (Rev)
ISO 10855-3	Offshore containers periodic inspection (New)	ISO 10431	Pumping units	ISO 16901	Risk assessment of onshore LNG installations
ISO 18447	Modular drilling rigs	ISO 10434	Bolted bonnet steel gate valves	ISO 16961	Internal coating and lining of steel storage tanks
ISO 18777-1	Elastomeric coating of risers - polychloroprene or EPDM	ISO 10437	Replaced by API Std 611	ISO 17177	Unconventional LNG transfer systems
ISO 19000	General requirements of risers - polychloroprene or EPDM	ISO 10438	Special-purpose steam turbines	ISO 17248	Materials Selection in CO ₂ Environment for casing, tubing and downhole equipments
ISO 19001-1	Metoccean design and operating considerations	ISO 10439	Lubrication, shaft-sealing and control-oil systems, Parts 1-4	ISO 17249	Streams containing high levels of CO ₂
ISO 19001-2	Seismic design procedures and criteria	ISO 10440-1	Rotary PD packaged air compressors	ISO 18624	Guidance for design of LNG storage tanks (New)
ISO 19001-3	Topside structure	ISO 10440-2	Rotary PD packaged air compressors	ISO 18794-1	Internal coating and lining of process vessels (New)
ISO 19001-4	Geotechnical and foundation design	ISO 10441	Flexible couplings - special	ISO 20088-1	Resistance to cryogenic spillage of insulation materials - Liquid phase
ISO 19001-5	Weight control	ISO 10442	Integrally geared air compressors	ISO 20088-2	Resistance to cryogenic spillage of insulation materials - Vapor phase (New)
ISO 19001-6	Main operations (Rev)	ISO 12212	Split plate heat exchangers	ISO 20088-3	Resistance to cryogenic spillage of insulation materials - High pressure jet exposure (New)
ISO 19001-8	Marine soil investigations	ISO 13631	Reciprocating gas compressors	ISO 20267-1	General requirements for floating LNG installations (New)
ISO 19001-9	Structural Integrity Management (New)	ISO 13691	High speed enclosed gear units	ISO 20267-2	Specific requirements for FSRU (New)
ISO 19002	Fired steel offshore structures (Rev)	ISO 13704	Calculation of heater tube thickness	ISO 21049	Centrifugal and rotary pumps shaft sealing
ISO 19003	Fired concrete offshore structures (Rev)	ISO 13706	Fired heaters for general service	ISO 22251	Replaced by API Std 521 (Rev)
ISO 19004-1	Monohulls, semi-submersibles and spars (Rev)	ISO 13707	Air-cooled heat exchangers	ISO 24817	Composite repairs for pipework
ISO 19005-1	Site-specific assessment of jack-ups	ISO 13710	Reciprocating positive displacement pumps	ISO 25457	Flares details
ISO 19005-2	Jack-ups commentary	ISO 14691	Flexible couplings - general	ISO 27509	Compact flanged connections
ISO 19005-3	Site-specific assessment of mobile offshore units	ISO 15547	Heat exchangers, Parts 1-2	ISO 28300	Venting of storage tanks
ISO 19006	Arctic offshore structures (Rev)	ISO 15649	Piping	ISO 28440	LNG - Ship to shore interface
ISO 35101	Arctic Working environment				
ISO 35102	Arctic Operations Escape, evacuation and rescue (New)				
ISO 35103	Arctic Environmental monitoring				
ISO 35104	Arctic operations - Ice management (New)				
ISO 35105	Arctic material (New)				
ISO 35106	Arctic metoccean, ice and seabed data				
ISO 11960	Casing and tubing for wells	ISO 3183	Steel pipe for pipeline transportation systems	ISO 16440	Steel cased pipelines
ISO 11961	Drill pipe (Rev)	ISO 12490	Actuation, mechanical integrity and sizing for pipeline valves	ISO 16708	Pipeline reliability-based limit state design
ISO 12835	Qualification of casing connections for thermal wells	ISO 12736	Wet thermal insulation coatings	ISO 19345-1	Full-life cycle integrity management for onshore pipeline (New)
ISO 13085	Tubing aluminium alloy pipes	ISO 12747	Pipeline life extension	ISO 19345-2	Full-life cycle integrity management for offshore pipeline (New)
ISO 13500	Drilling fluids	ISO 13623	Pipeline transportation systems	ISO 20074	Geological hazards risk management of pipelines (New)
ISO 13601	Drilling fluids - processing systems evaluation	ISO 13647	Welding of pipelines	ISO 21329	Test procedures for pipeline mechanical connectors
ISO 13500-1	Measurement of viscous properties of completion fluids	ISO 14313	Pipeline valves	ISO 21809-1	Polyolefin coatings (3-layer PE and 3-layer PP) (Rev)
ISO 13500-2	Measurement of properties of proppants	ISO 14723	Subsea pipeline valves	ISO 21809-2	Fusion-bonded epoxy coatings
ISO 13500-3	Testing of heavy brines	ISO 15589-1	Cathodic protection of on-land pipelines	ISO 21809-3	Pipeline field joint coatings (Arad1)
ISO 13500-4	Measurement of stimulation & gravelpack fluid leakoff	ISO 15590-1	Cathodic protection for offshore pipelines	ISO 21809-4	Polyethylene coatings (2-layer PE)
ISO 13500-5	Measurement of long term conductivity of proppants	ISO 15590-2	Pipeline fittings	ISO 21809-5	Pipeline external concrete coatings
ISO 13500-6	Measuring leak-off of completion fluids under dynamic conditions	ISO 15590-3	Pipeline flanges	ISO 21809-11	Pipeline Coating repairs (New)
ISO 13678	Thread compounds	ISO 15590-4	Pipeline factory cold bends (New)		
ISO 13679	Casing and tubing connections testing (Rev)				
ISO 13680	CRA seamless tubes for casing & tubing	ISO 14998	Accessory completion equipment		
ISO 14310	Packers and bridge plugs	ISO 15136	Progressing cavity pump systems, Parts 1-2		
		ISO 15443	Field inspection of new casing, tubing and plain end drill pipe		
		ISO 15464	Gauging and inspection of threads		
		ISO 15551-1	Electric submersible pump systems for artificial lift		
		ISO 15566	Aluminium alloy drill pipe		
		ISO 16070	Lock mandrels and landing nipples		
		ISO 16530-1	Well integrity manual		
		ISO 17078-1	Side-pocket mandrels		
		ISO 17078-2	Flow control devices for side-pocket mandrels		
		ISO 17078-3	Latches & seals for side-pocket mandrels & flow control devices		
		ISO 17078-4	Side-pocket mandrels and related equipment		
		ISO 17824	Sand control screens		
		ISO 20312	Design of aluminium drill string		
		ISO 27627	Aluminium alloy drill pipe threaded gauging		
		ISO 28781	Subsurface tubing mounted formation barriers		

ISO 11960	Casing and tubing for wells	ISO 3183	Steel pipe for pipeline transportation systems	ISO 16440	Steel cased pipelines
ISO 11961	Drill pipe (Rev)	ISO 12490	Actuation, mechanical integrity and sizing for pipeline valves	ISO 16708	Pipeline reliability-based limit state design
ISO 12835	Qualification of casing connections for thermal wells	ISO 12736	Wet thermal insulation coatings	ISO 19345-1	Full-life cycle integrity management for onshore pipeline (New)
ISO 13085	Tubing aluminium alloy pipes	ISO 12747	Pipeline life extension	ISO 19345-2	Full-life cycle integrity management for offshore pipeline (New)
ISO 13500	Drilling fluids	ISO 13623	Pipeline transportation systems	ISO 20074	Geological hazards risk management of pipelines (New)
ISO 13601	Drilling fluids - processing systems evaluation	ISO 13647	Welding of pipelines	ISO 21329	Test procedures for pipeline mechanical connectors
ISO 13500-1	Measurement of viscous properties of completion fluids	ISO 14313	Pipeline valves	ISO 21809-1	Polyolefin coatings (3-layer PE and 3-layer PP) (Rev)
ISO 13500-2	Measurement of properties of proppants	ISO 14723	Subsea pipeline valves	ISO 21809-2	Fusion-bonded epoxy coatings
ISO 13500-3	Testing of heavy brines	ISO 15589-1	Cathodic protection of on-land pipelines	ISO 21809-3	Pipeline field joint coatings (Arad1)
ISO 13500-4	Measurement of stimulation & gravelpack fluid leakoff	ISO 15590-1	Cathodic protection for offshore pipelines	ISO 21809-4	Polyethylene coatings (2-layer PE)
ISO 13500-5	Measurement of long term conductivity of proppants	ISO 15590-2	Pipeline fittings	ISO 21809-5	Pipeline external concrete coatings
ISO 13500-6	Measuring leak-off of completion fluids under dynamic conditions	ISO 15590-3	Pipeline flanges	ISO 21809-11	Pipeline Coating repairs (New)
ISO 13678	Thread compounds	ISO 15590-4	Pipeline factory cold bends (New)		
ISO 13679	Casing and tubing connections testing (Rev)				
ISO 13680	CRA seamless tubes for casing & tubing				
ISO 14310	Packers and bridge plugs				



Standards in purple issued in 2018 Standards in blue are a priority for 2019 issue

These ISO standards, TR and TS (abbreviated titles) are only a core collection of several hundreds of standards available for the oil & gas industry from ABNT, ANSI, API, AS, BSI, CSA, NORSOK, NF, OOST, SAC etc. Some ISO/TC67 standards have been withdrawn and the relevant API standard is referenced above

Εικόνα 2.3 Επιπλέον πρότυπα ISO που χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία Υδρογονανθράκων και Πετρελαίου

2.2 ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

Σύμφωνα με το πρότυπο EN 197-1, το τσιμέντο είναι μία υδραυλική συνδετική ύλη, δηλαδή ένα λεπτότατο αλεσμένο ανόργανο υλικό το οποίο, όταν αναμειχθεί με νερό, σχηματίζει ένα πολτό που πήζει και σκληραίνει δια μέσου αντιδράσεων και μηχανισμών ενυδάτωσης και το οποίο, μετά τη πήξη, διατηρεί την αντοχή και τη σταθερότητά του ακόμη και μέσα στο νερό. Το πρότυπο EN 197-1 περιλαμβάνει μια πολύ συνοπτική παρουσίαση της χημείας αλλά και της διαδικασίας παραγωγής του κλίνκερ και του τσιμέντου:

«Το κλίνκερ για τσιμέντο πόρτλαντ παράγεται με επίτηξη ενός επακριβώς καθορισμένου μίγματος πρώτων υλών που περιέχει χημικά στοιχεία, που συνήθως εκφράζονται ως οξειδία CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 και μικρές ποσότητες άλλων υλικών...»

Το κλίνκερ για τσιμέντο πόρτλαντ είναι ένα υδραυλικό υλικό, το οποίο αποτελείται τουλάχιστον κατά τα δύο-τρίτα κατά μάζα από ασβεστοπυριτικές ενώσεις ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ και $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), ενώ το υπόλοιπο από φάσεις που περιέχουν αργίλιο και σίδηρο, καθώς και άλλες ενώσεις...

Η υδραυλική σκλήρυνση του τσιμέντου οφείλεται στην ενυδάτωση των ασβεστοπυριτικών, μπορούν όμως και άλλες χημικές ενώσεις να συμμετέχουν στον μηχανισμό σκλήρυνσης, όπως π.χ. αργιλικές ενώσεις...»

Οι ιδιότητες που παρατίθενται στον προηγούμενο ορισμό καθιστούν το τσιμέντο ιδανικό δομικό υλικό. Πράγματι, χρησιμοποιείται ευρύτατα για το συγκεκριμένο σκοπό είτε ως συστατικό του σκυροδέματος είτε ως συστατικό διαφόρων άλλων υλικών, όπως κονιάματα, σοβάδες, κόλλες, λάσπες χτισίματος κλπ. Επίσης αποτελεί τη συνδετική ύλη δομικών στοιχείων πληρώσεως, όπως οι τσιμεντόλιθοι, αλλά και έτοιμων στοιχείων από σκυρόδεμα, όπως οι προκατασκευές.

Οι ίδιες ιδιότητες όμως καθιστούν το τσιμέντο ιδανικό υλικό και για άλλες εφαρμογές.

Στο πλαίσιο αυτό, το ρευστοαιώρημα αποτελούμενο από τσιμέντο, νερό και κατάλληλα πρόσθετα, συνιστά αφού πήξει, υλικό πληρώσεως και στεγανοποιήσεως στις γεωτρήσεις πετρελαίου και φυσικού αερίου. Στην περίπτωση αυτή η χρήση του τσιμεντοπολφού επιτελεί τις ακόλουθες λειτουργίες:

- Προστασία της σωλήνωσης της γεώτρησης από τα ρευστά και τα αέρια 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 κατάκλιση ρευστών.
- Συγκράτηση της σωλήνωσης.
- Προστασία από απώλειες της λάσπης διάτρησης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι για τη συγκεκριμένη εφαρμογή το τσιμέντο έχει κυριαρχήσει ως δραστικό συστατικό του χρησιμοποιούμενου πολφού. Σ' αυτό, πέρα από τις ευνοϊκές εγγενείς ιδιότητες το εν λόγω υλικό, συντελεί και στο γεγονός ότι είναι ασφαλές για τον εργαζόμενο και το περιβάλλον, φθινό και ευρύτατα διαθέσιμο. Ακόμα όμως και σε περιπτώσεις γεωτρήσεων σε απομονωμένες περιοχές, το τσιμέντο πλεονεκτεί γιατί μπορεί να μεταφερθεί εύκολα και, εφόσον δεν εκτεθεί σε νερό, οι ιδιότητες του δεν αλλοιώνονται ούτε υποβαθμίζονται.

Για τη χρήση σε γεωτρήσεις βέβαια, υπάρχουν πρόσθετες απαιτήσεις από αυτές του τσιμέντου για συνηθισμένες εφαρμογές που καλύπτει το πρότυπο EN 197-1. Ειδικότερα, η ανθεκτικότητα σε χημικούς παράγοντες και οι ρεολογικές ιδιότητες του τσιμεντοπολφού αποκτούν ιδιαίτερη σημασία, εξαιτίας αντίστοιχα:

α) του εξαιρετικά επιθετικού από χημικής άποψης περιβάλλοντος στο οποίο εκτίθεται τόσο το φρέσκο ρευστοαιώρημα, όσο και ο τσιμεντοπολφός και

β) της ανάγκης για εισπίεση του ρευστοαιωρήματος σε μεγάλα βάθη και σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς να μεταβληθεί η ρεολογική συμπεριφορά του.

Τα τσιμέντα για γεωτρήσεις πετρελαίου και φυσικού αερίου προδιαγράφονται στο πρότυπο, όπως έχει αναφερθεί στο API 10A/ ISO 10426-1 όπου καθορίζονται τα χαρακτηριστικά τους (χημική ανάλυση, φυσικές και μηχανικές ιδιότητες) και οι μέθοδοι που πρέπει να εφαρμοσθούν για τον προσδιορισμό τους. Τα στοιχεία αυτά συνοψίζονται στους πίνακες που ακολουθούν όπως αναπαρήχθησαν από το πρότυπο API 10A/ ISO 10426-1.

Πίνακας 2.3. Χημικές απαιτήσεις

	Cement class					
	A	B	C	D	G	H
Ordinary grade (0)						
Magnesium oxide (MgO), maximum,	6.0	NA ³	6.0	NA	NA	NA
Sulfur trioxide (SO ₃), maximum, percent	3.5	NA	4,5	NA	NA	NA
Loss on ignition, maximum, percent	3,0	NA	3,0	NA	NA	NA
Insoluble residue, maximum, percent	0,75	NA	0,75	NA	NA	NA
Tricalcium aluminate (C ₃ A), maximum,	NR ^C	NA	15	NA	NA	NA
Moderate sulfate-resistant grade (MSR)						
Magnesium oxide (MgO), maximum,	NA	6.0	6.0	6,0	6,0	6,0
Sulfur trioxide (SO ₃), maximum, percent	NA	3,0	3,5	3,0	3,0	3,0
Loss on ignition, maximum, percent	NA	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Insoluble residue, maximum, percent	NA	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Tricalcium silicate (C ₃ S) maximum, percent minimum, percent	NA	NR	NR	NR	58	58
	NA	NR	NR	NR	48	48
Tricalcium aluminate (C ₃ A), maximum	NA	8	8	8	8	8
Total alkali content, expressed as sodium oxide (Na ₂ O) equivalent, maximum, percent	NA	NR	NR	NR	0,75	0,75
High sulfate-resistant grade (HSR)						
Magnesium oxide (MgO), maximum,	NA	6.0	6,0	6,0	6,0	6,0
Sulfur trioxide (SO ₃), maximum, percent	NA	3,0	3,5	3,0	3,0	3,0
Loss on ignition, maximum, percent	NA	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Insoluble residue, maximum, percent	NA	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Tricalcium silicate (C ₃ S) maximum, percent ³ minimum, percent	NA	NR	NR	NR	65	65
	NA	NR	NR	NR	48	48
Tricalcium aluminate (C ₃ A), maximum, percent ³	NA	3	3	3	3	3
Tetracalcium aluminoferrite (C ₄ AF) plus twice the tricalcium aluminate (C ₃ A), maximum, percent	NA	24	24	24	24	24
Total alkali content expressed as sodium oxide (Na ₂ O) equivalent, maximum, percent	NA	NR	NR	NR	0,75]	0,75

Πίνακας 2.4 Φυσικομηχανικές απαιτήσεις

Well cement class				A	B	C	D	G	H
Mix water, % mass fraction of cement (Table 5)				46	46	56	38	44	38
Fineness tests (alternative methods)									
(Clause 6) Turbidimeter (specific surface, minimum, m ² /kg)				150	160	220	NR ³	NR	NR
Air permeability (specific surface, minimum, m ² /kg)				280	280	400	NR	NR	NR
Free-fluid content, maximum, percent (Clause 8)				NR	NR	NR	NR	5.9	5,9
Compressive strength test (8 h curing time)	Schedule number Table 6	Final curing temperature °C (°F)	Curing pressure MPa (psi)	Minimum compressive strength MPa (psi)					
(Clause 9)	NA	38(100)	atm	1.7 (250)	1.4 (200)	2.1 (300)	NR	2.1 (300)	2.1 (300)
(Clause 9)	NA	60 (140)	atm.	NR	NR	NR	NR	10,3 (1500)	10,3 (1500)
(Clause 9)	6S	110(230)	20,7 (3 000)	NR	NR	NR	3.4 (500)	NR	NR
Compressive strength test (24 h curing time)	Schedule number (Table 6)	Final curing temperature °C (T)	Curing pressure MPa (psi)	Minimum compressive strength MPa (psi)					
(Clause 9)	NA	38(100)	atm	12,4 (1800)	10,3 (1500)	13,8 (2000)	NR	NR	NR
(Clause 9)	4S	77 (170)	20,7 (3000)	NR	NR	NR	6,9 (1000)	NR	NR
(Chuse 9)	6S	110(230)	20.7 (3 000)	NR	NR	NR	13,8 (2000)	NR	NR
Thickening time test	Specifi-cation test schedule number Tables 9 through 11	Maximum consistency (15 min to 30 min stirring period) B _c	Thickening time (minimum/maximum) min						
(Clause 10)	4	30	90*	90*	90 ^d	90*	NR	NR	
(Clause 10)	5	30	NR	NR	NR	NR	90*	90*	
(Clause 10)	5	30	NR	NR	NR	NR	120*	120	
(Clause 10)	6	30	NR	NR	NR	100*	NR	NR	

Όπως προκύπτει η χημική ανάλυση ακολουθεί σε μεγάλο βαθμό τις απαιτήσεις του προτύπου ASTM C150 για τσιμέντα τύπου I, που αποτελούν την πιο συνηθισμένη κατηγορία τσιμέντων για δομικές εφαρμογές στην αγορά των ΗΠΑ. Αυτό είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι το EN 10426-1, όπως ήδη αναφέρθηκε, βασίζεται στον κανονισμό 10A του Αμερικάνικου Ινστιτούτου Πετρελαίου. Συνεπώς οι συντάκτες του ήταν οικείοι με τις προδιαγραφές των ΗΠΑ. Ταυτόχρονα, ικανοποιεί και τις απαιτήσεις του προτύπου EN 197-1 για τα τσιμέντα τύπου CEM

I, αν και το ISO 10426-1 είναι πιο αυστηρό και θέτει επιπλέον απαιτήσεις, όπως αντίστοιχα και το ASTM C150.

Σχετικά με τις φυσικές και μηχανικές ιδιότητες, το ISO 10426-1 διαφοροποιείται πλήρως από τα πρότυπα που ρυθμίζουν τα χαρακτηριστικά των συνηθισμένων τσιμέντων. Έτσι στην περίπτωση των τσιμέντων γεωτρήσεων τίθενται ιδιαίτερες προδιαγραφές ως προς τις ρεολογικές ιδιότητες του πολφού και τις πρώιμες αντοχές (μέχρι 24 ώρες). Αυτό οφείλεται όπως αναφέρθηκε στις απαιτήσεις της εφαρμογής στην οποία απευθύνονται. Πράγματι, σε μια γεώτρηση ο τσιμεντοπορφός πρέπει να διατηρεί την ομοιογένειά του και τις ίδιες ρεολογικές ιδιότητες ανεξάρτητα από την εφαρμοζόμενη πίεση και τη θερμοκρασία, απαίτηση πολύ σημαντική γιατί πρέπει να εισπιαστεί σε μεγάλα βάθη μέσα στο έδαφος και οποιαδήποτε αστοχία (κενό) είναι εντελώς αδύνατο να αποκατασταθεί εκ των υστέρων, ενώ οι συνέπειές της μπορεί να είναι καταστροφικές για τη σταθερότητα του πηγαδιού.

Για την τσιμέντωση πηγαδιών συνήθως χρησιμοποιούνται τα τσιμέντα MSR τύπου H και G, αλλά τα τσιμέντα HSR τύπου H και G γίνονται όλο και πιο δημοφιλή. Αυτό οφείλεται στον ευκολότερο έλεγχο των ρεολογικών ιδιοτήτων στα τσιμέντα HSR δεδομένης της χαμηλότερης περιεκτικότητας τους σε C₃A. 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 είναι απαραίτητα.

Όσον αφορά τον τύπο H, 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 H. Σε όλα τα άλλα μέρη της γης προτιμάται γενικά ο τύπος G ως βασικό τσιμέντο γεωτρήσεων.

Παλαιότερα, ήταν πιο εύκολο να ελεγχθεί η υγρή παραγωγική διεργασία τσιμέντου παρά του ξηρού. Πλέον χάρη στην χρήση σύγχρονης τεχνολογίας στην παραγωγική διαδικασία και την αυτοματοποίηση της παραγωγής, η ποιότητα του τσιμέντου γεωτρήσεων δεν συνδέεται άμεσα με τον τύπο της παραγωγικής διαδικασίας. Έτσι, με κατάλληλη τεχνολογία και προσαρμογή στη διεργασία σε συνδυασμό με τις απαιτούμενες ικανότητες του προσωπικού κάθε εργοστάσιο τσιμέντου μπορεί να προσαρμοστεί και να παράγει τσιμέντο γεώτρησης καλής ποιότητας.

Παρακάτω περιγράφονται λεπτομερώς τα κυριότερα είδη τσιμέντου και οι ιδιοτήτές 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 μέχρι 14.000 πόδια (ft). Το τσιμέντο τύπου G αλέθεται σε πιο μικρούς κόκκους από ότι το τύπου H (Nygaard, 2010).

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)

Γενικά δεν υπάρχουν μεγάλες 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 συνδέεται με τις φυσικές απαιτήσεις και τις απαιτήσεις απόδοσης. (Bensted, 1998)

Για τσιμέντα τύπου G που προέρχονται από τις ίδιες πρώτες ύλες σε σχέση με τσιμέντα τύπου H, το τσιμέντο τύπου G είναι πιο λεπτόκοκκο από το H το οποίο 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 με 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 (Shahriar, 2011) το ποσοστό C_3A (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 πηγαδιού, συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση, αλλά και ανάλογα με τις συγκεντρώσεις θειικών του περιβάλλοντος.

Η βέλτιστη επιλογή τσιμέντου δεν είναι πάντα είναι σαφής, καθώς μερικές φορές τα HSR τσιμέντα τύπου G ή H έχουν καλύτερες ρεολογικές ιδιότητες από τα αντίστοιχα τσιμέντα MSR τύπου G ή H ακόμη κι αν προέρχονται από το ίδιο εργοστάσιο.

2.2.1 Παραγωγή τσιμέντου Γεωτρήσεων

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 τσιμέντου Portland, που να αντιστέκεται σε τυχόν αλλοιώσεις οφειλόμενες στα θειικά, απαιτούνται συγκεκριμένες διαφοροποιήσεις. Τα τσιμέντα που χρησιμοποιούνται σε γεωτρήσεις πρέπει έχουν χαμηλότερο ρυθμό ενυδάτωσης, ώστε να παρέχουν επαρκή χρόνο τοποθέτησης, ο οποίος θα επιτρέψει διακοπές-παύσεις, χωρίς χρήση μεγάλων ποσοτήτων προσθέτων (όπως επιβραδυντικών και προσθέτων διασποράς), που είναι απαραίτητα για τον έλεγχο του ρυθμού και του τρόπου πήξης του πολφού τσιμέντου. Για να μην υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη συμπεριφορά των διαφόρων παρτίδων τσιμέντων, θα πρέπει να ελαχιστοποιούνται οι διαφοροποιήσεις στις πρώτες ύλες, 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), πηγή οξειδίου του σιδήρου (όπως υπολείμματα αιματίτη) και αν απαιτείται χαλαζιακή άμμος, έτσι ώστε να καλυφθεί η ανάγκη για πυρίτιο στη φαρίνα. Η σύσταση της φαρίνας σχεδιάζεται για την παραγωγή κλίνκερ 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, και μείωση του αργιλικού τριασβεστίου. Τα υλικά αυτά αλέθονται μαζί, ώστε να ομογενοποιηθούν και στη συνέχεια τροφοδοτούνται από τους μύλους άλεσης σε περιστροφικό κλίβανο. Εκεί το υλικό υφίσταται έψηση μέχρι το

επιθυμητό σημείο 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 δραστηρότητά τους και απαιτεί πιο έντονη έψηση. Η υπερβολική έψηση πρέπει όμως να αποφεύγεται με κάθε τρόπο, επειδή παράγει κλίνκερ μειωμένης δραστηρότητας σε σχέση 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 C₃A μεταβάλλει τη κινητική της αντίδρασης 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 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. Τέτοια προβλήματα είναι η κακή πήξη ή η πρόωρη πήξη, τα οποία συντελούν με τη σειρά τους σε ρεολογικά προβλήματα κατά τη διάρκεια αντλήσεως και / ή τοποθέτησης, και η αυξημένη παρουσία θειικών ιόντων σε διάλυση στο ρευστοαίωρημα, που δύνανται να επιταχύνει την ενυδάτωση του αλίτη (C₃S) αυξάνοντας σημαντικά το ρυθμό ενυδάτωσης του τσιμέντου. Συνήθως η προσθήκη γύψου διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα με το συνολικό ποσοστό (SO₃) 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.

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 αντίστοιχες και διαφοροποιήσεις εμφανίζονται στις χημικές απαιτήσεις για τσιμέντα τύπου MSR και HSR είτε για τη μία είτε για την άλλη κατηγορία τσιμέντων γεωτρήσεων. Το C₃S κυμαίνεται στα τσιμέντα MSR μεταξύ 48-58%, ενώ στα HSR μεταξύ 48-65% με ικανοποιητική συνοχή από παρτίδα σε παρτίδα. Τα αλκάλια που περιέχονται δεν

πρέπει να υπερβαίνουν το 0,75% Na_2Oeq και το SO_3 το 3,0%, ώστε το τσιμέντο να μην παρουσιάζει υψηλό ρυθμό ενυδάτωσης. 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 C_3A 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 τσιμέντου κατηγορίας G ή H, να μπορεί να διαμορφωθεί με τη βοήθεια διαφόρων προσθέτων για να επιτευχθεί ικανοποιητική ζωνική θωράκιση στο δακτύλιο μεταξύ της μεταλλικής σωλήνωσης και της γεώτρησης και επιτυγχάνεται με εντατικό έλεγχο ποιότητας κατά την παραγωγή του τσιμέντου. (Bensted, 1998)

2.2.2 Συστατικά τσιμέντου

Το τσιμέντο Portland είναι ένα μείγμα που αποτελείται κυρίως από ασβέστη, πυρίτιο, αλουμίνα και οξειδία του σιδήρου αναμειγμένα για να σχηματίσουν σύνθετα προϊόντα σε κλίβανο και στη συνέχεια αφού ψυχθούν να σχηματίσουν κλίνκερ και να αναμειχθούν με γύψο για να αποφευχθεί η ταχεία πήξη (Caritey & Brady, 2013). Κοινές πηγές ασβεστίου είναι οι ασβεστόλιθοι και το ανθρακικό ασβέστιο όπως και οι άργιλοι, που περιέχουν αλουμίνα (Al_2O_3) και οξείδιο του σιδήρου (Fe_2O_3), ως προσμίξεις. Οι άργιλοι και οι σχιστόλιθοι προστίθενται ως πρόσθετη πηγή πυριτίου (Celik et al., 2014). Η παρουσία αργιλίου, σιδήρου και μαγνησίου και αλκαλίων βοηθούν στο σχηματισμό πυριτικών ασβεστίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

Η αντίδραση αργίλου και ασβεστόλιθου στον φούρνο, οδηγεί στη δημιουργία των τεσσάρων κύριων ενώσεων που αποτελούν το κλίνκερ όπως φαίνονται στον Πίνακα 2.5 (Neville & J., 1987):

Πίνακας 2.5 Συστατικά Τσιμέντου

Χημική ένωση	Σύνθεση	Συντομογραφία
Πυριτικό ασβέστιο	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Πυριτικό ασβέστιο	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Αλουμινικό τριασβέστιο	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Τετρασβεστούχος αργιλικός φερρίτης	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Το τελικό στάδιο της παραγωγής τσιμέντου είναι η άλεση του κλίνκερ σε σφαιρόμυλο και η προσθήκη γύψου για τον έλεγχο της πήξης. Κατά τη διαδικασία παρασκευής, η χημική σύνθεση υπόκειται σε στενή παρακολούθηση και ελέγχους. Το τελικό κλίνκερ αναλύεται ποσοτικά χρησιμοποιώντας μεταξύ άλλων μικροσκοπία ακτινών Χ.

2.2.3 Προϊόντα ενυδάτωσης τσιμέντου

Το τσιμέντο όταν αναμιγνύεται με νερό σε συγκεκριμένες αναλογίες αντιδρά χημικά με αποτέλεσμα το σχηματισμό τσιμεντοπολφού. Η αναλογία νερού προς τσιμέντο (W / C) επηρεάζει σημαντικά τις τελικές μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου.

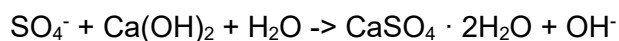
Οι ενώσεις C_3S και C_2S καθορίζουν σημαντικά την τελική αντοχή του τσιμέντου. Το C_4AF βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στη σύνθεση, αλλά αντιδρά με τη γύψο και μπορεί να επιταχύνει τη διαδικασία ενυδάτωσης. Το C_3A συμβάλλει ελάχιστα στη συνολική αντοχή του τσιμέντου, αλλά συμβάλλει στα πρώτα στάδια της ενυδάτωσης. Αυτό το προϊόν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητο σε προσβολή θεικών κατά την πήξη του τσιμέντου, για το λόγο αυτό το περιεχόμενο C_3A είναι σημαντική παράμετρος που προσδιορίζει την κατηγορία API τσιμέντων.

Το προϊόν αντίδρασης του C_3S και C_2S με το νερό είναι το $C_3S_2H_3$ με ταυτόχρονη παραγωγή $Ca(OH)_2$ που διαχωρίζεται κατά τη διαδικασία. Το $C_3S_2H_3$ έχει ως συντομογραφία το CSH και είναι μια μικροκρυσταλλική ένυδρη μορφή που έχει σταθερή, και συμπαγή μάζα. Ένα τσιμέντο που περιέχει υψηλή αναλογία σε C_2S αναμένεται να είναι πιο ανθεκτικό σε όξινα και θειικά περιβάλλοντα, σε σύγκριση με ένα τσιμέντο με υψηλό ποσοστό C_3S .

2.2.3.1 Μηχανισμοί υποβάθμισης του τσιμέντου

Η διάβρωση του σκυροδέματος, που παρατηρείται ιδιαίτερα σε θαλάσσια περιβάλλοντα, οφείλεται σε χλωριόντα θαλάσσιων αλάτων που προκαλεί διάβρωση στον οπλισμό. Χημικές αντιδράσεις με ορισμένα αδρανή στο σκυρόδεμα μπορούν να οδηγήσουν στη διόγκωση και φθορά του λόγω της αντίδρασης Alkali-Silica-Reaction (ASR). Αυτοί οι μηχανισμοί υποβάθμισης δεν συναντώνται σε τσιμέντα γεωτρήσεων λόγω της απουσίας οπλισμού και αδρανών στο ρευστοαιώρημα τσιμέντου που χρησιμοποιούνται στη κατασκευή πηγαδιών.

Η χημική αλληλεπίδραση του τσιμέντου με τα ρευστά του σχηματισμού θα μπορούσε να οδηγήσει σε πιθανή υποβάθμιση του τσιμέντου. Τα θειικά άλατα βρίσκονται συνήθως στα νερά του σχηματισμού και μπορούν να αντιδράσουν με υδροξειδίο του ασβεστίου στο τσιμέντο για να σχηματίσουν γύψο (Bensted, 1998):



Ο γύψος στη συνέχεια αντιδρά με προϊόντα ενυδάτωσης στο τσιμέντο για να σχηματίσει ετρινγκίτη. Τα προϊόντα αυτών των αντιδράσεων καταλαμβάνουν σημαντικό όγκο. Η αντοχή στο θειικό άλας του τσιμέντου αυξάνεται μέσω της αντικατάστασης του $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A) με φερρίτη (Bensted, 1998).

Η έκθεση του τσιμέντου γεωτρήσεων σε διοξείδιο του άνθρακα CO_2 , μπορεί να οδηγήσει σε ενανθράκωση. Αυτή η αντίδραση μπορεί να συμβεί λόγω της έκθεσης στον φυσικό αέρα (Bensted, 1998) αλλά και από τη χρήση CO_2 για ανάκτηση πετρελαίου και έρευνες για τη βιωσιμότητα των δεξαμενών άνθρακα.

2.2.3.2 Πειραματικές δοκιμές υποβάθμισης του τσιμέντου

Έχει σημειωθεί αύξηση του ενδιαφέροντος τα τελευταία χρόνια για την χρήση τεχνολογιών δέσμευσης άνθρακα, με εξέταση πιθανής διαρροής του CO_2 και τη πιθανή υποβάθμιση των φρεατίων που βρίσκονται σε επαφή με το CO_2 .

Για την διερεύνηση των απαιτητικών συνθηκών πηγαδιού έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα με τσιμέντα γεωτρήσεων API κατηγορίας G στους 80°C και 7 MPa, χαρακτηρισμού του τσιμεντοπολφού (ποροσιμετρία υδραργύρου MIP και περίθλαση ακτινών-X XRD) για τη διερεύνηση του ρυθμού ενυδάτωσης με διαφορετικές αναλογίες νερού (Lécolier et al., 2007). Επίσης από μελέτη για την φθορά της έκθεσης σε CO₂ για τον υπολογισμό του χρόνου ζωής μιας τσιμέντωσης, σε θερμοκρασίες 20°C και 50°C, με κορεσμένο διάλυμα με CO₂ και NaCl 0,5 M, προέκυψε ότι το τσιμέντο κατηγορίας H ήταν πιο ανθεκτικό σε θειικά (λόγος $W / C = 0,38$) (Duguid, 2009).

Για τη μελέτη επίδρασης διαπερατότητας που οδηγούν σε ρηγματώσεις των τσιμέντων, λόγω χημικών αντιδράσεων, έχει χρησιμοποιηθεί τσιμέντο API κατηγορίας H, με $W / C = 0,38$ που συντηρήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου σε νερό με pH 13, με δύο κολλημένα δοκίμια για να δημιουργήσουν μια τεχνητή ρηγμάτωση. Το διάλυμα περιείχε απεσταγμένο νερό με άλατα NaCl και KCl σε συγκεντρώσεις 0,3455 M και 0,0046 M αντίστοιχα, εμπλουτισμένο με CO₂, στους 14,7 psi και 21°C και η παροχή του διαλύματος ήταν σταθερή με ρυθμό ροής 2 ml / min για 100 ημέρες. Στα δείγματα εφαρμόστηκε θλιπτική τάση 4,14 MPa. Η υποβάθμιση μετρήθηκε με τη χρήση υλικού αναφοράς (Ozyurtkan & Radonjic, 2014). Αντίστοιχα, έχει διερευνηθεί η συνδυαστική επίδραση πραγματοποιώντας τριαξονικές δοκιμές σε τσιμέντο κατηγορίας G σε επαφή με CO₂. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν και συντηρήθηκαν σε αυτόκλειστο υπό πίεση 8 MPa 90°C και σε θερμοκρασία 140°C. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ενανθράκωσης και χημικομηχανικές δοκιμές για το χαρακτηρισμό υλικού (τομογραφία ακτινών X, ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM, XRD, θερμική βαρυμετρική ανάλυση TGA) και μηχανική απόκριση σε ισοτροπική συμπίεση και ερπυσμό (Garnier et al., 2007).

Χρησιμοποιώντας ποροσιμετρία υδραργύρου έχει μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας ωρίμανσης στη δομή των πόρων ενυδατωμένης τσιμεντένιας πάστας σε διαφορετικό εύρος θερμοκρασιών και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η δομή των πόρων της ενυδατωμένης πάστας τσιμέντου επηρεάζεται ιδιαίτερα από τη θερμοκρασία ωρίμανσης. Η πάστα τσιμέντου, ενυδατωμένη σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχει μεγαλύτερο πορώδες και άμεση επίδραση στη διαπερατότητα τσιμέντου. Επομένως, τα τσιμέντα που συντηρούνται σε υψηλότερη θερμοκρασία έχουν χαμηλότερη αντοχή (Kjellsen et al., 1990).

Τα αποτελέσματα από εργαστηριακές δοκιμές, πραγματοποιούνται σε σχετικά σύντομες περιόδους (< 1 έτος), άρα δε προκύπτουν ικανοποιητικά συμπεράσματα για την μακροπρόθεσμη επίδραση της χημικής φθοράς των τσιμέντων. Πολλές τεχνικές μπορούν να εκτελεστούν σε εργαστηριακές συνθήκες ώστε να επιταχυνθούν οι διαδικασίες ωρίμανσης, αλλά τα αποτελέσματα είναι αμφισβητήσιμα. Η υψηλότερη θερμοκρασία οδηγεί σε υψηλούς ρυθμούς αντίδρασης, αλλά η μεταφορά ρευστών στη δομή των πόρων του τσιμέντου παραμένει σταθερή, αντίθετα, η υποβάθμιση μπορεί να είναι χειρότερη σε εργαστηριακά δείγματα όπου οι λόγοι επιφάνειας: όγκου μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτεροι από τους πραγματικούς στο πεδίο (Bensted, 1998). Η απόκτηση δεδομένων πεδίου είναι δύσκολη καθώς η ακεραιότητα ενός πηγαδιού όπου λαμβάνονται δείγματα αναπόφευκτα τίθεται σε κίνδυνο.

2.2.3.3 Αριθμητική μοντελοποίηση υποβάθμισης τσιμέντου

Λόγω της δυσκολίας εκτέλεσης πειραμάτων υποβάθμισης, όσον αφορά τη διάρκεια των πειραμάτων, τον αριθμό πιθανών συνδυασμών συνθέσεων νερού και τσιμέντου, θερμοκρασιών και πιέσεων, η χρήση εργαλείων μοντελοποίησης για την πρόβλεψη της

μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς των τσιμέντων είναι ιδιαίτερως σημαντική. Υπάρχουν πολλά διαθέσιμα εργαλεία που μπορούν να εφαρμοστούν για πρόβλεψη και μοντελοποίησης της συμπεριφοράς του τσιμέντου καθ' όλη τη ζωή της κατασκευής. Τέτοιο εργαλείο είναι το ToughReact (Xu et al., 2001) που πραγματοποιεί γεωχημική μοντελοποίηση, συνδέοντας την κίνηση του νερού στους πόρους με τα φαινόμενα μεταφορά θερμότητας και οδηγεί σε πρόβλεψη των μεταβολών του τσιμέντου γεωτρήσεων για την αποθήκευση CO₂ (Geloni et al., 2011; Gherardi et al., 2012).

Πραγματοποιώντας προσομοίωση με το κριτήριο τη σταθερότητα μιας δεδομένης δίοδου έχουν επίσης διερευνήσει τις χημικές αντιδράσεις του CO₂ με το τσιμέντο (Deremble et al., 2011). Μοντελοποιήσεις έχουν πραγματοποιηθεί σε τσιμέντο υπό συνθήκες CO₂, με λεπτομερή χρήση αριθμητικών μοντέλων και με αντίστοιχα πειράματα για την επικύρωση των μοντέλων (Huet et al., 2010).

2.3 ΠΡΟΣΘΕΤΑ ΡΕΥΣΤΟΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ

Τα χαρακτηριστικά των πηγαδιών όπως η υψηλή θερμοκρασία, η πίεση και η διαπερατότητα του σχηματισμού μπορούν να επηρεάσουν τις διαφορετικές ιδιότητες του τσιμέντου γεωτρήσεων. Ως εκ τούτου, το ρευστοαιώρημα πρέπει να είναι σχεδιασμένο ώστε να ανταποκρίνεται στις συνθήκες του πηγαδιού με κατάλληλες επιδόσεις σε ιδιότητες όπως ο χρόνος πάχυνσης, η απώλεια υγρών, το ιξώδες, το ελεύθερο νερό και οι μηχανικές αντοχές. Επιπλέον, το ρευστοαιώρημα πρέπει να έχει το κατάλληλο αρχικό ιξώδες για να μπορεί να αντληθεί μέσα στην οπή της γεώτρησης. Οι απαιτήσεις μπορούν να επιτευχθούν τροποποιώντας την αναλογία νερού προς τσιμέντο και τα πρόσθετα.

Για εφαρμογές τσιμέντωσης πηγαδιών πετρελαίου και φυσικού αερίου χρησιμοποιούνται διάφορα πρόσθετα τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου για την κατάλληλη τοποθέτηση του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου, την ζωνική θωράκιση της οπής της γεώτρησης και την υποστήριξη της σωλήνωσης σε όλη τη διάρκεια ζωής του πηγαδιού. Σε αυτήν την ενότητα, παρουσιάζεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση διαφορετικών προσθέτων τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου. Μερικά από τα πρόσθετα έχουν πολυλειτουργικές ιδιότητες δηλαδή μπορούν να επηρεάσουν περισσότερες από μία ιδιότητες του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου.

Δύο βασικά κριτήρια πρέπει να πληρούνται κατά το σχεδιασμό ρευστοαιωρημάτων τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου. Πρώτον, πρέπει να έχει κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες ώστε να αντλείται εύκολα σε συγκεκριμένα βάθη. Δεύτερον, ο τσιμεντοπολφός πρέπει να παρέχει χαμηλή διαπερατότητα, επαρκή μηχανική αντοχή και επαρκή πρόσφυση με τη σωλήνωση και το σχηματισμό καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του πηγαδιού. Εκτός από τα διαφορετικά χαρακτηριστικά του σχηματισμού πρέπει να λαμβάνονται υπόψη κατά το σχεδιασμό του ρευστοαιωρήματος η υψηλή θερμοκρασία και η πίεση. Κατά τη σχεδίαση ρευστοαιωρήματος λαμβάνονται υπόψη διαφορετικές ιδιότητες όπως πυκνότητα, απώλεια υγρών, ρεολογία, μηχανική αντοχή, χρόνος ρύθμισης και πάχυνσης, πορώδες, διαπερατότητα, συρρίκνωση και διόγκωση.

Τα ρευστοαιωρήματα χωρίς πρόσθετα περιορίζονται συνήθως από διάφορους παράγοντες. Προκειμένου να τροποποιηθεί το ρευστοαιώρημα του τσιμέντου και για να επιτευχθούν οι απαιτούμενες ιδιότητες για συγκεκριμένες συνθήκες χρησιμοποιούνται πρόσθετα. Τα πρόσθετα τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου επηρεάζουν τις ιδιότητες του τσιμεντοπολφού λόγω επίδρασης στη διαδικασία ενυδάτωσης, προκαλώντας μοριακές αλληλεπιδράσεις στο αιώρημα, απορροφώντας και δεσμεύοντας νερό, συνδέοντας πόρους και μειώνοντας τη διαπερατότητα, αποτρέποντας τη διαρροή ρευστών και σκοπύο επαρκή ζωνική θωράκιση μεταξύ σχηματισμού και σωλήνωσης.

Η αποτελεσματικότητα των προσθέτων μπορεί να επηρεαστεί από διαφορετικούς παράγοντες, όπως ο λόγος νερού προς τσιμέντο, η θερμοκρασία και η πίεση ωρίμανσης και η γεωμορφολογία σχηματισμού. Επιπλέον, ορισμένα πρόσθετα έχουν πολυλειτουργικές ιδιότητες που σημαίνει ότι επηρεάζουν περισσότερες από μία ιδιότητες στον ρευστοαιώρημα για αυτό και κατά το σχεδιασμό του τσιμεντοπολφού, πρέπει να δοθεί αρκετή προσοχή στα τελική επίδραση των προσθέτων και λόγω αλληλεπιδράσεων και συμβατότητάς τους.

2.3.1 Επιβραδυντές-Επιταχυντές

Οι επιταχυντές και επιβραδυντές χρησιμοποιούνται στο τσιμέντο γεωτρήσεων πετρελαίου για την αύξηση ή μείωση του χρόνου πήξης του τσιμέντου. Γενικά η θερμοκρασία αυξάνει τον ρυθμό ενυδάτωσης που οδηγεί σε πρώιμη πήξη του τσιμέντου. Σε ρηχά πηγάδια συνθηκών χαμηλής θερμοκρασίας, επιταχυντές χρησιμοποιούνται σε μίγματα τσιμέντου για να αυξήσουν τον ρυθμό ενυδάτωσης και να μειώσουν το χρόνο πήξης του τσιμέντου, καθώς οι πολύ μεγάλοι χρόνοι πήξης προκαλούν οικονομικές απώλειες. Επιπλέον, ο πολύ μεγάλος χρόνος πήξης μπορεί να προκαλέσει διαχωρισμό σωματιδίων ή να οδηγήσει σε επιμόλυνση του ρευστοαιωρήματος.

Ένας από τους πιο κοινούς επιταχυντές είναι το χλωριούχο ασβέστιο (CaCl_2). Άλλοι συνηθισμένοι επιταχυντές είναι το χλωριούχο νάτριο (NaCl), τα πυριτικά άλατα νατρίου, το μεταπυριτικό νάτριο και η πυριτική παιπάλη (silica fume) (Heinold et al., 2002; Shahriar, 2011). Η αποτελεσματικότητα αυτών των προσθέτων εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους, τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που υφίστανται και τη συμβατότητά τους με άλλα πρόσθετα.

Σε αντίθεση με τους επιταχυντές, οι επιβραδυντές παρατείνουν το χρόνο πήξης του τσιμέντου Γεωτρήσεων πετρελαίου. Αυτά τα πρόσθετα χρησιμοποιούνται σε πηγάδια υψηλής θερμοκρασίας για να επιβραδύνουν την ενυδάτωση, να διατηρήσουν το τσιμέντο σε κατάσταση άντλησης και να αποτρέψουν την πρώιμη πήξη. Ο πρώιμος χρόνος πήξης οδηγεί σε κακή τοποθέτηση και μπορεί να οδηγήσει σε μη κατάλληλη ζωνική θωράκιση και αστοχία τσιμέντου (Eoff & Doug, 1995). Υπάρχει μεγάλη ποικιλία επιβραδυντικών προσθέτων για τσιμέντα γεωτρήσεων πετρελαίου όπως λιγνοσουλφονικά, υδροξυαιθυλοκυτταρίνη, υδροξυκαρβοξυλικά οξέα, ζάκχαρα, οξειδίο του ψευδαργύρου. Οι επιβραδυντές επηρεάζουν κυρίως την ενυδάτωση του τσιμέντου δεσμεύοντας τα ιόντα ασβεστίου και αποτρέποντας την ανάπτυξη κρυστάλλων ετρινγκίτη (Bermudez, 2007; Coveney & Humphries, 1996). Έχουν μελετηθεί Νανο-υλικά, όπως η νανοπυριτία (nanosilica), ως πρόσθετα τσιμέντου και έχει αποδειχθεί ότι μπορούν να μειώσουν το χρόνο πήξης του τσιμέντου και να αυξήσουν τη μηχανικές αντοχές εντυπωσιακά. Έχει αποδειχθεί ότι η νανοσίλικα, δημιουργεί νέες θέσεις πυρήνωσης για το CSH, οδηγώντας σε ανάπτυξη CSH στον ρευστοαιώρημα τσιμέντου και ενώ ταυτόχρονα αυξάνει τον ρυθμό ενυδάτωσης και την τελική αντοχή σε θλίψη (Kurwade-Patil et al., 2019).

Ως επιβραδυντές ορίζονται τα χημικά πρόσθετα, τα οποία καθυστερούν το χρόνο πήξης του τσιμέντου και προλαμβάνουν την πρώιμη πήξη 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, η οποία βασίζεται στο ότι ο επιβραδυντής προσροφάται στην επιφάνεια των προϊόντων ενυδάτωσης εμποδίζοντας την επαφή με το νερό. Η γέλη που σχηματίζεται γύρω από το C-S-H, καθιστά τους κόκκους C_3S υδρόφοβους

Η θεωρία της καταβύθισης, η οποία αναφέρει ότι ο επιβραδυντής αντιδρά με ιόντα ασβεστίου και/ή ιόντα υδροξυλίου και σχηματίζει αδιαπεραστή επιφάνεια που καλύπτει κόκκους του τσιμέντου. Η θεωρία πυρηνοποίησης, που βασίζεται στην παρεμπόδιση της ανάπτυξης C-S-H ή κρυστάλλων $\text{Ca}(\text{OH})_2$ από τον επιβραδυντή, μέσω της αναστολής

συσσώρευσης ιόντων ασβεστίου για τον σχηματισμό απαραίτητων πυρήνων. Και η θεωρία συμπλοκοποίησης, σύμφωνα με την οποία τα ιόντα ασβεστίου απομακρύνονται από το διάλυμα με αδιάλυτα άλατα ή ασβέστιο ώστε να αναστέλλεται ο σχηματισμός C-S-H. (Bishop & Barron, 2006)

Έχει προταθεί και πέμπτος μηχανισμός («διαλυτοποίηση-καταβύθιση»), ο οποίος στηρίζεται στη διαλυτοποίηση του ασβεστίου μέσω απόσπασης νιτριλοτρι(μεθυλενο)φωσφονικού οξέος, αναστέλλοντας την πορεία της ενυδάτωσης δημιουργώντας ένα εμπόδιο στην διάχυση του νερού. Αυτός ο μηχανισμός μπορεί να θεωρηθεί και σαν μία ειδική περίπτωση επιφανειακής προσρόφησης.

Οι επιβραδυντές είναι πρόσθετα τα οποία επιβραδύνουν τον χρόνο πήξης. Χρησιμοποιούνται σε μεγάλα έργα ή όταν η τσιμεντώση γίνεται παρουσία υψηλών θερμοκρασιών όπου το τσιμέντο πήζει πιο γρήγορα. Με αυτόν τον τρόπο επεκτείνεται ο χρόνος που το τσιμέντο μπορεί να δεχθεί επεμβάσεις όσον αφορά την τσιμεντώση 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.

Τα λιγνοσουλφονικά άλατα είναι από τις χημικές ενώσεις που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως επιβραδυντές. Ένα λιγνοσουλφονικό είναι ένα μεταλλικό σουλφονικό αλάτι που προέρχεται από την λιγνίνη που ανακτάται από την επεξεργασία αποβλήτων ξύλου. Λιγνοσουλφονικά άλατα του νατρίου ή ασβεστίου χρησιμοποιούνται για την επιβράδυνση του τσιμέντου και χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες περίπου 2000°F ή λιγότερο, σε συγκέντρωση 0,6% BWOC. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες αλλά συνήθως η χρήση εκεί είναι περιορισμένη λόγω υψηλού κόστους. Το άλας ασβεστίου/νατρίου χρησιμοποιείται συνήθως σε 2000 °F BHCT ή χαμηλότερα σε μια συγκέντρωση 0,5% BWOC. Τα λιγνοσουλφονικά μπορούν να τροποποιηθούν κατάλληλα ώστε να χρησιμοποιηθούν σε συνθήκες 2000°F BHCT ή μεγαλύτερες.

Παράγωγα Κυτταρίνης όπως η υδροξυαιθύλο κυτταρίνη (HEC) και η καρβοξυμέθυλο υδροξυαιθύλο (CMHEC) κυτταρίνη χρησιμοποιούνται σαν πρόσθετο ελέγχου ροής. Στους 1250°F BHCT ή χαμηλότερα, ο χρόνος εργασιμότητας ρευστοαιωρήματος μπορεί να επεκταθεί κατά περίπου δύο ώρες. Άλλη κυτταρίνη που χρησιμοποιείται σαν επιβραδυντής είναι η CMHEC, και αυτό γιατί λειτουργεί σαν επιβραδυντής στους 230°F BHCT στις ίδιες συγκεντρώσεις με το λιγνοσουλφονικό ασβέστιο και παρέχει επίσης καλό έλεγχο της ροής.

Τα υδροξυκαρβοξυλικά οξέα είναι γνωστά για τις αντιοξειδωτικές και μονωτικές ιδιότητες τους που ωφελούν την απόδοση του τσιμεντοπολτού. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υδροξυκαρβοξυλικά οξέα είναι το κιτρικό οξύ, το τρυγικό οξύ, το γλυκονικό οξύ, το γλυκοεπτανικό και η γλυκονο-δέλτα-λακτόνη.

Τα οργανοφωσφορικά, με μερικές εξαιρέσεις, είναι τα πιο ισχυρά επιβραδυντικά. Τα υλικά αυτά δεν χρησιμοποιούνται ευρέως παρά τη χαμηλή συγκέντρωση που απαιτείται, καθώς παρουσιάζει στην δυσκολία ακριβούς μέτρησης, και υψηλή ευαισθησία άρα και ρύθμιση της συγκέντρωσης 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 είναι οικογένεια συμπολυμερών χαμηλού μοριακού βάρους. Δύο κοινοί συνθετικοί επιβραδυντές είναι ο μηλεϊνικός ανυδρίτης και το 2-ακρυλαμιδο-2-μεθυλοπροπανοσουλφονικό οξύ.

Επίσης ανόργανες ενώσεις χρησιμοποιούνται σαν επιβραδυντές όπως το ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2$) και άλλα βορικά όπως το βορικό οξύ (H_3BO_3) και το άλας του ασβεστίου καθώς και το οξείδιο του ψευδαργύρου. Τα βορικά χρησιμοποιούνται ευρέως σαν ενισχυτικό επιβραδυντών για επιβραδυντές υψηλών θερμοκρασιών. Σε υψηλές θερμοκρασίες τα βορικά είναι λιγότερο ισχυρά από ότι σε χαμηλές θερμοκρασίες, ωστόσο παρατηρείται 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.

Το νερό που περιέχει συγκεντρώσεις αλατιού μεγαλύτερες από το 20% BWOW έχει επίσης επιβραδυντική δράση κατά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Κορεσμένοι με αλάτι τσιμεντοπολφοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τσιμέντωση σε σχηματισμούς με επικαθίσεις άλατος. Επίσης συνεισφέρουν στη προστασία των πετρωμάτων από ρήξη και στην αποφυγή φαινομένων διαρροής ρευστών.

2.3.2 Ρυθμιστές διασποράς

Ρυθμιστές διασποράς ή αραιωτικά χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο του ιξώδους και της αντλησιμότητας του ρευστοαιωρήματος (Boughton et al., 1962). Τα πιο κοινά είναι τα σουλφονικά όπως η σουλφονική πολυναφθαλίνη και το λιγνοσουλφονικά. Γενικά με την προσθήκη διασκορπιστών, μειώνεται και το ιξώδες του τσιμέντου και επιτυγχάνεται χαμηλότερη αναλογία νερού προς τσιμέντο στο ρευστοαιώρημα. Επιπλέον, ορισμένα πρόσθετα όπως ο μπεντονίτης αυξάνουν το ιξώδες απορροφώντας το νερό των πόρων του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου. Σε αυτήν την περίπτωση, οι διασκορπιστές μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την τροποποίηση των αρνητικών επιπτώσεων άλλων προσθέτων στο ιξώδες (Shahriar, 2011). Ορισμένα πρόσθετα όπως τα Λιγνοσουλφονικά έχουν και επιβραδυντική επίδραση στο τσιμέντο αυξάνοντας το χρόνο πήξης.

Πολυκαρβοξυλικά χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία σκυροδέματος ως υπερπλαστικοποιητές για τη μείωση του λόγου νερού προς τσιμέντο διατηρώντας ταυτόχρονα την αντλησιμότητα του ρευστοαιωρήματος. Η χαμηλή αναλογία νερού προς τσιμέντο έχει ως αποτέλεσμα υψηλότερη τελική αντοχή σε θλίψη στο σκληρωμένο τσιμεντοειδές (Byun & Lee, 2002).

Οι διασκορπιστές (αναφερόμενοι ως πλαστικοποιητές και υπερπλαστικοποιητές) συμβάλουν σημαντικά στην επίτευξη τσιμέντου υψηλότερων αντοχών. Προσθέτοντας διασκορπιστές σε συστήματα τσιμέντου ελέγχονται οι ιδιότητες της ροής και μειώνεται η αναλογία νερού τσιμέντου ώστε να επιτευχθούν υψηλότερες αντοχές. Τα Σουλφονικά Πολυστερένια (Sulfonate Polysterene - SPs) είναι βασισμένα σε συμπυκνώματα λιγνοσουλφονικών ή σουλφονικής μελαμίνης ή ναφθαλενικής φορμαλδεΐδης, ενώ παρουσιάζεται μεγαλύτερο ενδιαφέρον για μελλοντικές εφαρμογές για τα πολυκαρβοξυλικά. (Scrivener & Kirkpatrick, 2008). Τα σουλφονικά πολυστερένια χρησιμοποιούνται καθώς προσροφώνται στην επιφάνεια κόκκων τσιμέντου ή στις ενυδατωμένες φάσεις του, περιορίζοντας τα φαινόμενα διασποράς (Bassioni, 2010). Το φαινόμενο περιορισμού της

διασποράς οφείλεται στην προσρόφηση των πολυμερών στην επιφάνεια σωματιδίων και στην παρουσία ηλεκτροστατικών και/ή απωστικών 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)

2.3.3 Αντιαφριστικά

Πολλά πρόσθετα τσιμέντων 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, μετράται η πυκνότητα ώστε να ρυθμιστούν αναλόγως τα συστατικά. Εάν υπάρχει αέρας στην επιφάνεια του ρευστοαιωρήματος, η πυκνότητα του συστήματος «τσιμέντο-αέρας-νερό» συνυπολογίζεται. Εφόσον ο αέρας συμπιέζεται καθοδικά η μέτρηση δεν αντιπροσωπεύει τη πραγματική πυκνότητα 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 περιορίζεται η 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 χρησιμοποιούνται κυρίως δύο αντιαφριστικά πρόσθετα, πολυγλυκολικοί αιθέρες και σιλικόνες. Με πολύ μικρές συγκεντρώσεις μπορεί να επιτευχθεί η απαραίτητη αποφυγή 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 διαλυτοποιημένων σε πολυδιμεθυλοσιλοξάνη ή παρόμοιες σιλικόνες. Σε αντίθεση με τους πολυγλυκολικούς αιθέρες, οι σιλικόνες μπορούν να προστεθούν οποιαδήποτε στιγμή στο σύστημα και να έχουν την ίδια αποτελεσματική δράση. (Nelson et al., 1990)

2.3.4 Ρυθμιστές απώλειας υγρών

Τα πρόσθετα απώλειας υγρών χρησιμοποιούνται στο τσιμέντο γεωτρήσεων για να αποτρέψουν το νερό των πόρων του τσιμέντου να εισέλθει σε διαπερατές ζώνες και τελικά στην οπή του πηγαδιού. Είναι βασικό πρόσθετο για αποτελεσματικές εργασίες τσιμέντωσης και μπορούν να αποτρέψουν την αλλαγή των μηχανικών ιδιοτήτων και την υπερβολική

πυκνότητα τσιμέντου ή την γεφύρωση τριχοειδών που προκαλείται από την απώλεια υγρών. Τα πρόσθετα απώλειας υγρών μειώνουν την απώλεια νερού από τον πολτό με τρεις διαφορετικούς τρόπους. Οι πρώτοι τύποι προσθέτων απώλειας ρευστού απορροφούνται πάνω σε σωματίδια τσιμέντου και μειώνουν τους πόρους του προκύπτοντος ιζηματογενούς υλικού της διήθησης (filter cake) και τη διαπερατότητά του που οδηγεί σε χαμηλότερη απώλεια υγρού. Ο δεύτερος τύπος προσθέτων απώλειας υγρού συνδέει τους πόρους στο ιζηματογενές προκύπτον υλικό της διήθησης δημιουργώντας κάψουλες ή φιλμ πολυμερούς. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ενός στρώματος φίλτρου με χαμηλότερη διαπερατότητα που αποτρέπει την απώλεια υγρού. Ο τρίτος τύπος προσθέτων απώλειας υγρών δεσμεύεται στα μόρια του νερού. Με αυτόν τον τρόπο μεγάλη ποσότητα νερού δεσμεύεται και δεν μπορεί να απελευθερωθεί στον πορώδη σχηματισμό. Τα πρόσθετα απώλειας υγρών έχουν αναπτυχθεί όλο και περισσότερο με την πάροδο του χρόνου. Ο πρώτος τύπος προσθέτων απώλειας υγρού ήταν ο μπεντονίτης που συνδέει και μειώνει τη διαπερατότητα του φίλτρου (Nelson, 1990).

Ο μπεντονίτης μειώνει την απώλεια υγρού αλλά αυξάνει το ιξώδες του τσιμέντου. Στα τέλη της δεκαετίας του 1950, πολυμερή με βάση την κυτταρίνη άρχισαν να χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα απώλειας υγρών. Οι περιορισμοί των παραγόντων απώλειας υγρών με βάση την κυτταρίνη βασίζονται στη σύνθεσή τους. Για παράδειγμα, η χρήση προσθέτων με βάση την υδροξυαιθυλοκυτταρίνη (HEC) έχει περιορισμούς σχετικούς με τη θερμοκρασία και επίσης ενδέχεται να χάσουν την αποτελεσματικότητά παρουσία χλωριούχου νατρίου (Patil & Deshpande, 2012).

Η καρβοξυμεθυλουδροξυαιθυλοκυτταρίνη (CMHEC) από την άλλη πλευρά, είναι αλάτι και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες αλλά έχει έντονες επιβραδυντικές ιδιότητες (Andersen et al., 2019). Άλλοι τύποι προσθέτων όπως η πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) είναι κατάλληλοι για έλεγχο απώλειας υγρών, καθώς μειώνουν τη διαπερατότητα του στερεού ιζήματος σχηματίζοντας ένα φιλμ πολυμερούς (Plank et al., 2009). Με την πρόοδο της νανοτεχνολογίας, έχουν χρησιμοποιηθεί νανο-υλικά στο τσιμέντο γεωτρήσεων πετρελαίου για τη βελτίωση αρκετών ιδιοτήτων (Patil & Deshpande, 2012).

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. Οι ρυθμιστές απώλειας ρευστών μπορούν να χωριστούν σε δύο βασικές κατηγορίες λεπτά σωματιδιακά υλικά και υδατοδιαλυτά πολυμερή.

2.3.5 Άλλα Πρόσθετα

2.3.5.1 Διογκωτές

Οι διογκωτές τσιμέντου χρησιμοποιούνται για τη μείωση της πυκνότητας τσιμέντου και τη μείωση της υδροστατικής πίεσης της στήλης τσιμέντου. Η μείωση της υδροστατικής πίεσης έχει ιδιαίτερη σημασία διότι η τάση θραύσης είναι χαμηλή και υπάρχει πιθανότητα το τσιμέντο να προκαλέσει θραύση στο σχηματισμό. Υπάρχουν τρεις διαφορετικές ομάδες διογκωτών: διογκωτής νερού, αδρανή χαμηλής πυκνότητας και αέριοι. Ο πιο κοινός διογκωτής είναι το νερό, αλλά η αύξηση του λόγου νερού προς τσιμέντο οδηγεί σε χαμηλότερες μηχανικές ιδιότητες του τσιμέντου. Τα αδρανή χαμηλής πυκνότητας είναι πρόσθετα με χαμηλότερη πυκνότητα από το τσιμέντο. Ένα από τα πιο συνηθισμένα αδρανή χαμηλής πυκνότητας που

χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές τσιμέντου είναι ο μπεντονίτης. Έχει χαμηλότερη πυκνότητα σε σύγκριση με το τσιμέντο και μπορεί να οδηγήσει η χρήση του σε ρευστοαιώρημα τσιμέντου με πυκνότητα 10-12 rpg (rounds per gallon, 1rpg=119,83g/L). Χαμηλότερες πυκνότητες τσιμέντου μπορούν να επιτευχθούν και με τη χρήση συμπιεσμένου αερίου. Το τσιμέντο με ενσωματωμένο αέριο ονομάζεται αφρώδες τσιμέντο και μπορεί να αποδώσει πυκνότητα 4-7 rpg (Azar & Samuel, 2007)

Οι παράγοντες βάρους χρησιμοποιούνται για να αυξήσουν την πυκνότητα του τσιμέντου γεωτρήσεων ώστε να είναι εφικτή η ρύθμιση της πίεσης στο πηγάδι κατά την άντληση του ρευστοαιωρήματος. Αυτά τα πρόσθετα έχουν υψηλότερο ειδικό βάρος σε σύγκριση με το τσιμέντο, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αύξηση της πυκνότητας του τσιμέντου έως και 25 rpg. Οι πιο κοινοί παράγοντες βάρους είναι ο αιματίτης (Fe_2O_3), ο χαζμανίτης (Mn_3O_4), το σιδηρομετάλλευμα και ο βαρίτης ($BaSO_4$). Άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η δημιουργία νερού υψηλής πυκνότητας που επιτρέπει χρήση λιγότερου νερού στο τσιμέντο ενώ το ρευστοαιώρημα εξακολουθεί και παραμένει αντλήσιμο (Azar & Samuel, 2007; Caritey & Brady, 2013).

2.3.5.2 Παράγοντες ελέγχου απώλειας κυκλοφορίας

Η απώλεια κυκλοφορίας είναι η μερική ή ολική απώλεια ρευστοαιωρήματος τσιμέντου στο σχηματισμό. Εμφανίζεται στις σπασμένες, ακαθόριστες ή μη σταθεροποιημένες περιοχές. Η απώλεια κυκλοφορίας μπορεί να αποφευχθεί με πρόσθετα γεφύρωσης ή σύνδεσης που είναι γνωστά ως παράγοντες απώλειας κυκλοφορίας. Κοκκώδη υλικά όπως χονδρόκοκκος μπεντονίτης, γκιλσονίτης και κοκκώδης άνθρακας συγκαταλέγονται μεταξύ των παραγόντων γεφύρωσης. Μπορούν να σφραγίσουν τη ρηγμάτωση και να εμποδίσουν την είσοδο του τσιμέντου στο σχηματισμό (Michaux & Defosse, 1986).

2.3.5.3 Ειδικά πρόσθετα

Εκτός από τα συμβατικά πρόσθετα, στην τσιμέντωση πετρελαιοπηγών εφαρμόζονται ειδικά πρόσθετα με σκοπό την ενίσχυση διαφορετικών ιδιοτήτων. Για παράδειγμα, ίνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αυξήσουν την πιεζοαντίσταση του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου και να επιτρέψουν τον έλεγχο των πιέσεων στο φρεάτιο με μέτρηση της ηλεκτρικής αντίστασης (J. Liu, 2012; Ramanathan & Vipulanandan, 2013). Άλλοι τύποι προσθέτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την τροποποίηση ειδικών ιδιοτήτων του τσιμέντου όπως η σύνδεση με το σχηματισμό και τη σωλήνωση. Τα συνηθέστερα αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο.

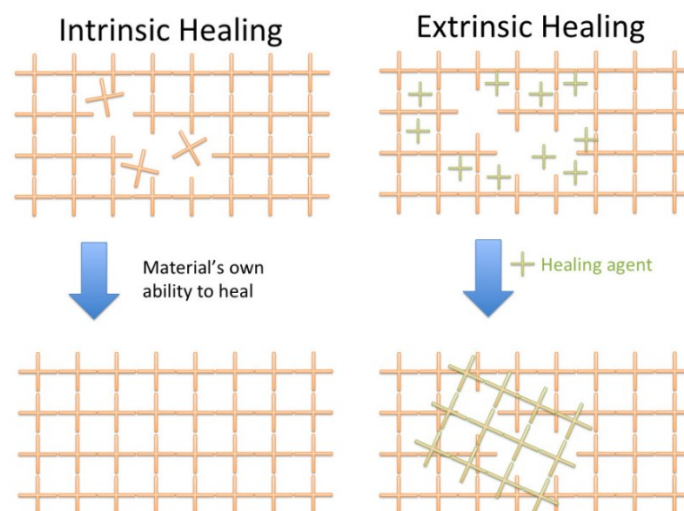
2.4 ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΤΗΣ ΤΣΙΜΕΝΤΩΣΗΣ ΤΩΝ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ

2.4.1 Αποκρίσιμα Τσιμέντα - Stimuli responsive Cements

Τα τσιμεντοειδή υλικά που έχουν τη δυνατότητα να μεταβάλλονται χημικά και μορφολογικά, όταν εκτεθούν σε αντίστοιχα ερεθίσματα αναφέρονται ως αποκρίσιμα τσιμέντα. Το ερέθισμα μπορεί να σχετίζεται με αλλαγές στο περιβάλλον του υλικού, όπως η θερμοκρασία, η χημική σύσταση, το φως, η άσκηση μηχανικής τάσης, τα μαγνητικά και ηλεκτρικά πεδία. Η απόκριση του υλικού σε ένα ή περισσότερα ερεθίσματα, εκφράζεται με αλλαγές στις φυσικές ιδιότητες του υλικού, που ορίζει και την λειτουργία του για συγκεκριμένες εφαρμογές όπως αυτοϊαση (self-healing), αυτοανίχνευση (sensing), μεταβλητότητα μορφής (shape-changing) (Cohen, 2010). Για την επίτευξη των παραπάνω ιδιοτήτων, χρησιμοποιούνται στη σύνθεση του τσιμέντου πρόσθετα όπως, φυσικά και τεχνικά πολυμερή, ανόργανα νανοσωματίδια και μικροοργανισμοί.

2.4.1.1 Τσιμέντα με ιδιότητες αυτο-ίασης

Οι φθορές στην πάστα του τσιμέντου είναι αναπόφευκτες και μπορούν να πραγματοποιηθούν κατά τη διάρκεια της διάνοιξης, της διάτρησης, της διέγερσης της γεώτρησης, κατά την διάρκεια της παραγωγής αλλά και μετά την εγκατάλειψη του πηγαδιού, για αυτό και η αυτοϊαση είναι αρκετά ενδιαφέρουσα ιδιότητα για την λειτουργία του πηγαδιού πετρελαίου. Ενδεχόμενες φθορές, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά στην ακεραιότητα του πηγαδιού και να οδηγήσουν σε καταστροφικές συνέπειες. Αυτοϊάσιμα ρευστοαιωρήματα θεωρούνται αυτά που ανταποκρίνονται γρήγορα στη φθορά της θωράκισης του τσιμέντου, χωρίς να είναι αναγκαία η ανθρώπινη παρέμβαση. (Schlumberger, n.d.) Τέτοια τσιμέντα είναι ήδη εμπορικά διαθέσιμα. Οι δυο βασικοί μηχανισμοί που χρησιμοποιούνται για την αυτοϊαση είναι ο εγγενής (intrinsic) και ο εξωγενής (extrinsic).



Εικόνα 2.4 Μηχανισμοί Αυτοϊασης

Τα πρώτα έχουν την ιδιότητα να θεραπεύουν τις ρωγμές με χρήση υλικών που ήδη περιέχουν, ενώ τα δεύτερα περιλαμβάνουν ενθυλακωμένους παράγοντες αυτοϊασης στα οποία έχουν ενσωματωθεί. Κατά την εξωγενή αυτοϊαση, όταν διαμορφώνεται η ρωγμή, ο παράγοντας αυτοϊασης απελευθερώνεται στις ρωγμές κυρίως λόγω της τριχοειδούς αναρρίχησης. (Song & Chung, 2013).

2.4.1.2 Τσιμέντα με εγγενείς ιδιότητες αυτοϊασης

Τα τσιμέντα με εγγενείς ιδιότητες αυτοϊασης έχουν την ικανότητα να επιδιορθώνουν τις ρωγμές χωρίς τη χρήση επιπλέον παραγόντων αυτοϊασης, παρουσιάζοντας ιδιότητες που συνδέονται με τη φύση του ίδιο του τσιμέντου και προσθέτων όπως πολυμερή, νανουλικά ή μικροοργανισμοί.

2.4.1.3 Εγγενής Αυτοϊαση

Ένας από τους πιο μελετημένους μηχανισμούς εγγενούς αυτοϊασης πραγματοποιείται μέσω:

- Της ενυδάτωσης μη ενυδατωμένων σωματιδίων τσιμέντου
- Της διαλυτοποίησης και ενανθράκωσης του Ca(OH)_2 .

Εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας μη ενυδατωμένων σωματιδίων τσιμέντου που υπάρχει κατά την αρχή της ενυδάτωσης, ο κύριος μηχανισμός είναι μέσω καταβύθισης του (CaCO_3). Εκτός από τους προαναφερόμενους μηχανισμούς αυτογενής ίαση επιτυγχάνεται και μέσω διόγκωσης του τσιμεντοπολφού λόγω υπολειμμάτων που υπάρχουν στο νερό και παρεμποδίζουν την εισχώρηση του σε σημεία με μικρότερη διόγκωση. Η εγγενής αυτοϊαση μπορεί οδηγήσει σε διόρθωση ρωγμών που κυμαίνονται από 5 – 300 microns, (Aldea et al., 2000; Reinhardt & Jooss, 2003)

2.4.1.4 Τσιμέντα με Εξωγενείς ιδιότητες Αυτοϊασης

Σε ένα τυπικό εξωγενές σύστημα αυτοϊασης χρησιμοποιείται μικροενθλακωμένος παράγοντας αυτοϊασης και μικροενθλακωμένος καταλύτης (Song & Chung, 2013). Όταν μικρορωγμές μεταφέρονται στο πλέγμα του υλικού, ο παράγοντας αυτοϊασης απελευθερώνεται από τις διερηγμένες μικροκάψουλες, αντιδρά με τον καταλύτη ή με άλλο μικροενθλακωμένο συστατικό και πολυμερίζεται για την επισκευή της ρωγμής.

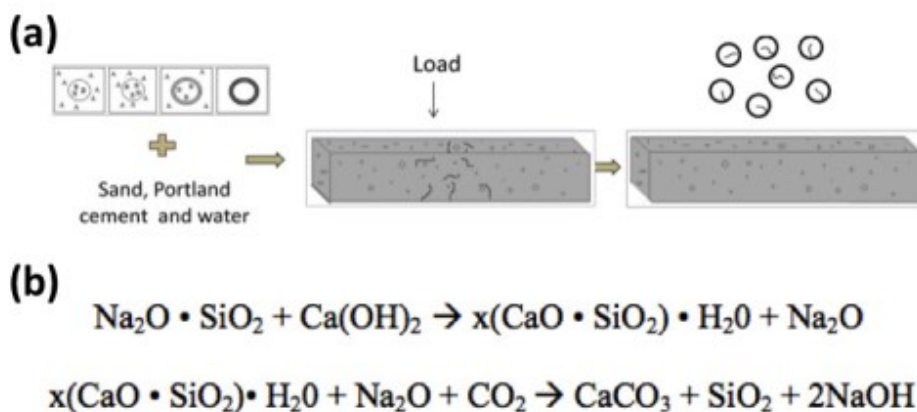
2.4.1.5 Αυτοϊαση με μικροενθλάκωση

Αυτά τα υλικά προ-ενσωματώνονται στο μίγμα του υλικού και ο τρόπος δράσης είναι με απελευθέρωση ενός παράγοντα αυτοϊασης μέσα στις ειδικές κάψουλες. Ο μικροενθλακωμένος παράγοντας αυτοϊασης χρησιμοποιεί την πίεση για να πραγματοποιηθεί η αυτοϊαση. Κατά τη διάρκεια της φθοράς, οι κάψουλες καταστρέφονται το οποίο επιτρέπει την απελευθέρωση και την αντίδραση των μικροενθλακωμένων παραγόντων αυτοϊασης στην αντίστοιχη περιοχή. Οι μικροενθλακωμένοι παράγοντες αυτοϊασης λειτουργούν με τέσσερις διαφορετικούς τρόπους:

- (1) αντίδραση με την υγρασία, τον αέρα είτε τη θερμότητα
- (2) αντίδραση με το ίδιο τσιμεντένιο πλέγμα
- (3) αντίδραση με ένα δεύτερο συστατικό που είναι παρόν τσιμεντένιο πλέγμα και
- (4) αντίδραση με άλλους μικροενθλακωμένους παράγοντες.

Η αντίσταση σε ρωγμές του σκυροδέματος θα μπορούσε να ενισχυθεί αν ελεγχθεί ο χρόνος απελευθέρωσης πολυμερισμένων μονομερών (Dry, 2000). Ο δεύτερος μηχανισμός στηρίζεται στην αντίδραση του παράγοντα αυτοϊασης με το Ca(OH)_2 που υπάρχει. Σπόρια βακτηρίων έχουν ενθλακωθεί μέσα σε διογκωμένα μόρια αργίλου για να μη καταστρέφονται (Jonkers, 2007). Έτσι μέσω της παραγωγής CaCO_3 , καταβύθισης και απόθεσης του πραγματοποιείται σφράγισμα της ρωγμής (Jonkers, 2011). Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης

ενθουλακωμένο Na_2SiO_3 σε μικροκάψουλα πολυουρεθάνης, η οποία μπορεί να απελευθερωθεί κατά τη διάρκεια του σχηματισμού ρωγμών, ώστε να αντιδράσει στη συνέχεια με το $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και να διαμορφώσει μια ένυδρη ουσία πυριτικών αλάτων ασβεστίου (CSH) (Pelletier et al., 2010). Το C-S-H gel ($x(\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$) γεμίζει μερικώς τη ρωγμή, και επιτρέπει κάποιο βαθμό αποκατάστασης των αντοχών.



Εικόνα 2.5 Μηχανισμοί Αυτοϊασης με μικροενθουλακωμένο παράγοντα σε τσιμέντο

Στην Εικόνα 2.5 απεικονίζονται (a) Μικροκάψουλες που περιέχουν τον παράγοντα αυτοϊασης τοποθετημένες κατευθείαν στο μείγμα, με τον παράγοντα αυτοϊασης να απελευθερώνεται μετά τη μηχανική καταπόνηση και μικρορηγμάτωσης και εν συνεχεία να πραγματοποιείται η (b) Χημική Αντίδραση για το σχηματισμό CSH

2.4.1.6 Τσιμέντα με ικανότητα Αυτοανίχνευσης

Τα τσιμέντα με ικανότητα Αυτοανίχνευσης χρησιμοποιούνται για τη παρακολούθηση της καταλληλότητας της δομής (structural health monitoring - SHM). Μέσω της SHM είναι εφικτοί έγκαιροι έλεγχοι και συντηρήσεις ώστε να βελτιωθεί η δομική ασφάλεια και η διάρκεια ζωής του υλικού. Η συγκεκριμένη ιδιότητα επιτυγχάνεται με την προσθήκη νανοσωματιδίων όπως Fe_2O_3 , νανοάνθρακα (NCB) νανοσωλήνες άνθρακα (CNT) και νανοϊνες άνθρακα (CNF). Τα συγκεκριμένα υλικά λειτουργούν σε ένα ευρύ φάσμα πιέσεων/τάσεων όπου να μπορούν να ανιχνευτούν και να επιτύχουν την επιθυμητή απόκριση. Εφόσον το υλικό έχει την ικανότητα Αυτοανίχνευσης, μετρήσεις μπορούν να εκτελεσθούν εύκολα χωρίς την ανάγκη για ακριβό εξοπλισμό. Έχουν παρατηρηθεί επίσης ενίσχυση ιδιοτήτων όπως η αντοχή σε θλίψη, σε κάμψη, και ολκιμότητα (Zolotarev et al., 2013).

Η χρήση υλικών βασισμένων στον άνθρακα μπορεί να δώσει την ικανότητα στα τσιμέντα καθώς τα μόρια του να τροποποιούν την ειδική ηλεκτρική αντίσταση των τσιμεντοειδών υλικών και να καθορίζουν την τάση που ανιχνεύουν εξαιτίας της πιεζοαντίστασης (αλλαγή ιδιότητας ενός υλικού όταν εφαρμόζεται μηχανική τάση και αλλάζει η ηλεκτρική αγωγιμότητά του) όταν προκαλούνται μικρορωγμές (Wen & Chung, 2006). Έχει επιτευχθεί η κατασκευή τσιμεντοειδών αισθητήρων CNT με ικανότητα δυναμικής ανίχνευσης της τάσης (Ubertini et al., 2014). Έχει μελετηθεί η προσθήκη CNT και CNF στο ίδιο μίγμα τσιμέντου για την αξιολόγηση της Πιεζοαντίστασης του και έχει αποδειχθεί ο συσχετισμός μεταξύ αύξησης της τάσης και μείωσης της αντίστασης. (Noiseux-Lauze & Akhras, 2013). Λόγω

χαμηλής διαλυτότητας, η διασπορά CNT στο τσιμεντένιο πλέγμα τους στο νερό παρουσιάζει δυσκολίες (Konsta-Gdoutos et al., 2010).

2.4.1.7 Τσιμέντα με ικανότητα μεταβλητότητας μορφής

Στη βιομηχανία πετρελαίου, τα πολυμερή που διογκώνονται με το νερό χρησιμοποιούνται σαν λύση για την περιφερειακή θωράκιση. Τοποθετούνται στο δακτύλιο μεταξύ του πλαισίου και της περιοχής σχηματισμού, και με τη διόγκωση τους, σφραγίζουν το δακτύλιο έτσι ώστε αποτραπεί οποιαδήποτε διαρροή ρευστού που μπορεί να είναι καταστρεπτική για την ασφάλεια της γεώτρησης και του περιβάλλοντος. Τα πολυμερή αυτά έχουν τη δυνατότητα να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες νερού (μέχρι 1000x) μέσω φαινομένων ώσμωσης μεταξύ των μορίων ύδατος και των μακρών αλυσίδων πολυμερών χωρίς τη χημική σύνδεση μεταξύ του διαλύτη και του πολυμερούς. Υπάρχουν δύο ζητήματα που περιορίζουν την αξιοπιστία αυτών των πολυμερών στις μακροπρόθεσμες εφαρμογές σφράγισης : (1) η διόγκωση αντιστρέφεται όταν μειώνεται η διαθεσιμότητα ύδατος και (2) το μέτρο ελαστικότητας μειώνεται 2 MPA όταν η διόγκωση είναι στο 25% (Musso et al., 2014).

Για να παρακαμφθεί αυτό το πρόβλημα χρησιμοποιούνται πρόσθετα αντίδρασης με αναστρέψιμες μηχανικές ιδιότητες. Αρχικά, το πρόσθετο συμπεριφέρεται όπως το ελαστικό κόμμι που περιέχει το αδρανές υλικό πληρώσεως, αλλά μόλις εκτίθεται στο νερό, ο όγκος αυξάνεται και το μέτρο ελαστικότητας κυμαίνεται μεταξύ του ελαστομερούς (nitrile butadiene rubber-HNBR) και του ενυδατωμένου τσιμέντου, διατηρώντας σχετικά μεγάλη ολκιμότητα χαρακτηριστική του ελαστομερούς. Το μέτρο ελαστικότητας αυξάνει ακόμα μέχρι τα 400 MPa και μετά αρχίζει να ξηραίνεται. Πραγματοποιώντας κύκλους υγρασίας παρατηρήθηκε ότι το μέτρο ελαστικότητας μπορεί να μεταβάλλεται μεταξύ 150 και 400 MPa. Η συμπεριφορά του υλικού είναι ελπιδοφόρα για εφαρμογές σφράγισης και θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική λύση στο τσιμέντο για εφαρμογές ζωνικής θωράκισης πηγαδιών πετρελαίου (Musso et al., 2014).

2.4.2 Υλικά αλλαγής Φάσης

Κατά τη διάρκεια της τσιμεντώσεως των πηγαδιών πετρελαίου, πρέπει να ληφθούν υπόψη αρκετοί παράμετροι, ώστε να ρυθμιστεί η θερμοκρασία του πολτού τσιμέντου κατά τη διάρκεια και μετά την τοποθέτησή του. Ο περιορισμός της αύξησης της θερμοκρασίας των υλικών με βάση το τσιμέντο μπορεί να επιτευχθεί με τη μείωση της θερμότητας ενυδάτωσης του μίγματος. Ωστόσο, η συνολική ποσότητα θερμότητας που παράγεται από ένα μίγμα τσιμέντου καθορίζεται κυρίως από την εξέλιξη της αντίδρασης ενυδάτωσης του τσιμέντου και επηρεάζει την αντοχή του τσιμεντοπολφού. Η μείωση της θερμότητας της ενυδάτωσης του τσιμέντου πετρελαίου με πρόσθετα συνήθως έχει ως αποτέλεσμα χαμηλότερη αντοχή του υλικού, ειδικά κατά τα πρώτα στάδια. Κατά τις εργασίες τσιμεντώσεως γεωτρήσεων πετρελαίου είναι ζωτικής σημασίας ο έλεγχος της θερμοκρασίας, ειδικά κατά τις πρώτες περιόδους ενυδάτωσης του τσιμέντου που σχετίζεται με την απελευθέρωση σημαντικής ποσότητας θερμότητας από τις αντιδράσεις ενυδάτωσης. Κατά την τσιμεντώση σε συνθήκες όπου επικρατεί παγετός, όταν δηλαδή η τοποθέτηση τσιμέντου πραγματοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες, παρατηρείται μειωμένη αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία όμως μπορεί να αποσταθεροποιήσει τους γύρω σχηματισμούς και να οδηγήσει σε σοβαρές συνέπειες. Για δεδομένο τμήμα περιβλήματος τσιμέντου υπό συνθήκες πυθμένα, η μέση μεταβολή της θερμοκρασίας του από την αρχική κατάσταση συνάρτηση του χρόνου είναι ανάλογη με την καθαρή παραγόμενη θερμότητα, όπως φαίνεται και στην εξίσωση:

$$\Delta T_c(t) = \frac{Q^G(t) - Q^L(t)}{c_V V_c}$$

Όπου: Q^G είναι η συνολική ποσότητα θερμότητας που παράγεται από τις εξώθερμες αντιδράσεις ενυδάτωσης, Q^L η αθροιστική ποσότητα απώλειας θερμότητας προς το περιβάλλον (θετική για απώλεια θερμότητας και αρνητική για αύξηση θερμότητας) · c_V και V_c είναι η ογκομετρική θερμική ικανότητα και ο όγκος του τσιμεντένιου περιβλήματος που μελετάται.

Εκτός από το ιστορικό θερμοκρασίας του ίδιου του περιβλήματος τσιμέντου, η Q^L εξαρτάται πρωτίστως από τις συνθήκες του περιβάλλοντος περιβλήματος τσιμέντου και συνήθως δεν μπορεί να αλλάξει για ένα δεδομένο πηγάδι. Η V_c είναι επίσης προκαθορισμένη καθώς εξαρτάται από τη γεωμετρία των πηγαδιών, και προσδιορίζεται με βάση την πίεση των πόρων και το συντελεστή θραύσης του σχηματισμού. Επομένως, οι δύο κύριες επιλογές ελέγχου της αύξησης της θερμοκρασίας του περιβλήματος τσιμέντου είναι η μείωση της παραγόμενης θερμότητας (Q^G) ή η αύξηση της ογκομετρικής θερμικής ικανότητας του τσιμεντοπολφού(c_V). Επισημαίνεται ότι η ειδική θερμοχωρητικότητα ενός μίγματος τσιμέντου μειώνεται ελαφρώς με την αύξηση του ρυθμού ενυδάτωσης του τσιμέντου (D. P. Bentz, 2007) Οι μειώσεις αυτές δεν είναι σημαντικές (<10%) , ειδικά για τσιμεντοπολφούς που ωριμάζουν υπό συνθήκες κορεσμού νερού, όπως συμβαίνει συνήθως με τα τσιμέντα γεωτρήσεων.

Ο ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας του τσιμέντου μπορεί να υπολογιστεί με χρήση της Εξίσωσης (Pang et al., 2013):

$$\frac{dT_c}{dt} = \frac{1}{c_V V_c} \left[\frac{dQ^G(t)}{dt} - \frac{dQ^L(t)}{dt} \right] = \frac{1}{c_V V_c} [q^G(t) - q^L(t)]$$

Όπου: q^G ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας που παράγεται από τις εξώθερμες αντιδράσεις ενυδάτωσης τσιμέντου και q^L ο ρυθμός απώλειας θερμότητας προς το περιβάλλον, ο οποίος μπορεί να είναι αρνητικός εάν υπάρχει αύξηση θερμότητας από το περιβάλλον, όπως κατά τη διάρκεια της άντλησης. Αυτό σημαίνει ότι η θερμοκρασία του τσιμέντου θα ανέβει μόνο όταν $q^G > q^L$. Η μέγιστη θερμοκρασία του τσιμέντου επιτυγχάνεται όταν $q^G = q^L$ (σε χρόνο t_0). Για ένα δεδομένο σύστημα τσιμέντου, ο q^G εξαρτάται κυρίως από τη θερμοκρασία ωρίμανσης, την πίεση και την πορεία ενυδάτωσης του τσιμέντου, ενώ ο q^L εξαρτάται από τις θερμοκρασίες του περιβλήματος τσιμέντου και των υλικών που το περιβάλλουν (συμπεριλαμβανομένου του μεταλλικού περιβλήματος, του σχηματισμού και του ρευστού στο εσωτερικό του μεταλλικού περιβλήματος), καθώς και των αντίστοιχων θερμικών ιδιοτήτων τους (θερμική ικανότητα και θερμική αγωγιμότητα) (Pang et al., 2013).

Ο περιορισμός της αύξησης της θερμοκρασίας λόγω ενυδάτωσης του τσιμέντου σε γεωτρήσεις πετρελαίου αλλά και σε εφαρμογές κατασκευών επιτυγχάνεται με την αντικατάσταση μέρους του τσιμέντου με πρόσθετα τσιμεντοειδή υλικά που παράγουν λιγότερη θερμότητα, όπως γύψος (Shryock et al., 1975), ζεόλιθος (Luke et al., 2004), πυριτικό αργίλιο (Boncan et al., 1997), ιπτάμενη τέφρα και σκωρία (Tia et al., 2010). Μπορούν επίσης να επιτευχθούν παρόμοια αποτελέσματα με χρήση αδρανών υλικών πλήρωσης που δεν συμμετέχουν στις αντιδράσεις ενυδάτωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως η πυριτία. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι

μείωσης της παραγόμενης θερμότητας οδηγούν συνήθως σε χαμηλότερη αντοχή του υλικού, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επομένως προκύπτει περιορισμός σχετικά με την υποκατάσταση του τσιμέντου.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, η θερμοκρασία του τσιμέντου θα αυξηθεί πάνω από τη θερμοκρασία του σχηματισμού, επειδή είναι σχεδόν αδύνατο να διατηρηθεί $q^G < q^L$ καθ' όλη τη διάρκεια της ενυδάτωσης του τσιμέντου. Με χρήση οπτικών ινών, έχει μετρηθεί η αύξηση της θερμοκρασίας του τσιμέντου σε πραγματικές συνθήκες πυθμένα και κυμαίνεται από 10 έως 30°F (Diarra et al., 2014).

Η εφαρμογή Υλικών Αλλαγής Φάσης – Phase Change Materials (PCM) για τον έλεγχο της αύξησης της θερμοκρασίας του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου μελετήθηκε αρχικά από τον (Reddy, 2008). Αντίστοιχες μελέτες υπάρχουν και για το σκυρόδεμα (Dale P. Bentz & Turpin, 2007; Sakulich & Bentz, 2012). Ωστόσο, η αλλοίωση των PCM μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική επίπτωση στις ιδιότητες του τσιμέντου.

Ανάλογα με την αλλαγή φάσης, τα PCM χαρακτηρίζονται ως PCM στερεού-στερεού, στερεού-υγρού, στερεού αερίου και υγρού αέρος. Τα PCM που περιλαμβάνουν αέριο ως μία από τις φάσεις είναι λιγότερο προτιμώμενα λόγω του μεγάλου όγκου τους (Pielichowska & Pielichowski, 2014; Z. Zhou et al., 2015). Τα PCM στερεού-υγρού ταξινομούνται ως οργανικά, ανόργανα και ευτηκτικά (μείγματα). Συνήθη οργανικά PCM είναι το κερί παραφίνης, το n-Octadecane και παρουσιάζουν μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και ικανοποιητική χημική σταθερότητα. Ανόργανα PCM όπως τα ένυδρα άλατα έχουν καλύτερη θερμική αγωγιμότητα και μικρή αλλαγή όγκου αλλά ψύχονται γρήγορα και είναι διαβρωτικά. Τα ευτηκτικά έχουν πολύ καλή ικανότητα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας σε σχέση με τον όγκο και χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές με πολύ υψηλές θερμοκρασίες (D. Zhou et al., 2012).

Όταν ένα PCM στερεού-υγρού βρίσκεται σε υγρή μορφή, έχει την τάση να διαρρέει από το τσιμεντοειδές πλέγμα. Κατάλληλη τεχνική ενθυλάκωσης του υλικού μπορεί να συγκρατήσει το υγρό PCM εντός καψυλίου για την αποφυγή της διαρροής (Pielichowska & Pielichowski, 2014; Sharma et al., 2015)

Τα τελευταία χρόνια, ερευνώνται διάφορα συμβατικά και μη συμβατικά υλικά για την ικανότητά τους να αποθηκεύουν θερμική ενέργεια. Το σημείο τήξης, η θερμότητα σύντηξης, η πυκνότητα, η θερμική ικανότητα, η θερμική αγωγιμότητα, η χημική συμβατότητα και το κόστος παραγωγής είναι οι κύριες παράμετροι για την επιλογή του καταλληλότερου PCM (Karaipekli et al., 2008; Nagano et al., 2003). Σημαντικότερες ιδιότητες που μελετώνται για την επιλογή καταλληλότερου PCM είναι,

- a) Σημείο τήξης: Το σημείο τήξης είναι η θερμοκρασία στην οποία μεταβάλλεται η φάση του πρώτου κρύσταλλου του υλικού. Τα θερμογράμματα DSC μπορούν να μετρήσουν με ακρίβεια το σημείο τήξης και πήξης των υλικών. Το σημείο τήξης του PCM πρέπει να είναι εντός του εύρους θερμοκρασιών εφαρμογής και δεν επηρεάζει την ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας ενός υλικού. Ωστόσο, η αλλαγή φάσης και ο ορισμός του σημείου τήξης, μπορεί να επιτρέψει τη χρήση της αλλαγής φάσης ως διακόπτη on-off. Η τήξη ενός στερεού είναι συνήθως πολύ γρήγορη αλλά η στερεοποίηση των τηγμένων υλικών απαιτεί σχετικά μεγαλύτερο χρόνο και μειωμένη θερμοκρασία (Nagano et al., 2003).
- b) Θερμότητα τήξης ή ενθαλπία τήξης ή λανθάνουσα θερμότητα τήξης (ΔH): αφορά στην ποσότητα θερμικής ενέργειας που ένα υλικό πρέπει να απορροφήσει για να αλλάξει τη φάση του από στερεό σε υγρό ή αντίστροφα. Αυτές οι τιμές μπορούν να υπολογιστούν με DSC, και

εντοπίζονται στην περιοχή ενδόθερμης τήξης. Αποτελεσματικά PCM παρουσιάζουν μεγάλες τιμές ΔΗ.

- c) Θερμοχωρητικότητα : αναφέρεται στην ποσότητα ενέργειας ανά μόριο που μπορεί να αποθηκεύσει μια ένωση πριν από την αύξηση της θερμοκρασίας της. Αυτή η ενέργεια γενικά αποθηκεύεται σε μετατροπικές, δονητικές και περιστροφικές λειτουργίες. Έτσι, υλικά με μεγαλύτερο αριθμό ατόμων στη σύνθεσή τους, αναμένεται να έχουν υψηλότερη θερμική ικανότητα.
- d) Θερμική αγωγιμότητα (k): αφορά στην ικανότητα ενός υλικού να μεταφέρει θερμότητα. Οι μεγαλύτερες τιμές του k συνεπάγονται αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας. Δεδομένου ότι η θερμική αγωγιμότητα είναι ιδιότητα που εξαρτάται από τη φάση, είναι σημαντικό να γνωρίζουμε τις τιμές του k και στις δύο φάσεις. Έχει παρατηρηθεί ότι τα περισσότερα υλικά στην υγρή φάση εμφανίζουν πολύ υψηλότερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας σε σύγκριση με τη στερεή τους κατάσταση. Υψηλότερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας σε τηγμένη κατάσταση μπορούν να διευκολύνουν την αποτελεσματική μεταφορά θερμότητας.
- e) Πυκνότητα (ρ): αφορά στη μάζα του υλικού ανά μονάδα όγκου. Οι τιμές πυκνότητας μπορούν να μετρηθούν με χρήση πυκνόμετρων. Υλικά με μεγαλύτερη πυκνότητα καταλαμβάνουν λιγότερο χώρο, ο οποίος με τη σειρά του αυξάνει την ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας αν και αυτή η γραμμικότητα δεν ισχύει πάντα. Υλικά με υψηλή πυκνότητα έχουν υψηλότερη χωρητικότητα αποθήκευσης ενέργειας, αλλά πολλά από αυτά παρουσιάζουν σημαντική μείωση της πυκνότητας στη τηγμένη τους κατάσταση και λόγω διόγκωσης τους (Zhang & Jiang, 1999).

Εκτός από τις προαναφερθείσες ιδιότητες, η χημική συμβατότητα των υλικών του μείγματος, η θερμική σταθερότητα, ο διαχωρισμός φάσεων, η ευφλεκτότητα και οι οικονομικοί παράγοντες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την επιλογή καταλληλότερου PCM (Karaipekli et al., 2008; Omer, 2008; Tyagi & Buddhi, 2007).

2.4.2.1 Ιοντικά Υγρά

Τα υλικά αλλαγής φάσης (PCM) μελετώνται κυρίως ως προς την ιδιότητα τους για την προσωρινή αποθήκευση θερμικής ενέργειας και την απελευθέρωσή της όταν απαιτείται ενέργεια και η ιδιότητα αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί σαν τεχνολογία εξοικονόμησης ενέργειας, ειδικά με τις αυξανόμενες ανάγκες καλύτερης ενεργειακής διαχείρισης παγκοσμίως. Τα ανόργανα PCM διαθέτουν υψηλή θερμότητα τήξης, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και μικρή αλλαγή όγκου αλλά παρουσιάζουν ταχεία ψύξη και διαχωρισμό φάσεων, γεγονός που μπορεί να μειώσει σημαντικά τη ικανότητα αποθήκευσης θερμότητας. Ταυτόχρονα, τα ανόργανα PCM είναι συνήθως διαβρωτικά υλικά. Τα οργανικά PCM περιλαμβάνουν κυρίως παραφίνες, πολυατομικές αλκοόλες και αμίδια, παρουσιάζουν σταθερότητα και δεν έχουν το μειονέκτημα του διαχωρισμού φάσεων αλλά είναι πολύ πτητικά και εύφλεκτα, γεγονός που δρα περιοριστικά για αρκετές εφαρμογές. Επίσης παρουσιάζουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Για τους παραπάνω λόγους προκύπτει η ανάγκη μελέτης νέων PCM χωρίς τους περιορισμούς που προκύπτουν από τη χρήση ανόργανων και οργανικών PCM.

Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα που έχουν οργανικά κατιόντα και ανόργανα ανιόντα. Τα περισσότερα από αυτά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου. Συνηθέστερα μελετώνται ως καταλύτες ή διαλύτες αλλά παρουσιάζουν πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως υψηλή πυκνότητα, μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος παραμονής στην υγρή φάση, υψηλή χημική σταθερότητα, μη πτητικότητα, μη ευφλεκτότητα και υψηλή θερμική χωρητικότητα. Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών είναι εύκολο να προσαρμοστούν χρησιμοποιώντας διαφορετικά ιόντα και μπορούν να σχεδιαστούν και συντεθούν για να ικανοποιήσουν

διαφορετικές απαιτήσεις. Η φύση του κατιόντος ή του ανιόντος είναι υπεύθυνη για τις ιδιότητες των ιοντικών υγρών. Αλλαγές στους συνδυασμούς κατιόντων και ανιόντων ή στη φύση των τμημάτων που συνδέονται με κάθε ιόν επιτρέπουν την προσαρμογή των φυσικών ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών. , Για τους παραπάνω λόγους τα ιοντικά υγρά θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν σαν PCM (θερμικά μέσα αποθήκευσης και μεταφοράς θερμότητας) (Wu et al., 2001).

2.4.3 Ελεγχόμενη απελευθέρωση προσθέτων τσιμέντου

Τα χημικά πρόσθετα χρησιμοποιούνται εκτενώς για να ελέγξουν ή να τροποποιήσουν τις ιδιότητες των φρέσκων και σκληρυμένων τσιμεντοειδών υλικών. Τα πιο κοινά πρόσθετα για το τσιμέντο και το σκυρόδεμα είναι οι επιταχυντές, επιβραδυντές, παράγοντες ελέγχου περιεχόμενου αέρα , διασκορπιστές, παράγοντες πυκνότητας και διόγκωσης, παράγοντες βάρους ή αύξησης πυκνότητα- ρυθμιστές απώλειας ροής, αντιαφριστικά (Fink, 2012). Ωστόσο, συχνά προκύπτουν προβλήματα από την πολύ γρήγορη λειτουργία των παραπάνω χημικών προσθέτων. Για παράδειγμα, σε υποθαλάσσια πηγάδια που έχουν χαμηλές θερμοκρασίες, σε ρευστοαιώρημα τσιμέντου πρέπει συχνά να προστεθεί επιταχυντής για να μειώσει το χρόνο που απαιτείται να ενυδατωθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, αν η έναρξη της ενυδάτωσης επιταχυνθεί υπερβολικά, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχει χρόνος για την άντληση του τσιμεντοπολφού. Είναι επιθυμητό σε τέτοιες εφαρμογές να υπάρχει ένας μεγάλος χρόνος άντλησης του τσιμεντοπολφού, αλλά μόλις τοποθετηθεί ο πολτός τσιμέντου, ο απαιτούμενος χρόνος πήξης θα πρέπει να είναι σύντομος (Reddy et al., 2007). Ως εκ τούτου, είναι εξαιρετικά σημαντικό να μετريέται ή να ρυθμίζεται η συνολική συμπεριφορά ή η ποσότητα ενός προσθέτου σε ένα σκεύασμα τσιμέντου επειδή μπορεί να προκύψουν πρακτικά προβλήματα όπως απώλεια εργασιμότητας με το χρόνο. Είναι ενδιαφέρον να αναπτυχθεί μια τεχνική που να μπορεί να ελέγξει το χρόνο και τη διαθεσιμότητα ενός προσθέτου σε συστήματα τσιμέντου για τη βέλτιστη απόδοση του (Raki et al., 2010).

2.4.3.1 Ελεγχόμενη απελευθέρωση μέσω διπλής στρώσεις υδροξειδίων (layered double hydroxides - LDH)

Η απελευθέρωση του προσθέτου μπορεί να ρυθμιστεί με απλό έλεγχο των αντιδράσεων που εμπλέκονται στον τύπο του στοιβαγμένου ανόργανου υλικού, της πυκνότητας , της συγκέντρωσης, της ιοντικής ισχύος και του pH. Έχει μελετηθεί σουλφονωμένος υπερπ्लाστικοποιητής για τη παραγωγή του υλικού ελεγχόμενης απελευθέρωσης και αξιολογήθηκε και συγκρίθηκε η αποτελεσματικότητά τους στον έλεγχο της απώλειας ρευστών. Η σύνθεση ελεγχόμενης απελευθέρωσης μπορεί να παρέχει μεγαλύτερο χρονικό διάστημα εργασιμότητας του τσιμέντου. Αυτή η τεχνολογία ελεγχόμενης απελευθέρωσης μπορεί επομένως να αντιμετωπίσει τις δυσκολίες που σχετίζονται με την απώλεια της κάθισης (Raki et al., 2010).

2.4.3.2 Ελεγχόμενη απελευθέρωση με ενθυλάκωση

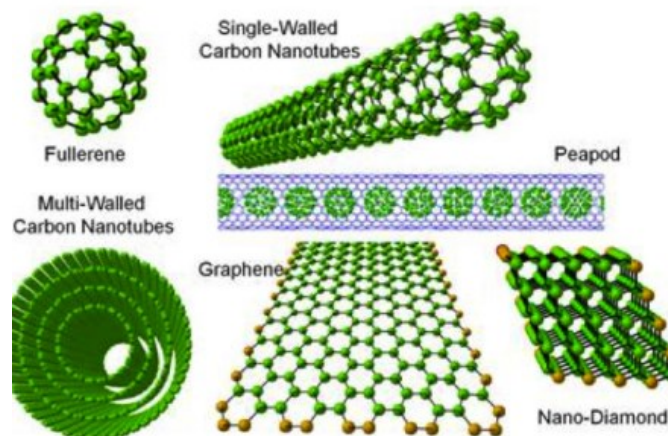
Μία άλλη μέθοδος ελεγχόμενης απελευθέρωσης είναι η χρήση τεχνικών ενθυλάκωσης για την παροχή προσθέτων. Τέτοιο παράδειγμα είναι αντιδιαβρωτικό σύστημα το οποίο ενεργοποιείται αυτόματα παρουσία διαβρωτικών παραγόντων (Dry, 2000). Το σύστημα αυτό βασίζεται σε πορώδεις ίνες πολυπροπυλενίου που περιέχουν αναστολέα διάβρωσης, νιτρικό ασβέστιο. Οι ίνες είναι επικαλυμμένες με επίστρωση πολυόλης που διασπάται παρουσία αλάτων διαβρώσεως όπως χλωριούχων αλάτων. Σε σειρά δοκιμών, δείγματα από σκυρόδεμα με ενθυλακωμένο νιτρώδες ασβέστιο έδειξαν καλύτερη συμπεριφορά , καθυστερώντας την

έναρξη της διάβρωσης κατά τουλάχιστον τρεις εβδομάδες στα εργαστηριακά δείγματα και μείωσαν την ποσότητα της ολικής διάβρωσης κατά περισσότερο από το μισό από τα δείγματα που περιείχαν συμβατικό νιτρώδες ασβέστιο (Dry & Corsaw, 1998).

Αντίστοιχες τεχνικές ελέγχου των ποσοστών απελευθέρωσης υγρών χημικών προσθέτων, έχουν χρησιμοποιηθεί και σε πετρελαιοπηγές. Η μέθοδος βασίζεται στον μηχανισμό προσρόφησης-ενθυλάκωσης υγρών χημικών προσθέτων σε πορώδη υλικά (π.χ. οξείδια μετάλλων, μεταλλικά άλατα αργιλοπυριτικών και διασυνδεδεμένα πορώδη πολυμερή υλικά). Με τον συγκεκριμένο τρόπο, υγρά χημικά πρόσθετα όπως οι επιταχυντές, οι επιβραδυντές, οι διασκορπιστές, τα πρόσθετα απώλειας υγρών, όταν είναι ενθυλακωμένα, μπορούν να απελευθερώνονται ελεγχόμενα σε πορώδη υλικά.

2.4.4 Ενισχυμένα τσιμέντα με Νανοάνθρακα

Οι νανοανθράκες είναι ουσιαστικά αλλοτροπικές μορφές άνθρακα με τουλάχιστον μία διάσταση στην κλίμακα 1-100 nm. Το νανοδιαμάντι, το φουλερένιο, το CNT με ένα τοίχωμα, το πολυστρωματικό CNT και το γραφένιο είναι μέλη οικογένειας νανο-ανθράκων (Εικόνα 2.6). Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες που καταδεικνύουν τη δυνατότητα αυτών των νέων νανοςύνθετων να ενισχύσουν και να καταστήσουν τα τσιμέντα πιο έξυπνα.



Εικόνα 2.6 Δομές άνθρακα

Η έρευνα σχετικά με τα νανοςύνθετα CNT / πολυμερή επικεντρώνεται στη βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων με ταυτόχρονη βελτίωση και άλλων ιδιοτήτων, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα ή η θερμική σταθερότητα και η εργασιμότητα του μείγματος. Ωστόσο, παρά την εκτενή έρευνα για τα νανοςύνθετα CNT / πολυμερή, πρέπει να επιλυθούν αρκετά προβλήματα (Verdejo et al., 2011). Η δυσκολία στην επίτευξη καλής διασποράς σωματιδίων λόγω των ισχυρών συνεκτικών δυνάμεων van der Waals που εμφανίζονται μεταξύ των ινών αποτελεί μια από τις μεγαλύτερες προκλήσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την τάση δημιουργίας συστάδων ινών, οι οποίες είναι δύσκολο να διασπαρούν και προκαλούν απώλειες αντοχής ή ακόμη και υποβάθμιση του αρχικού υλικού (del Carmen Camacho et al., 2014).

Τα νανοςύνθετα γραφενίου, λόγω της μεγάλης επιφάνειας, της βελτιωμένης πρόσφυσης μεταξύ επιφανειών και εξαιρετικών ιδιοτήτων όπως η μηχανική αντοχή και η βελτιωμένη διαλυτότητα του οξειδίου του γραφένιου μπορούν να συνεισφέρουν αρκετά στην κατασκευή δομικών και λειτουργικών συστημάτων, βελτιώνοντας το μέτρο ελαστικότητας

Young και την αντοχή σε θραύση. Μονή στοιβάδα του γραφενίου που έχει υποστεί χημική αναγωγή παρουσιάζει μικρότερο μέτρο ελαστικότητας (Verdejo et al., 2011).

Η πρόκληση της ενθυλάκωσης καθαρού γραφενίου στο σκυρόδεμα έχει να κάνει με την κακή διασπορά του σε υδατικά διαλύματα. Το καθαρό γραφένιο μπορεί να διασκορπιστεί σε υδατικό διάλυμα με τροποποιήσεις π.χ. προσαρμογή των παραμέτρων διαλυτότητας Hansen, προσθήκη επιπλέον διαλύτη, υπερβολική χρήση υπερήχων, χρήση επιφανειοδραστικού, οι οποίες επηρεάζουν συνολικά τις επιδόσεις του σκυροδέματος (Min et al., 2013, Liu et al., 2012).. Έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές σε μίγματα γραφενίου-τσιμέντου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με σταθερή αναλογία νερού προς στερεό 0,5 τα οποία αναμείχθηκαν στους 3500rpm. Η ενσωμάτωση του γραφενίου σε πάστα τσιμέντου παρουσίασε σημαντικές διαφορές στις μορφολογικές μικροδομές και τις ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες της πάστας (Sedaghat et al., 2014).

Κεφάλαιο 3.

3.1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΜΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ

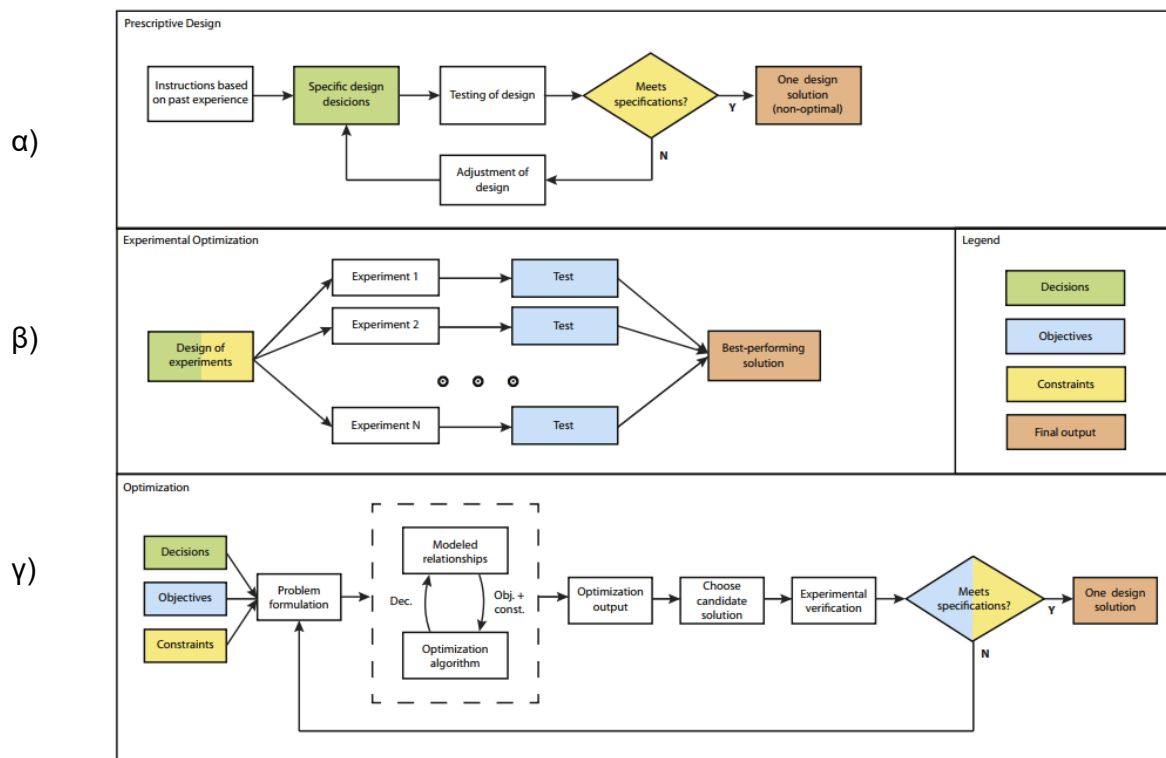
Η παγκόσμια κατανάλωση απλού τσιμέντου portland (OPC) υπολογίζεται περίπου 10 δισεκατομμύρια μετρικούς τόνους ετησίως και θεωρείται το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο δομικό υλικό στον κόσμο (Annual world Production, 2019). Ο μοναδικός συνδυασμός αντοχής, οικονομικής βιωσιμότητας, διαθεσιμότητας πρώτων υλών, πλαστικότητας και ανθεκτικότητας καθιστούν το OPC κατάλληλο για ποικιλία εφαρμογών κατασκευών. Επιπλέον, μεταβάλλοντας τον τύπο και την ποσότητα των μεμονωμένων συστατικών στο μείγμα σκυροδέματος (π.χ, τσιμέντο, νερό, αδρανή, μίγματα), οι ιδιότητες νωπής και σκληρυμένης κατάστασης του σκυροδέματος μπορούν να προσαρμοστούν ώστε να ανταποκρίνονται σε πολλές διαφορετικές κατασκευαστικές προδιαγραφές.

Ο σχεδιασμός μειγμάτων σκυροδέματος είναι η διαδικασία επιλογής του τύπου και της ποσότητας των μεμονωμένων συστατικών για την παραγωγή ενός σκυροδέματος που πληροί τις προδιαγραφές για μια συγκεκριμένη εφαρμογή. Οι παραδοσιακές προσεγγίσεις για την αναλογία μειγμάτων σκυροδέματος μπορούν να χωριστούν σε δύο κύριες μεθόδους: βάση συνταγής και βάση απόδοσης.

Οι προσεγγίσεις βάση συνταγής είναι μεθοδολογίες σχεδιασμού που οδηγούν βήμα προς βήμα τον σχεδιαστή σε ένα αποδεκτό μείγμα σκυροδέματος. Οι αναλογικές μέθοδοι έχουν εξελιχθεί από αυθαίρετες μεθόδους ογκομετρικής αναλογίας 1-2-3 τσιμέντου-άμμου-αδρανών (ABRAMS, 1919) με τη μέθοδο απόλυτου όγκου (AVM) που καθορίζεται από το το Portland Cement Association (Kosmatka et al., 2002). Γνωρίζοντας την αντοχή σε θλίψη, την κάθιση (για εργασιμότητα) και το περιεχόμενο αέρα (για ανθεκτικότητα σε κύκλους ψύξης-απόψυξης), είναι εφικτή η επιλογή κατάλληλης αναλογίας νερού προς τσιμέντο (w/c), περιεχόμενο αέρα, δοσολογία ανάμειξης και το συνολικό περιεχόμενο χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων για το σχεδιασμό και την αναλογία μειγμάτων σκυροδέματος. Το βασικό πλεονέκτημα των αναλογικών μεθόδων βάση συνταγής είναι ότι η αναλογία μείγματος κατευθύνεται από την ίδια τη μέθοδο. Επομένως, ο υπεύθυνος λήψης αποφάσεων δεν χρειάζεται να λαμβάνει υποκειμενικές αποφάσεις σχεδιασμού. Ενώ αυτές οι μέθοδοι είναι οι περισσότερες αποτελεσματικές σε γενικές κατασκευαστικές εφαρμογές μεγάλου όγκου, παρουσιάζονται σημαντικοί περιορισμοί εάν χρειαστεί ο σχεδιαστής να προσαρμόσει και να τροποποιηθεί μεμονωμένες αναλογίες μείγματος.

Σε αντίθεση με τις μεθόδους βάση συνταγής, οι μεθοδολογίες σχεδιασμού μείγματος βάσει επιδόσεων δεν επιβάλλουν αυστηρές οδηγίες για τις ποσότητες και τους λόγους των συστατικών. Αντίθετα, αυτή η προσέγγιση επιτρέπει στον σχεδιαστή να έχει περιθώρια για να ικανοποιήσει στις προδιαγραφές του σχεδιασμού τροποποιώντας τις αναλογίες των μειγμάτων απευθείας από δοκιμαστικές παρτίδες στο εργαστήριο (επαναληπτική προσέγγιση δοκιμής και σφάλματος) και όχι γραμμική, μη επαναληπτική μέθοδο απόλυτου όγκου. Για παράδειγμα, εάν η προδιαγραφή απαιτεί η θλιπτική αντοχή να είναι 30 MPa, ο σχεδιαστής μπορεί να επιλέξει οποιαδήποτε ποσότητα τσιμεντοειδούς υλικού, νερού και αδρανών υλικών και να αποδείξει, μέσω δοκιμών, ότι τα μίγματα επιτυγχάνουν την απαίτηση αντοχής. Στο Διάγραμμα 3.1 που ακολουθεί περιγράφεται η διαδικασία του σχεδιασμού μειγμάτων, όπου χρησιμοποιούνται είτε

μέθοδοι σχεδιασμού βάσει προδιαγραφών, είτε βάσει απόδοσης για τον καθορισμό των αναλογιών του μείγματος. Το αποτέλεσμα που προκύπτει μπορεί συχνά να μην είναι η βέλτιστη σχεδιαστική λύση.



Διάγραμμα 3.1 α) παραδοσιακός σχεδιασμός β) πειραματική βελτιστοποίηση, γ) υπολογιστική βελτιστοποίηση

3.1.1 Πειραματική σχεδίαση βελτιστοποίησης μειγμάτων τσιμέντων

Δεδομένης της ευελιξίας στις προσεγγίσεις βάση απόδοσης είναι δυνατή η επίτευξη πιο οικονομικών λύσεων σχεδιασμού μείγματος που πληρούν τις προδιαγραφές απόδοσης και πολλές ερευνητικές μελέτες επιχειρούν πειραματική βελτιστοποίηση μιγμάτων σκυροδέματος. Έχει επιδιωχθεί πειραματικά η βελτιστοποίηση της δύναμης συμπίεσης των μιγμάτων σκυροδέματος μεταβάλλοντας την αναλογία νερού προς τσιμέντο (w / c), την αναλογία χονδρόκοκκων προς συνολικά αδρανή, την αναλογία συνολικών αδρανών προς τσιμέντο και τη θερμοκρασία συντήρησης (Soudki et al., 2001). Αντίστοιχες μελέτες στοχεύουν στο σχεδιασμό σκυροδέματος με πειραματικά μέγιστη αντοχή σε κάμψη (Hinislioğlu & Bayrak, 2004), απορρόφηση νερού, και δείκτη συνοχής (μέτρο εργασιμότητας) (Correia et al., 2009). Σημαντικός περιορισμός των συγκεκριμένων μεθόδων είναι ότι για τη πειραματική βελτιστοποίηση σχεδιασμού απαιτούνται εκθετικές αυξήσεις στον απαιτούμενο αριθμό δειγμάτων και πειραμάτων όταν πολλές παράμετροι μίγματος ή τιμές αυτών των παραμέτρων θεωρούνται μεταβλητές στη βελτιστοποίηση. Ως αποτέλεσμα, η λεπτομερής πειραματική βελτιστοποίηση μιγμάτων σκυροδέματος μπορεί να απαιτεί χρόνο και πόρους. Επιπλέον, η δυνατότητα γενίκευσης των αποτελεσμάτων που επιτυγχάνονται από την πειραματική βελτιστοποίηση είναι περιορισμένη καθώς οι συνθήκες για την επίτευξη της συγκεκριμένης απόδοσης επηρεάζεται από τη χωροχρονική περιβαλλοντική μεταβλητότητα (δηλ.,

θερμοκρασία, υγρασία) και ειδικά χαρακτηριστικά συστατικών, όπως ο τύπος των τσιμεντένιων υλικών και του μεγέθους, της μορφής, και της σύστασης των αδρανών.

Παρόλο που και οι δύο προσεγγίσεις αποδίδουν αποδεκτές σχεδιαστικές λύσεις, αυτές οι μεθοδολογίες δεν οδηγούν σε πραγματικά βέλτιστες επιδόσεις λύσεις, αλλά μάλλον καλής απόδοσης αναλογίες συγκεκριμένων μιγμάτων. Επιπλέον, και οι δύο προσεγγίσεις απαιτούν μια μακρά και επαναληπτική διαδικασία σχεδιασμού με μία μόνο αποδεκτή λύση σχεδιασμού μείγματος. Για την παράκαμψη των πειραματικών περιορισμών αυτών των μεθοδολογιών, γίνεται σημαντική στροφή στην επικύρωση υπολογιστικών προσεγγίσεων βελτιστοποίησης σχεδιασμού και εργαλείων που αξιοποιούν τον πλούτο των πειραματικών δεδομένων, προηγμένες μαθηματικές τεχνικές και τη δύναμη των υπολογιστών υψηλής απόδοσης.

3.1.2 Υπολογιστική βελτιστοποίηση σχεδιασμού μειγμάτων σκυροδέματος

Η υπολογιστική βελτιστοποίηση σχεδιασμού μιγμάτων σκυροδέματος είναι μαθηματική προσέγγιση στην αναλογία μιγμάτων-σε αντίθεση με τη πειραματική. Το Διάγραμμα 3.1γ απεικονίζει ότι η υπολογιστική βελτιστοποίηση μιγμάτων σκυροδέματος είναι μια διαδικασία με την οποία μπορεί να βρεθεί μια βέλτιστη λύση σχεδιασμού. Στην υπολογιστική βελτιστοποίηση σχεδιασμού, ο υπεύθυνος λήψης αποφάσεων πρέπει να αποφασίσει σχετικά με τις συνθήκες και τα ενδεχόμενα προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπιστούν με την σύνθεση, τις μοντελοποιημένες σχέσεις και τον αλγόριθμο βελτιστοποίησης που πρέπει να χρησιμοποιηθεί. Η διατύπωση του προβλήματος περιλαμβάνει τον καθορισμό των μεταβλητών απόφασης, των στόχων και των περιορισμών του προβλήματος. Η μοντελοποίηση περιλαμβάνει την επιλογή κατάλληλων μαθηματικών σχέσεων κάθε στόχου ως συνάρτηση της μεταβλητής απόφασης. Ένας αλγόριθμος βελτιστοποίησης επιλέγεται συνήθως βάσει της καταλληλότητάς του για μαθηματική επίλυση του προβλήματος.

3.2 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

Το πρώτο βήμα βελτιστοποίησης είναι η διατύπωση προβλήματος, δηλαδή η διαδικασία καθορισμού των αποφάσεων, των στόχων, και των περιορισμών του προβλήματος βελτιστοποίησης.

3.2.1.1 Αποφάσεις

Αποφάσεις, ή μοχλοί αποφάσεων, είναι ανεξάρτητες μεταβλητές του προβλήματος βελτιστοποίησης για τις οποίες ο υπεύθυνος λήψης αποφάσεων έχει συνήθως τον έλεγχο (Coello et al., 2007). Με άλλα λόγια, οι αποφάσεις είναι μεταβλητές που μπορούν να τροποποιηθούν για τη βελτιστοποίηση ενός προβλήματος. Όσον αφορά την κατηγοριοποίηση, οι μεταβλητές αποφάσεων μπορεί να είναι είτε διακριτές είτε συνεχείς. Για παράδειγμα, σε προβλήματα βελτιστοποίησης μιγμάτων σκυροδέματος, οι διακριτές αποφάσεις θα μπορούσαν να περιλαμβάνουν ή να μην περιλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο είδος πρόσθετου (π.χ ιπτάμενη τέφρα) ή οποιοδήποτε άλλο συστατικό μείγματος. Συνεχείς αποφάσεις μπορεί να περιλαμβάνουν την ποσότητα ενός συγκεκριμένου συστατικού μείγματος (π.χ μάζα χονδρόκοκκων αδρανών ανά μονάδα όγκου), αναλογία δύο επιμέρους συστατικών (π.χ, αναλογία w / c), ή συνθήκες ωρίμανσης σκυροδέματος (π.χ θερμοκρασία περιβάλλοντος, υγρασία). Έχει μελετηθεί το πλήθος των αποφάσεων που θα μπορούσαν να περιληφθούν σε ένα συγκεκριμένο πρόβλημα βελτιστοποίησης μιγμάτων (Mamlouk & Zaniewski, 2014).

3.2.1.2 Στόχοι

Στόχος είναι η ποσοτικοποίηση του επιθυμητού αποτελέσματος για ένα συγκεκριμένο πρόβλημα βελτιστοποίησης. Οι στόχοι μοντελοποιούνται ως συναρτήσεις των μεταβλητών απόφασης (π.χ, το κόστος ενός μείγματος είναι συνάρτηση των τύπων και των ποσοτήτων των συστατικών του μείγματος). Τα προβλήματα βελτιστοποίησης μπορούν να έχουν μεμονωμένους ή πολλαπλούς στόχους. Οι στόχοι μπορούν να περιλαμβάνουν φυσικές επιδόσεις, κόστος και περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Σε αντίθεση με τα προβλήματα ενός στόχου, τα προβλήματα πολλαπλών στόχων έχουν πολλές πιθανές λύσεις που αντιπροσωπεύουν διαφορετικούς συμβιβασμούς μεταξύ των στόχων. Ο υπεύθυνος λήψης αποφάσεων είναι αυτός που πρέπει τελικά να αποφασίσει ποιες από τις πιθανές λύσεις (και, επομένως, ποιο επίπεδο συμβιβασμού μεταξύ των στόχων) είναι η επιθυμητή για το συγκεκριμένο πρόβλημα.

3.2.1.3 Περιορισμοί

Περιορισμοί είναι μαθηματικές συναρτήσεις των μεταβλητών απόφασης, η λύση να καθίσταται ανέφικτη και να απορρίπτεται από το σύνολο λύσεων, όταν παραβιάζεται οποιοσδήποτε ο περιορισμός. Επομένως, ένας περιορισμός θα μπορούσε να επιβάλει ένα όριο για μια μεταβλητή απόφασης ή έναν στόχο, ή να είναι ξεχωριστή συνάρτηση των τιμών μεταβλητής απόφασης που παρέχει κάποιο πρόσθετο περιορισμό σε μια αποδεκτή λύση. Επιπλέον, εάν και το νερό και το τσιμέντο ήταν ανεξάρτητες μεταβλητές απόφασης, ο ελάχιστος w/c, θα μπορούσε να είναι καθορισμένος περιορισμός συνάρτηση των μεταβλητών απόφασης.

Ένας περιορισμός μπορεί να επιβληθεί από τον σχεδιαστή ή μπορεί να επιβληθεί από έναν κώδικα ή ένα πρότυπο. Αντιθέτως, ένας περιορισμός που επιβάλλεται από ένα πρότυπο μπορεί να είναι ένα όριο στην αναλογία w / c. Αν και οι περιορισμοί είναι χρήσιμοι για τον καθορισμό αποδεκτών ορίων στη διατύπωση ενός προβλήματος, πρέπει να εξεταστεί αν θα απορριφθούν και θα θεωρηθούν μη αποδεκτές το σύνολο των λύσεων πχ σε περίπτωση μικρών παραβιάσεων των περιορισμών (Clarkin et al., 2018).

Συγκεκριμένες αποφάσεις, στόχοι και περιορισμοί ενός προβλήματος επιλέγονται έτσι ώστε να αντιπροσωπεύουν τους συγκεκριμένους στόχους του προβλήματος σχεδιασμού συγκεκριμένων μιγμάτων. Για παράδειγμα, κατά το σχεδιασμό ενός μίγματος σκυροδέματος, οι μεταβλητές απόφασης μείγματος (πχ. συστατικά) πρέπει να περιλαμβάνει τις ποσότητες τσιμέντου, νερού, λεπτών και χονδρών αδρανών. Ωστόσο, εάν ο στόχος είναι να σχεδιαστεί ένα σκυρόδεμα υψηλής απόδοσης (HPC), πιθανότατα θα συμπεριληφθούν περισσότερες μεταβλητές απόφασης, όπως το συνολικό μέγεθος, η δοσολογία του υπερπλαστικοποιητή και οι ποσότητες τέφρας, σκωρίας ή νανοπυριτίας. Αντίστοιχα, οι στόχοι του προβλήματος εξαρτώνται από τους στόχους κατά το σχεδιασμό. Για παράδειγμα, μπορεί να απαιτείται από έναν υπεύθυνο λήψης αποφάσεων να σχεδιάσει ένα μείγμα σκυροδέματος με ελάχιστο κόστος εκπομπών CO₂. Η φύση των αποφάσεων, οι στόχοι και οι περιορισμοί καθορίζουν τον τύπο του προβλήματος βελτιστοποίησης.

3.2.2 Μοντελοποίηση των στόχων

Τα μοντέλα των στόχων αναφέρονται σε μαθηματικές εκφράσεις που συσχετίζουν τις μεταβλητές απόφασης με τους επιθυμητούς στόχους ενός συγκεκριμένου προβλήματος σχεδιασμού μείγματος. Τα μοντέλα για τους στόχους είναι απαραίτητα επειδή υπολογίζουν

τιμές των αντικειμενικών συναρτήσεων που χρησιμοποιούνται για τη βελτιστοποίηση του προβλήματος.

Οι στόχοι συσχετίζουν τις μεταβλητές αποφάσεων με τις οικονομικές, μηχανικές, περιβαλλοντικές ή άλλες ιδιότητες των σκυροδέματος. Αντίστοιχα, υπάρχουν πολλές συναρτήσεις για τη μοντελοποίηση αυτών των στόχων.

3.2.3 Γραμμικά μοντέλα συνδυασμού

Ορισμένοι στόχοι μοντελοποιούνται επαρκώς με απλούς γραμμικούς συνδυασμούς σχετικών μεταβλητών αποφάσεων. Μια κατάλληλη εφαρμογή για αυτές τις σχέσεις είναι η μοντελοποίηση κόστους ενός μίγματος σκυροδέματος συνάρτηση των μεμονωμένων συστατικών του μείγματος (M. Simon, 2003) . Οι εξισώσεις γραμμικού συνδυασμού είναι οι απλούστερες και, ως εκ τούτου, χρησιμοποιούνται ευρέως για τη μοντελοποίηση του στόχου κόστους κατά σχεδιασμό μιγμάτων σκυροδέματος (de Larrard & Sedran, 1994). Ωστόσο, τα γραμμικά μοντέλα ενδέχεται να μην αντιστοιχούν σε οικονομίες κλίμακας. Με άλλα λόγια, το κόστος ενός συστατικού σε μικρή ποσότητα, μπορεί να είναι πολύ διαφορετικό για μεγαλύτερη ποσότητα του ίδιου συστατικού.

3.2.4 Μοντέλα Ανάλυσης Κύκλου Ζωής

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των στόχων που σχετίζονται με το περιβάλλον, χρησιμοποιούνται συνήθως τα μοντέλα αξιολόγησης κύκλου ζωής (ΑΚΖ). Η ΑΚΖ είναι η διαδικασία εκτίμησης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (π.χ, δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη, εξάντληση του νερού, εξάντληση πόρων, μετασχηματισμός γης, ευτροφισμός) για ένα συγκεκριμένο προϊόν ή διαδικασία (Guinée, 2001). Οι επιπτώσεις εκτιμώνται με χρήση κατάλληλου λογισμικού LCA και βάσεων δεδομένων κύκλου ζωής για δεδομένα ορία του συστήματος που μελετάται (Walson, 2021; Wernet et al., 2016). Το LCA θα μπορούσε να θεωρηθεί υποσύνολο γραμμικών μοντέλων συνδυασμού επειδή οι παράγοντες επιπτώσεων για ένα υλικό ή μια διαδικασία πολλαπλασιάζονται απλά με την ποσότητα αυτού του στοιχείου στο σύστημα. Ωστόσο, θεωρούμε ότι τα μοντέλα LCA διαφοροποιούνται από άλλα μοντέλα γραμμικών συνδυασμών λόγω των σαφών ορίων του συστήματος που εξετάζεται κατά την πραγματοποίηση μιας ΑΚΖ. Τέτοιο παράδειγμα μοντέλου LCA, είναι το δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη όλων των μεγάλων τύπων πεζοδρομίων στις Ηνωμένες Πολιτείες μέσω γραμμικού συνδυασμού παραγόντων για κάθε στάδιο του κύκλου ζωής του πεζοδρομίου (Loijos, 2011). Σε αυτό το σενάριο, το δυναμικό υπερθέρμανσης του πλανήτη ήταν ο στόχος να μοντελοποιηθεί ως γραμμικός συνδυασμός μεμονωμένων συνεισφορών εντός ορίων του συστήματος. Παρόμοιες ΑΚΖ έχουν πραγματοποιηθεί για την εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων συγκεκριμένων τύπων σκυροδέματος πχ. μιγμάτων υψηλής αντοχής (Tae et al., 2011), μείγματα με πρόσθετα υλικά (SCMs) (Huntzinger & Eatmon, 2009), και μείγματα με ανακυκλωμένα αδρανή (Marinković et al., 2010). Η ενσωμάτωση στόχων περιβαλλοντικών επιπτώσεων για τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού μείγματος σκυροδέματος είναι συνδεδεάται με την υποχρέωση μείωσης των εκπομπών, με εφαρμογή αυστηρότερου νομοθετικού πλαισίου (Park, 2013).

3.2.5 Στατιστικά μοντέλα

Μια άλλη προσέγγιση για τη μοντελοποίηση της σχέσης μεταξύ των μεταβλητών αποφάσεων και ενός συγκεκριμένου στόχου μείγματος είναι η στατιστική μοντελοποίηση. Τα στατιστικά μοντέλα χρησιμοποιούνται συνήθως όταν υφίστανται επαρκή δεδομένα που

σχετίζονται με τις μεταβλητές απόφασης και τον στόχο, αλλά η μαθηματική μορφή που πρέπει να λάβει η σχέση δεν είναι γνωστή. Στη βιβλιογραφία, αυτά τα μοντέλα χρησιμοποιούνται συνήθως για τη μοντελοποίηση στόχων που σχετίζονται με τις μηχανικές ιδιότητες (πχ. αντοχή σε θλίψη) του σκυροδέματος επειδή οι σχέσεις είναι περίπλοκες, αλλά τα δεδομένα για αυτές τις ιδιότητες μπορούν να παρατηρηθούν ή να συλλεχθούν πειραματικά (Freedman, 2009).

Η εξίσωση που θα επιλεγεί για τη μοντελοποίηση ενός συγκεκριμένου στόχου εξαρτάται από την ιδιότητα και αφήνεται στη διακριτική ευχέρεια του μελετητή και εξαρτάται από την πολυπλοκότητα της μελέτης. Η απλούστερη εξίσωση για την πρόβλεψη ιδιοτήτων είναι η γραμμική εξίσωση:

$$Y = \beta_0 + \beta_i X + \varepsilon$$

όπου Y είναι το διάνυσμα των ιδιοτήτων που μελετώνται, i οι μεταβλητές αποφάσεων, X οι τιμές κάθε μεταβλητής απόφασης, β_i διάνυσμα συντελεστών και αντιπροσωπεύουν την επίδραση των μεταβλητών απόφασης σε κάθε ιδιότητα, και β_0 είναι η αναμενόμενη τιμή του Y όταν όλα τα X είναι ίσα με μηδέν. Ένας περιορισμός που προκύπτει είναι ότι γραμμική σχέση μεταξύ των συστατικών του μίγματος και των συγκεκριμένων στόχων, μπορεί να οδηγήσει σε προβλέψεις μειωμένης απόδοσης όταν οι σχέσεις που μοντελοποιούνται είναι περίπλοκες και μη γραμμικές (Ozbay et al., 2011). Εξισώσεις με μεγαλύτερη πολυπλοκότητα, όπως τα τετραγωνικά τα πολυωνυμικά μοντέλα, περιλαμβάνουν όρους υψηλότερης τάξης για μοντελοποίηση της επίδρασης των μεταβλητών αποφάσεων, όπου το h αντιπροσωπεύει την τάξη του μοντέλου. Τα συγκεκριμένα μοντέλα παρουσιάζουν βελτιωμένη προγνωστική ικανότητα σε σύγκριση με καθαρά γραμμικές εξισώσεις:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 X^2 + \dots + \beta_h X^h + \varepsilon$$

Έχει επιδιωχθεί η μοντελοποίηση των ιδιοτήτων μείγματος σκυροδέματος (Y_i) όπως η ταχύτητα πτώσης και η αντοχή σε θλίψη. Οι μεταβλητές απόφασης που επιλέχθηκαν είναι: κλάσματα όγκου τσιμέντου, νερού, νανοπυριτίας, ιπτάμενης τέφρας, φυσικής άμμου, θρυμματισμένης άμμου, αδρανών και χημικών προσθέτων δηλ. υπερπλαστικοποιητή (Akalin et al., 2010). Για τη μοντελοποίηση των ιδιοτήτων σκυροδέματος, έχουν χρησιμοποιηθεί πολυώνυμα δεύτερης τάξης για την πρόβλεψη στόχων, όπως αντοχή σε θλίψη και κάθιση. Αυτά τα μοντέλα παρουσιάζουν ενδιαφέρον επειδή χρησιμοποιούν όρους δεύτερης τάξης για να μοντελοποιήσουν τις μεταβλητές απόφασης χωρίς την υπολογιστική πολυπλοκότητα ενός μοντέλου τρίτης τάξης ή υψηλότερης (Kostić et al., 2017).

Είναι επίσης δυνατό να δημιουργηθούν στατιστικά μοντέλα χρησιμοποιώντας εξισώσεις με πολλαπλούς όρους πχ. ένα πολυώνυμο δεύτερης τάξης που αντιπροσωπεύει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών αποφάσεων για να μοντελοποιηθεί τη θλιπτική αντοχή (M. J. Simon, 2003). Τα συγκεκριμένα μοντέλα μπορούν να βελτιώσουν την προγνωστική ικανότητα με την προσθήκη περισσότερων όρων σε ένα στατιστικό μοντέλο, ωστόσο, επιπλέον όροι ενδέχεται να μοντελοποιούν τυχαίο θόρυβο και όχι να βελτιώνουν τελικά την προγνωστική ικανότητα. Για μεθόδους που βασίζονται σε στατιστικά μοντέλα, είναι απαραίτητη η σύγκριση της προγνωστικής απόδοσης και η επιλογή του κατάλληλου και σταθερού μοντέλου. Υπάρχουν πολλά στατιστικά μέτρα απόδοσης για την εκτίμηση της ακρίβειας και της προγνωστικής ικανότητας του μοντέλου.

Ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2) είναι ένα μέτρο της αναλογίας των πληροφοριών στα δεδομένα που εξηγείται από το μοντέλο. Η τιμή του R^2 κυμαίνεται από μηδέν έως ένα, με

υψηλότερες τιμές που δείχνουν υψηλότερη προγνωστική ισχύ του μοντέλου. Για παράδειγμα, εάν Η τιμή του R^2 είναι 0,8 το μοντέλο μπορεί να εξηγήσει το 80% της διακύμανσης του αποτελέσματος. Το R^2 είναι ένας αρχικός δείκτης της καταλληλότητας ενός μοντέλου, ωστόσο, πρέπει να χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλα μέτρα απόδοσης, λόγω της επίδρασης στις τιμές R^2 από τον αριθμό των επεξηγηματικών όρων σε ένα μοντέλο. Εάν ένα μοντέλο έχει πάρα πολλούς επεξηγηματικούς όρους, παράγει ένα παραπλανητικά υψηλό R^2 , το οποίο μοντελοποιεί κυρίως τον τυχαίο θόρυβο στα δεδομένα. Το R^2 παρέχεται από την μαθηματική σχέση:

$$R^2 = \left[\frac{n \sum y \times y' - (\sum y)(\sum y')}{\sqrt{n \sum y^2 - (\sum y)^2} \sqrt{n \sum y'^2 - (\sum y')^2}} \right]^2$$

όπου y' οι τιμές πρόβλεψης και y οι πραγματικές τιμές και n ο αριθμός των περιπτώσεων σε κάθε πακέτο δεδομένων.

Το σφάλμα της μέσης τιμής του τετραγώνου (root-mean-square-error - RMSE) υποδεικνύει τη μέση απόσταση ενός σημείου δεδομένων από την αναμενόμενη τιμή του παρέχεται από την εξίσωση:

$$RMSE = \frac{1}{n} \sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} |y - y'|^2}$$

όπου y' οι τιμές πρόβλεψης και y οι πραγματικές τιμές και n ο αριθμός των περιπτώσεων σε κάθε πακέτο δεδομένων.

Το RMSE είναι η μέση απόσταση ενός σημείου δεδομένων που μετράται από την γραμμή προσαρμογής κατά μήκος μιας κατακόρυφης γραμμής. Σε αντίθεση με το R^2 , χαμηλότερο RMSE δείχνει ένα καλύτερο μοντέλο. Το RMSE εξαρτάται επίσης από την κλίμακα, που σημαίνει ότι δεν κυμαίνεται από μηδέν έως ένα, αλλά μπορεί να κυμαίνεται από μηδέν έως άπειρο. Επομένως, το RMSE μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύγκριση σφαλμάτων του διαφορετικών μοντέλων για ένα σύνολο δεδομένων, αλλά όχι μεταξύ πολλών διαφορετικών συνόλων.

Το μέσο απόλυτο σφάλμα (Mean Absolute Error - MAE) μετράει τη μέση απόλυτη απόκλιση των προβλεπόμενων τιμών από τις πραγματικές για όλο το σύνολο της πρόβλεψης. Λόγω της απόλυτης τιμής του οι θετικές τιμές δεν αναιρούνται από τις αρνητικές. Επίσης το σφάλμα είναι στην ίδια κλίμακα με τα δεδομένα.. Η εξίσωση του MAE είναι η ακόλουθη:

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} |y - y'|$$

όπου y' οι τιμές πρόβλεψης και y οι πραγματικές τιμές και n ο αριθμός των περιπτώσεων σε κάθε πακέτο δεδομένων.

Το μέσο απόλυτο ποσοστό σφάλματος (MAPE) είναι ένα μέτρο ακρίβειας πρόβλεψης ενός μοντέλου στο οποίο το σφάλμα εκφράζεται ως ποσοστό:

$$MAPE = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^{i=n} \frac{|y - y'|}{y}$$

όπου y' οι τιμές πρόβλεψης και y οι πραγματικές τιμές και n ο αριθμός των περιπτώσεων σε κάθε πακέτο δεδομένων.

Όπως το RMSE, χαμηλότερο MAPE δείχνει καλύτερη προσαρμογή του μοντέλου. Όπως το R^2 , το MAPE πρέπει να χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλα μέτρα απόδοσης, επειδή το MAPE εκτιμά αυστηρότερα τα αρνητικά σφάλματα από τα θετικά λάθη και δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί εάν υπάρχουν τιμές χωρίς σφάλμα (διαίρεση με μηδέν).

Κατά την επιλογή του «βέλτιστου μοντέλου» ανάμεσα σε πολλά διαθέσιμα μοντέλα στατιστικής και μηχανικής μάθησης, πρέπει να ληφθεί υπόψη η σταθερότητα του μοντέλου. Ειδικά για πολύπλοκα μοντέλα μηχανικής εκμάθησης με πολλές παραμέτρους, υπάρχει η περίπτωση υπερπροσαρμοσμένων μοντέλων δηλαδή το μοντέλο να έχει καλύτερη προγνωστική απόδοση από ό, τι στην πραγματικότητα. Για να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα, τυχαία σύνολα δεδομένων χωρίζονται σε σύνολα δεδομένων εκπαίδευσης και δοκιμών.

Ένα κατάλληλο μοντέλο παρουσιάζει καλή προσαρμογή για την πλειονότητα του συνόλου δεδομένων εκπαίδευσης. Στη συνέχεια, η απόδοση του μοντέλου επικυρώνεται χρησιμοποιώντας το σύνολο δεδομένων δοκιμών, ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη αυτοπεποίθηση ως προς την ικανότητα πρόβλεψης του μοντέλου. Η τεχνική K-πλή Διασταυρωμένη επικύρωση (K-fold cross validation) χρησιμοποιείται για να αντισταθμίσει την υπερπροσαρμογή. Αντίστοιχα με τη λογική εκπαίδευσης και δοκιμής μοντέλων, η K-πλή Διασταυρωμένη επικύρωση χωρίζει ένα σύνολο δεδομένων σε k δείγματα ίσου μεγέθους π.χ. σε 10-πλη διασταυρούμενη επικύρωση, το σύνολο δεδομένων χωρίζεται σε δέκα δείγματα. Δέκα διαφορετικά μοντέλα προσαρμόζονται, το καθένα με διαφορετικό το ένα δέκατο του αρχικού συνόλου δεδομένων, το οποίο αποθηκεύεται για δοκιμή του μοντέλου. Τέλος προβλέπεται ο μέσος όρος των στατιστικών μέτρων απόδοσης για τα δέκα μοντέλα. Βέλτιστες πρακτικές και αναλυτικές περιγραφές για αυτές τις μεθόδους συζητούνται διεξοδικά από τους (Kuhn & Johnson, 2013). Για λόγους επικύρωσης του μοντέλου, τα μέτρα απόδοσης που αναφέρθηκαν δηλ. η διασταυρούμενη επικύρωση ή η δοκιμή συνόλων δεδομένων είναι οι ευρύτερα αποδεκτές μέθοδοι για σύγκριση μοντέλων.

3.2.6 Μοντέλα μηχανικής μάθησης

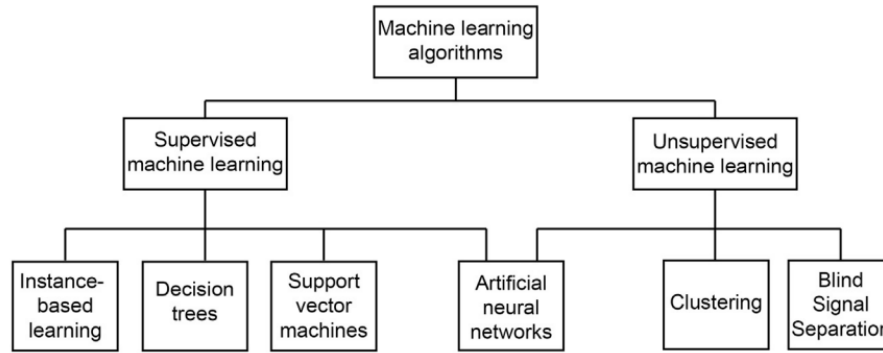
Παρόλο που οι στατιστικές μέθοδοι παρέχουν σαφείς εξισώσεις που σχετίζονται με μεταβλητές αποφάσεων και τους στόχους προβλημάτων σχεδιασμού μιγμάτων (π.χ. σκυροδέματος), η απόδοση αυτών των εξισώσεων δεν είναι συχνά ικανή να περιγράψει αρκετά πολύπλοκες σχέσεις. Σε αντίθεση με τις προαναφερθείσες παραδοσιακές στατιστικές μεθόδους, οι μέθοδοι μηχανικής μάθησης δεν βασίζονται σε σαφείς εξισώσεις. Τα μοντέλα μηχανικής μάθησης είναι αλγόριθμοι μάθησης που προσαρμόζουν μοτίβα σε ένα σύνολο δεδομένων εκπαίδευσης για την πρόβλεψη τελικών τιμών. Αυτές οι τεχνικές είναι υπολογιστικά πιο δαπανηρές από τις στατιστικές τεχνικές, ωστόσο χρησιμοποιούνται ολοένα και περισσότερο μέθοδοι μηχανικής μάθησης βελτιστοποίησης του σχεδιασμού μιγμάτων σκυροδέματος λόγω της ικανότητάς τους να λαμβάνουν υπόψη την πολυπλοκότητα των μιγμάτων σκυροδέματος και των ιδιοτήτων τους.

Οι μέθοδοι μηχανικής εκμάθησης που χρησιμοποιείται για των εντοπισμό μοτίβων σε δεδομένα, χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες: μη εποπτευόμενη και εποπτευόμενη μάθηση. Στην μη εποπτευόμενη μάθηση, υπάρχει ένα σύνολο δεδομένων, ο αλγόριθμος εξετάζει ενδεχόμενες σχέσεις και μοτίβα μέσα σε αυτό - δεν υπάρχει καμία μεταβλητή εξόδου να καθοδηγεί τον αλγόριθμο. Μερικοί από τους διαθέσιμους τύπους αλγορίθμων είναι ομαδοποίηση, τα νευρωνικά δίκτυα και τεχνικές διαχωρισμού τυφλού σήματος. Αντίθετα, στην εποπτευόμενη μάθηση, ο αλγόριθμος εκπαιδεύεται από ένα σύνολο δεδομένων και των μεταβλητών εισόδου και εξόδου και στόχος είναι να εντοπιστεί η μεταξύ τους σχέση. Στην εποπτευόμενη εκμάθηση, οι μεταβλητές εξόδου είναι γνωστές και ο αλγόριθμος μπορεί να εκπαιδευτεί συγκρίνοντας τις προβλεπόμενες τιμές εξόδου με τις πραγματικές τιμές εξόδου και προσαρμόζοντας τις παραμέτρους του αλγορίθμου για τη βελτίωση της προγνωστικής ικανότητας. Στους εποπτευόμενους αλγορίθμους μάθησης, υπάρχουν μέθοδοι κατηγοριοποίησης (όταν οι μεταβλητές εξόδου είναι διακριτές) και μέθοδοι παλινδρόμησης (όταν οι μεταβλητές εξόδου είναι συνεχείς). Δεδομένου ότι οι μεταβλητές εξόδου (δηλ. οι στόχοι) ενός μίγματος σκυροδέματος είναι σχεδόν πάντα συνεχείς, χρησιμοποιούνται τις περισσότερες φορές αλγόριθμοι παλινδρόμησης.

Μπορούν να θεωρηθούν τρεις οι μηχανισμοί για το σύνολο μοντέλων παλινδρόμησης (Kotsiantis et al., 2006):

- (1) με χρήση ενός μοντέλου μηχανικής μάθησης με διαφορετικά υποσύνολα δεδομένων εκμάθησης·
- (2) με χρήση συγκεκριμένης μεθόδου εκμάθησης με διαφορετικές παραμέτρους εκμάθησης · και
- (3) χρησιμοποιώντας διαφορετικές μεθόδους μηχανικής μάθησης.

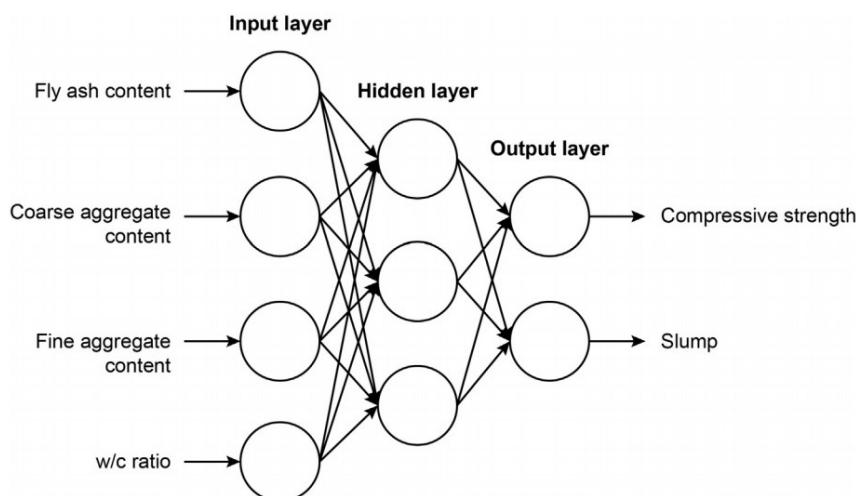
Παρακάτω ακολουθεί σύντομη ανασκόπηση των δημοφιλέστερων μοντέλων εξόρυξης δεδομένων. Κάθε μία από τις μεθόδους μηχανικής εκμάθησης που χρησιμοποιείται για τη μοντελοποίηση της σχέσης μεταξύ των μεταβλητών αποφάσεων και συγκεκριμένων στόχων, ανεξάρτητα από τον τύπο συγκεκριμένου ή αντικειμενικού σκοπού που προβλέπεται. Πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι εποπτευόμενοι αλγόριθμοι μάθησης είναι τα νευρωνικά δίκτυα (artificial neural networks), μάθηση με βάση παραδείγματος(instance-based learning), δέντρα αποφάσεων (decision-trees) και οι μηχανές φορέα υποστήριξης (support vector machines). Σημειώνεται ότι τα νευρωνικά δίκτυα μπορούν να είναι και μη εποπτευόμενα.



Διάγραμμα 3.2 Κατηγοροποίηση αλγορίθμων μηχανικής μάθησης.

3.2.6.1 Νευρωνικά δίκτυα

Τα νευρωνικά δίκτυα - neural network (ANNs), είναι μαθηματικές τεχνικές μηχανικής μάθησης, που βασίζονται στην ιδέα διασυνδεδεμένων επιπέδων κόμβων (Διάγραμμα 3.3). Οι κόμβοι εισόδου συνδέονται με κόμβους εξόδου μέσω ενός ή περισσότερων επιπέδων ενδιάμεσων ή κρυφών, κόμβων. Οι σύνδεσμοι μεταξύ των κόμβων σταθμίζονται προκειμένου να συσχετιστεί η σημασία των μεταβλητών εισόδου με τις μεταβλητές εξόδου. Στον σχεδιασμό μιγμάτων σκυροδέματος που χρησιμοποιούνται ANN, τα επίπεδα των κόμβων εισόδου είναι μεταβλητές απόφασης του μείγματος σκυροδέματος και το επίπεδο εξόδου είναι ο στόχος. Για παράδειγμα, με χρήση ANN έχει μοντελοποιηθεί η σχέση μεταξύ της αντοχής σε θλίψη και 73 μεταβλητών απόφασης του μείγματος σκυροδέματος. Αυτές οι μεταβλητές αποφάσεων ομαδοποιήθηκαν σε τέσσερις κατηγορίες: αναλογίες υλικών, βασικές πληροφορίες, μεταβλητές μέτρησης και ιστορικό θερμοκρασίας και υγρασίας της ροής (Lee, 2003). Η προγνωστική απόδοση του μοντέλου βελτιώνεται με την «εκπαίδευση» του δικτύου με ένα σύνολο δεδομένων που αλλάζει τα βάρη μεταξύ των κόμβων. Τα ενδιάμεσα επίπεδα του δικτύου δεν αντιπροσωπεύουν πραγματικές τιμές. Αντίθετα, χρησιμοποιούνται για να δώσουν βάρος στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μεταβλητών. (Dreiseitl & Ohno-Machado, 2002).



Διάγραμμα 3.3 Αρχιτεκτονική ANN για μοντελοποίηση σύστασης σκυροδέματος.

Οι μέθοδοι ANN έγιναν ευρέως αποδεκτές ως μέθοδοι μοντελοποίησης στα μέσα της δεκαετίας του 1980. Το Αμερικανικό Ινστιτούτο Φυσικής ξεκίνησε την πρώτη ετήσια συνάντηση που σχετίζεται με τα νευρικά δίκτυα για υπολογιστές το 1985. Το 1ο Διεθνές συνέδριο του Ινστιτούτου Ηλεκτρολόγων και Ηλεκτρονικών Μηχανικών (IEEE) πραγματοποιήθηκε το 1987 (Omidvar, 1994). Σχετικά μοντελοποίησης σκυροδέματος. Μελέτη περιελάμβανε έξι μεταβλητές αποφάσεων και επετεύχθη $R^2 = 0,75$ για τη μοντελοποίηση της θλιπτικής αντοχής ενός HPC χρησιμοποιώντας ANN (Kasperkiewicz et al., 1995). Έκτοτε, οι ερευνητές έχουν εφαρμόσει μεθόδους ANN σε διαφορετικά προβλήματα στην έρευνα τσιμέντου, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί για τη μοντελοποίηση διαφόρων ιδιοτήτων σκυροδέματος, συμπεριλαμβανομένης της αντοχής σε θλίψη, της κάθισης, ικανότητας πλήρωσης και διαχωρισμού για αρκετούς τύπους σκυροδέματος συμπεριλαμβανομένου του σκυροδέματος υψηλής απόδοσης (Yeh, 1998), αυτοσυμπυκνούμενου (Siddique et al., 2011), έτοιμου σκυροδέματος (Dias & Pooliyadda, 2001), σκυροδέματος υψηλής αντοχής (Öztaş et al., 2006), σκυροδέματος εξαιρετικά υψηλής απόδοσης (Ghafari et al., 2015), σκυροδέματος με ανακυκλωμένα αδρανή (Torcu & Saridemir, 2007), και ελαφροβαρούς σκυροδέματος (Alshihri et al., 2009).

Δεδομένου ότι κάθε τύπος σκυροδέματος περιλαμβάνει διαφορετικά συστατικά, διαφορετικές μελέτες χρησιμοποιούν διαφορετικά πειραματικά σύνολα δεδομένων και τα μοντέλα που εκπαιδεύονται σε κάθε μελέτη είναι διαφορετικά προκύπτουν διαφορετικές προγνωστικές ικανότητες των ιδιοτήτων του μείγματος. Σε σύγκριση με τις παραδοσιακές στατιστικές τεχνικές, τα ANN έχουν το πλεονέκτημα της μοντελοποίησης της σχέσης μεταξύ ενός μεγάλου αριθμού μεταβλητών αποφάσεων και στόχων. Οι στατιστικές τεχνικές μπορεί επίσης να μειονεκτούν λόγω υπερπροσαρμογής αν υπάρχουν πολλές μεταβλητές αποφάσεων και επεξηγηματικοί όροι στο μοντέλο. Μειονέκτημα των ANN είναι ότι το σύνολο δεδομένων που χρησιμοποιείται για την εκπαίδευση του μοντέλου πρέπει να είναι μεγάλο και αντιπροσωπευτικό, ώστε το μοντέλο να είναι ακριβές και σε ευρύ φάσμα μεταβλητών αποφάσεων και να ισχύει για περισσότερους από έναν τύπους σκυροδέματος.

3.2.6.2 Μάθηση Βασισμένη σε Παραδείγματα

Μια δεύτερη ομάδα αλγορίθμων, γνωστή ως Μάθηση Βασισμένη σε Παραδείγματα, αναφέρεται σε αλγόριθμους που συγκρίνουν ένα πακέτο δεδομένων τιμών εισόδου (ερώτημα- query) με διαφορετικό πακέτο εντός του συνόλου δεδομένων για τον προσδιορισμό των μεταβλητών εξόδου αυτού του πακέτου. Στην Μάθηση Βασισμένη σε Παραδείγματα, ολόκληρο το σύνολο δεδομένων αποθηκεύεται για την ανάκτηση και τη σύγκριση με ένα νέο ερώτημα. Αυτό το ερώτημα κατηγοριοποιείται βάση των υπαρκτών κοντινών δεδομένων, τα οποία μπορούν να προσδιοριστούν με διάφορους τρόπους. (Fuentes & Gulati, 2000).

3.2.6.3 Δέντρα απόφασης

Τα δέντρα αποφάσεων είναι ένα παράδειγμα μηχανικής μάθησης στο οποίο δημιουργούνται επίσημοι κανόνες από μοτίβα στα δεδομένα. Όπως τα ANN, τα δέντρα αποφάσεων πρέπει να εκπαιδεύονται από επαρκή δεδομένα ώστε να προβλέπουν επαρκώς τις ιδιότητες του ερωτήματος. Για διακριτά προβλήματα, οι αλγόριθμοι αυτοί θεωρούνται δέντρα κατηγοριοποίησης. Αυτοί οι αλγόριθμοι κατηγοριοποιούν τα χαρακτηριστικά των δεδομένων προκειμένου να κάνουν προβλέψεις για νέα ερωτήματα. Για συνεχή σύνολα δεδομένων, ο αλγόριθμος ονομάζεται δέντρο παλινδρόμησης. Σε αυτήν τη μέθοδο, ο αλγόριθμος διεξάγει μια σειρά δοκιμών στα δεδομένα για να το κατατμίσει επανειλημμένα. Ο αλγόριθμος επιλέγει το πακέτο δεδομένων που ελαχιστοποιεί το τετράγωνο του αθροίσματος

των αποκλίσεων από τον μέσο όρο των δύο πακέτων. Ο χωρισμός των πακέτων συνεχίζεται έως ότου οι κανόνες διακοπής που ορίζονται από το μελετητή υπαγορεύουν ότι ένας βρόγχος δεν πρέπει να χωριστεί περαιτέρω (τερματικός βρόγχος). Ο τερματικός βρόγχος περιέχει τις προβλεπόμενες τιμές της μεταβλητής εξόδου.

Ο πρώτος αλγόριθμος δέντρου παλινδρόμησης δημοσιεύτηκε από τους (Morgan, 1965) περίπου την εποχή που αναπτύσσονταν και άλλοι αλγόριθμοι μηχανικής μάθησης (Loh, 2014). Οι βασικές μέθοδοι Δέντρων αποφάσεων αντιμετωπίζουν προβλήματα εντοπίζοντας το μοντέλο με την καλύτερη προγνωστική ικανότητα. Η έρευνα στη μηχανική μάθηση από τη δεκαετία του 1960 επικεντρώθηκε στην αύξηση της έννοιας ενός απλού δέντρου που βασίζεται σε δέντρα με πρόσθετα χαρακτηριστικά σχεδίασης. Για παράδειγμα, όταν χρησιμοποιούνται πολλαπλά δέντρα πρόσθετης παλινδρόμησης (MART) «ενισχύονται» ή προσαρμόζονται διαδοχικά μοντέλα, το καθένα με χαμηλότερο ποσοστό σφάλματος από το προηγούμενο, το οποίο συμβάλει σε καλύτερη απόδοση. Η μέθοδος bagging ή bootstrap aggregation έχει στόχο την μείωση της διασποράς των δέντρων παλινδρόμησης.

Η μέθοδος χρησιμοποιεί τυχαία δειγματοληψία του συνόλου δεδομένων (με αντικατάσταση) για την ανάπτυξη ενός μοντέλου παλινδρόμησης (Breiman, 1996). Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται πολλές φορές για την ανάπτυξη πολλαπλών μοντέλων παλινδρόμησης και στη συνέχεια υπολογίζεται ο μέσος όρος για τον προσδιορισμό του βέλτιστου προγνωστικού μοντέλου. Μια παραλλαγή, που ονομάζεται model trees - δέντρα μοντέλου, προσαρμόζει ένα μοντέλο παλινδρόμησης για κάθε κόμβο του δέντρου. Μεταξύ των μελετών που συγκρίνουν την απόδοση των αλγορίθμων μηχανικής μάθησης για την πρόβλεψη ιδιοτήτων μίγματος σκυροδέματος, οι παραλλαγές στα δέντρα παλινδρόμησης συχνά αποδίδουν καλύτερα από τους άλλους αλγόριθμους μηχανικής μάθησης. Για παράδειγμα, ο (Erdal, 2013) απέδειξε ότι σύνολα δένδρων παλινδρόμησης που χρησιμοποιούν τις παραπάνω μεθόδους έχουν καλύτερη απόδοση από ένα απλό μοντέλο δέντρου αποφάσεων για πρόβλεψη συγκεκριμένης ιδιότητας.

3.2.6.4 Μηχανές Διανυσμάτων Υποστήριξης (Support Vector Machines - SVM)

Οι μηχανές Διανυσμάτων Υποστήριξης (Support Vector Machines - SVM) είναι ένας τύπος εποπτευόμενης τεχνικής μάθησης που τα δεδομένα χωρίζονται σε δύο γενικές κατηγορίες αναζητώντας το κατάλληλο υπερπλάνο («περιθώριο»). Ο στόχος αυτής της τεχνικής είναι η μεγιστοποίηση του περιθωρίου μεταξύ αυτών των δύο κατηγοριών δεδομένων, δημιουργώντας έτσι τη μεγαλύτερη δυνατή απόσταση μεταξύ του υπερπλάνου του περιθωρίου και των σημείων δεδομένων και στις δύο κατηγορίες. (Byun & Lee, 2002).

3.2.7 Σύγκριση μοντέλων μηχανικής μάθησης

Οι μέθοδοι μηχανικής μάθησης μπορούν να δώσουν καλύτερα αποτελέσματα από την πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση. Ωστόσο, η επιλογή του “βέλτιστου” αλγόριθμου παραμένει δύσκολη. Σύμφωνα με το No Free Lunch Theorem (Wolpert & Macready, 1997), ακόμη και πολύ καλά μοντέλα έχουν κακή απόδοση για ορισμένους τύπους προβλημάτων. Έτσι, ο αλγόριθμος με την καλύτερη απόδοση εξαρτάται συχνά από το σύνολο δεδομένων ή το πρόβλημα από το οποίο μαθαίνει.

Παρόλο που δεν υπάρχει καθολικός αλγόριθμος βελτιστοποίησης, οι βελτιώσεις στο bagging, boosting και άλλες που έχουν γίνει με χρήση αλγορίθμων δέντρων παλινδρόμησης μπορούν να οδηγήσουν σε μοντέλα πρόβλεψης με πολύ βελτιωμένη απόδοση για

προβλήματα σχετικά με το σκυρόδεμα. Σε μελέτες που συγκρίνουν πολλούς αλγόριθμους μηχανικής μάθησης, η παλινδρόμηση και οι παραλλαγές δέντρων μοντέλου συχνά αποδίδουν καλύτερα ή τουλάχιστον πολύ καλά. Για παράδειγμα, συγκρίνοντας τη μέση απόδοση των αλγορίθμων ANN, MART, SVM, πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης και παλινδρόμησης έχει επιδιωχθεί ο προσδιορισμός του καλύτερου αλγόριθμου εκμάθησης για την πρόβλεψη της θλιπτικής αντοχής μιγμάτων σκυροδέματος. Όλοι οι αλγόριθμοι ξεπέρασαν την πολλαπλή γραμμική παλινδρόμηση με μεγάλο περιθώριο και το MART είχε την καλύτερη απόδοση στο R^2 και RMSE. Η μέτρηση MAPE ήταν καλύτερη για το δέντρο παλινδρόμησης (Chou et al., 2011).

Σε αντίστοιχη μελέτη συγκρίνεται η απόδοση ενός ANN, ενός δέντρου μοντέλου και μιας πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης και όπως προκύπτει το δέντρο μοντέλων είχε καλύτερη απόδοση, ακολουθούμενο από το ANN συγκρίνοντας τις τιμές R^2 και RMSE. Οι αλγόριθμοι δέντρων παλινδρόμησης είναι μια καλή επιλογή για μοντελοποίηση ιδιοτήτων σκυροδέματος. Ωστόσο, η μηχανική μάθηση είναι μια ταχέως αναπτυσσόμενη τεχνική που έχει αποδείξει δυνατότητες επέκτασης και βελτίωσης της πρόβλεψης ιδιοτήτων νωπού και σκληρυμένου σκυροδέματος (Deera et al., 2010).

3.2.7.1 Μοντέλα που βασίζονται στη φυσική

Τα μοντέλα που βασίζονται στη φυσική είναι ένα σύνολο μηχανιστικών σχέσεων μεταξύ των μεταβλητών αποφάσεων και των στόχων. Αυτά τα μοντέλα διαφέρουν από αυτά που συζητήθηκαν μέχρι τώρα στο ότι τα μοντέλα που βασίζονται στη φυσική επιδιώκουν να αντιπροσωπεύσουν την υποκείμενη φυσική ενός συστήματος και μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο εάν ο εν λόγω στόχος μπορεί να μοντελοποιηθεί μηχανικά. Εάν οι μηχανισμοί και οι αλληλεπιδράσεις είναι καλά κατανοητοί, τα μοντέλα που βασίζονται στη φυσική είναι ικανά για ακριβή πρόβλεψη των στόχων από ένα σύνολο μεταβλητών αποφάσεων. Ωστόσο, για το τσιμέντο και σκυρόδεμα, αυτοί οι τύποι μοντέλων δεν υπάρχουν για τον ακριβή σχεδιασμό του μίγματος αλλά για ορισμένα υποπροβλήματα που σχετίζονται με συγκεκριμένες ιδιότητες. Για παράδειγμα, ορισμένα μοντέλα που βασίζονται στη φυσική προβλέπουν την συνολική πυκνότητα πλήρωσης, συναρτήσεως της κατανομής μεγέθους σωματιδίων. Αυτά τα μοντέλα χρησιμοποιούν ένα μοντέλο πλήρωσης σωματιδίων για να συσχετίσουν την κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων με την πυκνότητας πλήρωσης, με την αντοχή και τον συντελεστή ελαστικότητας, καθώς και την διόγκωση και τη συρρίκνωση. Άλλες έρευνες σχετίζουν τις ρεολογικές ιδιότητες του νωπού σκυροδέματος, όπως το πλαστικό ιξώδες, με τις επεξηγηματικές μεταβλητές του μίγματος σκυροδέματος (Roshavelon, 2005). Αυτά τα μοντέλα βασίζονται στη ρεολογία και τη μηχανική ρευστών και έχουν ιδιαίτερη σημασία για την πρόβλεψη ιδιοτήτων νωπής κατάστασης, όπως εργασιμότητα και κάθιση. Από μοντελοποίηση των χαρακτηριστικών των αδρανών (π.χ ορυκτολογία, ιδιότητες υλικού και συνολική πηγή) έχει προκύψει η επίδραση τους για συγκεκριμένο σκυρόδεμα (Dale P Bentz et al., 2017).

Όπως τα μοντέλα στατιστικής και μηχανικής μάθησης, τα μοντέλα που βασίζονται στη φυσική μπορούν επίσης να δοκιμαστούν με βάση τη στατιστική τους ικανότητα να περιγράφουν δεδομένα. Οι (Barnhouse & Srubar, 2016), για παράδειγμα, απέδειξαν ότι τα καθιερωμένα μοντέλα με βάση τη φυσική για την υδραυλική αγωγιμότητα του μακροπορώδους σκυροδέματος είχαν στην πραγματικότητα αρνητικό R^2 τιμή, υποδεικνύοντας ότι τα δεδομένα μερικές φορές δεν περιγράφονται σωστά από μοντέλα που βασίζονται στη φυσική.

3.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΒΕΛΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗΣ

Η προηγούμενη ενότητα επικεντρώθηκε στην μελέτη των εξισώσεων και των αλγορίθμων για τη μοντελοποίηση μειγμάτων τσιμέντου. Αυτή η ενότητα ασχολείται με τεχνικές μαθηματικής βελτιστοποίησης που χρησιμοποιούνται συνήθως για τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού μιγμάτων σκυροδέματος.

3.3.1 Καθορισμός βελτιστοποίησης

Η τυπική βελτιστοποίηση ενός προβλήματος συμπεριλαμβάνει τον εντοπισμό των καλύτερων εφικτών τιμών των αντικειμενικών συναρτήσεων σε μια καθορισμένη περιοχή. Χρησιμοποιώντας την ορολογία των (Coello Coello et al., 2007), η βελτιστοποίηση ορίζεται ως:

Η ελαχιστοποίηση της συνάρτησης

$$F(x) = (f_i(x) - f_k(x)),$$

$$\text{με } g_i(x) = 0, i = \{1, \dots, m\} \text{ (6) και: } h_j(x) > 0, j = \{1, \dots, p\} \text{ (7)}$$

Η λύση ενός προβλήματος πολλαπλών στόχων ελαχιστοποιεί την συνάρτηση στον άξονα(X), με X το διάνυσμα απόφασης n- μεταβλητών $X = (X_1 \dots X_n)$ στο σύνολο αποφάσεων. Η βελτιστοποίηση ενός στόχου μπορεί να θεωρηθεί ειδική περίπτωση, στην οποία υπάρχει ένας μοναδικός στόχος. Υπάρχουν m περιορισμοί ανισότητας και P περιορισμοί στην ισότητα που αποτελούν τη λύση X ενός συνόλου απαιτήσεων που πρέπει να πληρούνται. Η λύση X, είναι εφικτή εάν ικανοποιεί όλους τους περιορισμούς. Σε περίπτωση αντιπαραθετικών στόχων, μια μεμονωμένη λύση δεν μπορεί να βελτιστοποιήσει ταυτόχρονα όλα τα στοιχεία της ζητούμενης συνάρτησης F(X). Ένα διάνυσμα μεταβλητών αποφάσεων X, είναι το Pareto το οποίο είναι βέλτιστο όταν κανένα άλλο διάνυσμα δεν μπορεί να ελαχιστοποιήσει κάποιο στόχο χωρίς να προκαλέσει ταυτόχρονη αύξηση σε έναν ή περισσότερους άλλους στόχους. Επιπλέον, το βέλτιστο σύνολο Pareto είναι το σύνολο όλων των φορέων μεταβλητών αποφάσεων, όπου οι αντίστοιχοι στόχοι του προβλήματος δεν μπορούν να βελτιωθούν ταυτόχρονα.

Στην περίπτωση της βελτιστοποίησης ενός στόχου, μια βέλτιστη λύση είναι μια λύση από το χώρο αποφάσεων που έχει την ελάχιστη τιμή της μοναδικής συνάρτησης, διατηρώντας παράλληλα τις αποδεκτές τιμές των περιορισμών. Τα χαρακτηριστικά των αποφάσεων, οι στόχοι και οι περιορισμοί καθορίζουν τον τύπο του προβλήματος βελτιστοποίησης και τις μεθόδους που ταιριάζουν καλύτερα για τον εντοπισμό της λύσης. Λόγω διαφοροποίησης των αποφάσεων, των στόχων και περιορισμών, υπάρχουν πεπερασμένες πιθανές διατυπώσεις προβλημάτων για τη βελτιστοποίηση του σχεδιασμού μείγματος σκυροδέματος συνδυάζοντας διάφορους τύπους στόχων και τεχνικές μαθηματικής λύσης. Οι πιο συνήθεις περιπτώσεις προβλημάτων που αφορούν συνθέσεις με τσιμέντο και τεχνικές βελτιστοποίησης είναι: γραμμικά προβλήματα, ειδικές περιπτώσεις μη γραμμικών προβλημάτων, προβλήματα με αντικειμενικές συναρτήσεις μηχανικής μάθησης και προβλήματα πολλαπλών στόχων με τουλάχιστον έναν μη γραμμικό στόχο.

3.3.2 Γραμμικά προβλήματα

Ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης είναι γραμμικό - Linear Problem (LP) όταν οι συναρτήσεις είναι γραμμικές και κάθε περιορισμός είναι είτε γραμμική ισότητα είτε γραμμική

ανισότητα. Ένα από τα πλεονεκτήματα μιας γραμμικής διατύπωσης προβλήματος είναι ότι εάν υπάρχει μια εφικτή λύση στο πρόβλημα, τότε είναι εγγυημένο ότι μπορεί να βρεθεί μία ή περισσότερες βέλτιστες λύσεις. Το LP είναι ένα υποσύνολο του μαθηματικού προγραμματισμού, όπου χρησιμοποιούνται αποκλειστικά γραμμικές εκφράσεις. Μία από τα πρώτες και πιο δημοφιλείς τεχνικές μαθηματικού προγραμματισμού είναι η απλή μέθοδος - simplex method. Αυτή η μέθοδος δοκιμάζει γειτονικές κορυφές του εφικτού συνόλου λύσεων και καθορίζει εάν η αντικειμενική λειτουργία βελτιώνεται, επιδεινώνεται ή παραμένει αμετάβλητη (Bradley et al., 1977). Μια άλλη τεχνική για τον εντοπισμό της βέλτιστης τιμής LP είναι η μέθοδος εσωτερικού σημείου, όπου η λύση προκύπτει με διαδοχικές προσεγγίσεις στο εσωτερικό της περιοχής μελέτης (Diwekar, 2008). Ένα παράδειγμα τέτοιας μελέτης είναι ο εντοπισμός κατάλληλης σύνθεσης για την ελαχιστοποίηση του ρυθμού διάβρωσης. Ο ρυθμός διάβρωσης μπορεί να θεωρηθεί γραμμική συνάρτηση των μεταβλητών αποφάσεων (περιεκτικότητα σε τσιμεντοειδή υλικά, αναλογία νερού προς τσιμέντο, αναλογία λεπτών-χονδρών αδρανών, πάχος κάλυψης σκυροδέματος και συγκέντρωση χλωριόντων). Το συγκεκριμένο πρόβλημα βελτιστοποίησης θεωρείται LP επειδή τόσο ο στόχος όσο και οι περιορισμοί θεωρήθηκαν γραμμικοί. Ωστόσο, για τη βελτιστοποίηση σχεδιασμού μείγματος σκυροδέματος, τέτοιες μελέτες είναι σπάνιες, επειδή πολλές ιδιότητες του σκυροδέματος δεν είναι καλά μοντελοποιημένες με γραμμικές συναρτήσεις των μεταβλητών απόφασης.

3.3.3 Ειδικές περιπτώσεις μη γραμμικών προβλημάτων

Ένα πρόβλημα βελτιστοποίησης είναι μη γραμμικό όταν τουλάχιστον ένας από τους στόχους ή τους περιορισμούς είναι μια μη γραμμική συνάρτηση. Τα μη γραμμικά προβλήματα -Non Linear Problems (NLP) επιτρέπουν στους υπεύθυνους λήψης αποφάσεων να συμπεριλάβουν στόχους και περιορισμούς που αντιπροσωπεύονται καλύτερα από μη γραμμικές εκφράσεις των μεταβλητών αποφάσεων (π.χ, θλιπτικές αντοχές). Ωστόσο, σε αντίθεση με τα LP, ακόμη και αν υπάρχει λύση σε ένα NLP, δεν υπάρχει καμία τεχνική που να είναι εγγυημένη για την επίλυση οποιοδήποτε άλλου NLP. Ωστόσο, η βιβλιογραφία προτείνει διάφορες τεχνικές για τη χρήση μη γραμμικών μοντέλων για τους στόχους ή τους περιορισμούς ενός προβλήματος, διατηρώντας παράλληλα την ικανότητα χρήσης μεθόδων μαθηματικού προγραμματισμού. (Jensen & Bard, 2003)

3.3.3.1 Εναλλακτικές παράμετροι

Όπως αναφέρθηκε η αντοχή σε θλίψη και το κόστος θεωρούνται συχνά οι δύο πιο σημαντικοί στόχοι για τη βελτιστοποίηση ενός μείγματος. Πολλές μελέτες βελτιστοποίησης και μοντελοποίησης στη βιβλιογραφία εστιάζουν αποκλειστικά σε έναν ή και στους δύο αυτούς στόχους. Ωστόσο, κατά τον σχεδιασμό και τοποθέτηση του σκυροδέματος, πρέπει να ληφθούν υπόψη αρκετοί επιπλέον σημαντικοί στόχοι και περιορισμοί, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων νωπής κατάστασης, όπως ο χρόνος πήξης και η κάθιση. Ο χρόνος πήξης, για παράδειγμα, εξαρτάται από τον τύπο τσιμέντου, τη λεπτότητα, το λόγο w/c, και τη χρήση προσθέτων. Ο δείκτης εργασιμότητας, επηρεάζεται από τη συγκέντρωση σε νερό, αερακτικούς παράγοντες, μειωτές νερού, υπερπλαστικοποιητές και από τη κατανομή των αδρανών.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ποιοτική και ποσοτική μελέτη περιβαλλοντικών στόχων. Το σκυρόδεμα είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο κατασκευαστικό υλικό στον κόσμο απαιτώντας υψηλή ποσότητα ενέργειας για την παραγωγή του, με σημαντική επίπτωση στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η αύξηση της παγκόσμιας ευαισθητοποίησης για τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της κατασκευής κτιρίων (Hammond & Jones, 2008) έχει οδηγήσει στην ανάγκη ποσοτικοποίησης μέσω Ανάλυσης κύκλου ζωής (AKZ) για τη μείωση των

περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη χρήση δομικών υλικών. Το φαινόμενο του θερμοκηπίου και η εξάντληση των μη ανανεώσιμων πόρων, η μείωση του όζοντος, και ο ευτροφισμός είναι κατηγορίες περιβαλλοντικών επιπτώσεων που πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη για το σχεδιασμό πιο περιβαλλοντικά βιώσιμων κατασκευών. Η ενσωμάτωση περιβαλλοντικών στόχων σε μελέτες βελτιστοποίησης μπορεί επιτρέψει να εξεταστούν συνολικά οι επιπτώσεις διαφορετικών μεταβλητών απόφασης για περιβαλλοντικούς, δομικούς και οικονομικούς στόχους και περιορισμούς. Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα της βελτιστοποίησης πολλαπλών στόχων ποικίλουν (Fleming et al., 2005) και οι προκλήσεις, συμπεριλαμβάνουν προβλήματα απεικόνισης δεδομένων, τρόπου επεξεργασίας και ανάλυσης τους (δηλ. πώς να επιλεγεί μια λύση), και της ανάγκης υψηλής υπολογιστικής ισχύς. Τεχνικές απεικόνισης δεδομένων, όπως οι παράλληλες συντεταγμένες (Pareto), χρησιμεύουν στην απεικόνιση, κατανόηση και επιλογή μεταξύ βέλτιστων λύσεων. Αυτή η συγκεκριμένη τεχνική ξεκίνησε από τον Alfred Inselberg στη δεκαετία του 1970 ως τρόπος απεικόνισης δεδομένων πολλών διαστάσεων (Inselberg, 2009). Ένα παράδειγμα βελτιστοποίησης πολλών στόχων (τεσσάρων), θα μπορούσε να περιλαμβάνει το κόστος, την θλιπτική αντοχή, τις εκπομπές CO₂ και την ανθεκτικότητα του σκυροδέματος. Έτσι καθίσταται εφικτό ο υπεύθυνος λήψης αποφάσεων να μπορεί να αναλύσει πώς αλληλοεπιδρούν αυτοί οι στόχοι. Για παράδειγμα, είναι πιθανό η μελέτη της ανθεκτικότητας να οδηγήσει τον υπεύθυνο λήψης αποφάσεων σε μια λύση υψηλότερου κόστους που μπορεί να αποδώσει περιβαλλοντικά και οικονομικά μακροπρόθεσμα.

Η βελτιστοποίηση με πολλούς στόχους έχει ικανοποιητική εφαρμογή στο κλάδο των κατασκευών. Τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο εντοπισμός του βέλτιστου συνόλου μέτρων αναβάθμισης κτιρίων για τη μεγιστοποίηση της βιωσιμότητάς τους. Σε σχετική μελέτη οι στόχοι ήταν (1) η ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (πχ. CO₂ εκπομπές, κρούσεις ψυκτικού μέσου, κατανάλωση νερού), (2) ελαχιστοποίηση του κόστους αναβάθμισης κτιρίων και (3) η μεγιστοποίηση του αριθμού των πόντων για το σύστημα αξιολόγησης χρήσης της ενέργειας και περιβαλλοντικού σχεδιασμού (LEED) (Abdallah & El-Rayes, 2016).

3.3.3.2 Τυποποίηση ορολογίας βελτιστοποίησης

Από την πειραματική πλευρά, η βελτιστοποίηση αναφέρεται συχνά στη χρήση μεθοδολογιών παλινδρόμησης και απόκρισης για να εξεταστούν οι σχέσεις μεταξύ διαφορετικών επεξηγηματικών μεταβλητών και μιας μεταβλητής απόκρισης. (Myers et al., 2005). Η βέλτιστη απόκριση βρίσκεται εντός συγκεκριμένης περιοχής των μεταβλητών αποφάσεων που εξετάστηκαν. Συνήθως, χρησιμοποιούνται πειραματικές μέθοδοι σχεδιασμού, όπως οι μέθοδοι Box-Behnken ή full factorial design (Cavazzuti, 2013). Η βελτιστοποίηση υπό αυτό το πλαίσιο νοείται ο κατάλληλος πειραματικός σχεδιασμός για τον εντοπισμό της βέλτιστης απόκρισης. Σε άλλες μελέτες, η βελτιστοποίηση αφορά στις μαθηματικές και υπολογιστικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την επίλυση του προβλήματος του σχεδιασμού μείγματος όταν έχουν μοντελοποιηθεί οι σχέσεις μεταξύ των μεταβλητών απόφασης και των στόχων. Σε άλλες περιπτώσεις, ο όρος βελτιστοποίηση αναφέρεται στη βελτίωση μεμονωμένων συστατικών μιγμάτων σκυροδέματος. Ένα παράδειγμα αυτού είναι η μελέτη κατανομής των αδρανών για τη βελτίωση της πυκνότητας πλήρωσης (Amirjanov & Sobolev, 2008) ή τη μείωση της περιεκτικότητας σε τσιμέντο για τη μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Yurdakul, 2010).

Κεφάλαιο 4.

ΤΟΠΟΘΕΤΗΣΗ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Η Τσιμέντωση αποτελεί μια από τις κυριότερες εργασίες στην διάνοιξη γεωτρήσεων πετρελαίου . Ο σχεδιασμός μιας εργασίας τσιμέντωσης, πραγματοποιείται με κριτήριο την εξισορρόπηση των υδροστατικών πιέσεων του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου με την πίεση πόρων και την πίεση ρηγμάτωσης του σχηματισμού και κύριος σκοπός είναι να επιτευχθεί:

- αποτελεσματικός διαχωρισμός ζωνών,
- σύνδεση της σωλήνωσης με το σχηματισμό,
- προστασία της ίδιας της σωλήνωσης,
- προστασία των παραγωγικών στρωμάτων,
- ελαχιστοποίηση του κινδύνου εκρήξεων εξαιτίας ζωνών υψηλής πίεσης, και
- απομόνωση (σφράγιση) ζωνών από ενδεχόμενες διαφυγές ρευστών.

Η επιλογή των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκε, είναι κρίσιμη τόσο κατά την αρχική τοποθέτηση του ρευστοαιωρήματος, όσο και για τις τελικές ιδιότητες που απέκτησε ο τσιμεντοπολφός, ανάλογα με τις ανάγκες του κάθε πηγαδιού και για όλη τη διάρκεια ζωής του. Οι επιθυμητές επιδόσεις καθορίζονται σε σχέση με τη θερμοκρασία, τη πίεση και τη διαπερατότητα του σχηματισμού. Για την εξασφάλιση της ακεραιότητας των πηγαδιών ακολουθούνται αυστηρές προδιαγραφές όπως τίθενται από το Αμερικάνικο Ινστιτούτο Πετρελαίου και έχουν υιοθετηθεί από τον οργανισμό ISO . Συγκεκριμένα στο πρότυπο API 10A περιγράφονται οι ειδικοί τύπου τσιμέντου που χρησιμοποιούνται κατά την τσιμέντωση. Αντίστοιχα στο API 10B γίνεται αναφορά στις μεθόδους εκτίμησης των τελικών ιδιοτήτων των ρευστοαιωρημάτων, δηλαδή του ρευστού μείγματος τσιμέντου, νερού και κατάλληλων προσθέτων που απαιτούνται για την επιτυχή τσιμέντωση σε διαφορετικές συνθήκες Υψηλών θερμοκρασιών και Υψηλών Πιέσεων. Πρόσθετα όπως επιταχυντές και επιβραδυντές, Ρυθμιστές διασποράς, αντιαφριστικά, ρυθμιστές απώλειας ροής, μπορούν να ρυθμίσουν ιδιότητες όπως ο χρόνος αντλησιμότητας, η ρεολογία, η πυκνότητα, η συνεκτικότητα του ρευστοαιωρήματος αλλά ταυτόχρονα μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το κόστος του ρευστοαιωρήματος και να οδηγήσει σε αποκλίσεις από τις επιθυμητές επιδόσεις λόγω ενδεχόμενων συνεργιστικών δράσεων των προσθέτων.

Αρχικά επετεύχθη ο σχεδιασμός του τσιμέντου και η κατανόηση της επίδρασης των διαφορετικών συστατικών του για την επίτευξη των επιθυμητών επιδόσεων και κατηγοριοποίησης σύμφωνα με τη προδιαγραφή API 10A. Για την μελέτη της επίδρασης των συστατικών του τσιμέντου στις τελικές ιδιότητες του ρευστοαιωρήματος, πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός και εργαστηριακή σύνθεση τσιμέντου γεωτρήσεων API class G (LAB), υψηλής αντίστασης στα θειικά (High Sulphate Resistant-HSR) και αφού επιτεύχθηκαν οι επιθυμητές επιδόσεις πραγματοποιήθηκε σύγκριση της χημικής σύστασης και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του με εμπορικά διαθέσιμο τσιμέντο ίδιας κατηγορίας (COM). Η συγκεκριμένη κατηγορία επιλέγεται καθώς είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη για εργασίες βασικής

τσιμέντωσης σε μεγάλα βάθη, όπου επικρατούν συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας/ υψηλής πίεσης.

Όπως προέκυψε από την βιβλιογραφική ανασκόπηση για την επιτυχή τσιμέντωση μιας γεώτρησης πρέπει να ληφθούν υπόψιν πριν τη τοποθέτηση του ρευστοαιωρήματος διαφορετικές ιδιότητες όπως η πυκνότητα, η απώλεια υγρών, η ρεολογία, οι μηχανικές αντοχές, ο χρόνος πάχυνσης, το πορώδες, η συρρίκνωση και η διόγκωση. Ο τελικός σχεδιασμός οδήγησε σε ρευστοαιώρημα που περιέχει νερό, τσιμέντο και κατάλληλα πρόσθετα για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων. Ιδιαίτερος σημαντικό είναι το ρευστοαιώρημα να μπορέσει να παραμείνει αντλήσιμο για κατάλληλο χρόνο σε διαφορετικά βάθη, με διαφορετική γεωμορφολογία και συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Υπερβολικός χρόνος αναμονής μπορεί να οδηγήσει σε αστοχία στη δομή του τσιμεντοπολφού. Οι συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν στο εσωτερικό του πηγαδιού επηρεάζουν σημαντικά την ταχύτητα της αντίδρασης ενυδάτωσης και αντίστοιχα το χρόνο αντλησιμότητας του ρευστοαιωρήματος. Για την εκτίμηση του χρόνου πάχυνσης χρησιμοποιείται Κονσιστόμετρο , όπου το ρευστοαιώρημα τοποθετείται σε αυτόκλειστο δοχείο και στη συνέχεια αναδεύεται συνεχώς με ταυτόχρονη αλλαγή των συνθηκών πίεσης και θερμοκρασίας. Ο χρόνος πάχυνσης καταγράφεται όταν το μείγμα δεν είναι πια αναμείξιμο. Για να επιτευχθεί η ρύθμιση του επιθυμητού χρόνου πάχυνσης γίνεται χρήση επιταχυντών/ επιβραδυντών.

Εκτός από την αύξηση του κόστους η λανθασμένη χρήση των προσθέτων οδηγεί σε απροσδόκητες επιδόσεις λόγω συνεργιστικών δράσεων από την χρήση διαφορετικών προσθέτων. Για την μελέτη των συγκεκριμένων επιδράσεων παρασκευάστηκαν ρευστοαιωρήματα με σταθερό λόγο νερού/τσιμέντου αλλά διαφορετική σύσταση σε πρόσθετα ώστε να μετρηθεί ο τελικός χρόνος πάχυνσης τους σε διαφορετικά προγράμματα θερμοκρασιών/πιέσεων. Σκοπός είναι η ρύθμιση του χρόνου πάχυνσης σε πρόγραμμα συνθηκών ΥΘ/ΥΠ και η μελέτη των συνεργιστικών δράσεων προσθέτων που χρησιμοποιούνται για την ρύθμιση άλλων ιδιοτήτων. Για τις τελικές συγκεντρώσεις πραγματοποιήθηκαν δοκιμές και χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα. Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν είναι αντιαφριστικό (DF) 0,15% bwoc, μειωτής διασποράς (FR) 0,15% bwoc, ρυθμιστές απώλειας ρευστών (FL) 0,15% bwoc και επιβραδυντής (RE) 0,25% bwoc. Τα διαφορετικά μείγματα αποτελούνται από όλους τους πιθανούς συνδυασμούς επιλεγμένης σύστασης των παραπάνω προσθέτων, επιπλέον της αρχικής σύστασης τσιμέντου (LAB) και νερού. Από τα ρευστοαιωρήματα που επιλέχθηκαν δώδεκα ρευστοαιωρήματα (SL1, SL2, SL3, SL4, SL5, SL6, SL7, SL8, SL9, SL10, SL11, SL12) για τα οποία παρατηρήθηκε η πορεία και ο τελικός χρόνος πάχυνσης.

Όπως προκύπτει για τον κατάλληλο σχεδιασμό ενός ρευστοαιωρήματος, χρειάζεται να ληφθούν υπόψιν αρκετές παράμετροι και οι αστοχίες στην ακεραιότητα των πηγαδιών πετρελαίου μπορούν να έχουν σημαντικές κοινωνικές, περιβαλλοντικές και οικονομικές συνέπειες. Η στατιστική μοντελοποίηση παρουσιάζει σημαντικούς περιορισμούς για την εκτίμηση των συσχετισμών μεταξύ εισροών και εκροών των προβλεπτικών μοντέλων σε σύνθετες συνθήκες για αυτό και εντείνεται ερευνητικά η χρήση τεχνικών μηχανικής μάθησης για την πρόβλεψη ιδιοτήτων/ τελικών επιδόσεων. Με τη χρήση υπολογιστικών μεθόδων και χρησιμοποιώντας κατάλληλα δεδομένα έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες όπου προτείνονται μεθοδολογίες για προβλέψεις επιθυμητών ιδιοτήτων για τη βελτιστοποίηση μιγμάτων τσιμέντου.

Δεδομένης της πολυπλοκότητας του σχεδιαστικού προβλήματος στις γεωτρήσεις πετρελαίου μελετήθηκε η χρησιμότητα τεχνικών μηχανικής μάθησης για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με αλληλεπιδράσεις αρχικών ιδιοτήτων (χημικών και φυσικομηχανικών) και του χρόνου πάχυνσης. Το πακέτο δεδομένων αποτελούνταν από διακόσιες τριάντα περιπτώσεις δεδομένων από τμήμα ποιοτικού ελέγχου βιομηχανίας, όπου τηρούνται όλες οι απαιτήσεις παρασκευής, συντήρησης και μέτρησης των τσιμέντων. Ο στόχος είναι διπλός. Αρχικά να εντοπιστεί αν η διαφορά στους χρόνους πάχυνσης του τσιμέντου μπορεί να περιγραφεί από συνδυασμούς επιλεγμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του μη ενυδατωμένου τσιμέντου. Αναμένεται ότι ένας συνδυασμός αυτών των παραμέτρων μπορεί με κάποιο τρόπο να συνδέεται με την φυσικοχημεία του τσιμέντου, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει την ενυδάτωσή του.

Εξαιτίας της δυσκολίας για μετέπειτα επεμβάσεις στη δομή ενός πηγαδιού πετρελαίου, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση πρόσθετων τα οποία μπορούν να προσδώσουν στο ρευστοαιώρημα και το τσιμεντοπολύφω ιδιαίτερες ιδιότητες. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας είναι ιδιαίτερος κρίσιμος καθώς εκτός της απελευθέρωσης μεγάλης ποσότητας θερμότητας από την αντίδραση ενυδάτωσης -ειδικά κατά τις πρώτες περιόδους της ενυδάτωσης- επικρατούν συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών/ υψηλών πιέσεων. Εκτός της μείωσης του χρόνου ανλησιμότητας, οι συγκεκριμένες συνθήκες μπορούν να οδηγήσουν σε φαινόμενα συρρίκνωσης και διόγκωσης του τσιμεντένιου περιβλήματος και τελικά αστοχία στη τσιμεντώση. Τα Υλικά αλλαγής φάσης (Phase Change Materials – PCM), έχουν την δυνατότητα να ρυθμίσουν έντονα κυμαινόμενα θερμικά φορτία, με αλλαγή της κατάστασης τους (από στερεά σε υγρά) απορροφώντας την ασκούμενη θερμότητα και όταν εξισορροπηθεί η εσωτερική θερμοκρασία του υλικού, απελευθερώνουν την δεσμευμένη ενέργεια και επαναφέρονται σε στερεή κατάσταση. Τέτοια υλικά μπορούν να έχουν εφαρμογή σε ρευστοαιωρήματα γεωτρήσεων πετρελαίου, για τον καλύτερο έλεγχο των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται κατά την ενυδάτωση του πολφού, αλλά και να προβλεφθούν αστοχίες κατά τη παραγωγική φάση του πηγαδιού λόγω έντονων θερμικών φαινομένων. Κατάλληλα Υλικά μελετήθηκαν σαν Υλικά Αλλαγής φάσης ώστε να μην είναι αναφλέξιμα, να μπορεί να επιτευχθεί άμεση μετάβαση από υγρή σε στερεή κατάσταση (χωρίς υπερψύξη), να έχουν υψηλή θερμική ικανότητα και θερμότητα σύντηξης και υψηλή θερμική αγωγιμότητα, όπως επίσης αμελητέα τάση ατμών, χωρίς αύξηση της πίεσης κατά τη αύξηση της θερμοκρασίας λόγω εξάτμισης υλικού και καμία απώλεια ενέργειας σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω εξάτμισης υλικού.

Επιλέχθηκαν τρία οργανικά PCM (δύο εμπορικά διαθέσιμα PCM, τα οποία ήταν μικροενθυλακωμένη παραφίνη (microencapsulated paraffine wax) και μια μη ενθυλακωμένη παραφίνη), ένα ανόργανο (άνυδρο Na_2CO_3) και τέσσερα ιοντικά υγρά. Για το χαρακτηρισμό τους χρησιμοποιήθηκε Διαφορικό θερμιδομέτρο σάρωσης (DSC) για θερμοκρασίες από 35 έως 500°C. Από το σύνολο των PCM που μελετήθηκαν επιλέχθηκε ένα από κάθε κατηγορία και παρασκευάστηκαν ρευστοαιωρήματα με το εργαστηριακό τσιμέντο Γεωτρήσεων (LAB) τα οποία συντηρήθηκαν σε δυο προγράμματα Πιέσεων και Θερμοκρασίας. Στα συντηρημένα δοκίμια πραγματοποιήθηκε μελέτη της πορείας της αντίδρασης ενυδάτωσης των δοκιμίων και μετρήσεις θλιπτικών αντοχών και ισοθερμικής Θερμιδομετρίας και πραγματοποιήθηκε σύγκριση των επιδόσεων τους.

Στη παρούσα διατριβή μελετώνται οι σημαντικότεροι παράγοντες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για την αποφυγή αστοχιών στη τσιμεντώση ενός πηγαδιού πετρελαίου. Το τσιμέντου που χρησιμοποιείται για τη τσιμεντώση γεωτρήσεων πετρελαίου πρέπει να πληροί τις

επιδόσεις που προβλέπονται στα διεθνή πρότυπα και οι επιδόσεις πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν κατά τον αρχικό σχεδιασμό του. Για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων πρέπει να γίνεται κατάλληλη χρήση διαφορετικών πρόσθετων και η λανθασμένη χρήση τους μπορεί να προκαλέσει σημαντικές αποκλίσεις από τις επιθυμητές επιδόσεις, λόγω συνδυαστικής επίδρασης των προσθέτων. Με χρήση υπολογιστικών μεθόδων και ιδιαίτερα με χρήση τεχνικών μηχανικής μάθησης είναι δυνατή η επίτευξη προβλέψεων των τελικών επιδόσεων γνωρίζοντας τις αρχικές ιδιότητες του ξηρού τσιμέντου ώστε να διασφαλίζεται η τσιμεντώση πριν την εφαρμογή. Τέλος πρόσθετα όπως τα υλικά αλλαγής φάσης μπορούν να συνεισφέρουν σε ομαλή πορεία της ενυδάτωσης του τσιμέντου και την βελτίωση των ιδιοτήτων του τσιμεντοπολφού.

Πειραματικός Μέρος

Κεφάλαιο 5.

5.1 Σχεδιασμός, Σύνθεση, Χαρακτηρισμός Τσιμέντου API 10A CLASS G, Υψηλής Αντίστασης στα Θειικά

5.1.1 Εισαγωγή

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης επιλέχθηκε η παραγωγή τσιμέντου κλάσης G- HSR. Η έρευνα εστιάστηκε στο συγκεκριμένο τύπο καθώς έχει το μεγαλύτερο εύρος εφαρμογών και συνεπώς τη μεγαλύτερη ζήτηση.

Η παραγωγή του τσιμέντου πραγματοποιείται σε τρία στάδια:

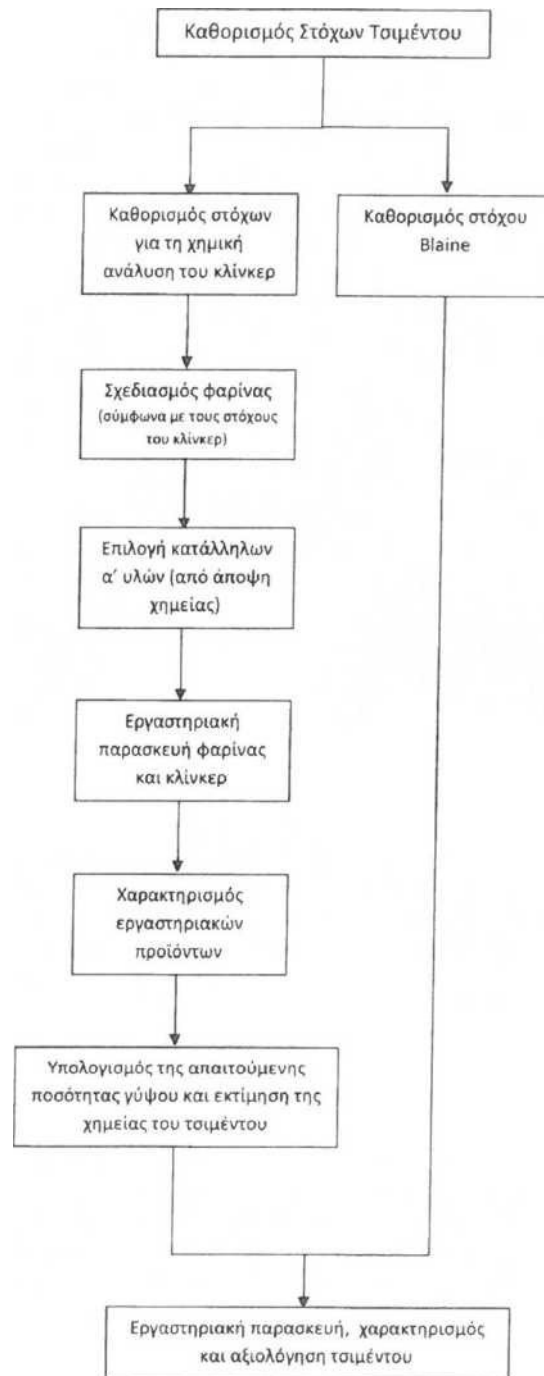
- A) Εξόρυξη, προετοιμασία, συνάλεση και ομογενοποίηση των α' υλών της φαρίνας- παραγωγή της φαρίνας
- B) Έψηση της φαρίνας και παραγωγή του κλίνκερ
- Γ) Συνάλεση κλίνκερ και γύψου για την παραγωγή τσιμέντου

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η φαρίνα είναι το προϊόν της άλεσης των πρώτων υλών, χωρίς να έχει προηγηθεί κάποια χημική αντίδραση. Αντίθετα, το κλίνκερ, που αναφέρεται ως προϊόν της έψησης, είναι προϊόν χημικής διεργασίας. Το κλίνκερ αποτελεί το δραστικό συστατικό του τσιμέντου, αυτό δηλαδή που αντιδρά με το νερό και παρέχει στο τσιμέντο υδραυλικές ιδιότητες.

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν πρέπει να παρέχουν οξειδία CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον φυσικά πετρώματα. Η πιο συνηθισμένη πηγή CaO είναι ο ασβεστόλιθος, ενώ για τα άλλα τρία οξειδία εκμεταλλευόμαστε διάφορα αργιλοπηριτικά πετρώματα όπως σχίστη, φλύσχη, άργιλο, μάργα κλπ. Επειδή όμως τα συστατικά του κλίνκερ είναι καθορισμένες ενώσεις, κατά την έψηση λαμβάνουν χώρα χημικές αντιδράσεις με ορισμένη στοιχειομετρία. Οι αντιδράσεις αυτές απαιτούν και καθορισμένη αναλογία αντιδρώντων. Δεδομένου ότι στα φυσικά πετρώματα η αναλογία αυτή δεν είναι πάντοτε η επιθυμητή, συχνά διορθώνεται με την προσθήκη οξειδίων σε σχεδόν καθαρή μορφή όπως π.χ. άμμος (SiO_2) ή σιδηρομετάλλευμα (Fe_2O_3).

Οι πρώτες ύλες συναλέθονται και το αλεσμένο μείγμα ομογενοποιείται. Ακολουθεί η έψηση και η παραγωγή του κλίνκερ. Το κλίνκερ ψύχεται και ακολούθως συναλέθεται με γύψο για την παραγωγή τσιμέντου.

Η σύντομη ανάλυση που προηγήθηκε αποτελεί τη βάση για να χαραχτεί η στρατηγική των πειραμάτων για την παραγωγή τσιμέντου τύπου G-HSR σε εργαστηριακή κλίμακα (Εικόνα 5.1). Ο στόχος είναι η παρασκευή τσιμέντου με τα χαρακτηριστικά όπως αναφέρονται στο API 10A. Οι απαιτήσεις σχετίζονται με τη χημική ανάλυση του τελικού προϊόντος και αντιστοιχούν σε απευθείας μετρήσιμα μεγέθη. Οι απαιτήσεις που αναφέρονται στα φυσικά χαρακτηριστικά του τσιμέντου, επηρεάζονται και από τη χημική ανάλυση και από τη λεπτότητα. Για το σκοπό αυτό έγινε βιβλιογραφική έρευνα ώστε να συγκεντρωθούν οι απαραίτητες πληροφορίες. Από την έρευνα αυτή προέκυψε ότι ο σημαντικότερος παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η ειδική επιφάνεια του τσιμέντου κατά Blaine, όπως ορίζεται στο πρότυπο EN 196-6.



Εικόνα 5.1 Στρατηγική πειραμάτων για την παραγωγή τσιμέντου τύπου G-HSR σε εργαστηριακή κλίμακα.

5.1.2 Σχεδιασμός τσιμέντου

Σύμφωνα με τη στρατηγική που αποτυπώνεται στην παραπάνω Εικόνα 5.1 για την παραγωγή τσιμέντου τύπου G-HSR απαιτούνται α' ύλες με χαμηλά αλκάλια (για να ικανοποιηθεί η απαίτηση για το ισοδύναμο Na_2O) και χαμηλό Al_2O_3 (για να ικανοποιηθεί η απαίτηση για χαμηλό C_3A).

Οι υπόλοιπες απαιτήσεις μπορούν να επιτευχθούν πολύ πιο εύκολα. Έτσι, το απαιτούμενο ποσοστό C_3S , το άθροισμα C_4AF και C_3A και ο περιορισμός για το MgO δεν απέχουν πολύ από τα τυπικά αποτελέσματα για το κλίνκερ που χρησιμοποιείται για την παραγωγή τσιμέντου

Portland. Από την άλλη πλευρά, η απώλεια πύρωσης (LOI) και το αδιάλυτο υπόλειμμα του κλίνκερ δεν εξαρτώνται από τη χημεία του, αλλά από την αποτελεσματικότητα της έψησης. Και στην περίπτωση αυτή όμως, οι απαιτήσεις που τίθενται για τις συγκεκριμένες παραμέτρους είναι στα πλαίσια της συνηθισμένης παραγωγής κλίνκερ για τσιμέντο Portland. Τέλος, η περιεκτικότητα σε θειικά επηρεάζεται κυρίως από το χρησιμοποιούμενο καύσιμο, που αποτελεί το βασικότερο φορέα θείου στη διεργασία έψησης.

Αρχικά αναζητήθηκαν οι βασικές α' ύλες (ασβεστόλιθος ως πηγή CaO και αργιλοπυριτικό πέτρωμα ως πηγή των άλλων βασικών οξειδίων). Παρατίθενται χημικές αναλύσεις των υλικών που τελικά επιλέχθηκαν (Πίνακας 5.1), ενώ στη Εικόνα 5.2 αποτυπώνεται το ξηρό και του θραυσμένο υλικό.

Εκτός από τις κύριες α' ύλες στο μείγμα προστέθηκε και μικρό ποσοστό σιδηρομεταλλεύματος για τη ρύθμιση της περιεκτικότητας σε σίδηρο, που, εκτός από την επίδρασή του στη χημική ανάλυση της φαρίνας, συνιστά και παράγοντα ρύθμισης της εψισιμότητας, καθώς αυξάνει το ποσοστό της υγρής φάσης στη θερμοκρασία έψησης και διευκολύνει την εξέλιξη των απαραίτητων χημικών αντιδράσεων.

Στον πίνακα 5.1 παρατίθεται επίσης η αναμενόμενη χημική ανάλυση της φαρίνας από τις χημικές αναλύσεις των α' υλών. Από την ανάλυση αυτή μπορούμε να εκτιμήσουμε τη χημική ανάλυση του κλίνκερ που θα παραχθεί από την έψηση της εν λόγω φαρίνας. Η εκτίμηση αυτή γίνεται στον υπολογισμό της χημείας της «φαρίνας αφαιρουμένου LOI» που αναφέρεται σε ένα εικονικό προϊόν για το οποίο θεωρούμε ότι έχει μηδενική απώλεια πύρωσης. Η χημική ανάλυση του συγκεκριμένου προϊόντος είναι η χημική ανάλυση της φαρίνας διορθωμένη ως προς τη μείωση της μάζας λόγω αφαίρεσης της απώλειας πύρωσης. Το αποτέλεσμα που προκύπτει με αυτόν τον υπολογισμό αποτελεί μια ικανοποιητική προσέγγιση της τελικής χημικής ανάλυσης του κλίνκερ.

Οι κρίσιμες απαιτήσεις που επιβάλλει το ISO 10426-1 σε σύγκριση με τα χαρακτηριστικά της χημικής ανάλυσης του κλίνκερ που αναμένεται να παρασκευαστεί, αρχικά ικανοποιούνται όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.2. Αντίστοιχα αποτελέσματα αναμένονται και για το τσιμέντο που θα παραχθεί με το συγκεκριμένο κλίνκερ, δεδομένου ότι εκτός από γύψο, δεν θα χρησιμοποιηθεί κάποιο άλλο συμπληρωματικό υλικό (supplementary cementitious material) που θα μπορούσε να αλλάξει σημαντικά τη χημική ανάλυση ή να επηρεάσει την απώλεια πύρωσης και το αδιάλυτο υπόλειμμα.

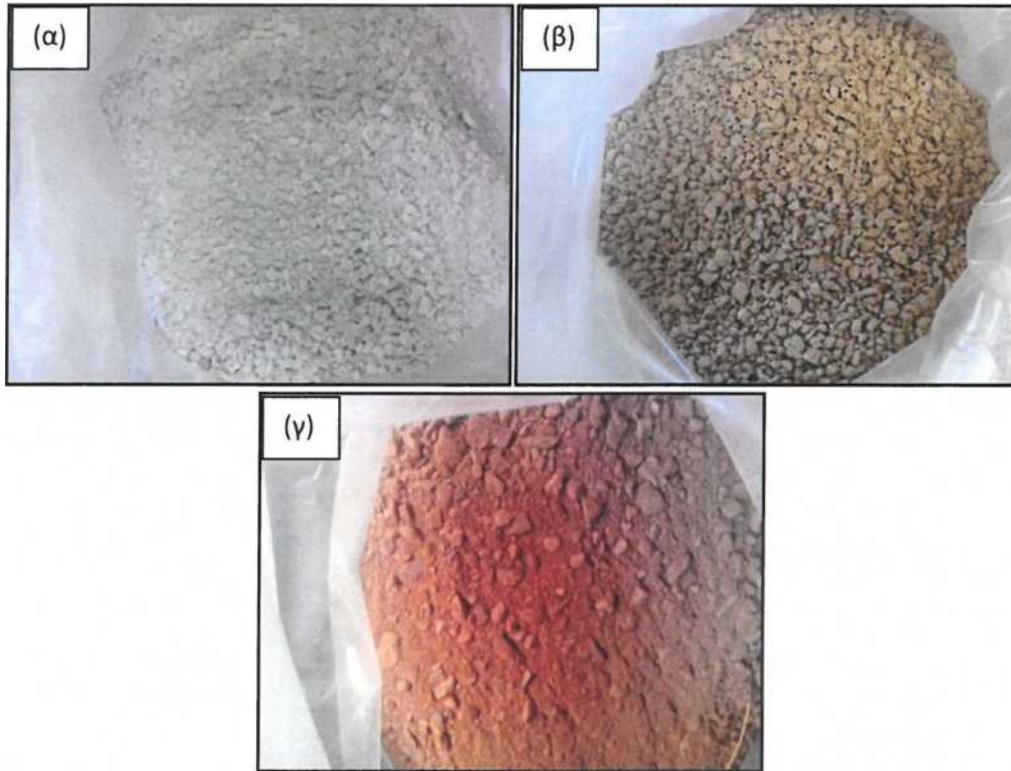
Πίνακας 5.1 Χημική ανάλυση (επί ξηρού) α' υλών και εκτίμηση της χημικής ανάλυσης της φαρίνας και του κλίνκερ (Χημική ανάλυση, %)

Υλικό	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI	Σύνθεση (επί ξηρού)
Ασβεστόλιθος	4,1	0,5	0,3	50,0	1,5	0,1	0,1	0,2	41,6	72,0
Αργίλος	40,3	8,5	5,2	18,1	2,6	1,1	0,6	0,3	23,0	25,0
Σιδηρομετάλλευμα	13,0	6,2	62,0	3,8	0,9	0,7	0,4	0,3	4,0	3,0

Φαρίνα	13,4	2,7	3,4	40,6	1,8	0,4	0,2	0,2	0,2	35,8
Φαρίνα αφαιρ. LOI	20,9	4,2	5,3	63,3	2,7	0,6	0,3	0,3		

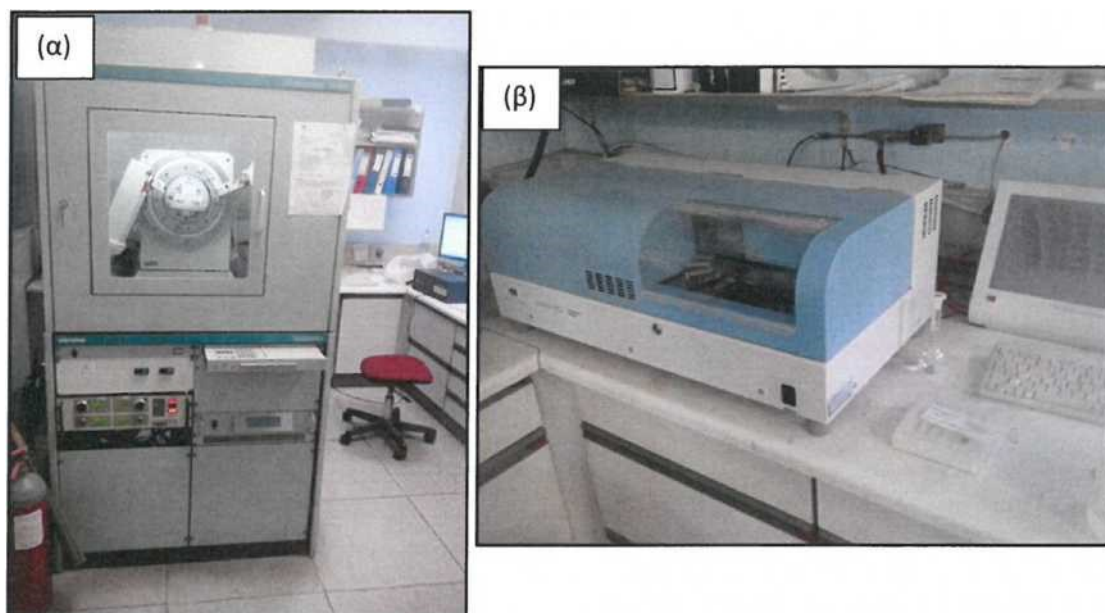
Πίνακας 5.2 Εκτίμηση κρίσιμων χαρακτηριστικών του κλίνκερ

%	MgO	Al ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃	C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₄ AF+2*C ₃ A	Eq. Na ₂ O
Απαίτηση	<6,0		μεταξύ 65 και 48	<3,0		<24,0	<0,75
Εκτίμηση	4,2	0,79	63,6	2,1	16,0	20,3	0,74



Εικόνα 5.2 Επιλεγθείσες α' ύλες για την εργαστηριακή παρασκευή τσιμέντου τύπου G-HSR:
 (α) ασβεστόλιθος, (β) άργιλος, (γ) σιδηρομετάλλευμα.

Για την εκτίμηση της εψησιμότητας, της ευκολίας δηλαδή με την οποία θα εξελιχθούν οι αντιδράσεις που αναμένουμε στη φάση της έψησης, οι κύριες α' ύλες (ασβεστόλιθος και άργιλος) χαρακτηρίστηκαν με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και τα αποτελέσματα ποσοτικοποιήθηκαν με τη μέθοδο Rietveld με κατάλληλο λογισμικό. Το περιθλασίμετρο ακτίνων Χ που χρησιμοποιήθηκε για τις συγκεκριμένες αναλύσεις παρουσιάζεται στη Εικόνα 5.3(α). Επίσης στην άργιλο προσδιορίστηκε και υδράργυρος σύμφωνα με τη μέθοδο EPA 7473 με χρήση αυτόματου αναλυτή όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.3 (β).



Εικόνα 5.3 Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ (α) και αυτόματος αναλυτής υδραργύρου (β)

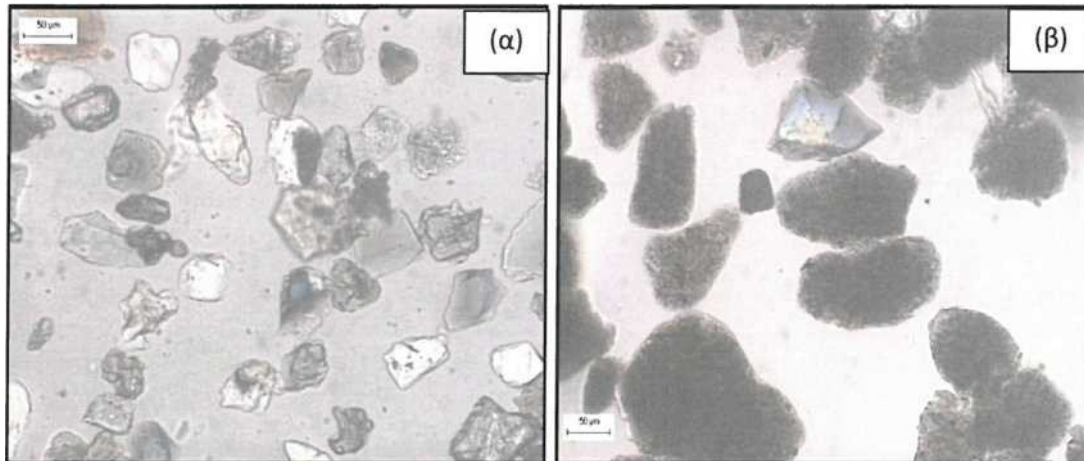
Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 5.3 και είναι αρκετά τυπικά για τα συγκεκριμένα πετρώματα. Από τα στοιχεία αυτά, με δεδομένο το ποσοστό του χαλαζία, δεν αναμένονται προβλήματα κατά την έψηση. Η περιεκτικότητα επίσης σε υδράργυρο είναι χαμηλή.

Πίνακας 5.3 Ορυκτολογική και χημική ανάλυση α' υλών

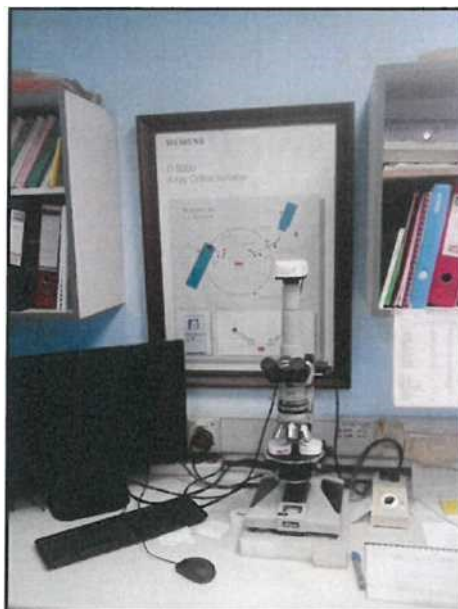
Ασβεστόλιθος		Άργιλος	
Ορυκτολογική Ανάλυση	%	Ορυκτολογική Ανάλυση	%
Καλσίτης	50	Χαλαζίας	25
Δολομίτης	2	Άστριοι	10
Δολομιτικός ασβεστόλιθος	20	Ορυκτά αργίλου	30
Αραγωνίτης	20	Καλσίτης	30
Χαλαζίας	3		
		Hg(ppb)	5

Ένας επιπλέον παράγοντας που έχει σημασία για την εκτίμηση της εψησιμότητας είναι το μέγεθος των κόκκων του χαλαζία που περιέχεται στις α' ύλες. Όταν το μέγεθος των κρυστάλλων χαλαζία έχουν μέγεθος που υπερβαίνει τα 45 μm αντιδρούν δύσκολα και υπάρχει

περίπτωση ένα μεγάλο τμήμα τους να παραμείνει αυτούσιο στο κλίνκερ. Στην περίπτωση αυτή η ποιότητα του κλίνκερ υποβαθμίζεται σημαντικά αφ' ενός γιατί δεν σχηματίζονται οι δραστικές ασβεστοπυριτικές ενώσεις και αφ' ετέρου γιατί καθίσταται πιο δυσάλεστο. Για την εκτίμηση του συγκεκριμένου παράγοντα, οι κύριες α' ύλες (ασβεστόλιθος και άργιλος) αναμιγνύονται με υδροχλωρικό οξύ. Το αδιάλυτο υπόλειμμα παραλαμβάνεται με διήθηση, ξηραίνεται, κοσκινίζεται με κόσκινο ανοίγματος 45μm και το συγκροτούμενο εξετάζεται με οπτικό μικροσκόπιο. Ενδεικτικές μικροφωτογραφίες που ελήφθησαν για τις α' ύλες που χρησιμοποιήθηκαν παρατίθενται στην Εικόνα 5.4, ενώ στην Εικόνα 5.5 παρουσιάζεται το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 5.4 Μικροφωτογραφίες με οπτικό μικροσκόπιο του ασβεστόλιθου (α) και της αργίλου (β) που χρησιμοποιήθηκαν για την εργαστηριακή παρασκευή του τσιμέντου τύπου G-HSR.



Εικόνα 5.5 Οπτικό μικροσκόπιο.

Στις μικροφωτογραφίες ο χαλαζίας εμφανίζεται με τη μορφή διακριτών κρυστάλλων, το μέγεθος των οποίων μπορεί να μετρηθεί με την ενσωματωμένη κλίμακα Από τη

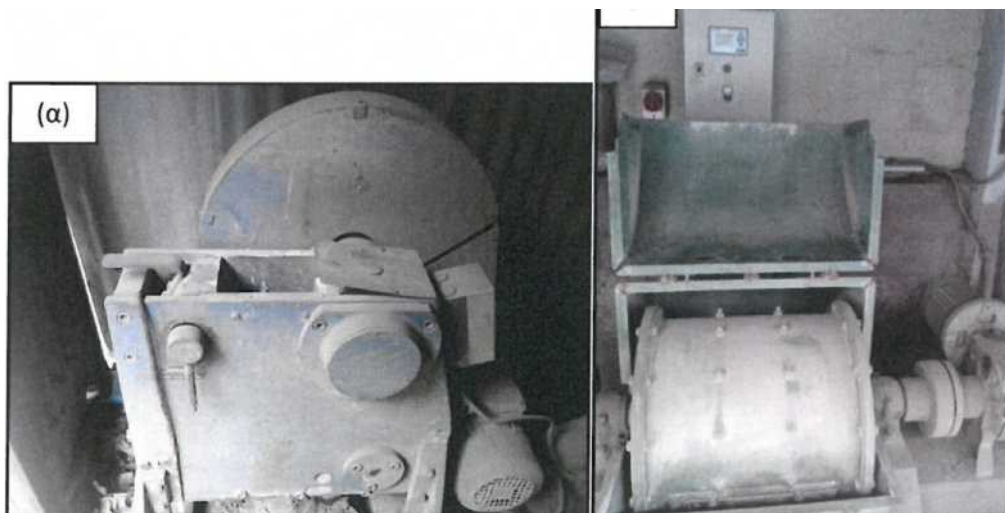
μικροφωτογραφίες προκύπτει ότι για τον ασβεστόλιθο το μέγεθος του χαλαζία κυμαίνεται μεταξύ 45 και 70 μm . Το αποτέλεσμα αυτό δεν είναι ιδιαίτερα ευνοϊκό. Ωστόσο όμως η χαμηλή περιεκτικότητα χαλαζία στον ασβεστόλιθο οδηγεί σε εξισορρόπηση. Αντίθετα στην άργιλο τα αποτελέσματα είναι καλύτερα (οι μαύροι κόκκοι που φαίνονται αντιστοιχούν σε αδιάλυτους κόκκους αργίλου και όχι σε κρυστάλλους χαλαζία). Συνεπώς η εψησιμότητα της φαρίνας δεν αναμένεται να έχει ουσιαστική διαφοροποίηση από την εψησιμότητα της φαρίνας που χρησιμοποιείται για την παραγωγή κλίνκερ για συνηθισμένο τσιμέντο Portland.

5.1.3 Σύνθεση τσιμέντου τύπου G-HSR

Για την εργαστηριακή παρασκευή, έγινε αρχικά ξήρανση των α' υλών στους 105°C σε εργαστηριακό φούρνο (Εικόνα 5.6). Κατόπιν ζυγίστηκαν συνολικά 3 kg α' υλών (σύμφωνα με τη σύνθεση του πίνακα 5.3), θραύστηκαν σε εργαστηριακό σπαστήρα και στη συνέχεια αλέστηκαν σε εργαστηριακό μύλο. Από άποψη κοκκομετρίας, το αλεσμένο υλικό χαρακτηρίζεται από περίπου 13% συγκρατούμενο σε κόσκινο 45 μm και 1,2% συγκρατούμενο σε κόσκινο 200 μm .

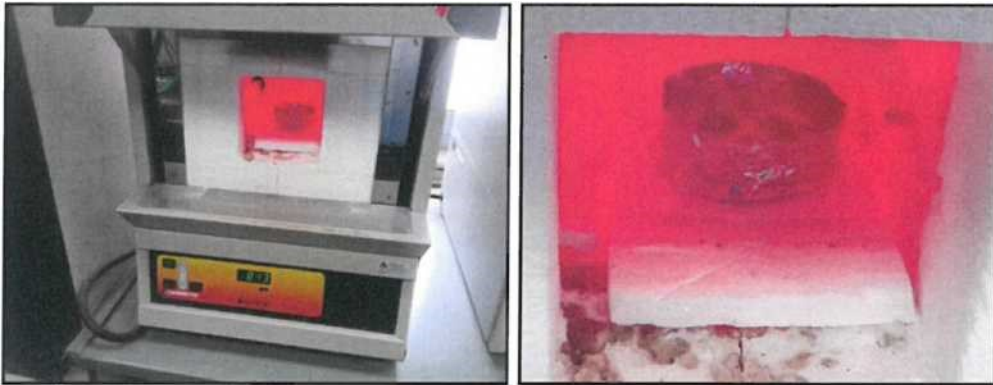


Εικόνα 5.6 Εργαστηριακός φούρνος για την ξήρανση των α' υλών.



Εικόνα 5.7 Εργαστηριακός σπαστήρας (α) και εργαστηριακός μύλος (β)

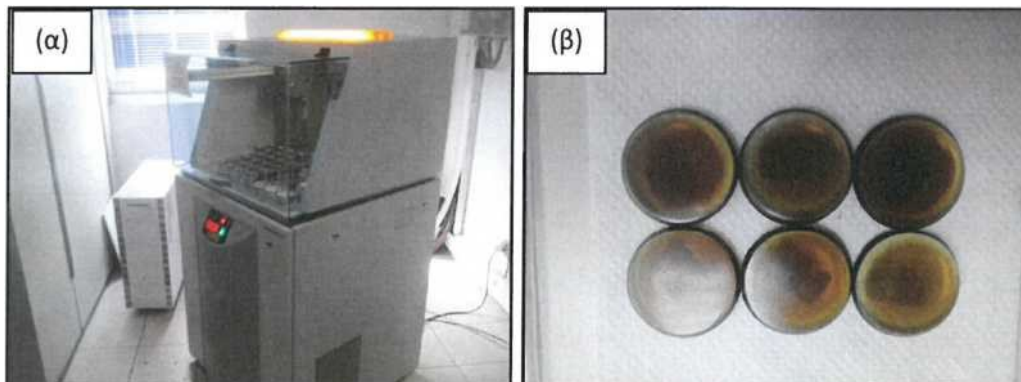
Το υλικό αυτό διαμορφώθηκε σε σφαιρίδια μετά από ανάμιξη με νερό και αφού ξηράνθηκε στους 100°C για 24 ώρες, ψήθηκε σε ηλεκτρικό φούρνο στους 1450°C για 10 λεπτά μέσα σε χωνευτήριο από πλατίνα. Κατόπιν, ψύχθηκε ταχέως, αρχικά με αναμένοντας τη μείωση της θερμοκρασίας του φούρνου και κατόπιν με ρεύμα αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το ψυχθέν υλικό παρουσιάζεται στη Εικόνα 5.9. Το προϊόν αυτό θραύστηκε και αλέστηκε με το χέρι σε γουδί αχάτη, διαμορφώθηκε σε πέρλα με σύντηξη και αναλύθηκε με φασματογράφο ακτινών X-XRF (Εικόνα 5.10α). Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον πίνακα 5.4.



Εικόνα 5.8 Μείγμα α' υλών διαμορφωμένο σε σφαιρίδια κατά την έψηση του στο φούρνο



Εικόνα 5.9 Εργαστηριακό κλίνκερ για τσιμέντο τύπου G-HSR.



Εικόνα 5.10 Φασματογράφος ακτινών X-XRF (α) και πέρλες με το εργαστηριακό κλίνκερ (β).

Πίνακας 5.4 Χημική ανάλυση του παραχθέντος κλίνκερ (%)

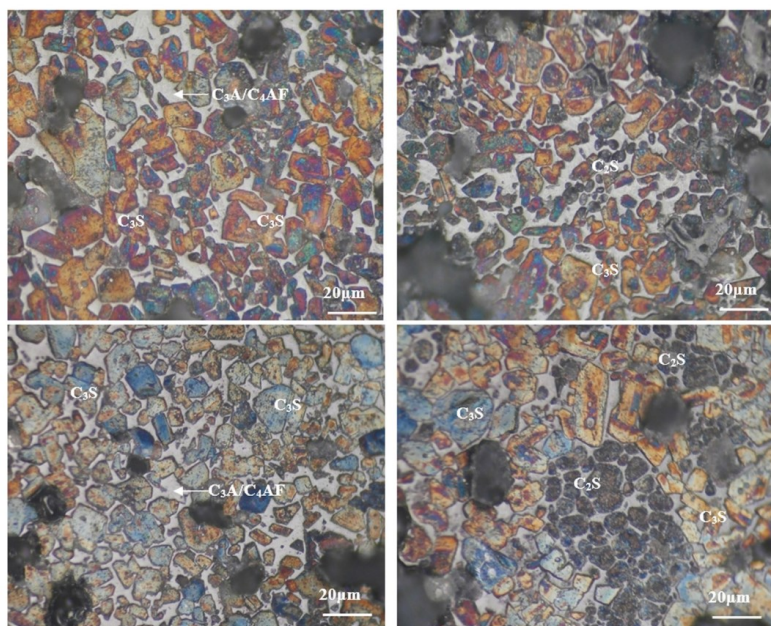
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	LOI	RI
21,0	4,3	5,5	64,1	2,6	0,5	0,4	0,3	0,3	0,3

Για την έψηση, όπως ήδη αναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακός ηλεκτρικός φούρνος (Εικόνα 5.8). Η πρακτική αυτή διαφέρει σε μεγάλο βαθμό από την έψηση σε βιομηχανικό κλίβανο. Πέρα από τη δραματική διαφορά μεγέθους, σε έναν βιομηχανικό κλίβανο το υλικό βρίσκεται σε διαρκή ροή. Επίσης η θέρμανση στη βιομηχανία πραγματοποιείται με καύση διαφόρων καυσίμων όπως *pet coke*, άνθρακας κλπ. Το γεγονός αυτό εμπλουτίζει το παραγόμενο κλίνκερ με διάφορα στοιχεία που προέρχονται από το καύσιμο. Έτσι η χρήση άνθρακα οδηγεί στην προσθήκη της τέφρας του στο κλίνκερ η οποία συνήθως έχει υψηλό ποσοστό SiO₂. Το *pet coke* από την άλλη πλευρά χαρακτηρίζεται από ασήμαντη περιεκτικότητα σε τέφρα, αλλά έχει υψηλό ποσοστό θείου που οδηγεί σε αύξηση των περιεχομένων θειικών στο παραχθέν κλίνκερ.

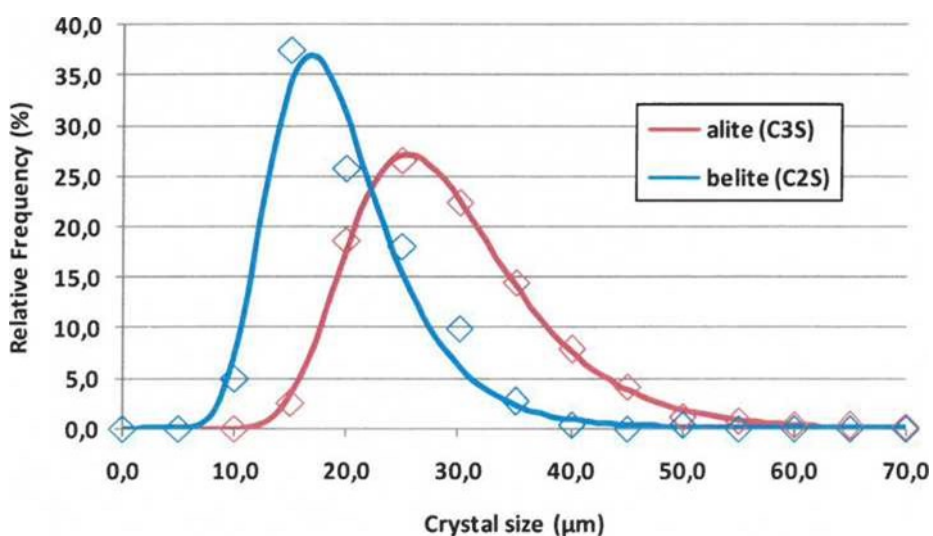
Τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.4 βρίσκονται πολύ κοντά με τις προβλέψεις που έγιναν από τη μεθοδολογία της «φαρίνας αφαιρουμένου LOI». Το αποτέλεσμα αυτό δεν είναι ασυνήθιστο στην περίπτωση εργαστηριακών δοκιμών όπου οι διάφοροι παράγοντες αβεβαιότητας βρίσκονται σε μεγάλο βαθμό υπό έλεγχο. Τέτοιοι παράγοντες είναι π.χ. η χημική ομοιογένεια των α' υλών, η διακύμανση της θερμοκρασίας κατά την έψηση και η ομοιογενής θέρμανση της φαρίνας.

Το κλίνκερ που παρήχθη εργαστηριακά αξιολογήθηκε επίσης με οπτική μικροσκοπία. Η τεχνική αυτή επιτρέπει την ποιοτική παρατήρηση των βασικών ορυκτολογικών δομών του κλίνκερ (ασβεστοπυριτικές ενώσεις και 2CaO.SiO₂), όπως και μια ποσοτική εκτίμηση του μεγέθους των κρυστάλλων τους. Το κλίνκερ βέβαια αποτελείται από πληθώρα ορυκτολογικών φάσεων.

Χαρακτηριστικές μικροφωτογραφίες ακολουθούν (Εικόνα 5.11). Από αυτές φαίνεται ότι οι κρύσταλλοι του C₃S (αλίτης) έχουν σχηματιστεί κανονικά. Η Εικόνα αυτή σχετίζεται με κανονική θερμοκρασία έψησης και ομοιόμορφη θέρμανση όλου του υλικού, πράγμα βέβαια αναμενόμενο για έψηση σε εργαστηριακό φούρνο. Οι κρύσταλλοι του C₂S (μπελίτης) από μορφολογικής άποψης εμφανίζουν κανονική διαμόρφωση και η κατανομή τους στο κλίνκερ είναι τυχαία. Τα παραπάνω υποδηλώνουν καλή ομογενοποίηση των α' υλών στη φάση της προετοιμασίας και ικανοποιητική άλεση. Τέλος, στο Διάγραμμα 5.1 παρουσιάζεται η κατανομή του μεγέθους των κόκκων του αλίτη και του μπελίτη. Το μέσο μέγεθος τους ανέρχεται σε ~25 και ~16 μm και θεωρείται κανονικό.

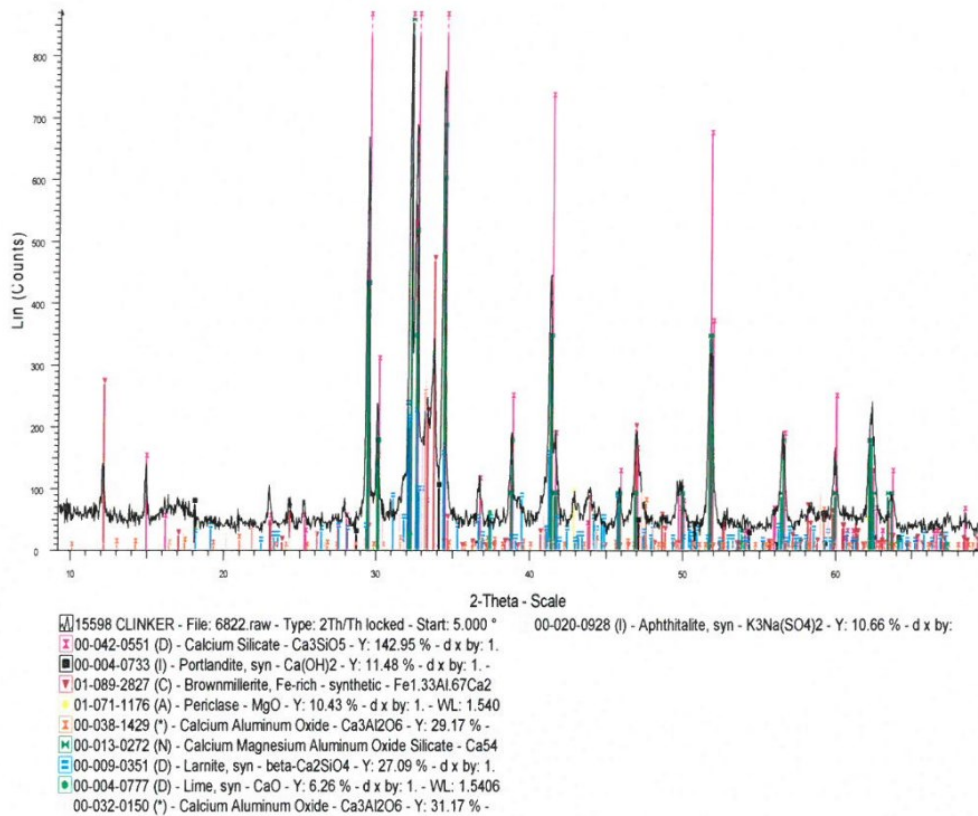


Εικόνα 5.11 Μικροφωτογραφίες του εργαστηριακού κλίνκερ



Διάγραμμα 5.1 Κατανομή μεγέθους των κρυστάλλων αλίτη και μπελίτη

Τέλος το εργαστηριακό κλίνκερ αξιολογήθηκε με περίθλαση ακτίνων Χ (XRD). Το ακτινογράφημα παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.2. Από την ποσοτική εκτίμηση των φάσεων με ανάλυση Rietveld προέκυψαν τα αποτελέσματα του πίνακα 5.5 που σε γενικές γραμμές επιβεβαιώνουν τα αποτελέσματα των τύπων του Bogue για το εργαστηριακό κλίνκερ (οι υπολογισμοί έγιναν από τα στοιχεία του πίνακα 5.4).



Διάγραμμα 5.2 Ακτινογράφημα του εργαστηριακού κλίνκερ.

Πίνακας 5.5 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης ακτινογραφήματος εργαστηριακού κλίνκερ

Ορυκτολογική φάση	Αποτέλεσμα XRD (%)	Αποτέλεσμα Bogue (%)
C₃S	63,3	63,6
C₃A	2,1	2,1
C₄AF	19,7	16,7

Ακολούθως το εργαστηριακό κλίνκερ αυτό συναλέστηκε με 5% διυδρίτη (CaSO₄·2H₂O), οπότε παρήχθη το τελικό προϊόν, το τσιμέντο.

5.1.4 Χαρακτηρισμός τσιμέντου

Η χημεία, η ορυκτολογία, οι φυσικές και οι μηχανικές ιδιότητες του παρουσιάζονται στον πίνακα 5.6. Η χημική ανάλυση έγινε με XRF (Εικόνα 5.9) και η ορυκτολογία υπολογίστηκε με εφαρμογή των τύπων του Πίνακα 5.6 (ISO 10426-1). Οι φυσικές και οι μηχανικές ιδιότητες μετρήθηκαν με βάση τα πρότυπα της σειράς EN 196.

Πίνακας 5.6 Χαρακτηριστικά του εργαστηριακού τσιμέντου τύπου G

Χημική ανάλυση (%)										
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	so ₃	Eq. Na ₂ O	LOI	RI
20,21	4,5	5,3	60,8	2,6	0,4	0,4	2,3	0,56	2,12	0,61

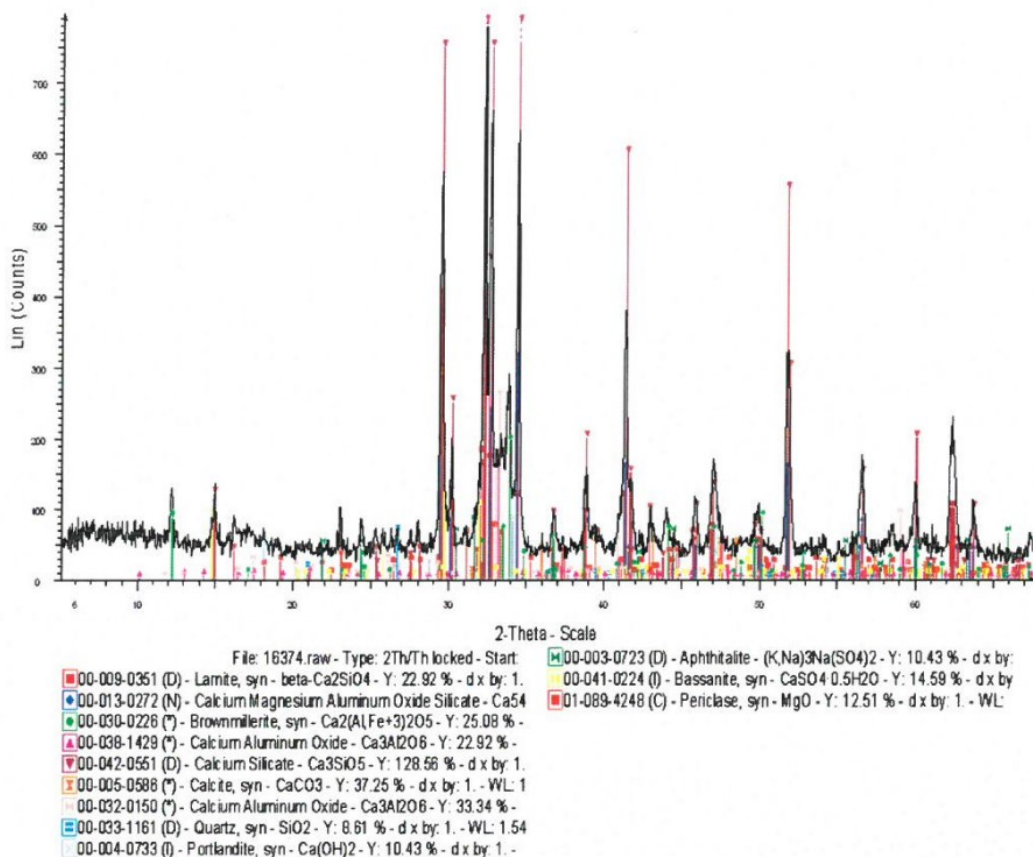
Ορυκτολογική ανάλυση (%)			
C ₃ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₄ AF+2ΧC ₃ A
58,3	2,5	15,9	21,8

Κοκκομετρία					
R ₃₂ (%)	R ₄₅ (%)	R ₉₀ (%)	Ειδ.	Βάρος	Blaine
23,1	11,6	0,4	3,23		3740

Μηχανικές ιδιότητες				Θλιπτική Αντοχή (MPa)		
Απαιτ. σε νερό (%)	Αρχή πήξης	Τέλος πήξης (min)	Διαστολή (mm)	2ημ.	7 ημ.	28 ημ.
26,0	180	290	1,0	18,3	36,3	50,5

Από τη χημική ανάλυση του τσιμέντου προκύπτει αύξηση της απώλειας πύρωσης και του αδιάλυτου υπολείμματος του τσιμέντου σε σχέση με το κλίνκερ. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στην προσθήκη του διυδρίτη. Ο διυδρίτης (φυσικό πέτρωμα) περιέχει ως προσμίξεις CaCO₃ (που συνεισφέρει στην απώλεια πύρωσης) και γαιώδη υλικά (που συνεισφέρουν στο αδιάλυτο υπόλειμμα).

Πέρα από τη χημική ανάλυση και τους τύπους του προτύπου ISO 10426-1, η ορυκτολογία του εργαστηριακού τσιμέντου αξιολογήθηκε και με περίθλαση ακτινών Χ. Το σχετικό ακτινογράφημα παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 5.3, ενώ στον πίνακα 5.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης του ακτινογραφήματος με μέθοδο Rietveld. Για λόγους σύγκρισης παρατίθενται και τα αποτελέσματα από την υπολογιστική μέθοδο.



Διάγραμμα 5.3 Ακτινογράφημα του εργαστηριακού τσιμέντου τύπου G-HSR.

Πίνακας 5.7 Αποτελέσματα ποσοτικής ανάλυσης ακτινογραφήματος εργαστηριακού τσιμέντου

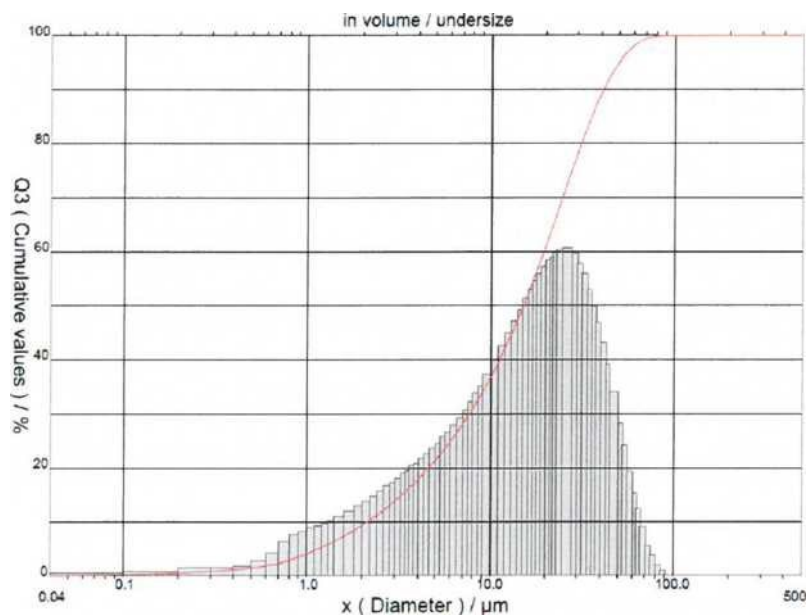
Ορυκτολογική φάση	Αποτέλεσμα XRD (%)	Αποτέλεσμα Bogue (%)
C ₃ S	58,4	58,3
C ₃ A	2,2	2,5
C ₄ AF	15,6	15,9

Ως προς την κοκκομετρία, το τσιμέντο είναι σχετικά χονδρόκοκκο. Αυτό φαίνεται κυρίως από το συγκροτούμενο στο κόκκινο ανοίγματος 45μm και όχι τόσο από την ειδική επιφάνεια κατά Blaine. Επίσης, ενώ η απαίτηση σε νερό είναι η αναμενόμενη για «καθαρό» τσιμέντο (δηλαδή μείγμα κλίνκερ και γύψου χωρίς πρόσθετα), οι αντοχές 28 ημερών μετρημένες σύμφωνα με το πρότυπο EN 196-1 είναι σχετικά χαμηλές. Το αποτέλεσμα αυτό μπορεί να συνδεθεί με το γεγονός ότι το τσιμέντο είναι πιο χονδρόκοκκο από τα «καθαρά» τσιμέντα.

Για τον πληρέστερο χαρακτηρισμό του τσιμέντου έγινε πλήρης κοκκομετρική ανάλυση με περιθλαση (Εικόνα 5.12). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5.4. Το Διάγραμμα αυτό είναι σε γενικές γραμμές τυπικό για ένα «καθαρό» τσιμέντο, δηλαδή ένα τσιμέντο που αποτελείται μόνο από κλίνκερ και γύψο. Το συμπέρασμα αυτό όμως είναι περισσότερο ενδεικτικό για το λόγο ότι ο εργαστηριακός μύλος μόνο κατά προσέγγιση μπορεί να δώσει την κοκκομετρική κατανομή ενός βιομηχανικού μύλου.



Εικόνα 5.12 Κοκκομετρικός αναλυτής με περίθλαση Laser.



Διάγραμμα 5.4 Κοκκομετρική ανάλυση του εργαστηριακού τσιμέντου τύπου G-HSR με περίθλαση LASER.

Προκειμένου να ολοκληρωθεί η αξιολόγηση του εργαστηριακού τσιμέντου πραγματοποιήθηκαν και οι δοκιμές που απαιτεί το πρότυπο ISO 10426-1. Για το σκοπό αυτό, σύμφωνα με τις υποδείξεις του ISO 10426-1, παρασκευάστηκε πολτός με λόγο νερού προς τσιμέντο 44%. Η ανάμιξη πραγματοποιήθηκε σε συσκευή ανάμιξης ειδικών προδιαγραφών και ως προς τη μορφή του χρησιμοποιούμενου μίκτρου και ως προς τη λειτουργία (υψηλή συχνότητα περιστροφής -4.000 και 12.000 rpm- με δυνατότητα ρύθμισης της συχνότητας). Ο πολτός αυτός χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της απώλειας υγρών (free fluid test), της θλιπτικής αντοχής (compressive strength test) και του χρόνου πάχυνσης (thickening time test). Τα αποτελέσματα των παραπάνω δοκιμών συνοψίζονται στον πίνακα 5.8. Παρουσιάζονται ταυτόχρονα και οι απαιτήσεις του προτύπου. Όπως φαίνεται, το εργαστηριακό τσιμέντο συμμορφώνεται πλήρως με αυτές και συνεπώς μπορεί να χαρακτηριστεί ως τύπου G-HSR.

Πίνακας 5.8 Αποτελέσματα φυσικών δοκιμών του εργαστηριακού τσιμέντου σύμφωνα με το ISO 10426-1

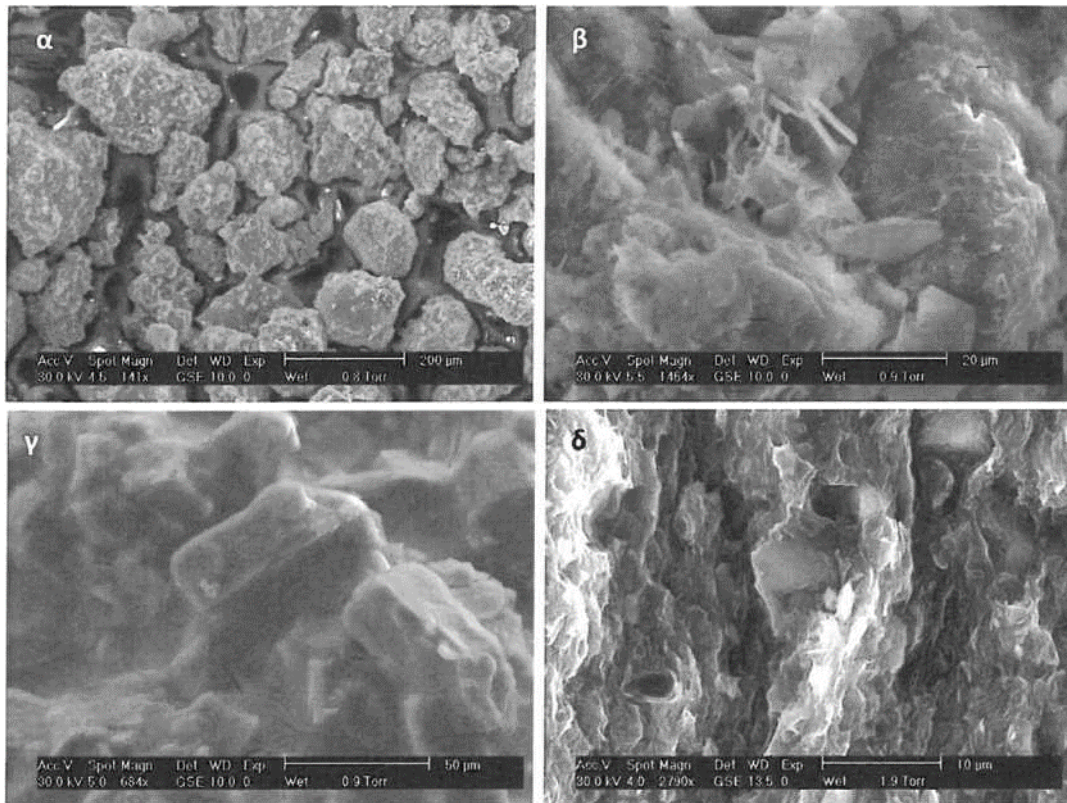
		Limits	Measured
Free-fluid content, maximum, percent		5.9	3
Minimum Compressive strength test (8 h curing time) (Mpa)			
Final Curing Time 38C		2,1	3,19
			3,37
			3,39
			Average= 3.32
Final Curing Time 60C		10,3	13
			13,2
			15,5
			Average= 13,9
Maximum consistency (15 min to 30 min stirring period) B. ^c		30	13
Thickening-time test (minimum/maximum)	min	90	101
	max	120	

5.1.5 Μελέτη ενυδάτωσης του εργαστηριακού τσιμέντου τύπου G-HSR

Για τον πληρέστερο χαρακτηρισμό του τσιμέντου που παρήχθη εργαστηριακά έγινε μελέτη του μηχανισμού με τον οποίο προχωρεί η ενυδάτωση του. Για το σκοπό αυτό κατασκευάστηκαν δοκίμια με λόγο νερού προς τσιμέντο 44% και αφού υπέστησαν θραύση σε ηλικία 2, 7 και 28 ημέρες, εμβαπτίστηκαν σε ακετόνη για 24 ώρες ώστε να διακοπεί η πρόοδος της ενυδάτωσης. Τα δείγματα αυτά ξηράνθηκαν και κατόπιν μελετήθηκαν με περίθλαση ακτινών X και θερμική ανάλυση. Επίσης έγινε παρατήρηση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (ESEM), προκειμένου να αξιολογηθούν και οπτικά τα προϊόντα ενυδάτωσης (Εικόνα 5.13).



Εικόνα 5.13 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης



Εικόνα 5.14 Μικροφωτογραφίες του εργαστηριακού τσιμέντου πριν (α) και μετά (β-δ) την ενυδάτωση.

Στην Εικόνα 5.14 είναι εμφανείς στο ενυδατωμένο υλικό οι χαρακτηριστικοί κρύσταλλοι ετρινγκίτη και πορτλαντίτη, όπως και οι ένυδρες φάσεις ασβεστοπυριτικών ενώσεων. Από τη μελέτη αυτή προέκυψε ότι ο ετρινγκίτης και ο πορτλαντίτης είναι τα κύρια προϊόντα ενυδάτωσης μαζί με διάφορες ένυδρες φάσεις των ασβεστοπυριτικών ενώσεων, όπως φαίνεται και στις μικροφωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που επισυνάπτονται (Εικόνα 5.14). Στις μικροφωτογραφίες αυτές μπορεί κανείς να παρακολουθήσει και την εξέλιξη της ενυδάτωσης.

5.2 ΣΥΓΚΡΙΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΣΙΜΕΝΤΩΝ API 10A CLASS G

5.2.1 Μελέτη επιδόσεων

Στη παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν το εργαστηριακό τσιμέντο που παρασκευάστηκε (LAB) και εμπορικά διαθέσιμο τσιμέντο γεωτρήσεων πετρελαίου Κατηγορίας G HSR (COM). Μελετήθηκαν οι αρχικές συστάσεις των τσιμέντων και πραγματοποιήθηκε σύγκριση σε σχέση με τις τελικές επιδόσεις όπως περιγράφονται στο πρότυπο API 10A (ISO 10426-1). Και τα δύο τσιμέντα έχουν κατηγοριοποιηθεί επιτυχώς και μελετάται η επίδραση της αρχικής σύστασης στις χημικές και φυσικομηχανικές απαιτήσεις του προτύπου.

5.2.1.1 Χημική ανάλυση Τσιμέντων

Η ανάλυση των πρώτων υλών ως προς την χημική τους σύσταση πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία φθορισμού ακτινών Χ (XRF), η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την ποιοτική και ποσοτική στοιχειακή ανάλυση στερεών και υγρών δειγμάτων. Η μέθοδος στηρίζεται στη διέγερση των ατόμων του δείγματος από ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος και στην ανίχνευση των ακτινών Χ που εκπέμπονται από το δείγμα κατά τη μετάπτωση των διεγερμένων ατόμων στη βασική τους κατάσταση. Τα αποτελέσματα από τη συγκεκριμένη μέτρηση φαίνονται στον Πίνακα 5.9.

Πίνακας 5.9 Αποτελέσματα XRF για εργαστηριακό τσιμέντο LAB και εμπορικά διαθέσιμου τσιμέντου (COM)

Σύσταση (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	Cl	LOI	SUM
LAB	20,21	4,45	5,25	60,78	2,64	0,43	0,42	2,34	0,33	0,08	0,02	2,48	99,37
COM	21,08	4,11	5,74	64,21	1,44	0,48	0,15	1,85	0,23	0,07	0,02	1,16	100,52

5.2.1.2 Παρασκευή Δοκιμίων

Αρχικά τα δείγματα τσιμέντου, κοσκινίστηκαν με κόσκινο με ανοίγματα 850 μm. Έπειτα ακολουθεί η ανάμειξη τους με το απιονισμένο νερό. Για τον τύπο τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε, τύπου G, αναμιγνύονται 792 ± 0,5 gr τσιμέντου και 349 ± 0,5 gr νερό, όπως απαιτείται από το πρότυπο API 10A, άρα ο λόγος W/C=44% κρατήθηκε σταθερός και για τα δυο τσιμέντα. Οι ζυγίσεις του τσιμέντου και του νερού έλαβαν χώρα με τη βοήθεια ζυγού με ακρίβεια στο δεύτερο δεκαδικό ψηφίο. Η συσκευή ανάμειξης που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή του πολτού τσιμέντου πρέπει να είναι χωρητικότητας 1L, με λεπίδα τύπου μίξερ.



Εικόνα 5.15 Πρότυπη συσκευή ανάδευσης



Εικόνα 5.16 Λεπίδα Ανάμιξης

Η διάταξη της λεπίδας και το δοχείο ανάμιξης πρέπει να είναι κατασκευασμένα από ανθεκτικό στη διάβρωση υλικό. Η διάταξη πρέπει να είναι κατασκευασμένη κατά τέτοιο τρόπο ώστε η λεπίδα να μπορεί να αφαιρεθεί για ζύγιση και αλλαγή. Η λεπίδα ανάμιξης πρέπει να ζυγίζεται αρχικά και σε τακτά χρονικά διαστήματα, και να αντικαθίσταται με μια αχρησιμοποίητη λεπίδα πριν συμβεί απώλεια μάζας της τάξεως του 10%. Η λεπίδα πρέπει να αντικατασταθεί εάν έχει συμβεί προφανής παραμόρφωση. Αν υπάρχει διαρροή στην συσκευή ή οποιαδήποτε στιγμή κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανάμιξης, τα περιεχόμενα θα πρέπει να απορρίπτονται, η διαρροή θα πρέπει να επισκευαστεί και η διαδικασία θα πρέπει να επαναληφθεί από την αρχή.

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι η συσκευή ανάδευσης πρέπει να βαθμονομείται σε ετήσια βάση στις 4000 r/min (66,7 r/s) με περιθώριο λάθους ± 200 r/min ($\pm 3,3$ r/s), και στις 12 000 r/min (200 r/s) με περιθώριο λάθους ± 500 r/min ($\pm 8,3$ r/s).

Αρχικά, πριν την ανάμιξη του απιονισμένου νερού με το τσιμέντο πρέπει και τα δύο να έχουν θερμοκρασία 23°C. Αφού λοιπόν ζυγιστούν, όπως αναφέραμε 349 gr νερό και 792 gr τσιμέντο, τοποθετούνται στο μίξερ μόνο το νερό στην βάση του. Έπειτα, το μίξερ ρυθμίζεται στις 4000 r/min (66,7 r/s) όπου ο χειριστής έχει 15 sec. για να τοποθετήσει το τσιμέντο μέσα στο μίξερ, χωρίς να χυθεί απ' έξω, αλλιώς η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Μετά τα 15 sec. συνεχίζεται το ανακάτεμα για 35 sec. στις 12 000 r/min (200 r/s).

5.2.1.3 Χημικές Απαιτήσεις

Οι χημικές απαιτήσεις που προβλέπονται για την κατηγοριοποίηση τσιμέντων γεωτρήσεων τύπου G έγιναν σύμφωνα με το πρότυπο API 10A/ ISO 10426-1. Στο συγκεκριμένο πρότυπο διευκρινίζονται οι απαιτήσεις και οι 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.

Πίνακας 5.10. Χημικές Απαιτήσεις τσιμέντων και Όρια API 10A

High sulfate-resistant grade (HSR)	Limits	LAB	COM
MgO (% , max)	6	2,64	1,44
SO₃ (% , max)	3	2,34	1,85
LOI (% , max)	3	2,48	1,16
Insoluble residue (% , max)	0,75	-	-
C₃S (%)	max.65	59,30	59,40
	min.48		
C₃A (% , max)	3	2,92	2,7
C₄AF + 2x C₃A (% , max)	24	21,8	19,83
Total Alkali (ισοδύναμα σε Na ₂ O - % , max)	0,75	0,56	0,46

Τα δυο τσιμέντα έχουν σημαντικές διαφορές κυρίως ως προς την περιεκτικότητα σε MgO, SO₃, LOI. Στο εργαστηριακό τσιμέντο LAB φαίνεται η επίδραση της κλινκεροποίησης σε εργαστηριακό φούρνο κυρίως ως προς τη χαμηλότερη συγκέντρωση SO₃, το οποίο σχετίζεται με την περιεκτικότητα του καυσίμου που χρησιμοποιείται στη κάμινο κλινκεροποίησης του βιομηχανικά παραγόμενου COM. Και τα δυο τσιμέντα όπως αναφέρθηκε είναι εντός των χημικών απαιτήσεων του προτύπου API 10A για κατηγοριοποίηση ως τσιμέντο OWC κατηγορίας G HSR.

5.2.1.4 Φυσικομηχανικές Απαιτήσεις

Το πρότυπο προβλέπει τη πραγματοποίηση τριών βασικών μετρήσεων για τη κατηγοριοποίηση των τσιμέντων στις προαναφερθέντες κατηγορίες. Οι μετρήσεις είναι :

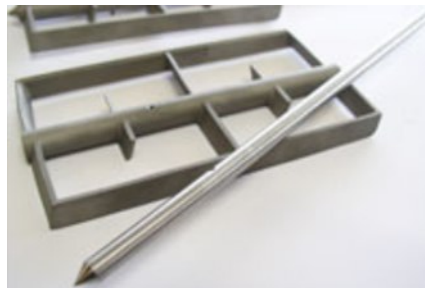
- Αντοχές
- Απώλεια Υγρών
- Χρόνος Πάχυνσης

5.2.1.4.1 Απώλεια Υγρών

Για τη μέτρηση Απώλειας Υγρών τοποθετείται στο ατμοσφαιρικής πίεσης Κονσιστόμετρο το ρευστοαιώρημα (μείγμα τσιμέντου νερού), μέσα στο οποίο θα αναδεύεται. Συγκεκριμένα το ατμοσφαιρικό Κονσιστόμετρο αποτελείται από ένα περιστρεφόμενο κυλινδρικό δοχείο, και ο τσιμεντοπολφός βρίσκεται σε ένα ελεγχόμενο ως προς την θερμοκρασία περιβάλλον. Το Κονσιστόμετρο καθώς και τα μέρη από τα οποία αποτελείται φαίνονται στην Εικόνα 5.17.



Εικόνα 5.17 Ατμοσφαιρικό Κονσιστόμετρο



Εικόνα 5.18 Πτερωτή

Τέλος, μετά από το πέρας 20 min. στο Κονσιστόμετρο , μεταφέρεται το δείγμα σε κωνική φιάλη 500 ml, από όπου τελικά παραλαμβάνεται το υπερκείμενο ρευστό. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα αποτελέσματα της δοκιμής απώλειας Υγρών.

Πίνακας 5.11 Μετρήσεις Απώλειας Υγρών για τσιμέντα LAB και COM

ΤΣΙΜΕΝΤΟ	VFF	φ
LAB	13,5	3
COM	28	4

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

$\varphi = VFF \times \rho \times m_s / 100$ όπου:

VFF : όγκος υγρού που συλλέχθηκε

ρ: συγκέντρωση του τσιμεντοπολφού - για τσιμέντα τύπου G, $\rho = 1,91$

m_s : η μάζα του τσιμεντοπολφού που μετρήθηκε στην αρχή

Τα αποτελέσματα της απώλειας υγρών για τα δύο εξετασθέντα τσιμέντα γεωτρήσεων καλύπτουν τις απαιτήσεις του προτύπου.

5.2.1.4.2 Αντοχή Σε Θλίψη

Για τα τεστ μηχανικών αντοχών σε θλίψη, η προετοιμασία του τσιμεντοπολφού είναι αντίστοιχη με αυτή που ακολουθήθηκε για τη δοκιμή Ελέγχου Ροής. Για τον τύπο τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε, ζυγίζονται $792 \pm 0,5$ 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, όπως φαίνεται παρακάτω στην εικόνα. Πρέπει να αναφερθεί ότι τα καλούπια αυτά για τα τεστ των μηχανικών αντοχών πρέπει να είναι σύμφωνα με τις απαιτήσεις του ASTM C109/C109M.

Τα καλούπια γεμίζονται μέχρι την μέση και ακολουθούν 27 χτυπήματα στο μείγμα του τσιμέντου εντός των καλουπιών. Αυτό γίνεται προκειμένου να επιτευχθεί κυρίως εξάλειψη οποιωνδήποτε 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.



Εικόνα 5.19 Καλούπια για μέτρηση αντοχών κατά ASTM C109/C109M

Μετά την τοποθέτηση των δειγμάτων 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 (Εικόνα 5.19) με τον τσιμεντοπολφό τοποθετήθηκαν στα υδατόλουτρα, σε θερμοκρασίες 35°C και 60°C. Στην συνέχεια μετά από 8 h \pm 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. \pm 7 kN/min, για δείγματα που αναμένεται να έχουν αντοχή μεγαλύτερη των 3,2 MPa (500psi). Για μικρότερα των 3,4 MPa εφαρμόζεται φορτίο 18 kN/min \pm 2 kN/min. Στον Πίνακα 5.13 φαίνονται οι τιμές που είναι αποδεκτές για κάθε τύπο τσιμέντου, για το τεστ μηχανικών αντοχών και τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα δύο τσιμέντα τα οποία είναι εντός προδιαγραφών για την επιθυμητή κατηγοριοποίηση.

5.2.1.4.3 Χρόνος πάχυνσης

Όσον αφορά το τεστ για τον χρόνο πάχυνσης όπως και οι προηγούμενες δυο μετρήσεις έγιναν σύμφωνα με το API 10A, η προετοιμασία του τσιμεντοπολφού είναι ίδια με αυτήν για το τεστ για free-fluid. Αφού λοιπόν αναμειχθεί ο τσιμεντοπολφός στο μίξερ, τοποθετείται στο δοχείο του Κονσιστόμετρου. Ένα Κονσιστόμετρο υψηλής θερμοκρασίας και πίεσης αποτελείται από ένα κυλινδρικό δοχείο για τον τσιμεντοπολφό και ένα δοχείο πίεσης ικανό να αντέχει συνθήκες υψηλών πιέσεων και θερμοκρασιών. Μεταξύ του δοχείου του τσιμεντοπολφού και των τοιχωμάτων υπάρχει κενό το οποίο γεμίζεται με κατάλληλο έλαιο. Η θερμοκρασία του ελαίου αυτού πρέπει να μπορεί να αυξάνεται μέσω του συστήματος κατά 3°C/min. Επίσης, εντός της διάταξης υπάρχει αισθητήρας θερμοκρασίας του τσιμεντοπολφού προκειμένου να μπορεί να ελεγχθεί.



Εικόνα 5.20 Κονσιστόμετρο υψηλών συνθηκών θερμοκρασίας/πίεσης

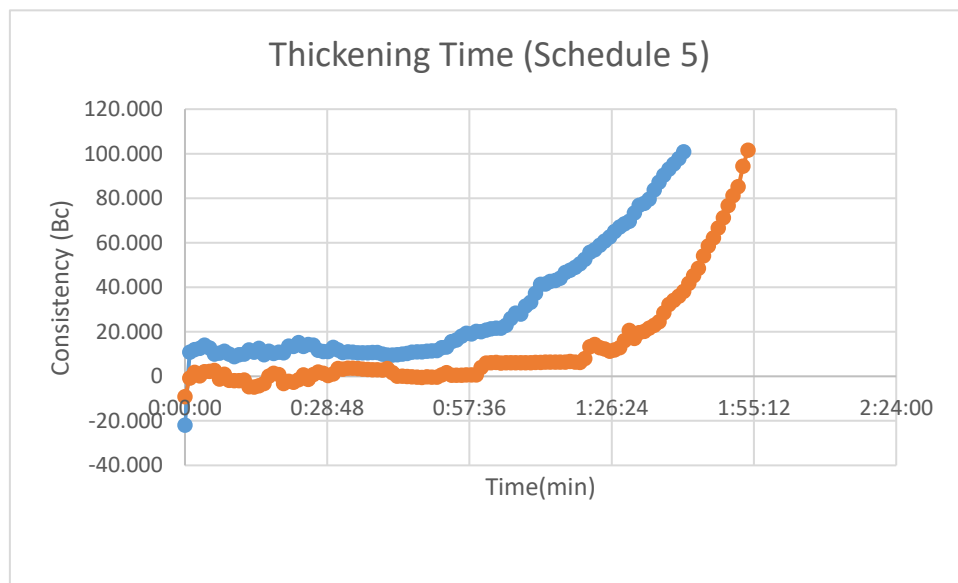
Αφού λοιπόν τοποθετηθεί ο τσιμεντοπολφός στο δοχείο χτυπάται ελαφρά προκειμένου να απομακρυνθεί ο περιεχόμενος αέρας, και το δοχείο σφραγίζεται. Τοποθετείται έπειτα, στο αυτόκλειστο περιστρεφόμενο δοχείο τοποθετώντας τον μηχανισμό ποτενσιόμετρου και γεμίζεται με λάδι. Αφού το δοχείο γεμίσει με το έλαιο σφραγίζεται η θερμοκάψουλα. Η δοκιμή πρέπει να ξεκινήσει εντός 5 min. μετά την διακοπή της ανάμειξης στο μίξερ. Εφαρμόζεται, πρόγραμμα συγκεκριμένων πιέσεων και

θερμοκρασιών σύμφωνα με το API Schedule 5 όπου οι προδιαγραφές του φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

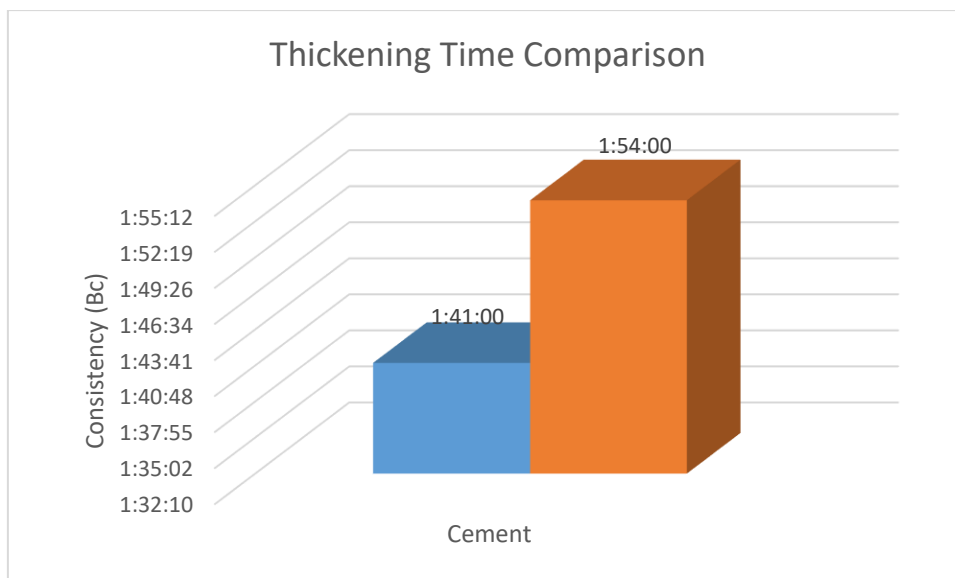
Πίνακας 5.12. Πρόγραμμα Schedule 5 για τσιμέντα τύπου G και H

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

Τέλος, καταγράφεται ο παρατηρούμενος χρόνος μεταξύ της αρχικής εφαρμογής πίεσης και θερμοκρασίας στο ατμοσφαιρικής πίεσης στο Κονσιστόμετρο και τον χρόνο στον οποίο επιτυγχάνονται 100 Bc και καταγράφεται η μεγαλύτερη τιμή Bc μεταξύ 15 min. και 30min. Αναλυτικά τα δεδομένα της δοκιμής παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.



Διάγραμμα 5.5 Πορεία Χρόνου Πάχυνσης για τσιμέντο LAB (μπλε) και COM (πορτοκαλί)



Διάγραμμα 5.6 Χρόνος Πάχυνσης για τσιμέντο LAB (μπλε) και COM (πορτοκαλί)

5.2.1.5 Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

Από τα συγκριτικά αποτελέσματα των δυο τσιμέντων που απεικονίζονται στον Πίνακα 5.13 και τα δύο τσιμέντα LAB και COM βρίσκονται εντός των απαιτήσεων για την κατηγορία API G HSR. Το τσιμέντο LAB έχει χαμηλότερες τιμές ελεύθερων ρευστών, άρα και μικρότερη απόμιξη του ρευστοαιωρήματος, άρα και μικρότερες απαιτήσεις σε πρόσθετα απώλειας ρευστών. Με συντήρηση των δειγμάτων στους 38°C παρουσιάζουν αντίστοιχες αντοχές, ενώ όταν πραγματοποιήθηκε η συντήρηση στους 60°C το τσιμέντο LAB παρουσίασε υψηλότερες αντοχές. Εντός 15-30min η υψηλότερη τιμή συνεκτικότητας (Bc) είναι αντίστοιχη για τα δύο τσιμέντα (LAB: 13Bc, COM:14Bc) άρα για αυτό το χρονικό διάστημα είναι αντλήσιμο. Επίσης το τσιμέντο σταματά LAB σταματά να είναι αντλήσιμο (100Bc) νωρίτερα από το COM. Επίσης όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.5, η καμπύλη ειδικά μετά τα πρώτα 60min έχει μεγαλύτερη κλίση για το LAB, άρα η μετάβαση από την αντλήσιμη κατάσταση στη μη αντλήσιμη είναι σταδιακή. Η συμπεριφορά του COM είναι επιθυμητή διότι το ρευστοαιώρημα παραμένει περισσότερο χρόνο αντλήσιμο.

Πίνακας 5.13 Φυσικοχημικομηχανικές Απαιτήσεις τσιμέντων και Όρια API 10A

Parameter	Limits	LAB		Com	
Free-fluid content (<i>%, max</i>)	5,9	3		4	
Minimum Compressive Strength (<i>8h curing time - MPa</i>)					
Final Curing Time 38°C	2,1	3,19	3.32 (Average)	2,87	3.29 (Average)
		3,37		3,59	
		3,39		3,41	
Final Curing Time 60°C	10,3	13	13.9 (Average)	11,86	9,87 (Average)
		13,2		8,88	
		15,5		8,88	
Maximum Consistency (<i>15-30 minutes – B_c</i>)	30	13		14	
Thickening-time (<i>minimum/maximum - min</i>)	90	101		114	
	120				

5.2.2 Μελέτη Ενυδάτωσης

Τα θραύσματα των δοκιμίων κονιάματος LAB και COM που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκαν για να διερευνηθούν οι διάφορες ενώσεις που υφίστανται στην τσιμεντόπαστα του κονιάματος καθώς και για τη συλλογή χρήσιμων πληροφοριών επί της δομής ορισμένων ενώσεων μέσω της μέτρησης περίθλασης ακτινών X (XRD). Τα θραύσματα όλων των συνθέσεων εμποτίστηκαν σε ποτήρι ζέσεως με ακετόνη για μία μέρα 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 στο κονίαμα πραγματοποιήθηκαν με γνώμονα τη ηλικία του τσιμέντου και σε πιο στάδιο έχει φτάσει η ενυδάτωση του σε αυτή την ηλικία.

5.2.2.1 Χαρακτηρισμός με περίθλαση ακτινών X (XRD)

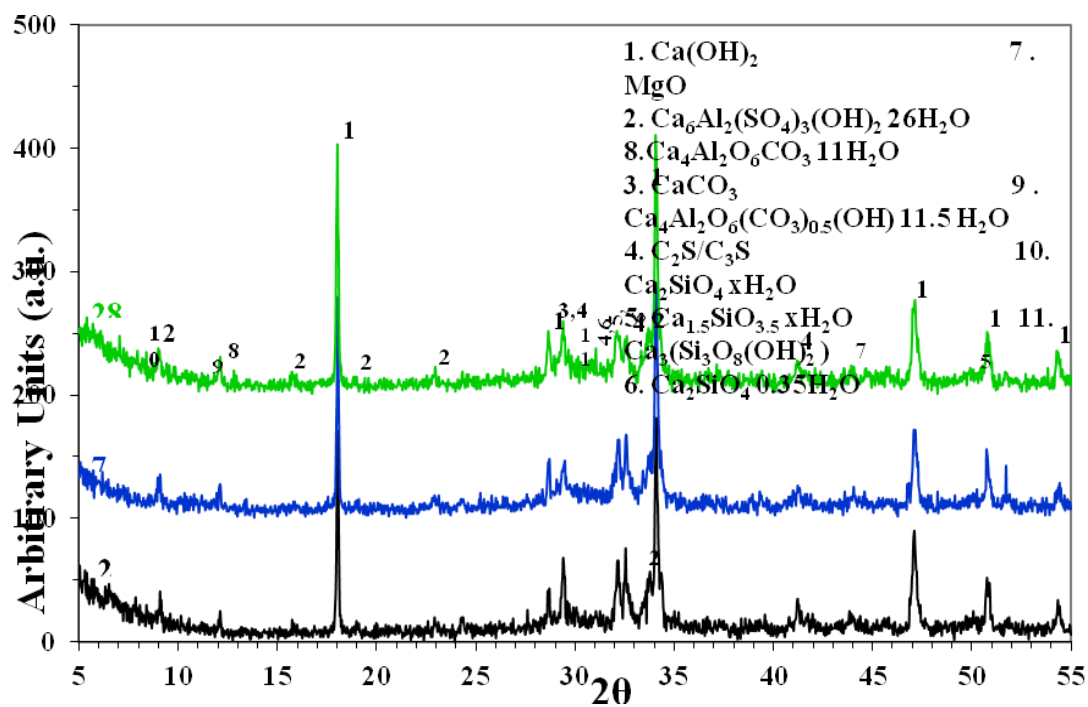
Η ορυκτολογική ανάλυση των πρώτων υλών πραγματοποιήθηκε με περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD, D5000 Siemens). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε εύρος μοιρών 5-70° (2θ), με ακτινοβολία Cu Kα, τάση 40 kV και ένταση 30 mA, με βήμα 0.01° και ταχύτητα 1deg/min. Οι κορυφές που εντοπίζεται για τον ασβεστόλιθο είναι ο ασβεστίτης (CaCO₃) και ο χαλαζίας (SiO₂).

Οι κύριες κορυφές για τον αργιλικό σχιστόλιθο είναι οι χαλαζίας (SiO₂) και ιλλίτης (((K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀((OH)₂,H₂O))) και σαν δευτερεύουσες οι :

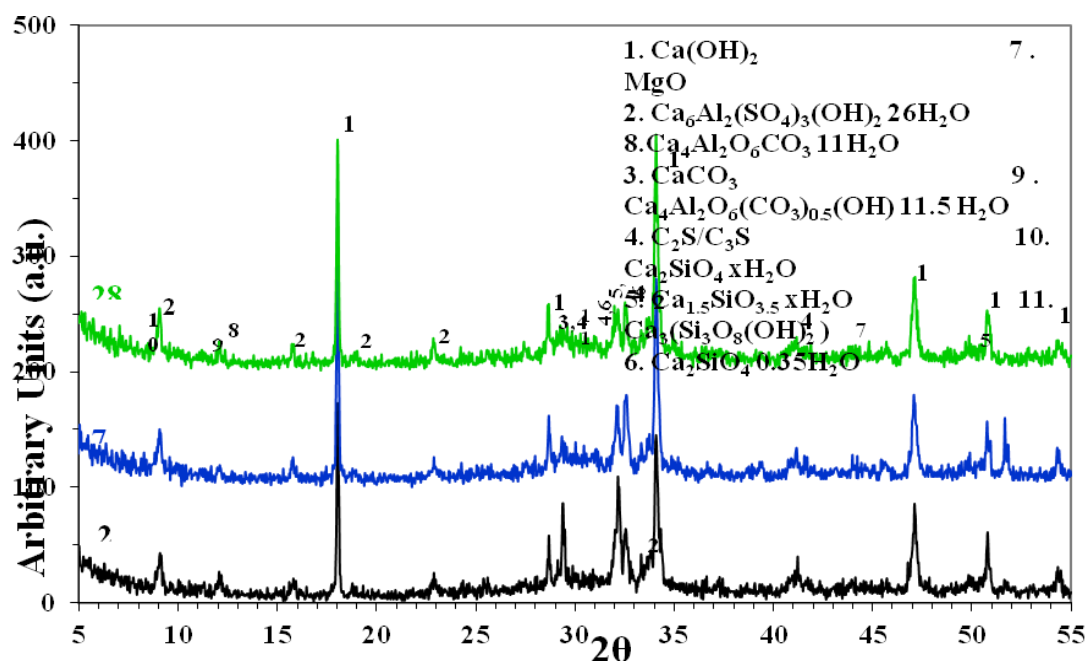
- ασβεστίτης (CaCO₃),
- δολομίτης ((CaMg(CO₃)₂), και
- κλινοχλωρίτης (Mg_{2.5}Fe_{1.65}Al_{1.5}Si_{2.2}Al_{1.8}O₁₀(OH)₈).

5.2.2.2 Αποτελέσματα XRD

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων XRD, όλων των θραυσμάτων φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 5.7 Ανάλυση με XRD για χρόνους ενυδάτωσης 2,7,28 ημερών του τσιμέντου COM



Διάγραμμα 5.8 Ανάλυση με XRD για χρόνους ενυδάτωσης 2,7,28 ημερών του τσιμέντου LAB

Από τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης φαίνεται ο ετρινγκίτης και ο πορτλαντίτης που είναι προϊόντα ενυδάτωσης, και η παρουσία του ετρινγκίτη στο δείγμα LAB είναι υψηλότερη λόγω της παρουσίας των θειικών.

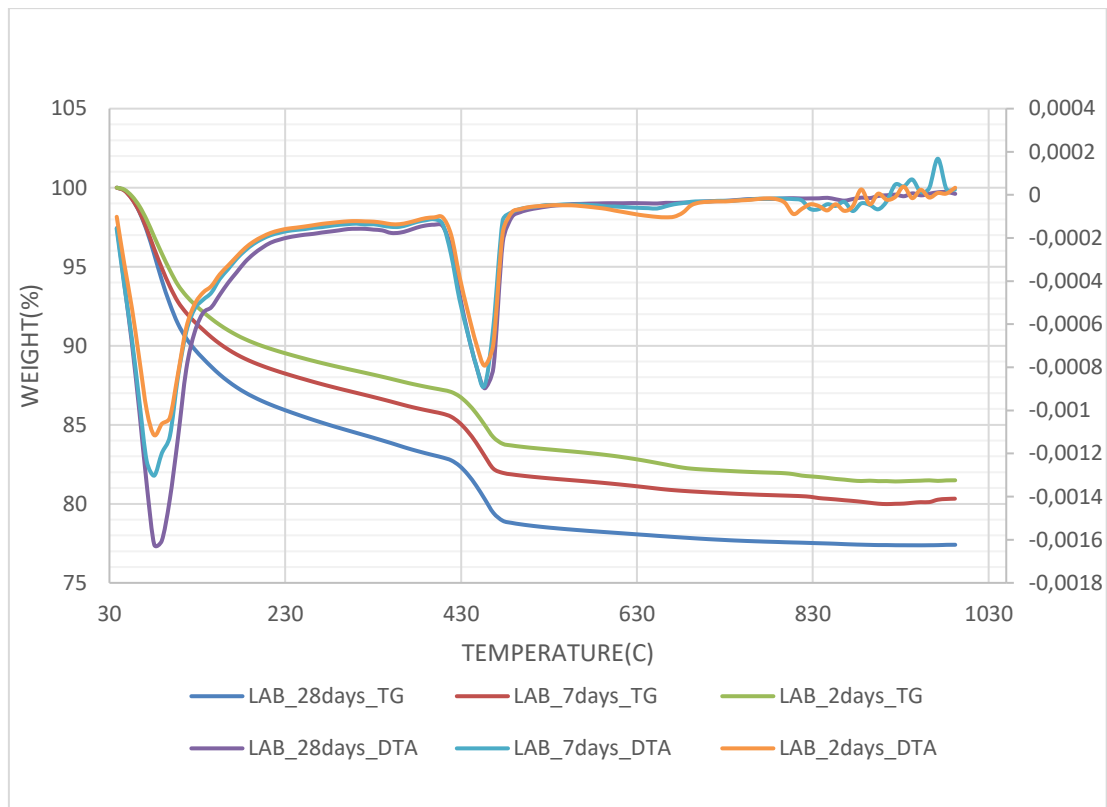
5.2.2.3 Χαρακτηρισμός με Θερμοβαρυμετρική Ανάλυση (TGA)

Μέσω της μεθόδου της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης 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 .

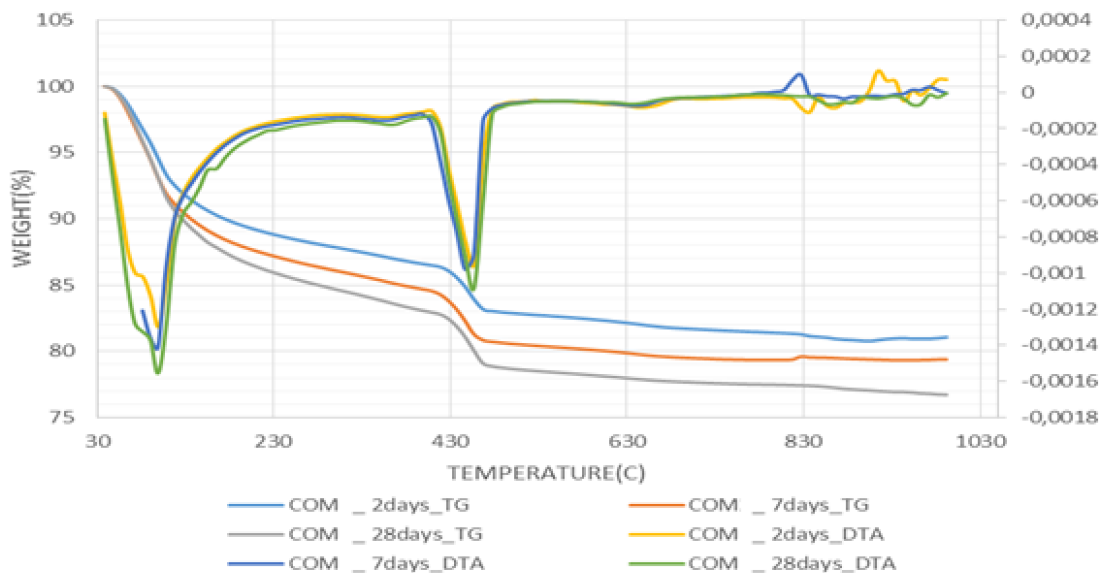
Τα κονιάματα που επιλέχθηκαν είχαν λειοτριβηθεί στο αχάτι στην επιθυμητή λεπτότητα, όπως ακριβώς και για τη μέτρηση XRD. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το TGA/SDTA 851 της METTLER TOLEDO. Το δείγμα, βάρους 45-88mg, εισήχθη σε χωνευτήριο πλατίνης με χωρητικότητα 70ml, και τοποθετήθηκε στο όργανο.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

5.2.2.4 Αποτελέσματα θερμικής ανάλυσης (TGA-DTG)

Στα παρακάτω Διαγράμματα αποδίδονται οι καμπύλες της θερμικής βαρυμετρικής (TG) και της διαφορικής θερμικής βαρυμετρικής (DTG) των δειγμάτων LAB και COM.



Διάγραμμα 5.9 Ανάλυση με TG/DTA για χρόνους ενυδάτωσης 2,7,28 ημερών του τσιμέντου LAB



Διάγραμμα 5.10. Ανάλυση με TG/DTA για χρόνους ενυδάτωσης 2,7,28 ημερών του τσιμέντου COM

Από την θερμική ανάλυση ταυτοποιούνται τα προϊόντα της ενυδάτωσης όπως ο ετρινγκίτης σε θερμοκρασία περίπου των 100°C, και ο πορτλαντίτης στους 450°C. Επίσης έχουμε απουσία CaCO₃ που εμφανίζεται άνω των 700°C. Επίσης παρατηρείται πιο έντονη

ενυδάτωση του τσιμέντου LAB , όπως υποδεικνύουν οι υψηλές τιμές Ca(OH)_2 (450°C). Τα αποτελέσματα της θερμικής ανάλυσης έρχονται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης.

Στα παραπάνω διαγράμματα παρατίθενται ενδεικτικά οι αναλύσεις TGA των δειγμάτων, στην οποία έχει γίνει διακοπή ενυδάτωσης στις 2, 7, 14 και 28 ημέρες. Οι αναλύσεις αυτές σε συνδυασμό με την αντίστοιχη ανάλυση του καθαρού τσιμέντου, συντελούν στη διευκρίνιση των χημικών αντιδράσεων που έχουν λάβει χώρα λόγω της ενυδάτωσης του τσιμέντου. Αρχικά, στις θερμοκρασίες $100-250^\circ\text{C}$ εκλύεται θερμότητα λόγω εξώθερμων αντιδράσεων που αποδίδονται στην διάσπαση του ετρινγκίτη (AFt) και των μονοθειικών (AFm), ειδικά στην πάστα των 28 ημερών, καθώς και του κύριου προϊόντος των αντιδράσεων ενυδάτωσης, C-S-H. Όπως είναι γνωστό, κατά την πορεία των αντιδράσεων ενυδάτωσης, η περιεκτικότητα σε ετρινγκίτη μειώνεται ενώ αυξάνεται η περιεκτικότητα σε μονοθειικά άλατα. Στη συνέχεια, στις θερμοκρασίες $400-500^\circ\text{C}$ φαίνεται μία εξώθερμη αντίδραση που υποδεικνύει την παρουσία του πορτλαντίτη (CH) Τέλος, στις θερμοκρασίες $600-800^\circ\text{C}$ λαμβάνει χώρα μία εξώθερμη αντίδραση. Η αντίδραση αυτή είναι η διάσπαση του ανθρακικού ασβεστίου CaCO_3 (ασβεστίτη) σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και διοξειδίου του άνθρακα.

5.2.3 Ιξωδομετρία

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε περιγράφεται παρακάτω είναι σύμφωνα με το API 10B και εφαρμόζεται σε ιξωδόμετρο ατμοσφαιρικής πίεσης. Για τις ανάγκες της δοκιμής χρησιμοποιήθηκε το Όργανο: Fann Model 35 Viscometer (Εικόνα 5.21). Χρησιμοποιώντας μία θερμασμένη διάταξη δοχείου (heated cup assembly), επαρκώς μεγάλη ώστε να επιτρέπεται καλός έλεγχος της θερμοκρασίας, τοποθετείται αρκετό νερό στο δοχείο (cup) του ιξωδομέτρου ούτως ώστε να καλύπτεται το στροφέιο (rotor) ως το σημειωμένο (επί του στροφέιου) επίπεδο, χωρίς όμως το στροφέιο ή ο κύλινδρος (bob) να ακουμπάνε τον πάτο του δοχείου (cup). Ανασηκώνεται το δοχείο ούτως ώστε το νερό να καλύπτει το στροφέιο ως το σημειωμένο επίπεδο. Το στροφέιο μπορεί να απομακρυνθεί από το ιξωδόμετρο και να τοποθετηθεί εντός του δοχείου κατά την διάρκεια της θέρμανσης. Προθερμαίνεται το στροφέιο, ο κύλινδρος (bob) και το δοχείο στην θερμοκρασία της δοκιμής. Προετοιμάζεται και ετοιμάζεται το υπό δοκιμή υγρό βάση της διαδικασίας που περιγράφεται στο API 10A. Τα Δείγματα που δοκιμάστηκαν είναι τα LAB και COM με νερό θερμοκρασίας 30°C και λόγο $w/c=0,44$.



Εικόνα 5.21 Ιξωδόμετρο

5.2.3.1 Καθορισμός ρεολογικών ιδιοτήτων

Ξηραίνεται το στροφέιο, ο κύλινδρος (bob) και το δοχείο (cup) αμέσως πριν την δοκιμή και επανασυναρμολογείται το στροφέιο και κύλινδρο 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 δοθεί 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 ιξωδομέτρου 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 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ καθόλη την διάρκεια της δοκιμής μέσω της χρήσης μίας θερμασμένης εγκατάστασης δοχείου (heated cup assembly), 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.

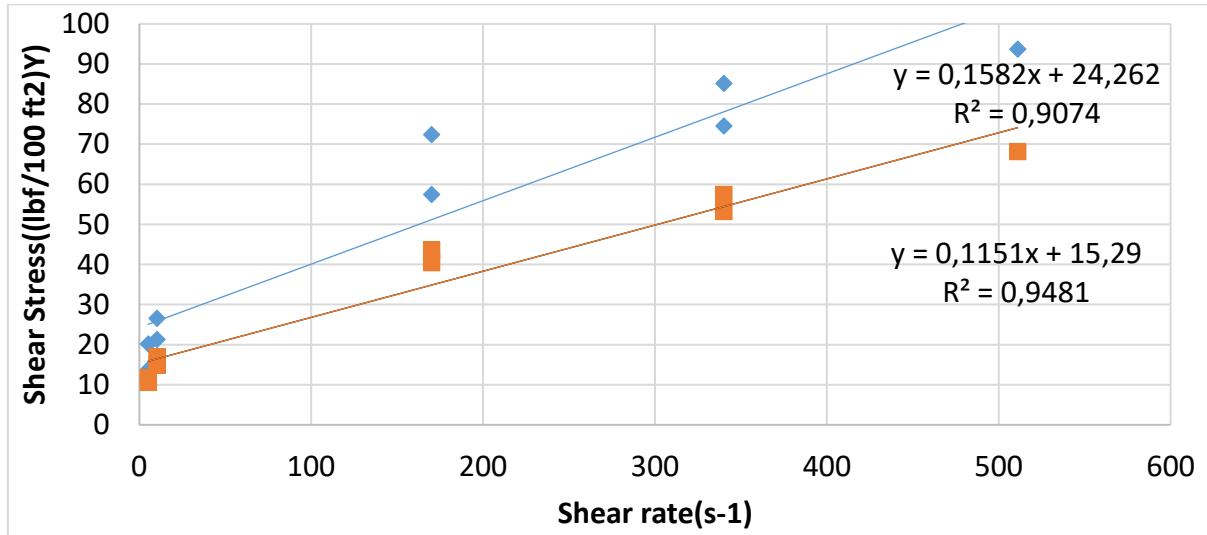
Έχοντας το στροφείο να περιστρέφεται στις 3 στροφές/λεπτό ανασηκώνεται το δοχείο (cup) έως ότου το υγρό να είναι στο ίδιο επίπεδο με την σημειωμένη γραμμή επί του στροφείου. Σημειώνεται η αρχική τιμή ένδειξης/ανάγνωσης του οργάνου μετά από 10 δευτερόλεπτα περιστροφής στις 3 στροφές/λεπτό. Σημειώνονται 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. Το να εκτείνονται τσιμεντοπολφοί (cement slurries) σε ταχύτητες παραπάνω 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 υδατοαιωρήματος (slurry) που βρίσκεται εντός του δοχείου (cup) του ιξωδομέτρου. 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, η 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.

5.2.3.2 Αποτελέσματα Ιξωδομετρίας

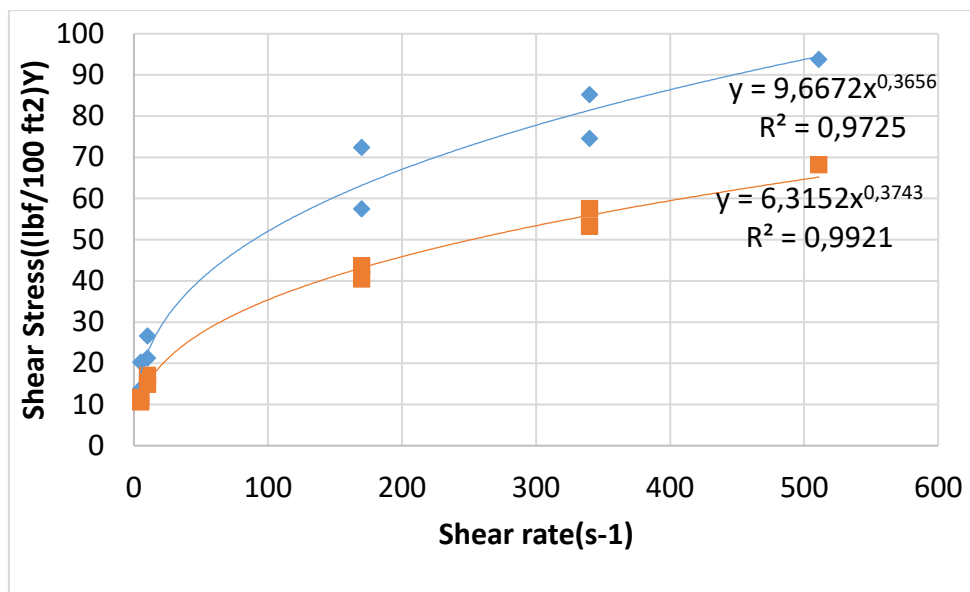
Ακολουθούν τα αποτελέσματα της ιξωδομετρίας όπως προέκυψαν από την διαδικασία:



Διάγραμμα 5.11 Μοντέλο Bingham για την εξεύρεση του Κινηματικού Ιξώδους LAB (μπλε) και COM (πορτοκαλί)

Πίνακας 5.14 Υπολογισμός παραμέτρων Μοντέλου Bingham για την εξεύρεση του Κινηματικού Ιξώδους

	LAB	COM
τ_y	24,262	15,290
μ_p	0,158	0,115



Διάγραμμα 5.12 Μοντέλο Power Law για την εξεύρεση του Δυναμικού Ιξώδους LAB (μπλε) και COM (πορτοκαλί)

Πίνακας 5.15 Υπολογισμός παραμέτρων Μοντέλου Power Law για την εξεύρεση του Δυναμικού Ιξώδους

	LAB	COM
K	9,667	6,315
n	0,366	0,374

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι και τα δύο τσιμέντα ανταποκρίνονται καλύτερα στο μοντέλο Power Law με το τσιμέντο COM έχει χαμηλότερη διατμητική τάση δηλαδή το τσιμέντο COM , φέρει μικρότερη αρχική αντίσταση στην ανάδευση. Συγκρίνοντας με τις μετρήσεις Χρόνου πάχυνσης παρατηρείται ότι στο τσιμέντο LAB μειώνεται η συνεκτικότητα του γρηγορότερα από ότι το COM.

Κεφάλαιο 6.

6.1 ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΣΤΙΣ ΕΠΙΔΟΣΕΙΣ ΤΟΥ ΡΕΥΣΤΟΑΙΩΡΗΜΑΤΟΣ

6.1.1 Υλικά και Μέθοδοι

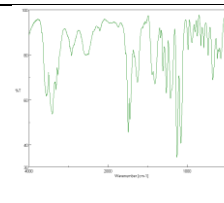
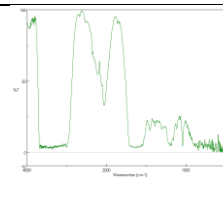
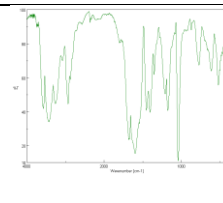
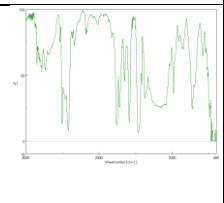
Ο αρχικός σχεδιασμός του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου ξεκινά με τον προσδιορισμό των γενικών ιδιοτήτων που απαιτούνται για τις συγκεκριμένες συνθήκες που επικρατούν σε κάθε πηγάδι γεώτρηση πετρελαίου. Το ρευστοαιώρημα πρέπει να παραμείνει αντλήσιμο για επαρκή χρόνο και μόλις τοποθετηθεί το τσιμέντο, πρέπει να αναπτύξει αντοχές σε συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Για το λόγο αυτό, δαπανάται σημαντικός εργαστηριακός χρόνος για τη δοκιμή ρευστοαιωρημάτων για τον έλεγχο του χρόνου πάχυνσης και τον προσδιορισμό της απαιτούμενης συγκέντρωσης επιβραδυντή και τη σύγκριση με τις επιδόσεις που απαιτούνται σε πραγματικές επιδόσεις πηγαδιού.

Οι δοκιμές χρόνου πάχυνσης και αντοχής σε θλίψη αν και είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τις επιδόσεις στις πραγματικές συνθήκες δεν μπορεί να δώσουν ακριβή εκτίμηση για τον προβλεπόμενο χρόνο τοποθέτησης. Για την ύπαρξη μεγαλύτερων χρόνων αντλησιμότητας κατά την τοποθέτηση χρησιμοποιούνται επιβραδυντές και επιταχυντές σαν πρόσθετα για τη ρύθμιση του χρόνου πάχυνσης ενώ διαφορετικά πρόσθετα χρησιμοποιούνται για την επίτευξη άλλων επιθυμητών επιδόσεων. Η επιλογή των προσθέτων συνήθως στηρίζεται σε κριτήρια κόστους διαθεσιμότητας αλλά και συμβατότητας των προσθέτων τόσο μεταξύ τους όσο και για την εφαρμογή στις συγκεκριμένες πραγματικές συνθήκες που επικρατούν στο πηγάδι.

Για την διερεύνηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσθέτων και την επίδραση στο χρόνο πάχυνσης του ρευστοαιωρήματος σε συνθήκες υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας παρασκευάστηκαν ρευστοαιωρήματα ακολουθώντας το API 10B.

Τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται παρακάτω με συλλογή δεδομένων από τα Δελτία Δεδομένων Ασφαλείας του Υλικού (Material Safety Data Sheet - MSDS) και ανάλυση των φασμάτων που πάρθηκαν με χρήση Φασματοσκοπίας υπερύθρου (FT-IR). Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε σε όλα τα δείγματα με σκοπό την ταυτοποίηση των ενώσεων. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα στα οποία αποτυπώνεται η περιοχή ταυτοποίησης των ενεργών μορίων και των χαρακτηριστικών ομάδων τους .

Πίνακας 6.1 Συνοπτικός Πίνακας Προσθέτων που χρησιμοποιήθηκαν

Κωδικός	Επιβραδυντής (RE)	Ρυθμιστής Απώλειας Ρευστών(FL)	Ρυθμιστής Μείωσης Διασποράς (FR)	Αντιαφριστικό (DF)
Κύρια Δράση	Αυξάνει το χρόνο πάχυνσης	Διατηρεί σταθερή την αναλογία νερού/στερεού και ελέγχει το ποσοστό απώλειας υγρού	Βελτιώνει τις ιδιότητες ροής του πολφού - Διασκορπιστής	Αντιαφριστικό
Ενεργά Συστατικά	Carboxymethylhydroxyethyl cellulose	acrylamidot-2acrylamido-2methylpropane	Carboxylate Sulfonated Polysaccharide	Silicon Oil
Περιεκτικότητα	0,25% bwoc	0,15% bwoc	0,15% bwoc	0,15% bwoc
Διάγραμμα FTIR				

Για τον τύπο τσιμέντου που χρησιμοποιήθηκε, τύπου G, αναμιγνύονται $792 \pm 0,5$ gr τσιμέντου και $349 \pm 0,5$ gr νερό, όπως απαιτείται από το πρότυπο API 10A, άρα ο λόγος W/C=44% κρατήθηκε σταθερός για όλες τις σειρές πειραμάτων. Σε όλες τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκε η ίδια παρτίδα τσιμέντου. Το τσιμέντο δοκιμάστηκε και πληρούσε τις προδιαγραφές API 10A. Σε όλες τις δοκιμές, τα ρευστοαιωρήματα αναμίχθηκαν σύμφωνα με τις διαδικασίες που περιγράφονται στο API RP 10B (35s σε κατάλληλο μπλέντερ). Η επιλογή των συγκεντρώσεων των προσθέτων έγινε με σκοπό ο χρόνος πάχυνσης του ρευστοαιωρήματος μόνο παρουσία επιβραδυντή να χρησιμοποιηθεί σαν αναφορά και να είναι μικρότερος από 3 ώρες και ο χρόνος πάχυνσης των ρευστοαιωρημάτων με κάθε ένα πρόσθετο απουσία επιβραδυντή να μην παρουσιάζει σημαντική επίδραση στο χρόνο πάχυνσης του ρευστοαιωρήματος. Για τις τελικές συγκεντρώσεις πραγματοποιήθηκαν δοκιμές και χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικά δεδομένα (ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι).

Πίνακας 6.2 Σύσταση Επιλεγμένων Ρευστοαιωρημάτων

Ρευστοραιώρημα SL	LAB	Νερό	RE 0.25% BVOC	FL 0.15% BVOC	FR 0.15% BWOC	DF 0.15% BVOC
SL1	X	X	-	-	-	-
SL2	X	X	X	-	-	-
SL3	X	X	-	X	-	-
SL4	X	X	-	-	X	-
SL5	X	X	-	-	-	X
SL6	X	X	X	X	-	-
SL7	X	X	X	-	X	-
SL8	X	X	X	-	-	X
SL9	X	X	X	X	X	-
SL10	X	X	X	-	X	X
SL11	X	X	X	X	-	X
SL12	X	X	X	X	X	X

Πίνακας 6.3. Πρόγραμμα API Schedule 17 για βάθη 5000 ft

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

Πίνακας 6.4 Σύσταση Μη επιλεγμένων Ρευστοαιωρημάτων

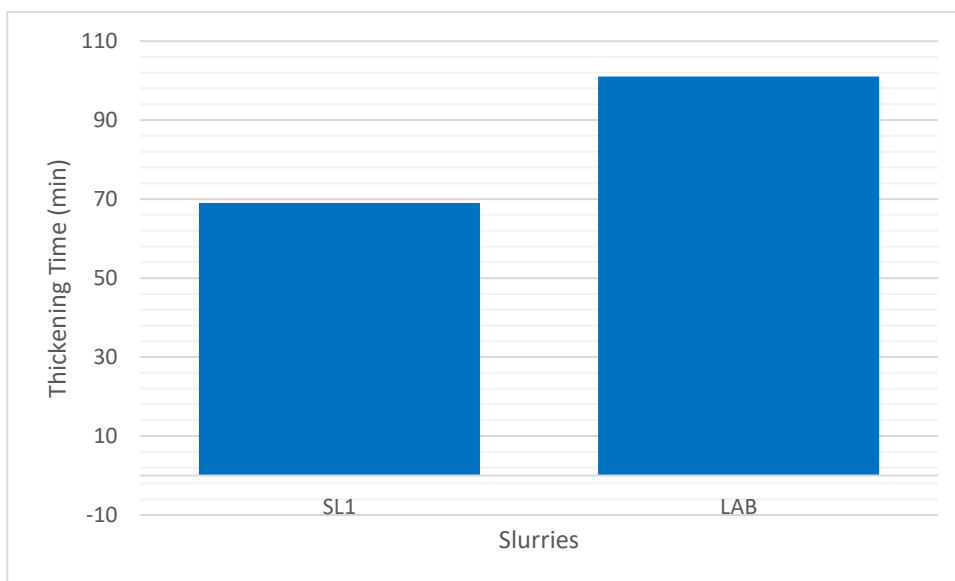
Ρευστοραιώρημα	LAB	Νερό	RE % BVOG	DF % BVOG
SL				
SL1	X	X	-	-
SL2	X	X	0,25	-
SL2RE+	X	X	0,3	-
SL2RE++	X	X	1,5	-
SL5	X	X	-	0.15
SL5DF++	X	X		1

Οι τελικές συγκεντρώσεις είναι 0,15% bvoc Defoamer, 0,15% bvoc Friction Reducer, 0,15% bvoc Fluid Loss, 0,25% bvoc Retarder, επιπλέον της αρχικής σύστασης τσιμέντου και νερού. Τα ρευστοαιωρήματα που παρασκευάστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2. Για τις ανάγκες αυτής της μέτρησης ακολουθήθηκε η διαδικασία που αναφέρθηκε προηγουμένως και εφαρμόστηκε το API Schedule 17 που ανταποκρίνεται σε βάθη 5000ft (Πίνακας 6.3). Στο πίνακα 6.4 παρουσιάζονται επιπλέον συνθέσεις που δεν πέτυχαν τους στόχους που αναφέρθηκαν αλλά παρουσίασαν ενδιαφέρον.

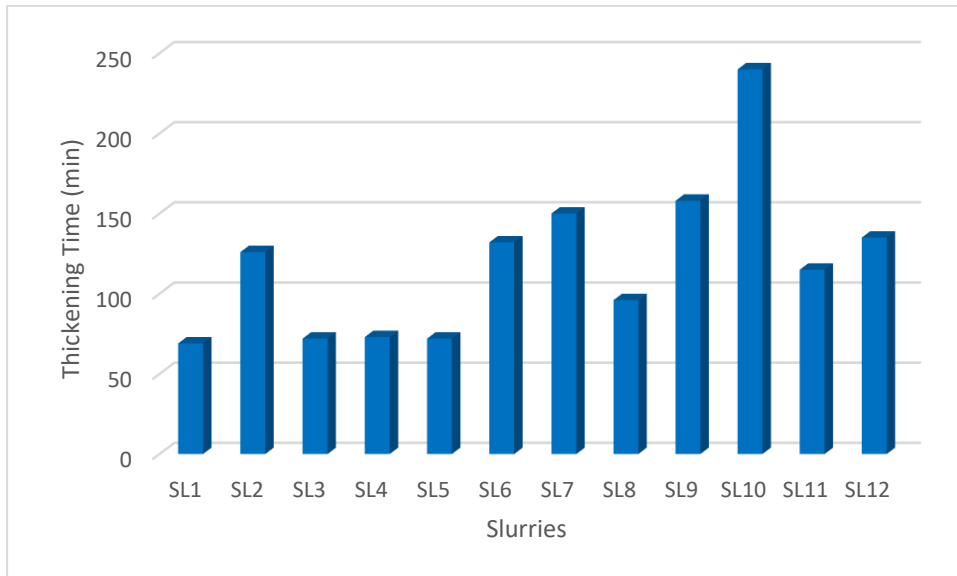
6.1.2 Συνδυαστική Επίδραση Σταθερών Αναλογιών Προσθέτων στο Χρόνο Πάχυνσης

Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζεται η αύξηση του χρόνου πάχυνσης σε διαφορετικές συγκεντρώσεις. Παρατηρείται ότι με μικρή αύξηση στη συγκέντρωση η επιβράδυνση είναι σαφής. Αναλυτικά τα αποτελέσματα της παρούσας συγκριτικής μελέτης παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ, και ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙV.

Στο Διάγραμμα 6.1 παρουσιάζεται η διαφορά στον τελικό Χρόνο Πάχυνσης λόγω των διαφορετικών συνθηκών μέτρησης. Το πρόγραμμα θερμοκρασιών/ Πίεσης Schedule 5 στο ποίο δοκιμάστηκε το τσιμέντο LAB, οδήγησε σε υψηλότερο χρόνο, άρα το τσιμέντο παραμένει περισσότερη ώρα εργάσιμο σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και πιέσεις



Διάγραμμα 6.1 Χρόνος Πάχυνσης μέχρι τα 100 Bc απουσία προσθέτων στο API Schedule 17 (αριστερά) και στο API Schedule 5 (δεξιά)



Διάγραμμα 6.2 Χρόνος Πάχυνσης μέχρι τα 100 Bc παρουσία προσθέτων στο API Schedule 17

Όπως παρατηρείται στο πρόγραμμα Schedule 17 πιέσεων/θερμοκρασιών έχουμε μείωση του χρόνου πάχυνσης του καθαρού τσιμέντου. Δοκιμάζοντας διαφορετικές αναλογίες επιβραδυντή (ακόμα και με μικρές αλλαγές σε αναλογίες 0,05%), παρατηρήθηκε σημαντική επίδραση στο χρόνο πάχυνσης (SL2RE+ με 0.3%RE, TT=4:43:00, 0.25%RE, TT=2:06:00). Για τα μείγματα ρευστοαιωρημάτων και τη μελέτη της συνδυαστικής επίδρασης των προσθέτων επιλέχθηκε αναλογία 0.25% του επιβραδυντή καθώς είχε σημαντική επίδραση στο ρευστοαιώρημα αλλά οι χρόνοι παρέμεναν μικρότεροι των 2,5h (SL2 με 0.25%RE: TT=2:06:00, CEM:TT=1:09:00). Τέθηκε ο συγκεκριμένος στόχος για την ασφαλέστερη παρακολούθηση των πειραμάτων (για το 0.3%RE, ο χρόνος πάχυνσης ήταν πάνω από 4h) και αποφεύχθηκε η συνεχής λειτουργία του οργάνου σε τόσο υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας πίεσης. Αναλυτικά τα αποτελέσματα της παρούσας συγκριτικής μελέτης παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III.

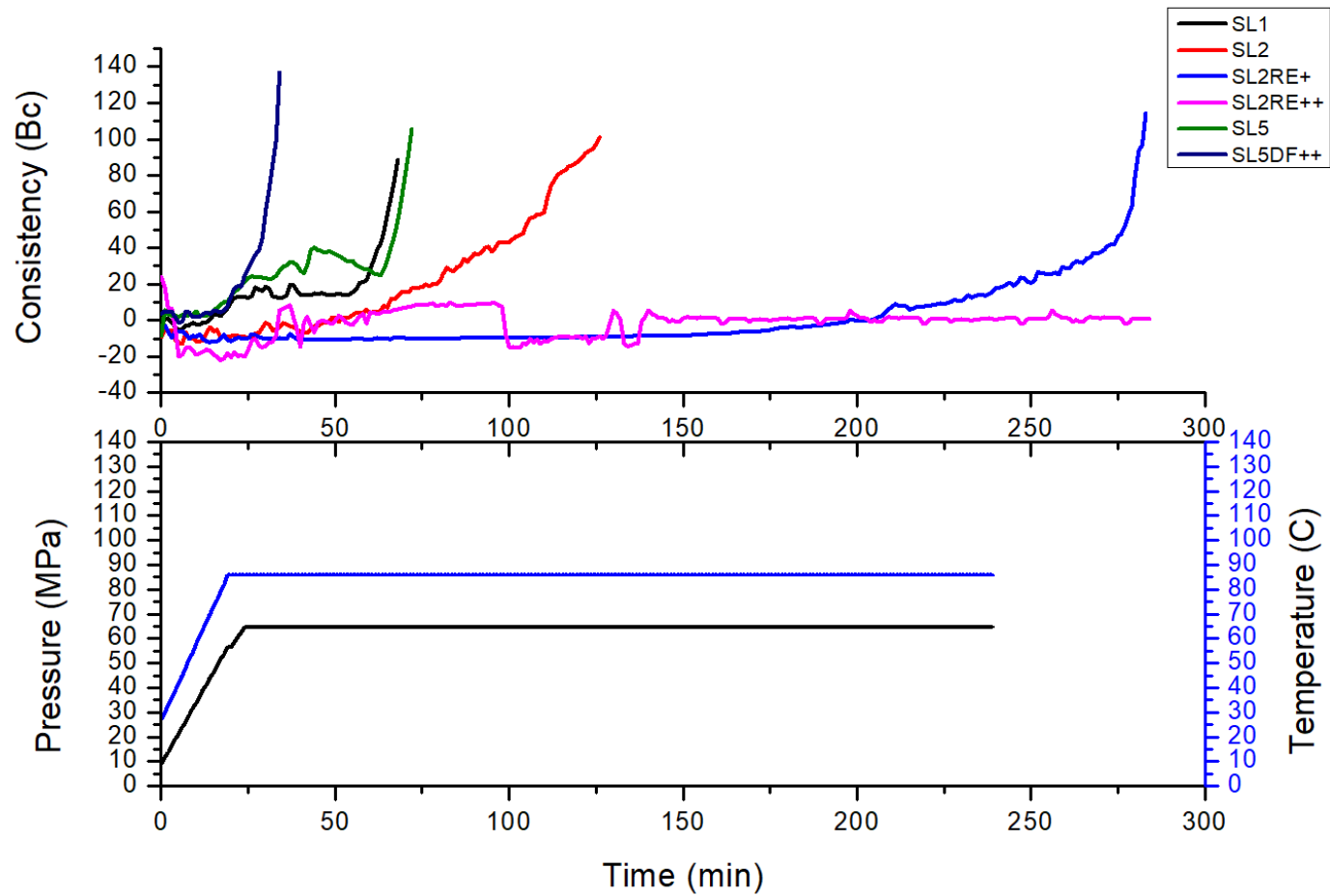
Πίνακας 6.5 Χρόνοι Πάχυνσης μέχρι τα 100 Bc παρουσία προσθέτων στο API Schedule 17

Ρευστοαιωρήματα	Χρόνος Πάχυνσης (h)	Χρόνος Πάχυνσης (min)	Δράση ως προς το SL1	Δράση ως προς το SL2
SL1	1:09:00	69,00	Αναφορά	-
SL2	2:06:00	126,00	Επιβραδυντική	Αναφορά
SL3	1:12:00	72,00	Μικρή Επίδραση	-
SL4	1:13:00	73,00	Μικρή Επίδραση	-
SL5	1:12:00	72,00	Μικρή Επίδραση	-
SL6	2:12:00	132,00	Επιβραδυντική	Μικρή Επίδραση
SL7	2:30:00	150,00	Επιβραδυντική	Μικρή Επίδραση
SL8	1:36:00	96,00	Επιβραδυντική	Επιταχυντική
SL9	2:38:00	158,00	Επιβραδυντική	Μικρή Επίδραση
SL10	4:00:00	240,00	Επιβραδυντική	Επιβραδυντική
SL11	1:55:00	215,00	Επιβραδυντική	Μικρή Επίδραση
SL12	2:15:00	135,00	Επιβραδυντική	Μικρή Επίδραση
SL2RE+	4:43:00	283,00	Επιβραδυντική	Επιβραδυντική
SL2RE++	>5:00:00	>300,00	Επιβραδυντική	Επιβραδυντική
SL5DF++	0:34:00	34,00	Επιταχυντική	-

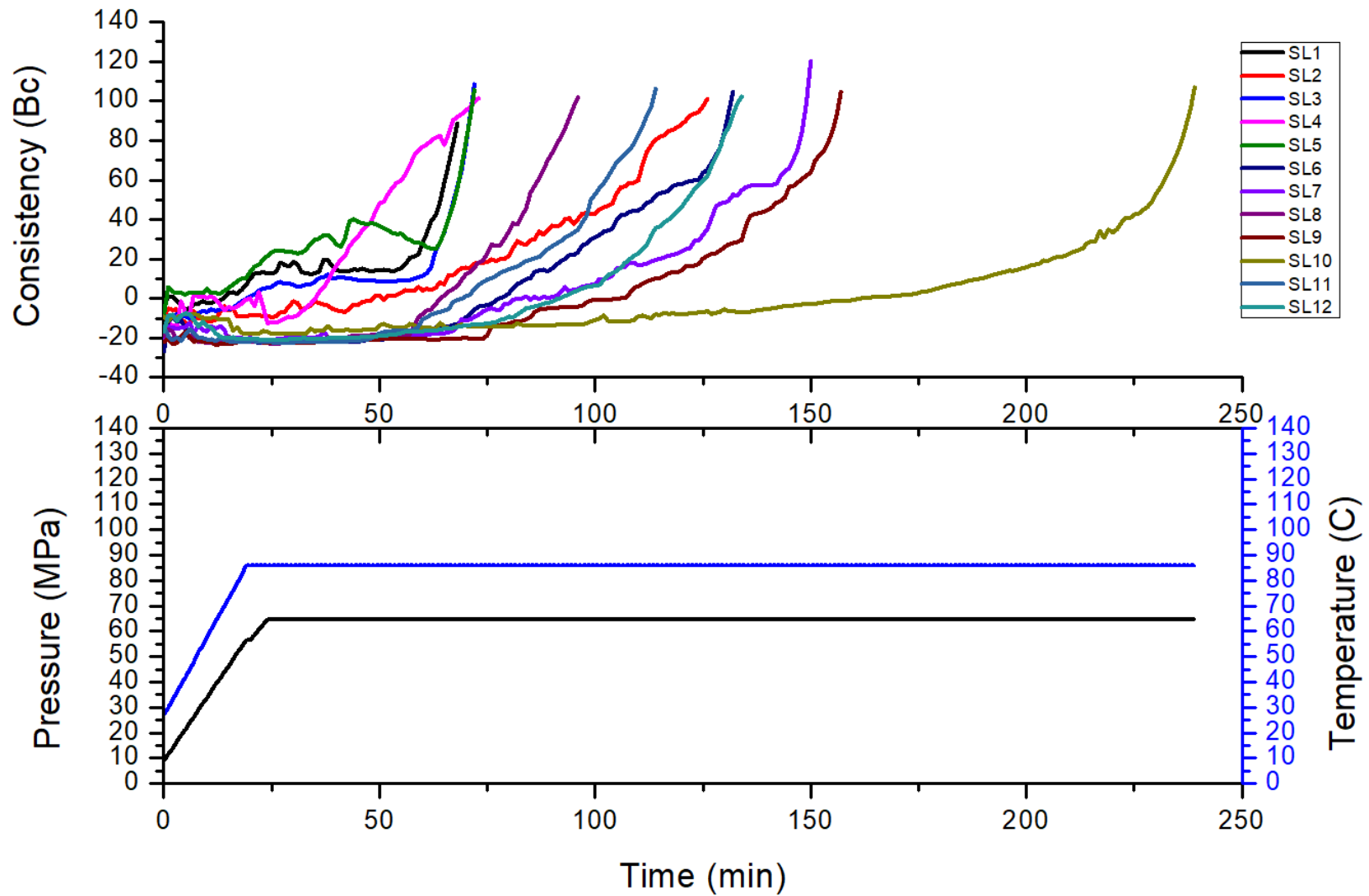
Από τον Πίνακα 6.5 είναι αντιληπτή η επίδραση των συνθηκών υψηλής θερμοκρασίας/πίεσης στο καθαρό τσιμέντο (SL1: TT:1:09:00). Οι χρόνοι πάχυνσης για το τσιμέντο που μελετήθηκε στο SCH5 ήταν TT>1,50h. Επίσης είναι εμφανής η επιταχυντική δράση που έχει το αντιαφριστικό πρόσθετο (SL5DF++ με 1.0%DF, TT=0:34:00). Αυτό μπορεί να συνδεθεί με την αποτελεσματικότητα του συγκεκριμένου αντιαφριστικού (Silicon Oil), ώστε να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη προσφροφητικότητα των στερεών άρα γρηγορότερη πραγματοποίηση της αντίδρασης ενυδάτωσης. Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι με αύξηση του δεν λειτουργεί επιταχυντικά (SL5 με 0.15%DF:TT=1:12:00). Τελικά επιλέχθηκε η σύσταση 0.15%DF καθώς δεν επηρεάζει σημαντικά το χρόνο πάχυνσης του καθαρού τσιμέντου.

Με αντίστοιχο κριτήριο επιλέχθηκαν και οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων προσθέτων (SL3 με 0.15%FL: TT=1:12:00, SL4 με 0.15%FR: TT=1:13:00). Το ρευστοαιώρημα (0.15%FR & 0.25%RE: TT=2:30:00) περιέχει και ρυθμιστή διασποράς άρα επιβεβαιώνεται ότι δρα επιβαρυντικά. Αλλαγή αναμενόταν και για το ρευστοαιώρημα καθώς τα πρόσθετα απώλειες υγρών μπορεί να έχουν σημαντική επιβραδυντική δράση (0.15%FL&0.25%RE: TT= 2:12:00) αλλά δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση.

Η επίδραση μελετήθηκε ως προς το ρευστοαιώρημα που περιείχε καθαρό τσιμέντο SL1 και ως προς το ρευστοαιώρημα με την τελικά επιλεγμένη συγκέντρωση επιβραδυντή SL2. Ως μικρή επίδραση αναφέρεται η διαφορά στο τελικό χρόνο πάχυνσης ($\pm 30\text{min}$), εκτιμάται κυρίως ποιοτικά θεωρώντας ότι μπορούν να επιδράσουν κι άλλοι παράγοντες όπως η αλλαγή στη περιεκτικότητα τσιμέντου λόγω της προσθήκης των προσθέτων.



Διάγραμμα 6.3 Χρόνος Πάχυνσης παρουσία προσθέτων στο API Schedule 17 σε σχέση με το χρόνο (μη επιλεγμένα ρευστοαιωρήματα)



Διάγραμμα 6.4 Χρόνος Πάχυνσης παρουσία προσθέτων στο API Schedule 17 σε σχέση με το χρόνο

Με αναφορά τον χρόνο πάχυνσης μείγματος μόνο με επιβραδυντή (SL2 με 0.25%RE, TT= 2:06:00) παρατηρείται για τα ρευστοαιωρήματα ότι:

- Το ρευστοαιώρημα SL8 είχε μικρότερο χρόνο πάχυνσης, δηλαδή ο συνδυασμός των προσθέτων λειτούργησε επιταχυντικά.
- Οι τιμές χρόνου πάχυνσης για τα ρευστοαιωρήματα SL6, SL7, SL9, SL11, SL12 δεν διαφοροποιήθηκαν σημαντικά από τις τιμές της αναφοράς.
- Τα ρευστοαιωρήματα SL10 είχαν μεγαλύτερο χρόνο πάχυνσης από το SL2, επομένως τα πρόσθετα λειτούργησαν επιβραδυντικά, ως προς την αναφορά.

Στα Διαγράμματα 6.3, 6.4 παρουσιάζονται η συνεκτικότητα των ρευστοαιωρημάτων που μελετήθηκαν σε σχέση με το χρόνο παραμονής εντός του αυτόκλειστου στροφείου. Η μέτρηση ολοκληρώθηκε όταν το ρευστοαιώρημα παρουσίασε συνεκτικότητα 100Bc. Στα διαγράμματα παρουσιάζεται και η μεταβολή στη πίεση και τη θερμοκρασία κατά την παραμονή του δοκιμίου εντός του αυτόκλειστου στροφείου. Όπως αναφέρθηκε η συγκεκριμένη δοκιμή μπορεί να δώσει εκτίμηση για την εργασιμότητα του ρευστοαιωρήματος κατά την άντληση του εντός του πηγαδιού και επιθυμητή συμπεριφορά είναι η παραμονή χαμηλής συνεκτικότητας μέχρι την επιτυχή τοποθέτηση του. Οπότε η επιθυμητή σύσταση του ρευστοαιωρήματος καθορίζεται και από το χρονικό διάστημα παραμονής σε εργάσιμη κατάσταση (<70 Bc). Όπως παρατηρείται στο Διάγραμμα 6.3 το ρευστοαιώρημα SL5DF++, το οποίο παρουσιάζει έντονη επιταχυντική δράση φτάνει σε συνεκτικότητα 100Bc εντός 30 min και η συνεκτικότητα παρουσιάζει απότομη αύξηση εντός των 20min. Αντίθετα στο SL2RE++ η συνεκτικότητα δεν επηρεάζεται για το χρονικό διάστημα των 300min, λόγω της ισχυρής επίδρασης του επιταχυντή. Το ρευστοαιώρημα SL2RE+, παρουσιάζει συνεκτικότητα 100 Bc εντός των 300min, η αύξηση ξεκινάει στα 200min και σταδιακά αυξάνεται. Από τα ρευστοαιωρήματα που παρουσίασαν μικρή επίδραση σε σχέση με το SL2 τα SL7, SL9 και SL12 ξεκινά η μείωση της εργασιμότητας σε χρόνο >100min με χαμηλή συνεκτικότητα και αύξησης της σε σύντομο χρονικό διάστημα (50min) . Τα συγκεκριμένα ρευστοαιωρήματα μπορούν να δώσουν σε συνθήκες πεδίου ικανοποιητικό χρόνο αντλησιμότητας και γρήγορη επίτευξη συνεκτικότητας στο τέλος της τοποθέτησης. Αντίστοιχη συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα ρευστοαιωρήματα SL1, SL3 αλλά με μη επιθυμητό χρόνο πάχυνσης.

6.2 ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΕΙΣΟΔΟΥ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΞΟΡΥΞΗΣ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΒΛΕΨΗ ΤΟΥ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΧΥΝΣΗΣ ΡΕΥΣΤΟΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ ΤΣΙΜΕΝΤΟΥ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

6.2.1 Εισαγωγή

Ο χρόνος πάχυνσης τσιμέντου πετρελαίου, όπως ορίζεται από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου, είναι ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το ρευστοαιώρημα σε μια συγκεκριμένη συνεκτικότητα και πραγματοποιείται σε ειδική διάταξη (κονσιστόμετρο) σε συνθήκες ατμοσφαιρικές ή υπό πίεση. Η συνεκτικότητα προκύπτει μετρώντας την αντίσταση που ασκείται σε μεταλλικό αναδευτήρα που περιστρέφεται εντός του ρευστοαιωρήματος και ο χρόνος πάχυνσης είναι το μέγιστο χρονικό διάστημα για το οποίο το μίγμα είναι αντλήσιμο. Οι τυπικές τιμές κυμαίνονται από 3 έως 10 ώρες, ανάλογα με τη φυσικοχημική σύσταση του ρευστοαιωρήματος, καθώς τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Το ρευστοαιώρημα και αποτελείται από τσιμέντο και μίγμα πρόσθετων ουσιών και σχεδιάζεται λαμβάνοντας υπόψιν ιδιαιτερότητες συγκεκριμένου πηγαδιού ώστε να επιτευχθεί ο απαραίτητος χρόνος πάχυνσης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση.

Διαφορετικές παρτίδες τσιμέντων γεωτρήσεων πετρελαίου μπορούν να διαφοροποιήσουν σημαντικά το χρόνο πάχυνσης τους ακόμη και για ίδιες συνθέσεις ρευστοαιωρημάτων. Τέτοιες διαφορές παρατηρούνται ιδιαίτερα μεταξύ τσιμέντων διαφορετικών κατασκευαστών, μεταξύ διαφορετικών παρτίδων τσιμέντου από τον ίδιο κατασκευαστή και μεταξύ δειγμάτων από την ίδια παρτίδα τσιμέντου που μπορεί να έχουν διατηρηθεί διαφορετικά κατά την αποθήκευση. Λόγω της πολυπλοκότητας των τσιμεντοειδών υλικών, αυτές οι διαφορές μπορούν να αποδοθούν σε μια σειρά παραγόντων. Συγκεκριμένα, διαφορετική χημική σύσταση σε ορυκτά άλατα αργιλίου και σιδήρου, η κοκκομετρία και η κατανομή μεγέθους σωματιδίων των κόκκων μπορούν να επηρεάζουν σημαντικά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Μέχρι σήμερα, η πολυπλοκότητα της αντίδρασης ενυδάτωσης του τσιμέντου δεν μπορεί να περιγραφεί με κάποιο υπαρκτό μοντέλο και δεν υφίσταται κάποιο κοινά αποδεκτό ποιοτικό πλαίσιο για την ενυδάτωση του τσιμέντου. Σημαντικές διαφοροποιήσεις προκύπτουν και λόγω παρουσία προσθέτων εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων μεταξύ τσιμέντου και προσθέτων κατά την αντίδραση ενυδάτωσης.

Επιπλέον, οι συνθήκες στο πεδίο της γεώτρησης όπου γίνεται η παραγωγή και τοποθέτηση του ρευστοαιωρήματος γεωτρήσεων πετρελαίου μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντικές διαφορές στους χρόνο πάχυνσης συγκριτικά με τις εργαστηριακές συνθήκες. Η θερμοκρασία, η υγρασία και οι έντονες καιρικές συνθήκες μπορούν να επηρεάσουν τη ενυδάτωση αυτών των υλικών. Η στατιστική μοντελοποίηση παρουσιάζει επίσης σημαντικούς περιορισμούς για την εκτίμηση των συσχετισμών μεταξύ δεδομένων εισόδου και εξόδου των προβλεπτικών μοντέλων σε πιο σύνθετες συνθήκες. Για αυτό εντείνεται ερευνητικά η χρήση

τεχνικών μηχανικής μάθησης για την πρόβλεψη ιδιοτήτων/ τελικών επιδόσεων τσιμεντοειδών μιγμάτων.

Λόγω των φυσικών περιορισμών που περιεγράφηκαν παραπάνω, παρουσιάζεται έντονο ενδιαφέρον για την πρόβλεψη των τελικών ιδιοτήτων των ρευστοαιωρημάτων πεδίου και εργαστηρίου γεωτρήσεων πετρελαίου με χρήση μοντέλων μηχανικής μάθησης (Machine Learning - ML). Με χρήση μοντέλων ML μπορεί να προβλεφθεί ο χρόνος πάχυνσης (δηλαδή, η μεταβλητή -στόχος) από τη σύσταση του και τα φυσικομηχανικά χαρακτηριστικά του (δηλαδή, τις μεταβλητές εισόδου). Κάποια από τα πακέτα δεδομένων [μεταβλητές εισόδου, μεταβλητές στόχοι] χρησιμοποιούνται για την εκμάθηση του μοντέλου ώστε να εντοπιστούν συσχετισμοί μεταξύ των μεταβλητών στόχου και εισόδου χωρίς την ανάγκη κατανόησης των μηχανισμών.

Έχουν μελετηθεί αντίστοιχα στατιστικά μοντέλα για την πρόβλεψη των χρόνων πάχυνσης των τσιμέντων γεωτρήσεων πετρελαίου βάση μετρήσεων διαπερατότητας Blaine, και φασματοσκοπίας Υπερύθρων (Fourier Transformation Infrared- FTIR) για τον εντοπισμό συσχετισμών μεταξύ χρόνων πάχυνσης, θερμοκρασίας και συγκεντρώσεων επιβραδυντή.

Μέχρι σήμερα, οι χρόνοι πάχυνσης δε μπορούν να προσδιοριστούν με επαρκή ακρίβεια από γραμμικούς συσχετισμούς (γνωρίζοντας την σύσταση ή αντίστοιχα δεδομένα). Οι βασικές κινητικές θεωρίες των αντιδράσεων ενυδάτωσης των ανόργανων συστατικών του τσιμέντου υποδεικνύουν ότι η εξέλιξη της αντίδρασης ενυδάτωσης θα είναι μη γραμμική με την πάροδο του χρόνου καθώς πραγματοποιείται ένας πολυπαραμετρικός συνδυασμός αντιδράσεων με σημαντική επίδραση στη μη γραμμικότητα.

Οι μέθοδοι πρόβλεψης χρησιμοποιούνται για τον εντοπισμό στατιστικών συσχετίσεων μεταξύ επιλεγμένων μεταβλητών. Αυτή η προσέγγιση είναι απαλλαγμένη από περιοριστικές παραδοχές που βασίζονται σε ντετερμινιστικές μεθόδους και μπορεί να πετύχει προβλέψεις που βρίσκονται εντός ή πολύ κοντά στο πειραματικό σφάλμα.

Στη παρούσα εργασία επιδιώκεται ο συσχετισμός μεταξύ μετρήσιμων ιδιοτήτων μη ενυδατωμένου τσιμέντου και τελικών επιδόσεων του. Ο στόχος είναι διπλός. Αρχικά να εντοπιστεί αν η διαφορά στους χρόνους πάχυνσης του τσιμέντου μπορεί να περιγραφεί από συνδυασμούς επιλεγμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του μη ενυδατωμένου τσιμέντου. Αναμένεται ότι ένας συνδυασμός αυτών των παραμέτρων μπορεί με κάποιο τρόπο να συνδέεται με την φυσικοχημεία του τσιμέντου, η οποία με τη σειρά της επηρεάζει την ενυδάτωσή του.

6.2.1.1 WEKA

Τα πειράματα υλοποιήθηκαν στο περιβάλλον του Weka το οποίο είναι ένα λογισμικό για εξόρυξη δεδομένων γραμμένο σε JAVA το οποίο περιέχει υλοποιημένες μεθόδους για:

- Προεπεξεργασία Δεδομένων.
- Ταξινόμηση
- Ομαδοποίηση
- Εύρεση Κανόνων Συσχέτισης

Το WEKA είναι ελεύθερο λογισμικό με πληθώρα επιλογών για μελέτες μηχανικής μάθησης με χρήση "γραφικού περιβάλλοντος χρήστη" (Ομάδα Μηχανικής Μάθησης στο Πανεπιστήμιο του Waikato, 2020). Δημιουργήθηκε για να επιτρέπει στους χρήστες να επιταχύνουν τις απαραίτητες διαδικασίες, στην εφαρμογή της μηχανικής μάθησης. Αυτό επιτυγχάνεται, επιτρέποντας τη χρήση εργαλείων μηχανικής μάθησης χωρίς την υποχρέωση να εξοικειωθεί με την κατασκευή κώδικα για την εφαρμογή της. Μπορεί να βρει εφαρμογή για διδασκαλία, έρευνα και τη βιομηχανία και είναι συμβατό και με άλλα λογισμικά μηχανικής εκμάθησης(πχ. Deeplearning4j, scikit-learn και R).

Τα δεδομένα πριν φορτωθούν στο WEKA χρειάζεται να μετατραπούν σε αρχείο .arff. Έπειτα, χρησιμοποιώντας το WEKA GUI ο χρήστης μπορεί να επιλέξει τρόπο επεξεργασίας για το σύνολο δεδομένων.

6.2.1.2 Μηχανική Μάθηση

Η κατασκευή μοντέλων μηχανικής μάθησης πραγματοποιείται σε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση είναι η φάση εκπαίδευσης που επικεντρώνεται ουσιαστικά στην παροχή δεδομένων για τους αλγόριθμους μηχανικής μάθησης ώστε να τα εκπαιδεύσει. Μετά τη φάση της εκπαίδευσης, δημιουργείται ένα μοντέλο που μπορεί να πραγματοποιήσει μοντελοποίηση με συγκεκριμένο αριθμό ακρίβειας. Μετά πραγματοποιείται έλεγχος με χρήση δεδομένων που δεν χρησιμοποιήθηκαν κατά την εκπαίδευση, ώστε να διασφαλιστεί ότι το μοντέλο επαληθεύεται. Κατά τη διάρκεια της εκπαίδευσης, ορισμένα χαρακτηριστικά μπορούν να τροποποιηθούν για την αποτελεσματικότερη εκπαίδευση του.

Η πολλαπλή επικύρωση είναι μια μεθοδολογία κατά την οποία το σύνολο δεδομένων επανακαταταμίζεται σε κάθε επανάληψη και καθορίζεται διαφορετικό δείγμα δεδομένων που προορίζονται για έλεγχο και όσων προορίζονται για την εκπαίδευση του μοντέλου για αυτήν την επανάληψη. Σε κάθε μοντέλο δοκιμάζεται Διασταυρούμενη επικύρωση k τμημάτων. Τα δεδομένα πρώτα κατανέμονται σε k τμήματα ίσου (ή σχεδόν ίσου) μεγέθους. Στη συνέχεια διεξάγονται k επαναλήψεις εκπαίδευσης και επικύρωσης, έτσι ώστε σε κάθε επανάληψη μια διαφορετικό τμήμα των δεδομένων να επαρκεί για επικύρωση ενώ τα εναπομείναντα $k-1$ τμήματα χρησιμοποιούνται για μάθηση. Τα δεδομένα συνήθως ανακατατάσσονται πριν χωριστούν σε k πτυχές. Η διαδικασία της ανακατανομής των δεδομένων πραγματοποιείται ώστε να εξασφαλιστεί ότι κάθε περίπτωση είναι αντιπροσωπευτική του συνόλου. Για παράδειγμα σε ένα δυαδικό πρόβλημα ταξινόμησης, όπου κάθε κλάση αποτελείται από το

50% των δεδομένων είναι καλύτερο να κατανεμηθούν τα δεδομένα έτσι ώστε κάθε πτυχή να αποτελείται από περίπου τις μισές περιπτώσεις.

Σε γενικές γραμμές, η δεκαπλή διασταυρούμενη επικύρωση έχει αποδειχθεί ότι είναι στατιστικά αρκετά καλή για την αξιολόγηση της απόδοσης ενός ταξινομητή, για αυτό και εφαρμόστηκε για τον έλεγχο των επιδόσεων των ρευστοαιωρημάτων. Ο σκοπός της εκτέλεσης πολλαπλών διασταυρώσεων είναι η απόκτηση πιο αξιόπιστων εκτιμήσεων. Σύμφωνα με την παρούσα μέθοδο διαιρείται το σύνολο των δεδομένων σε 10 υποσύνολα (folds). Στη συνέχεια, κάθε αλγόριθμος εκπαιδεύεται χρησιμοποιώντας 9 από τα υποσύνολα και αξιολογείται χρησιμοποιώντας το δέκατο υποσύνολο. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται 10 φορές και κάθε φορά, ένα διαφορετικό υποσύνολο χρησιμοποιείται για έλεγχο και τα υπόλοιπα 9 υποσύνολα χρησιμοποιούνται για την εκπαίδευση του μοντέλου. Ο αλγόριθμος αξιολογείται με τον μέσο όρο των μετρήσεων πρόβλεψης από τα 10 διαφορετικά μοντέλα. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες μετρήσεις πρόβλεψης για την πρόβλεψη της ακρίβειας για διαφορετικούς αλγόριθμους.

6.2.1.3 Δημιουργία μοντέλων

Προηγείται κατάλληλη επεξεργασία στο σύνολο των δεδομένων πριν την φόρτωση τους στο WEKA. Ο χρήστης στη συνέχεια επιλέγει κάποιον από τους διαθέσιμους αλγόριθμους. Αφού επιλεγεί ο αλγόριθμος διαμορφώνεται ένα μοντέλο με βάση τα δεδομένα που εισάγονται με σκοπό τη δυνατόν ακριβέστερη πρόβλεψη του μοντέλου. Πριν από την κατασκευή μοντέλου, ο χρήστης έχει πρόσβαση σε διάφορες παραμέτρους σχετικά με το πώς το μοντέλο θα εκπαιδευτεί και ελεγχθεί και τα μέτρα επιδόσεων για την αξιολόγηση του. Το μοντέλο επεξεργάζεται τα δεδομένα και στη συνέχεια απεικονίζονται στατιστικά στοιχεία σχετικά με την απόδοση του μοντέλου. Δύο διαφορετικά μοντέλα μελετήθηκαν για την πρόβλεψη του χρόνου πάχυνσης ρευστοαιωρήματος τσιμέντου σε συνθήκες πηγαδιού σύμφωνα με το SCHEDULE 5 και ένα μοντέλο σε συνθήκες SCHEDULE 17 παρουσία ρευστοποιητή.

6.2.1.4 Μέτρα Επίδοσης

Τα ακόλουθα μέτρα απόδοσης χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των προτεινόμενων τεχνικών τεχνητής νοημοσύνης.

- Συντελεστής προσδιορισμού, R²
- Σφάλμα της μέσης τετραγωνικής ρίζας
- Μέσο απόλυτο σφάλμα (Mean Absolute Error - MAE)

6.2.2 Περιγραφή συνόλου Δεδομένων

Σκοπός είναι η υπολογιστική μελέτη της συμπεριφοράς του χρόνου πάχυνσης κατά τη διάρκεια της μέτρησης και ο συσχετισμός τελικών ιδιοτήτων ρευστοαιωρήματος τσιμέντου γεωτρήσεων με αρχικές ιδιότητες ξηρού τσιμέντου. Για την μελέτη που περιγράφεται παραπάνω κατασκευάστηκε βάση δεδομένων από 230 τσιμέντα γεωτρήσεων πετρελαίου, τα οποία συλλέχθηκαν από τη βιομηχανία (καθημερινά αποτελέσματα παραγωγής - ημερήσιοι μέσοι όροι δειγμάτων που έχουν πραγματοποιήσει οι επιθυμητές χημικές αναλύσεις, φυσικές και μηχανικές μετρήσεις. Το 100% των δεδομένων αφορά σε τσιμέντα API κατηγορίας G. Η ανάλυση οξειδίων πραγματοποιήθηκε με XRF και ο λόγος χρήσης της χημικής ανάλυσης αντί για τη σύσταση του τσιμέντου, είναι η δυνατόν πληρέστερη γενίκευση των παραγόμενων συσχετισμών. Η προετοιμασία, η συντήρηση και η μέτρηση των δειγμάτων έγιναν σύμφωνα με το ISO 10429-1 και ISO 10429-2. Στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη χρήση του εργαλείου WEKA. Οι μέσες τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν φαίνονται στον Πίνακα 6.6.

Πίνακας 6.6 Περιεχόμενα Πακέτων Δεδομένων

Παράμετρος	Τύπος	I/O	Περιγραφή	Μέση τιμή
SiO ₂	Αριθμητική	I	Χημική παράμετρος	21,50
Al ₂ O ₃	Αριθμητική	I	Χημική παράμετρος	3,42
Fe ₂ O ₃	Αριθμητική	I	Χημική παράμετρος	4,76
CaO	Αριθμητική	I	Χημική παράμετρος	64,13
MgO	Αριθμητική	I	Χημική παράμετρος	1,53
SO ₃	Αριθμητική	I	Χημική παράμετρος	2,81
K ₂ O	Αριθμητική	I	Χημική παράμετρος	0,37
Na ₂ O	Αριθμητική	I	Χημική παράμετρος	0,18
LOI	Αριθμητική	I	Χημική παράμετρος	0,88
fCaO	Αριθμητική	I	Χημική παράμετρος	0,51
eqNa	Αριθμητική	I	Χημική παράμετρος	0,42
BLAINEcm ² /g	Αριθμητική	I	Φυσικομηχανική Παράμετρος	3220,26
R32	Αριθμητική	I	Φυσικομηχανική Παράμετρος	9,23
R45	Αριθμητική	I	Φυσικομηχανική Παράμετρος	2,23
R75	Αριθμητική	I	Φυσικομηχανική Παράμετρος	0,13
R90	Αριθμητική	I	Φυσικομηχανική Παράμετρος	0,08
BC100SCH5	Αριθμητική	O	Φυσικομηχανική Παράμετρος	106,47
BC100SCH17	Αριθμητική	O	Φυσικομηχανική Παράμετρος	131,39

Προκειμένου να εξασφαλιστεί ένα ποιοτικό σύνολο δεδομένων απαλλαγμένο από προβλήματα όπως για παράδειγμα ελλιπή δεδομένα (μη συμπληρωμένα ή διαγραμμένα πεδία), λανθασμένα δεδομένα (λανθασμένες τιμές ή ακραίες τιμές), ασυνέπειες δεδομένων (έλλειψη αναγνωριστικών ή κωδικοποίησης) πραγματοποιήθηκαν σε μια σειρά από ενέργειες που περιλαμβάνουν καθαρισμό, ολοκλήρωση, μείωση, μετασχηματισμό και κανονικοποίηση των δεδομένων.

Παραπάνω παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά που χρησιμοποιήθηκαν από τις μετρήσεις που έγιναν για τα τσιμέντα που παρήχθησαν. Μεταβλητές εξόδου είναι οι χρόνοι πάχυνσης σε δύο διαφορετικά προγράμματα (BC100SCH5 και BC100SCH17 παρουσία επιβραδυντή). Όλες οι μεταβλητές είναι Αριθμητικές και μέσες τιμές υπολογίστηκαν με τη

χρήση του υπολογιστικού φύλλου. Για την επιλογή των μεταβλητών εισόδου, χρησιμοποιείται μέθοδος για την αξιολόγηση και την αναζήτηση των κατάλληλων παραμέτρων βάση ταξινομήσής τους.

Η επιλογή των μεταβλητών εισόδου είναι το πρώτο βήμα για την ανάπτυξη των μοντέλων. Για την επιλογή των χαρακτηριστικών έγινε χρήση του αξιολογητή δεδομένων CorrelationAttributeEval, με την μέθοδο αναζήτησης-κατάταξης Ranker, η οποία κατατάσσει τις μεταβλητές με βάση την αξιολόγηση. Η κλάση CorrelationAttributeEval μετράει την αξία ενός χαρακτηριστικού, μετρώντας την συσχέτιση Pearson μεταξύ αυτού και της κλάσης. Οι μεταβλητές κατατάσσονται ιεραρχικά ανάλογα με το πόσο επηρεάζουν τη μεταβλητή-στόχο, δηλαδή ανάλογα με το βαθμό της προβλεπτικής τους ικανότητας. Τα χαρακτηριστικά που τελικά επιλέχθηκαν και τα αντίστοιχα κριτήρια παρουσιάζονται στο κάθε πείραμα.

Αρχικά χρησιμοποιούνται όλες οι μεταβλητές ως εισόδου και ελέγχεται η ακρίβεια πρόβλεψης των μοντέλων. Στη συνέχεια οι μεταβλητές με χαμηλότερη κατάταξη αφαιρούνται από δεδομένο εισόδου ελέγχεται ξανά η ακρίβεια πρόβλεψης του μοντέλου. Αυτή η διαδικασία συνεχίζεται μέχρι να ελεγχθεί η μεταβλητή ψηλότερα στην ταξινόμηση για τον έλεγχο της ακρίβειας πρόβλεψης των ρευστοαιωρημάτων OWC .

Οι μεταβλητές εισόδου για την επιλεγμένη μέθοδο κατατάσσονται και ελέγχονται με τη λειτουργία διασταυρούμενης επικύρωσης επιλογής παραμέτρων. Μετά από τις εκτιμήσεις της ακρίβειας πρόβλεψης κάθε μοντέλου, επιλέγονται οι μεταβλητές εισόδου δίνουν μεγαλύτερη ακρίβεια πρόβλεψης σε σύγκριση με άλλους συνδυασμούς μεταβλητών εισόδου. Έτσι ολοκληρώνεται η επιλογή των μεταβλητών εισόδου.

6.2.2.1 Προεπεξεργασία και Επιλογή Παραμέτρων Μελέτη Χρόνου Πάχυνσης σε συνθήκες ΥΘ/ΥΠ - Schedule 5

Όπως φαίνεται παρακάτω οι μεταβλητές MgO, Na₂O και Fe₂O₃ έχουν την υψηλότερη θέση στην κατάταξη και κοντινή απόσταση με το ακριβώς επόμενο χαρακτηριστικό. Με τη χρήση του αξιολογητή δεδομένων CorrelationAttributeEval προέκυψε η ιεράρχηση των χαρακτηριστικών που σχετίζονται περισσότερο με τη παράμετρο BC100SCH5. Αρχικά προκύπτει ότι σημαντικότερους συσχετισμούς εντοπίζονται για τα εξής χαρακτηριστικά: MgO, Fe₂O₃, Na₂O, eqNa, R90. Εκτός από τα χαρακτηριστικά με τους μεγαλύτερους συσχετισμούς έγιναν δοκιμές και με παραμέτρους όπου βιβλιογραφικά επηρεάζουν σημαντικά την συσχετιζόμενη παράμετρο (BC100SCH5). Τελικά επιλέχθηκαν επιπλέον οι παράμετροι: MgO, Na₂O, Fe₂O₃, CaO, eqNa, Al₂O₃, R32, R75 καθώς με τη χρήση τους επιτυγχάνονται για το σύνολο των μοντέλων καλύτερες επιδόσεις. Και για τα τέσσερα μοντέλα που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια χαρακτηριστικά εισόδου και για την καλύτερη σύγκριση τους.

Πίνακας 6.7 Κατηγοριοποίηση Παραμέτρων για συσχετιζόμενη Παράμετρο BC100SCH5

Μεταβλητή	Τύπος	I/O	Κατηγοριοποίηση	Επιλέχθηκε
MgO	Αριθμητική	I	0,43	NAI
Na₂O	Αριθμητική	I	0,37	NAI
Fe₂O₃	Αριθμητική	I	0,36	NAI
CaO	Αριθμητική	I	0,29	NAI
eqNa	Αριθμητική	I	0,28	NAI
Al₂O₃	Αριθμητική	I	0,2	NAI
R32	Αριθμητική	I	0,14	NAI
R75	Αριθμητική	I	0,12	NAI
LOI	Αριθμητική	I	0,08	OXI
R90	Αριθμητική	I	0,04	OXI
K ₂ O	Αριθμητική	I	-0,01	OXI
BLAINEcm ² /g	Αριθμητική	I	-0,12	OXI
R45	Αριθμητική	I	-0,21	OXI
SO ₃	Αριθμητική	I	-0,23	OXI
SiO ₂	Αριθμητική	I	-0,29	OXI
fCaO	Αριθμητική	I	-0,34	OXI
BC100SCH5	Αριθμητική	O	Συσχετιζόμενη παράμετρος	Επιλέχθηκε

Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι το SiO₂, SO₃ και το Blaine παρουσιάζουν αρνητική συσχέτιση, αν και αποτελούν σημαντικές παράμετροι κατά τον σχεδιασμό του συγκεκριμένου τύπου τσιμέντου. Αυτό μπορεί να συνδέεται με την ομοιογένεια των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των δοκιμίων, άρα την ειδική επίδραση αυτών των συστατικών στον χρόνο πάχυνσης ή την υψηλή επίδραση τους στην συσχετιζόμενη παράμετρο, που μπορεί να δημιουργεί θόρυβο στο μοντέλο. Η παράμετρος Blaine δεν επιλέχθηκε αλλά τα κλάσματα R32, R75 που προέκυψαν κατά την κοκκομετρική κατανομή επιλέχθηκαν διότι βελτίωναν τις επιδόσεις τους.

6.2.2.2 Προεπεξεργασία και Επιλογή Παραμέτρων Χρόνου Πάχυνσης παρουσία επιβραδυντή σε συνθήκες ΥΘ/ΥΠ - Schedule 17

Αντίστοιχη μεθοδολογία ακολουθήθηκε και στο συγκεκριμένο πείραμα. Με τη χρήση του αξιολογητή δεδομένων CorrelationAttributeEval προέκυψε η ιεράρχηση των χαρακτηριστικών που σχετίζονται περισσότερο με τη παράμετρο BC100SCH17, με σημαντικότερους συσχετισμούς εντοπίζονται για τα εξής χαρακτηριστικά: Fe₂O₃, Al₂O₃, eqNa, K₂O, Na₂O, R45. Και για τα τρία μοντέλα που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν τα ίδια χαρακτηριστικά εισόδου και για την καλύτερη σύγκριση τους.

Πίνακας 6.8 Κατηγοριοποίηση Παραμέτρων για συσχετιζόμενη Παράμετρο BC100SCH17

Μεταβλητή	Τύπος	I/O	Κατηγοριοποίηση	Επιλέχθηκε
Fe ₂ O ₃	Αριθμητική	I	0,82	ΝΑΙ
Al ₂ O ₃	Αριθμητική	I	0,79	ΝΑΙ
eqNa	Αριθμητική	I	0,64	ΝΑΙ
K ₂ O	Αριθμητική	I	0,56	ΝΑΙ
Na ₂ O	Αριθμητική	I	0,50	ΝΑΙ
R45	Αριθμητική	I	0,26	ΝΑΙ
R32	Αριθμητική	I	0,09	ΟΧΙ
R75	Αριθμητική	I	-0,13	ΟΧΙ
CaO	Αριθμητική	I	-0,19	ΟΧΙ
LOI	Αριθμητική	I	-0,23	ΟΧΙ
R90	Αριθμητική	I	-0,35	ΟΧΙ
BLAINEcm ² /g	Αριθμητική	I	-0,37	ΟΧΙ
MgO	Αριθμητική	I	-0,43	ΟΧΙ
fCaO	Αριθμητική	I	-0,40	ΟΧΙ
SiO ₂	Αριθμητική	I	-0,543	ΟΧΙ
SO ₃	Αριθμητική	I	-0,57	ΟΧΙ
BC100SCH17	Αριθμητική	O	Συσχετιζόμενη παράμετρος	

Το SiO₂, SO₃ και το Blaine παρουσιάζουν και στο συγκεκριμένο πείραμα υψηλή αρνητική συσχέτιση. Υψηλή αρνητική συσχέτιση παρουσιάζει και το MgO σε σχέση με το προηγούμενο πείραμα. Στα συγκεκριμένα δοκίμια χρησιμοποιήθηκε σταθερή αναλογία προσθέτου η οποία φαίνεται να επηρεάζει αρκετά τον χρόνο πάχυνσης ειδικά σε σχέση με συγκεκριμένα συστατικά του τσιμέντου τα οποία παρουσιάζουν υψηλή συσχέτιση στο πιο απαιτητικό πρόγραμμα πιέσεων και θερμοκρασίας Schedule 17.

6.2.3 Επιλογή Μοντέλου

6.2.3.1 Αποτελέσματα Μελέτη Χρόνου Πάχυνσης σε συνθήκες ΥΘ/ΥΠ - Schedule 5

Στην συγκεκριμένη ενότητα, πραγματοποιείται η σύγκριση των ακριβέστερων μοντέλων Χρόνου πάχυνσης Schedule 5 (BC100SCH5) πειραμάτων. Ως μέτρα αξιολόγησης χρησιμοποιούνται ο Συντελεστής Συσχέτισης – Correlation Efficiency (R²) καθώς και τα μέτρα που προκύπτουν από την έξοδο του εκάστοτε πειράματος το μέσο απόλυτο σφάλμα - Mean absolute error (MAE) και η Ρίζα Μέσου Τετραγωνικού Σφάλματος - Root Mean Squared Error (RMSE). Επιπλέον, η ορθότητα και η ανάκληση των προβλέψεων αποτελούν ένα συμπληρωματικό μέτρο σύγκρισης που παρέχει στον αναλυτή μια ολοκληρωμένη Εικόνα της λογικής συνάφειας ανάμεσα στον ταξινομητή και τις διαγνώσεις.

Παρακάτω, στο Πίνακα 6.9 παρουσιάζονται τα μέτρα αξιολόγησης των μοντέλων που προέκυψαν στον αυτό τον κύκλο πειραμάτων.

Πίνακας 6.9 Μέτρα απόδοσης επιλεγμένων μοντέλων για BC100SCH5

ΜΟΝΤΕΛΟ	R ²	MAE	RMSE
Simple Linear Regression	0,4201	2,4738	3.0252
Linear Regression	0,6502	1,9893	2,5346
Multilayer Perceptron (Neural Networks)	0.9916	1.6362	2.6782
SMOreg	0.6437	2.779	3.5848

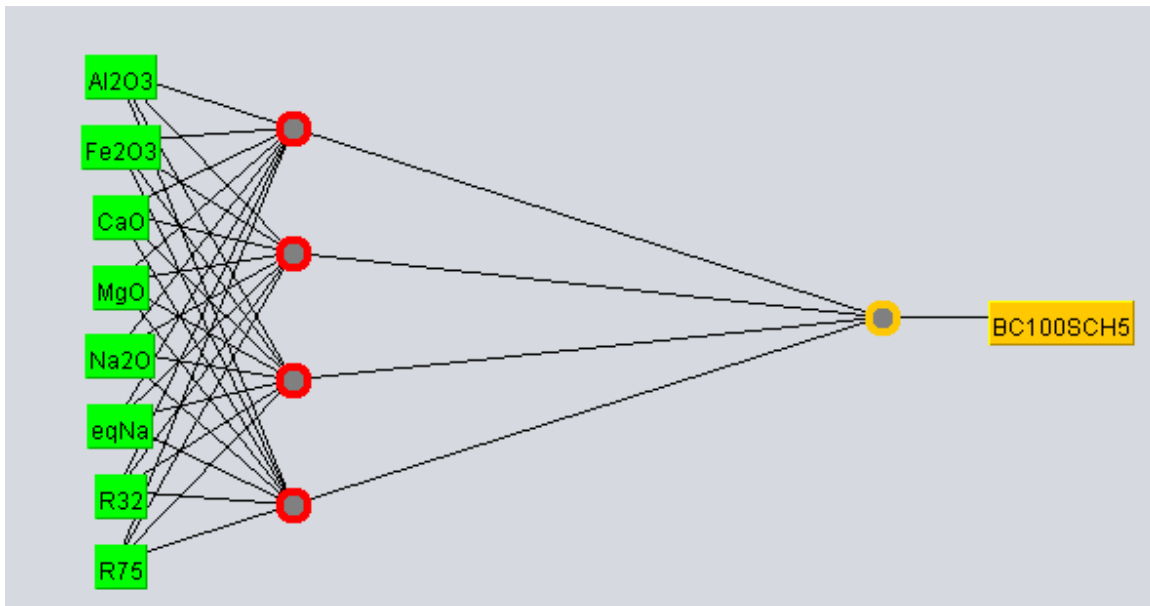
Αρχικά, παρατηρείται ότι το μοντέλο Multilayer Perceptron έχει μεγαλύτερο ποσοστό ακρίβειας από τα μοντέλα Simple Linear Regression, Linear Regression και SMOreg. Επίσης διαθέτει τη χαμηλότερη τιμή για το μέσο απόλυτο σφάλμα. Αντίστοιχα για το μέσο τετραγωνικό σφάλμα το μοντέλο αποδίδει μικρότερες τιμές σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μοντέλα. Ο Linear Regression δεν έχει τον υψηλότερο συντελεστή R² αλλά είναι ικανοποιητικός σε σχέση με την απλότητα των μοντέλων γραμμικής παλινδρόμησης. Και για τα τέσσερα μοντέλα οι τιμές πρόβλεψης είναι ικανοποιητικές, και το πρόβλημα θα μπορούσε να αλλάξει από πρόβλεψης σε κατηγοριοποίησης δηλαδή να εκτιμάται βάση σύστασης αν μπορεί να χαρακτηριστεί κατηγορίας API Class G, με αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Πίνακας 6.10 Εξισώσεις Γραμμικής και Απλής Γραμμικής Παλινδρόμησης για τη συσχετιζόμενη παράμετρο BC100SCH5

Γραμμική Παλινδρόμηση	$BC100SCH5 = (-4,3402) \cdot Al_2O_3 + 8,3758 \cdot Fe_2O_3 + 4,2736 \cdot CaO + 6.1002 \cdot MgO + (-4,9593) \cdot Na_2O + 4,7242 \cdot eqNa + 3,7295 \cdot R_{32} + 2,4989 \cdot R_{75} + 98,0109$
Απλή Γραμμική Παλινδρόμηση	$BC100SCH5 = 6.31 \cdot MgO + 103.84$

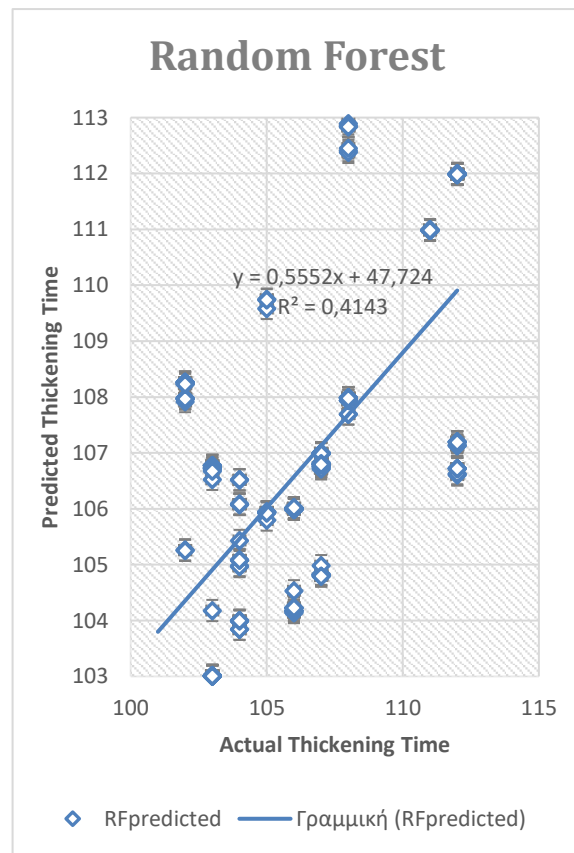
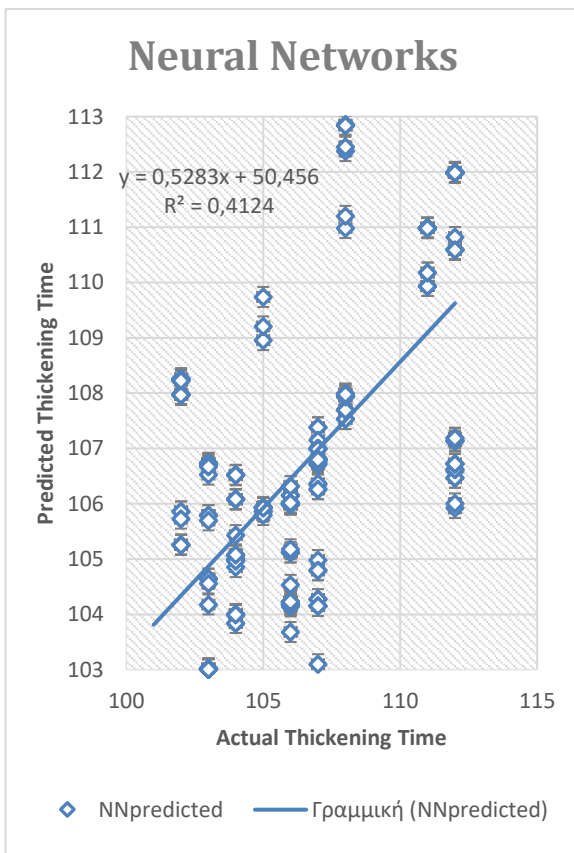
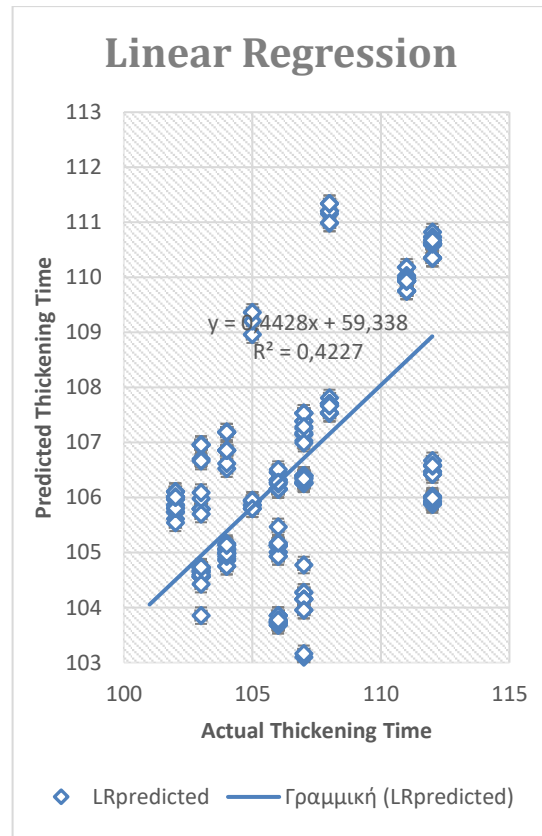
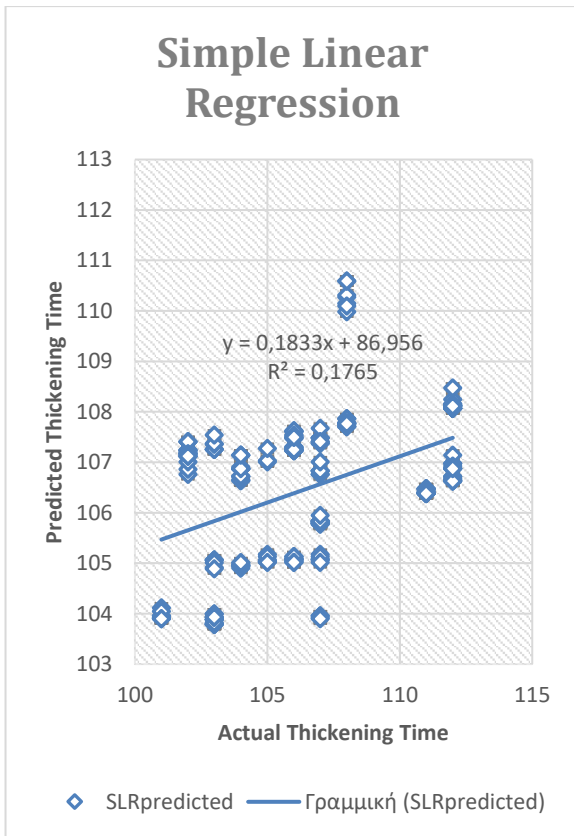
Συνοψίζοντας, συμπεραίνεται ότι το βέλτιστο μοντέλο για τον συγκεκριμένο κύκλο πειραμάτων είναι το Multilayer Perceptron. Έχει την υψηλότερη συνάφεια σε σχέση με όλες τις διαγνώσεις που ταξινομεί καθώς επίσης έχει και ως επί το πλείστον τα χαμηλότερα ποσοστά σφαλμάτων.

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.5 το νευρωνικό δίκτυο που παρήχθει δεν έχει παραμετροποιηθεί για βέλτιστα αποτελέσματα καθώς η ακρίβεια που προσέφερε το μοντέλο ήταν επαρκής και για τις ανάγκες του πειράματος, ήταν επιθυμητή η απλότητα των μοντέλων.



Διάγραμμα 6.5 Νευρωνικό Δίκτυο για συσχετιζόμενη Παράμετρο BC100SCH5

Στο Διάγραμμα 6.6 απεικονίζονται οι προβλεπόμενες τιμές σε σχέση με τις πραγματικές και παρουσιάζεται ικανοποιητική προβλεπτική ικανότητα. Η έλλειψη γραμμικότητας συνδέεται με τα χαρακτηριστικά του πακέτου δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε. Με μεγαλύτερο δείγμα τιμών και διακυμάνσεις στον τελικό χρόνο πάχυνσης, αναμένεται η βελτίωση του μοντέλου. Αντίστοιχα καλά αποτελέσματα αναμένονται αν το πρόβλημα αλλάξει από πρόβλεψης σε κατηγοριοποίησης.



Διάγραμμα 6.6 Προβλεπόμενες και Πραγματικές τιμές Χρόνου Πάχυνσης για BC100SCH5

6.2.3.2 Αποτελέσματα μελέτης Χρόνου Πάχυνσης παρουσία επιβραδυντή σε συνθήκες ΥΘ/ΥΠ - Schedule 17

Ακολουθεί, η σύγκριση των ακριβέστερων μοντέλων Χρόνου πάχυνσης Schedule 17 ρευστοαιωρήματος το οποίο περιέχει σταθερή αναλογία επιβραδυντή (BC100SCH17). Ως μέτρα αξιολόγησης χρησιμοποιούνται ο Συντελεστής Συσχέτισης – Correlation Efficiency (R^2) καθώς και τα μέτρα που προκύπτουν από την έξοδο του εκάστοτε πειράματος το μέσο απόλυτο σφάλμα - Mean absolute error (MAE) και η Ρίζα Μέσου Τετραγωνικού Σφάλματος - Root Mean Squared Error (RMSE). Παρακάτω, ο Πίνακας μας παρουσιάζει τα μέτρα αξιολόγησης των μοντέλων που προέκυψαν στον αυτό τον κύκλο πειραμάτων. Σε κάθε μοντέλο δοκιμάζεται και αντίστοιχα Διασταυρούμενη επικύρωσης k τμημάτων.

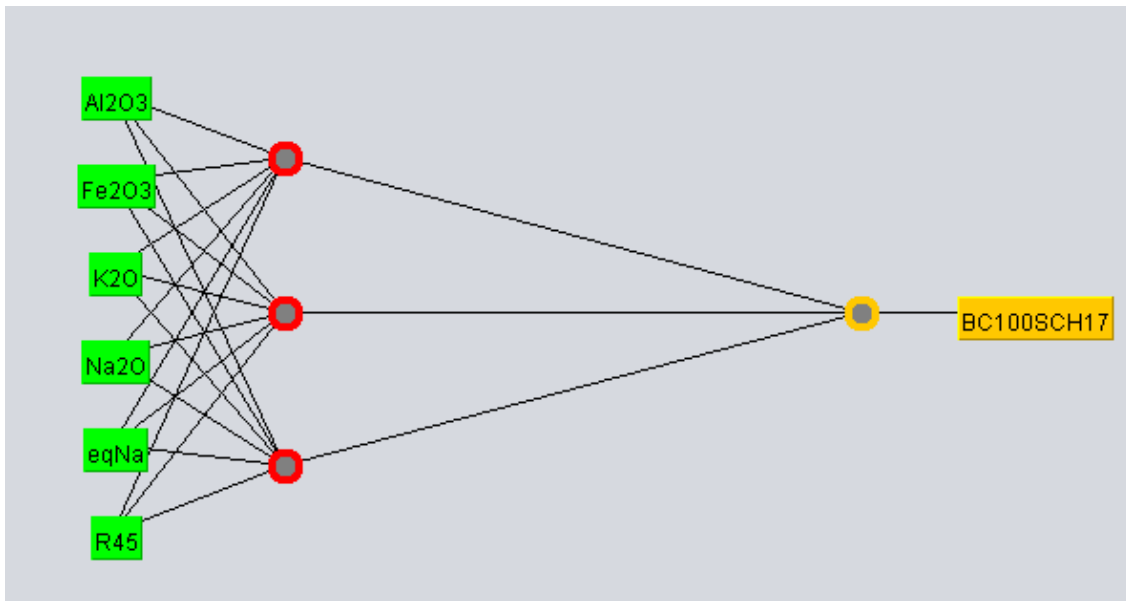
Πίνακας 6.11 Μέτρα απόδοσης επιλεγμένων μοντέλων για BC100SCH17

ΜΟΝΤΕΛΟ	R^2	MAE	RMSE
Simple Linear Regression	0.8202	11.7784	13.6553
Linear Regression	0.8657	10.0151	11.9521
Multilayer Perceptron (Neural Networks)	0.9941	1.681	2.6072
SMOreg	0.8245	9.1866	14.5782

Όπως φαίνεται παραπάνω το μοντέλο Multilayer Perceptron έχει μεγαλύτερο ποσοστό ακρίβειας από τα μοντέλα Random Forest, Linear Regression και SMOreg.. Επίσης διαθέτει τη χαμηλότερη τιμή MAE, RMSE. Το συγκεκριμένο μοντέλο έχει εξαιρετική προβλεπτική ικανότητα. Η ιδιότητα BC100SCH17 προβλέπεται ικανοποιητικά και με τα άλλα τρία μοντέλα. Και για τα τέσσερα μοντέλα οι τιμές πρόβλεψης είναι ικανοποιητικές με χαμηλότερη προβλεπτική ικανότητα για το μοντέλο Simple Linear Regression και υψηλές τιμές MAE, RMSE.

Πίνακας 6.12 Εξισώσεις Γραμμικής και Απλής Γραμμικής Παλινδρόμησης για τη συσχετιζόμενη παράμετρο BC100SCH17

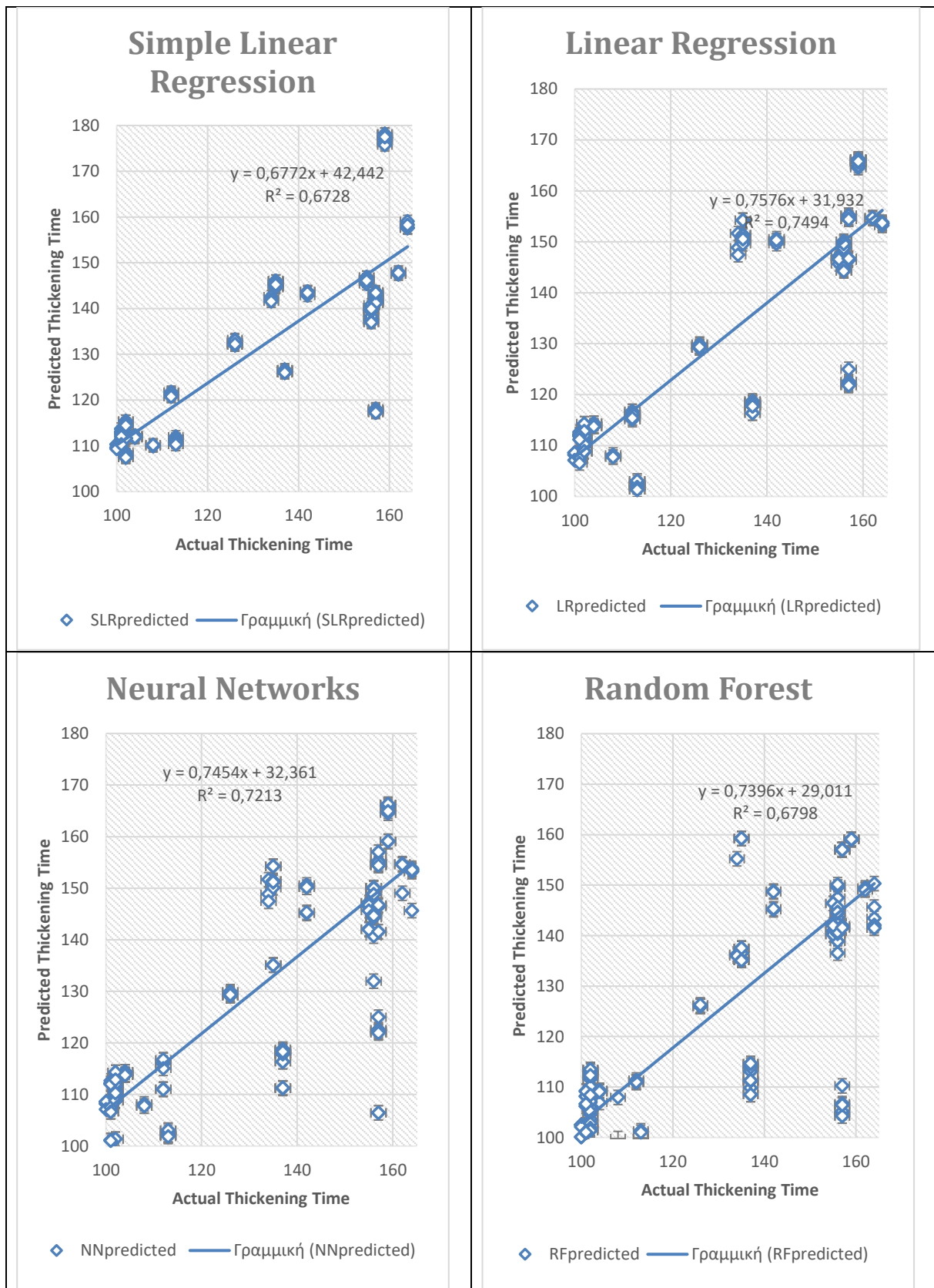
Γραμμική Παλινδρόμηση	$BC100SCH17 = 62,4345 \cdot Fe_2O_3 + 16,1765 \cdot K_2O + 18,0408 \cdot R_{45} + 95,0154$
Απλή Γραμμική Παλινδρόμηση	$BC100SCH17 = 69,16 \cdot Fe_2O_3 + 107,69$



Διάγραμμα 6.7 Νευρωνικό Δίκτυο για συσχετιζόμενη Παράμετρο BC100SCH17

Όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 6.7 το νευρωνικό δίκτυο που παρήχθη δεν έχει παραμετροποιηθεί για βέλτιστα αποτελέσματα καθώς η ακρίβεια που προσέφερε το μοντέλο ήταν επαρκής και για τις ανάγκες του πειράματος, ήταν επιθυμητή η απλότητα των μοντέλων.

Στο Διάγραμμα 6.8 απεικονίζονται οι προβλεπόμενες τιμές σε σχέση με τις πραγματικές και παρουσιάζεται ικανοποιητική προβλεπτική ικανότητα. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η έλλειψη γραμμικότητας συνδέεται με τα χαρακτηριστικά του πακέτου δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε. Με μεγαλύτερο δείγμα τιμών και διακυμάνσεις στον τελικό χρόνο πάχυνσης, αναμένεται η βελτίωση του μοντέλου. Αντίστοιχα καλά αποτελέσματα αναμένονται αν το πρόβλημα αλλάξει από πρόβλεψης σε κατηγοριοποίησης.



Διάγραμμα 6.8 Προβλεπόμενες και Πραγματικές τιμές Χρόνου Πάχυνσης για BC100SCH17

Κεφάλαιο 7.

7.1 ΜΕΛΕΤΗ ΧΡΗΣΗΣ ΥΛΙΚΩΝ ΑΛΛΑΓΗΣ ΦΑΣΗΣ ΣΑΝ ΠΡΟΣΘΕΤΟ ΓΙΑ ΤΗ ΡΥΘΜΙΣΗ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΕΝΥΔΑΤΩΣΗΣ ΣΕ ΤΣΙΜΕΝΤΑ ΓΕΩΤΡΗΣΕΩΝ ΠΕΤΡΕΛΑΙΟΥ

7.1.1 Εισαγωγή

Υλικά που μεταβαίνουν σε διαφορετική φάση -από στερεό σε υγρό, ή αντιστρόφως- απορροφώντας ή απελευθερώνοντας λανθάνουσα θερμότητα από / προς το περιβάλλον, ονομάζονται υλικά αλλαγής φάσης. Με χρήση υλικών αλλαγής φάσης (PCM) διερευνάται η ρύθμιση της θερμοκρασίας πραγματοποίησης της αντίδρασης ενυδάτωσης του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου (OWC) για συνθήκες Υψηλής Πίεσης / Υψηλής Θερμοκρασίας (HP / HT). Επίσης, ειδικά κατά τις πρώτες περιόδους ενυδάτωσης τσιμέντου, η αυξημένη θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε ανάπτυξη ρωγμών που σχετίζονται με χημικές αντιδράσεις ή διακυμάνσεις στη θερμότητα και την υγρασία. Η απορρόφηση / απελευθέρωση θερμότητας από PCM μπορεί να οδηγήσει σε μικρή μείωση αυτής της μέγιστης θερμοκρασίας και ταυτόχρονα να καθυστερήσει τον ρυθμό μεταβολής θερμοκρασίας κατά τους θερμικούς κύκλους. Τα PCM χρησιμοποιούνται σε συστήματα αποθήκευσης θερμικής ενέργειας με διάφορες εφαρμογές βελτίωση της θερμικής άνεσης των κτιρίων, θερμική προστασία, συστήματα ηλιακής θέρμανσης κ.λπ.

7.1.2 Επιλογή PCM

Χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικά PCM, όπως MPCM (Μικροθυλακωμένα Υλικά Αλλαγής φάσης), PCM χωρίς μικροενθυλάκωση και PCM που χρησιμοποιούν σαν αρχή την θερμοχημική αποθήκευση θερμότητας.

Επιλέχθηκαν παραφίνες καθώς είναι αρκετά διαδεδομένες για την χρήση τους σαν PCM, αλλά κυρίως σε διαφορετικές συνθήκες από αυτές ενός πηγαδιού γεωτρήσεων.

Οι επιθυμητές ιδιότητες και τα κριτήρια αξιολόγησης των PCM που επιλέχθηκαν είναι:

- μη αναφλεξιμότητα
- να μπορεί να επιτευχθεί άμεση μετάβαση από υγρή σε στερεή κατάσταση (χωρίς υπερψύξη)
- υψηλή θερμική ικανότητα και θερμότητα σύντηξης
- υψηλή θερμική αγωγιμότητα
- αμελητέα τάση ατμών, χωρίς αύξηση της πίεσης κατά τη αύξηση της θερμοκρασίας λόγω εξάτμισης υλικού
- καμία απώλεια ενέργειας σε υψηλότερες θερμοκρασίες λόγω εξάτμισης υλικού.

Τα τελικά PCM παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.1. Επιλέχθηκαν σαν οργανικά PCM δυο εμπορικά διαθέσιμα PCM (DS 5038x, DS 5040x), τα οποία ήταν μικροενθυλακωμένη παραφίνη (microencapsulated paraffine wax) και ένα, μη ενθυλακωμένη παραφίνη. Σαν ανόργανο επιλέχθηκε άνυδρο Na_2CO_3 , και τέσσερα ιοντικά υγρά. Τα μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενα PCM ανόργανα και οργανικά, έχουν περιορισμούς. Τα οργανικά δεν λειτουργούν καλά στις υψηλές συνθήκες πηγαδιού, ενώ το ανόργανο PCM αναμένεται να μην είναι χημικά σταθερό στο μίγμα τσιμέντου. Η μέχρι τώρα χρήση ιοντικών υγρών δεν είναι εκτενής για τη παρούσα εφαρμογή ή για την μελέτη τέτοιων ιδιοτήτων.

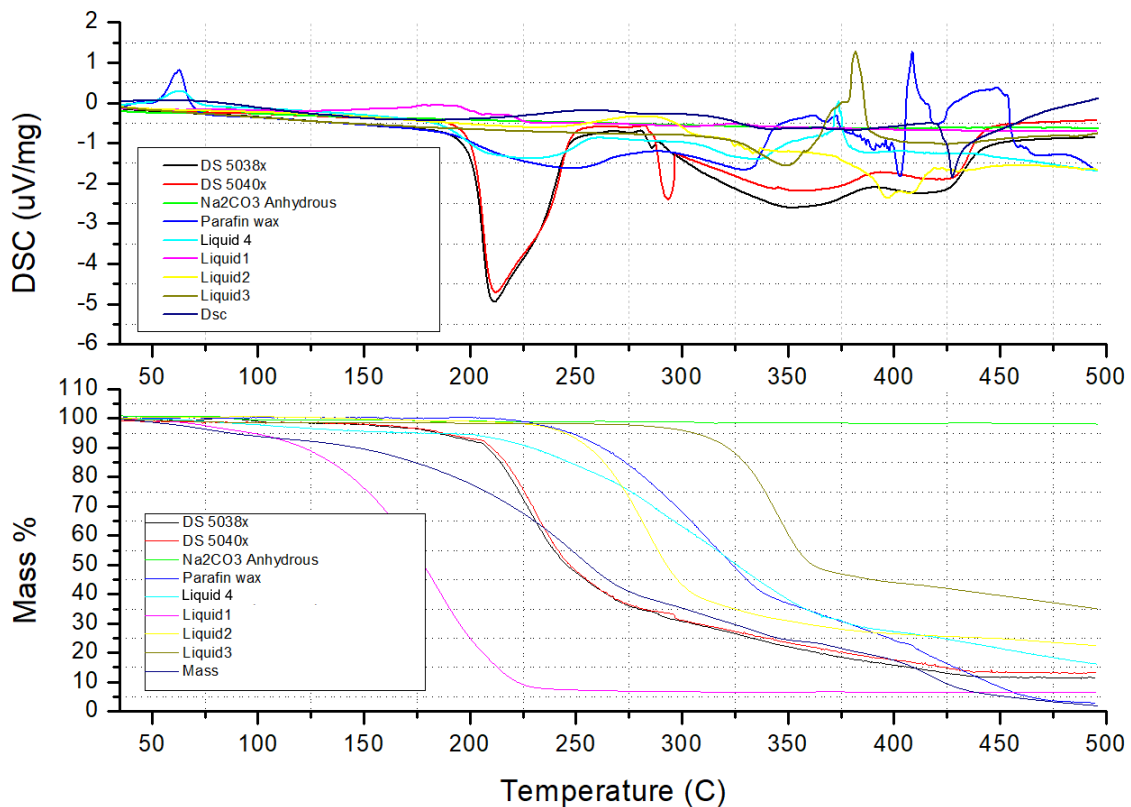
7.1.2.1 Χαρακτηρισμός Προσθέτων PCM με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry)

Με τη συγκεκριμένη δοκιμή αναζητείται το σημείο τήξης το οποίο αποτελεί κριτήριο για την επιλογή των PCM. Τα αναμενόμενα αποτελέσματα είναι για τα ιοντικά υγρά να παρουσιάσουν το σημείο τήξης από τους -89°C έως τους 29°C , ενώ οι παραφίνες από τους -29°C έως τους 66°C . Τα άλατα και τα υδροξείδια έχουν υψηλό σημείο τήξης. Η συνηθέστερη εφαρμογή Υλικών Αλλαγής Φάσης είναι από τους -10°C έως 100°C .

Οι θερμικές ιδιότητες των επιλεγμένων PCM μετρήθηκαν με Διαφορικό Θερμιδόμετρο Σάρωσης (DSC) από 35 έως 500°C (Διάγραμμα 7.1). Το συγκεκριμένο εύρος επιλέχθηκε λόγω των ακραίων συνθηκών θερμοκρασίας και πίεσης που επικρατούν εντός της γεώτρησης.

Πίνακας 7.1 Επιλεγμένα PCM

Υλικό Αλλαγής Φάσης	Κατηγορία	Δείγμα
Paraffin Wax	Οργανική	(PAR)
DS 5038x	Οργανική	(MPCM1)
DS 5040x	Οργανική	(MPCM2)
Pyrrolidium-2-one trifluoroacetate [BHC][TFA]	Ιοντικά Υγρά	(Liquid1)
1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate	Ιοντικά Υγρά	(Liquid2)
1-octyl-3-methylimidazolium tricyanomethanide	Ιοντικά Υγρά	(Liquid3)
Pyrrolidium-2-one ethylsulfate [BHC][NTf2]	Ιοντικά Υγρά	(Liquid4)
Ανθρακικό Νάτριο	Ανόργανο άλας	(Na_2CO_3)



Διάγραμμα 7.1 Καμπύλες DSC/TGA επιλεγμένων PCMs

Από το Διάγραμμα 7.1 παρατηρείται απελευθέρωση ενέργειας για το Liquid 4 και την PAR στη θερμοκρασιακή περιοχή 50-75°C. Από τους 75°C παρατηρείται επίσης λότι ξεκινάει η απώλεια μάζας για όλα τα PCM. Τα μικροενθυλακωμένα PCM (MPCM) παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά με απότομη δέσμευση ενέργειας μετά τους 200°C και ταυτόχρονη απώλεια μάζας. Τα ιοντικά υγρά εκτός του Liquid1 ξεκινούν να παρουσιάζουν απώλεια μάζας μετά τους 250°C και η απώλεια είναι σταδιακότερη. Τα PCM που τελικά επιλέχθησαν είναι Na₂CO₃, Liquid4, Liquid 2, MPCM2 και PAR.

7.1.2.2 Παρασκευή Δειγμάτων

Οι συστάσεις των ρευστοαιωρημάτων καθορίζονται βάση της πυκνότητάς τους. Επιθυμητή είναι η σταθερή πυκνότητα σε όλα τα ρευστοαιωρήματα και επιλέγεται ως ενδεικτική για ρευστοαιωρήματα γεωτρήσεων ίση με 13lbm/gal. Για την επίτευξη της επιθυμητής πυκνότητας μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πρόσθετα. Εκτός και αν υπάρχουν ισχυροί επιβραδυντές και επιταχυντές η θερμότητα που παράγεται οφείλεται κυρίως στο τσιμέντο. Στη παρούσα μελέτη δεν χρησιμοποιήθηκαν επιπλέον πρόσθετα. Όλα τα PCM προστέθηκαν σε αναλογία 5% bwoc και για κάθε ρευστοαιώρημα μελετήθηκε η θερμότητα ενυδάτωσης με ισοθερμική θερμιδομετρία σύμφωνα με το ASTM C1702.

Από το σύνολο των PCM που μελετήθηκαν επιλέχθηκε ένα από κάθε κατηγορία: δυο οργανικά (Paraffin Wax, MPCM), δύο ιοντικά υγρά (Liquid2, Liquid4), και ένα ανόργανο (Na_2CO_3) και παρασκευάστηκαν ρευστοαιωρήματα με το εργαστηριακό τσιμέντο Γεωτρήσεων (LAB), με σταθερή αναλογία $w/c=0.44$ πραγματοποιήθηκε 24 ώρες συντήρηση σε δύο διαφορετικές συνθήκες:

Συνθήκη A: 24h σε πίεση 1atm και θερμοκρασία 22.5°C

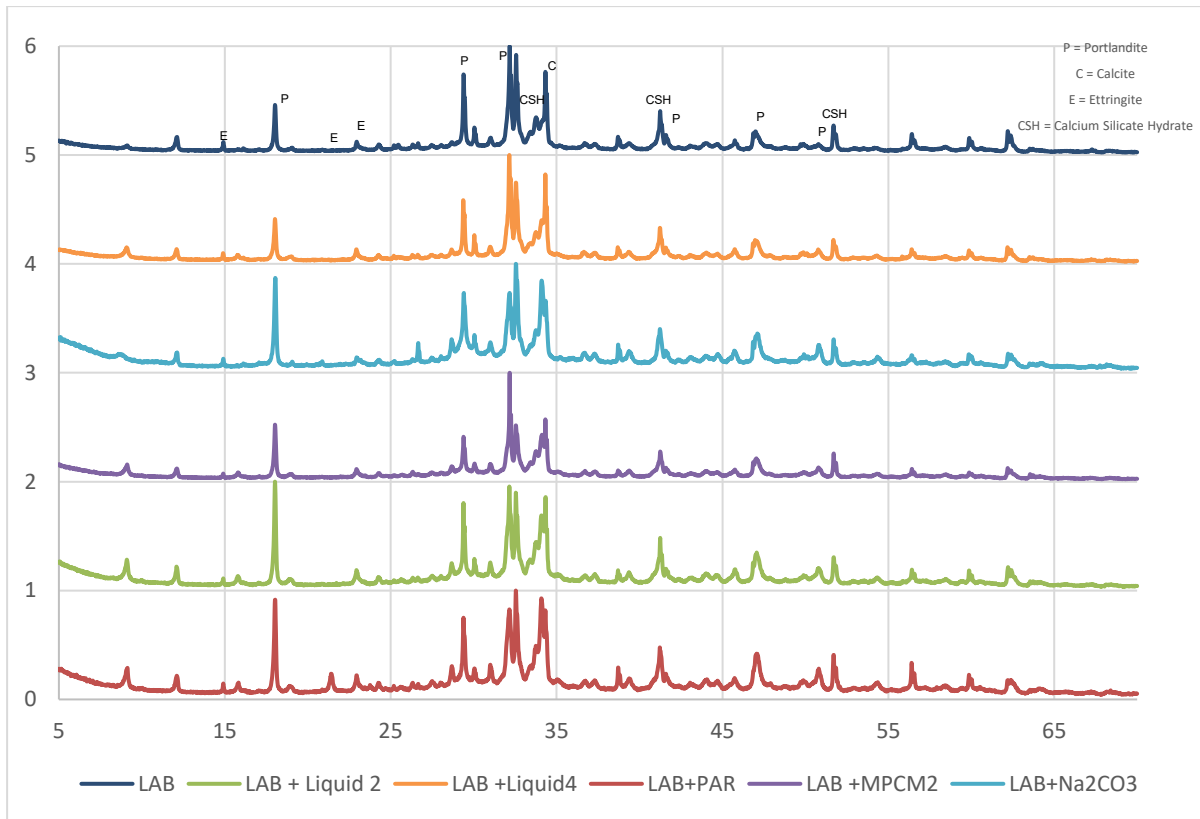
Συνθήκη B: 1h σε πίεση 5atm και θερμοκρασία 100oC και εν συνεχεία για 23h στη 1atm και θερμοκρασία 22.5oC) .

Στα δοκίμια έγινε μελέτη ενυδάτωσης με χρήση X-ray Diffraction(XRD). Η συντήρηση για μία ώρα σε ΥΘ/ΥΠ πραγματοποιήθηκε για τον μελέτη της επίδρασης των συνθηκών κατά τα πρώτα στάδια της αντίδρασης ενυδάτωσης. Για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα μελετήθηκαν οι θλιπτικές αντοχές σύμφωνα με το ASTM C109.

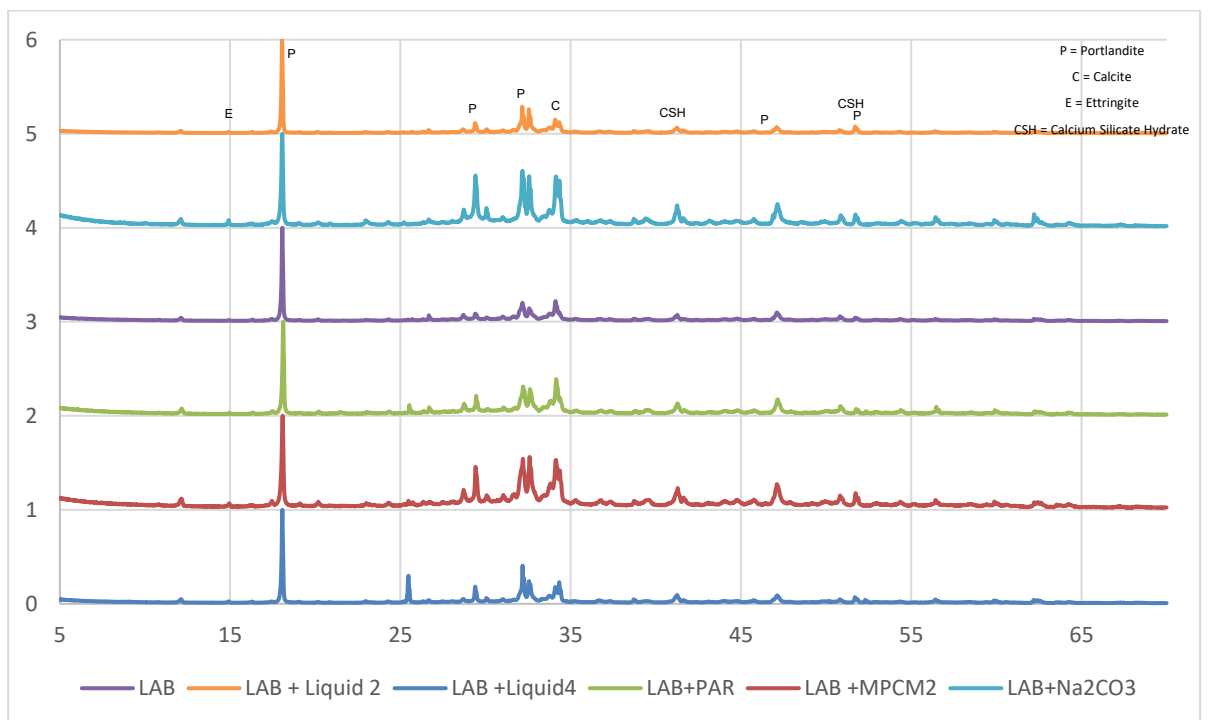
7.1.3 Μελέτη επίδρασης PCM σε ρευστοαιωρήματα γεωτρήσεων

7.1.3.1 Μελέτη Ενυδάτωσης

Τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτινών X δείχνουν παρουσία διαφορετικών κρυσταλλικών φάσεων πορτλαντίτης και ετρινγκίτης. Παρουσία PCMs, εμφανίζεται υψηλότερη παραγωγή πορτλαντίτη, και στις δύο συνθήκες συντήρησης. Στις συνθήκες περιβάλλοντος υπάρχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις παραγόμενου ετρινγκίτη και στις συνθήκες HT / HP παραμένουν υψηλότερες συγκεντρώσεις βελίτη χωρίς αντίδραση παρουσία PCM.



Διάγραμμα 7.2 Ορυκτολογική Ανάλυση σε συνθήκες Α



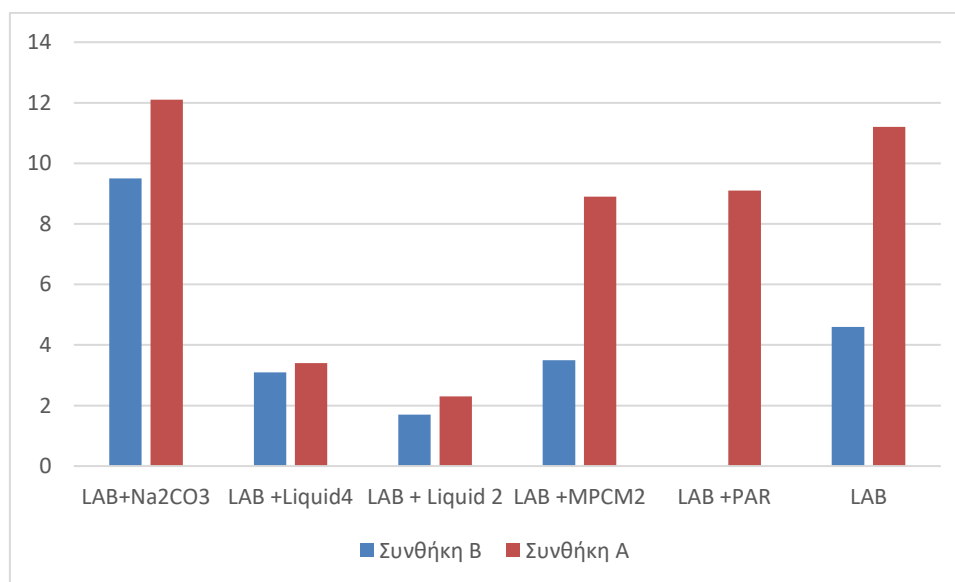
Διάγραμμα 7.3 Ορυκτολογική Ανάλυση σε συνθήκες Β

7.1.3.2 Θλιπτικές αντοχές

Οι θλιπτικές αντοχές διαφοροποιούνται ανάλογα με τη χρήση διαφορετικών PCMS. Το Na_2CO_3 αντιδρά με το τσιμέντο και οδηγεί σε υψηλότερες αντοχές, ενώ τα Liquid2 και Liquid4 τις μειώνουν και τις δύο συνθήκες συντήρησης. Το ρευστοαιώρημα που περιέχει PAR παραμορφώθηκε υπό συνθήκες HT / HP, υποδεικνύοντας την διασπορά της υγρής φάσης στην οποία περιήλθαν εντός του δοκιμίου. Σε συνθήκες περιβάλλοντος τα ρευστοαιωρήματα που περιείχαν PAR και MPCM2 έχουν χαμηλότερες θλικές αντοχές οι οποίες δεν είναι ανάλογες με την υποκατάσταση του τσιμέντου στο συνολικό μείγμα.

Πίνακας 7.2 Θλιπτικές Αντοχές και μεταβολή σε σχέση με το δοκίμιο χωρίς πρόσθετα

Συνθήκες Συντήρησης	A		B	
Ρευστοαιωρήματα	MPa	%μεταβολή OWC		%μεταβολή OWC
LAB+ Na_2CO_3	12,1	8%	9,5	-15%
LAB +Liquid4	3,4	-70%	3,1	-72%
LAB + Liquid 2	2,3	-73%	1,7	-84%
LAB +MPCM2	8,9	-21%	3,5	-69%
LAB +PAR	9,1	-19%	0	-100%
LAB	11,2	0%	4,6	-59%



Διάγραμμα 7.4 Θλιπτικές αντοχές στις συνθήκες συντήρησης A και B (MPa)

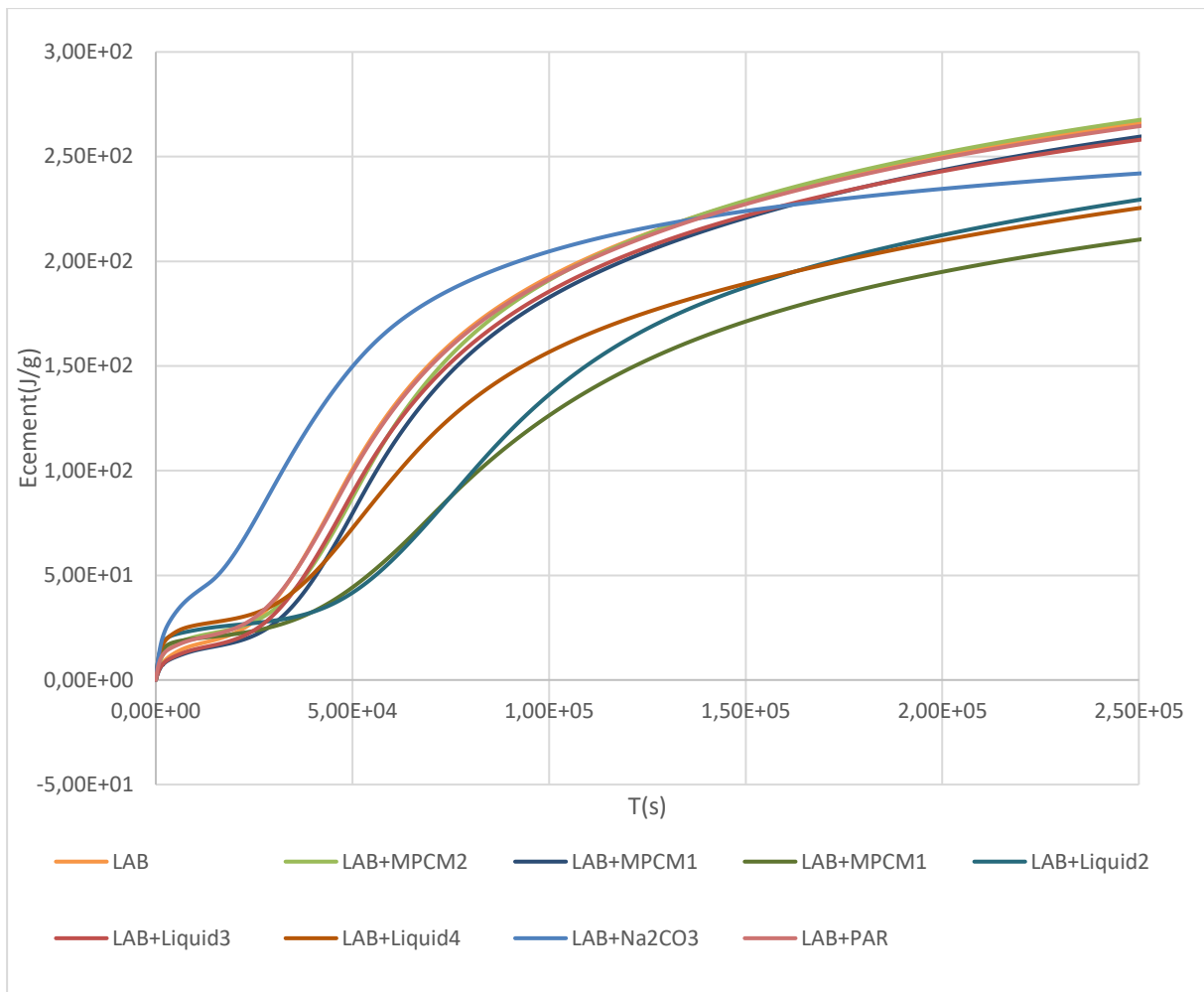
Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το ρευστοαιώρημα που περιείχε Na_2CO_3 αναπτύσσει επιπλέον αντοχές ακόμη και με τη μείωση της συγκέντρωσης τσιμέντου. Και στις δύο συνθήκες είχαμε μείωση των αντοχών για τα υπόλοιπα ρευστοαιωρήματα. Το ρευστοαιώρημα με την

Παραφίνη δεν ανέπτυξε αντοχές στη συνθήκη B, το οποίο ήταν και εμφανές καθώς το δοκίμιο είχε διογκωθεί, το οποίο αποδίδεται στο ότι η παραφίνη επηρεάστηκε από τις υψηλές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η μικροενθλακωμένη παραφίνη μπόρεσε και συγκρατήθηκε στο αντίστοιχο ρευστοαιώρημα αλλά υπάρχει σαφής μείωση των αντοχών αυτού του δοκιμίου. Για τα ιοντικά υγρά οι αντοχές είναι μειωμένες αλλά σταθερές και για τις δυο συνθήκες. Επίσης από τη παρούσα μελέτη είναι σαφής η επίδραση της θερμοκρασίας και της πίεσης στις αντοχές του καθαρού τσιμέντου LAB, με σαφή μείωση τους.

7.1.3.3 Ισόθερμη Θερμιδομετρία

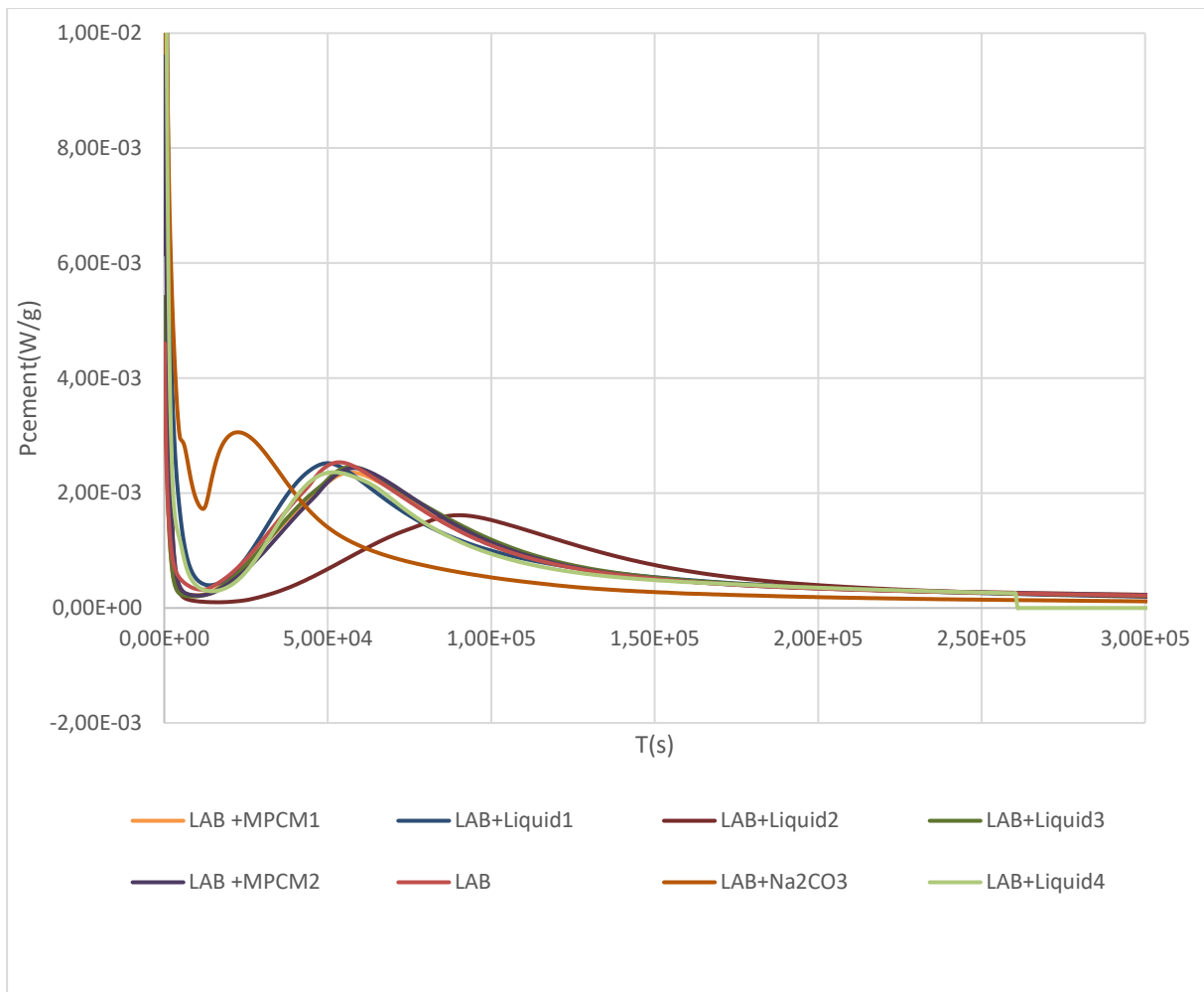
Για να ποσοτικοποιηθεί η επίδραση από την ενσωμάτωση των PCM στην ενυδάτωση του τσιμέντου, χρησιμοποιήθηκε ισόθερμη θερμιδομετρία για την παρακολούθηση της θερμικής εξέλιξης, η οποία σχετίζεται άμεσα με τον βαθμό ενυδάτωσης. Τόσο ο ρυθμός απελευθέρωσης θερμότητας όσο και η συνολική απελευθέρωση θερμότητας, δε διαφέρει σημαντικά στα και είναι ουσιαστικά πανομοιότυπα για όλα τα δείγματα εκτός από αυτά που περιείχαν τα PCM Na_2CO_3 και Liquid2. Οι καμπύλες εξέλιξης θερμότητας ενυδάτωσης για τα δείγματα LAB, LAB+MPCM2, LAB+MPCM1, LAB+MPCM1, LAB+Liquid2, LAB+Liquid3, LAB+Liquid4, LAB+ Na_2CO_3 , LAB+PAR στους 20°C φαίνονται στο Διάγραμμα 7.5.

Το Na_2CO_3 επιλέχθηκαν σαν PCM για τις πολύ καλές επιδόσεις του αλλά αναμενόταν ότι δε θα ικανοποιούσε το κριτήριο της χημικής σταθερότητας με το τσιμέντο, καθώς επιταχύνει την ενυδάτωση C_3A και τη παραγωγή εντριγκίτη. Ταυτόχρονα συνδέεται με την αύξηση του CaCO_3 και με μείωση παραγωγής πορτλαντίτη (Y. Wang et al., 2019). Λίγα λεπτά μετά την ανάμειξη του μίγματος τσιμέντου-PCM με νερό, μια απότομη και η παροδική εξώθερμη κορυφή σχηματίζεται λόγω του σχηματισμού AFt και συγγκενίτη ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) λόγω της ταχείας διάλυσης θειικού και αργιλικού άλατος από τσιμέντο. Συγκεκριμένα όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7.5 παρατηρείται ότι στη καμπύλη του LAB+ Na_2CO_3 , εμφανίζονται δύο φάσεις επιτάχυνσης. Η πρώτη περίοδος συνδέεται με την άμεση ενεργοποίηση του C_3A , επιταχύνει και συνολικά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Στη συνέχεια, η περίοδος επιτάχυνσης έρχεται με ταχεία ενυδάτωση του τσιμέντου και ταχύ σχηματισμό γέλης CSH και $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα είναι η επίδραση του Liquid2 η οποία έχει αρκετά μεγάλη περίοδο επιτάχυνσης, γεγονός που μπορεί να συνδέεται και με ενδεχόμενη επιβραδυντική δράση καθώς αντίστοιχα διαρκεί περισσότερο και η περίοδος επιβράδυνσης.



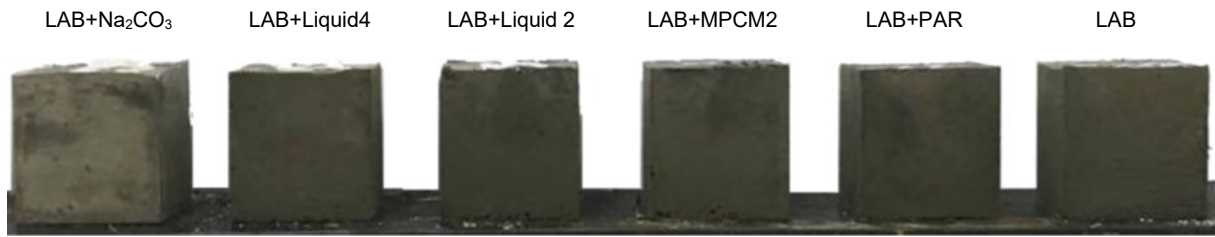
Διάγραμμα 7.5 Συνολική απελευθέρωση θερμότητας για ενυδάτωση στους 20°C

Από το Διάγραμμα 7.6 είναι εμφανής η μείωση της συνολικά απελευθερούμενης θερμότητας για όλα τα δοκίμια σε σχέση με το δοκίμιο περιείχε μόνο τσιμέντο LAB. Τη σημαντικότερη μείωση πέτυχαν τα δοκίμια που περιείχαν MPCM1, Liquid2 και Liquid4. Το δοκίμιο με Na_2CO_3 είχε και αυτό χαμηλότερη θερμότητα αλλά με πολύ γρηγορότερη απελευθέρωση της που υποδηλώνει την επιταχυντική του δράση.

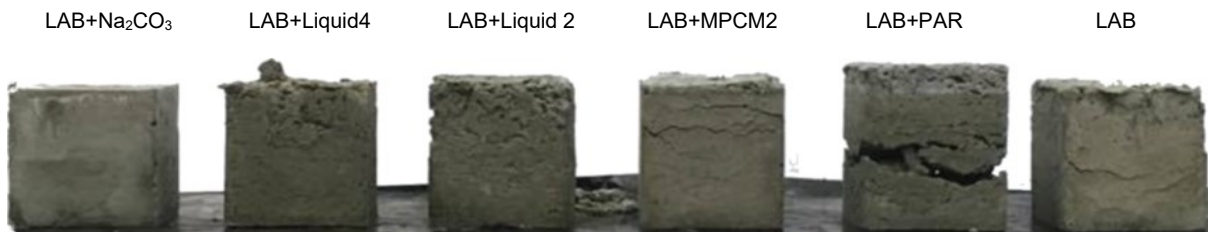


Διάγραμμα 7.7 Ρυθμός Ανάπτυξης Θερμότητας στους 20°C

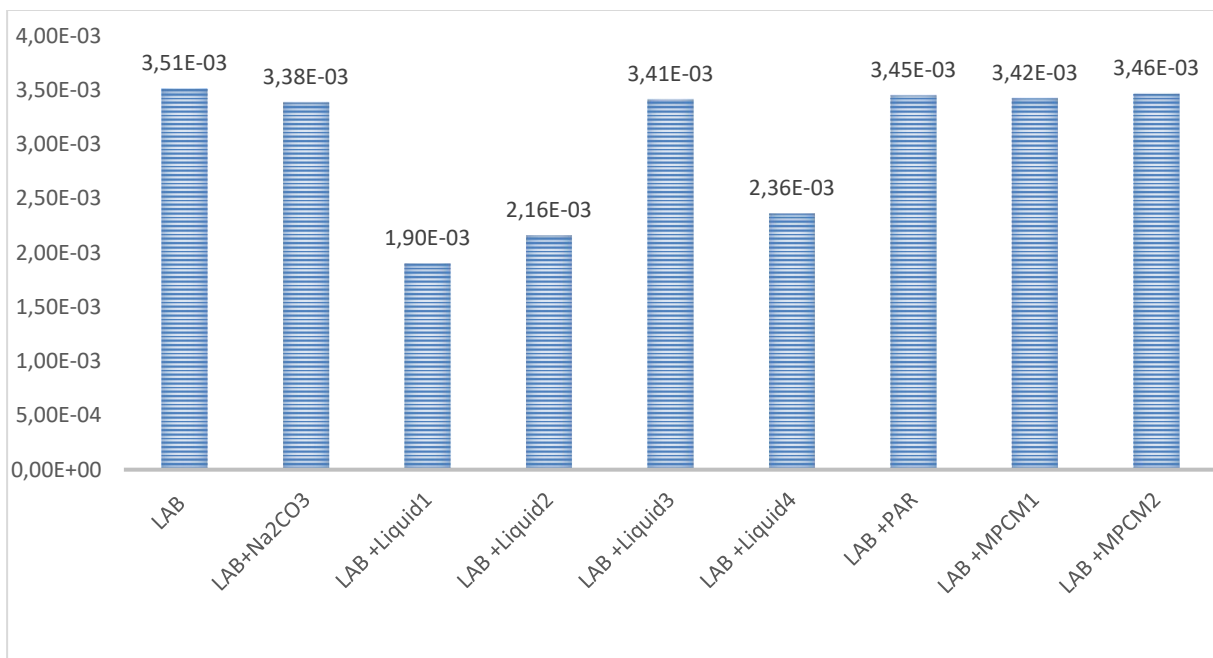
Η πορεία ενυδάτωσης του τσιμέντου μπορεί να περιγραφεί από πέντε στάδια. Το πρώτο στάδιο ξεκινά όταν το τσιμέντο αναμιχθεί με νερό. Κατά το δεύτερο στάδιο (διάστημα αδράνειας), το μίγμα παραμένει ακόμη εργάσιμο. Η μετάβαση μεταξύ της περιόδου αδράνειας και του σταδίου πήξης είναι το διάστημα έναρξης της πήξης(επιταχυνόμενη περίοδος) . Κατά τη διάρκεια του σταδίου πήξης, το δοκίμιο είναι συνήθως μη εργάσιμο. Η μετάβαση μεταξύ των σταδίων πήξης και σκλήρυνσης ορίζεται ως το σημείο τελικής πήξης, μετά το οποίο, το δοκίμιο αποκτά τη μέγιστη αντοχή σε σχέση με το χρόνο. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα δείγματα που περιέχουν Na_2CO_3 και Liquid2 τα οποία εμφανίζουν επιταχυντική και επιβραδυντική δράση αντίστοιχα καθώς έχει μετατοπιστεί η περίοδος επιτάχυνσης. Η σταδιακότερη επιτάχυνση μετά την περίοδο αδράνειας είναι επιθυμητή καθώς αυξάνεται η απόδοση της αντίδρασης ενυδάτωσης όπως εξελίχθηκε για το δοκίμιο με Liquid2.



Εικόνα 7.1 Μορφή Δοκιμίων για συντήρηση σε συνθήκες Α



Εικόνα 7.2 Μορφή Δοκιμίων για συντήρηση σε συνθήκες Β



Διάγραμμα 7.8 Υψηλότερος ρυθμός ανάπτυξης Θερμότητας κατά την επιταχυνόμενη περίοδο

Τα ρευστοαιωρήματα που περιείχαν PCMs και κυρίως τα Ιονικά Υγρά (εκτός Na_2CO_3) παρουσίασαν ομαλότερη διαδικασία ενυδάτωσης σε σύγκριση με το μείγμα που περιείχε μόνο LAB. Η μέγιστη θερμοκρασία ενυδάτωσης παρουσιάζει διαφορετική μείωση για κάθε PCM, αλλά είναι μικρότερη από το αναμενόμενο λόγω μείωσης της περιεκτικότητας σε τσιμέντο. Τα ρευστοαιωρήματα με Liquid1, Liquid2 και Liquid4 εμφανίζουν σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες. (Διάγραμμα 7.6) Παρατηρήθηκαν φαινόμενα επιβράδυνσης (Liquid2 και Liquid4) / επιτάχυνσης (Na_2CO_3) στην ενυδάτωση του τσιμέντου. Η απορρόφηση/ απελευθέρωση θερμότητας από PCM σημειώνεται ότι επηρεάζει το ρυθμό αλλαγής θερμοκρασίας (Διάγραμμα 7.6).

Κεφάλαιο 8.

8.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα τσιμέντα γεωτρήσεων μπορεί να ανταποκρίνονται στις προδιαγραφές των συμβατικών τσιμέντων τύπου Portland, αλλά κατά τον σχεδιασμό τους πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν οι επιδόσεις του σε συνθήκες πηγαδιού. Οι επιδόσεις του τσιμέντου, που πρέπει να επιτυγχάνονται και η κατηγοριοποίηση περιγράφονται στο πρότυπο API 10A και οι διαφορετικές κατηγορίες ανταποκρίνονται στις διαφορετικές συνθήκες που μπορούν να παρουσιαστούν εντός του πηγαδιού. Για την τσιμέντωση πηγαδιών συνήθως χρησιμοποιούνται τα τσιμέντα τύπου H και G μεσαίας αντίστασης στα θειικά (MSR), αλλά τα υψηλής αντίστασης στα θειικά (HSR) γίνονται όλο και πιο δημοφιλή. Αυτό οφείλεται στον ευκολότερο έλεγχο των ρεολογικών ιδιοτήτων στα τσιμέντα HSR. 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 είναι απαραίτητα. Τα τσιμέντα γεωτρήσεων αποτελούνται από τις τυπικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στα απλά τσιμέντα και ταυτόχρονα κατά την παραγωγή τους απαιτείται προσαρμογή της διαδικασίας 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 τσιμέντου, υψηλής αντίστασης στα θειικά, απαιτούνται συγκεκριμένες διαφοροποιήσεις.

Τα τσιμέντα που χρησιμοποιούνται σε γεωτρήσεις πρέπει έχουν χαμηλότερο και ελεγχόμενο ρυθμό ενυδάτωσης, ώστε να παρέχουν επαρκή χρόνο τοποθέτησης, ο οποίος θα επιτρέπει διακοπές-παύσεις, χωρίς χρήση μεγάλων ποσοτήτων προσθέτων, που είναι απαραίτητα για τον έλεγχο του ρυθμού και του τρόπου πήξης του πολφού τσιμέντου (όπως επιβραδυντικών και προσθέτων διασποράς). Για να μην υπάρχουν μεγάλες διαφορές στη συμπεριφορά των διαφόρων παρτίδων τσιμέντων, θα πρέπει να ελαχιστοποιούνται οι διαφοροποιήσεις στις πρώτες ύλες, στις αναλογίες και στην επεξεργασία σε όλα τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας του τσιμέντου γεωτρήσεων.

Η χημική αλληλεπίδραση του τσιμέντου με τα ρευστά του σχηματισμού μπορεί να οδηγήσει σε πιθανή υποβάθμιση του τσιμεντοπολφού. Τα θειικά άλατα βρίσκονται συνήθως στα ρευστά του σχηματισμού και μπορούν να αντιδράσουν με το υδροξείδιο του ασβεστίου στο τσιμέντο για να σχηματίσουν γύψο. Η ύπαρξη χαμηλού C_3A μαζί με την χαμηλή συγκέντρωση σε αλκάλια είναι βασικό κριτήριο κατά το σχεδιασμό του τσιμέντου καθώς επηρεάζουν τα πρώτα στάδια της αντίδρασης ενυδάτωσης. Επίσης ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο για τις μηχανικές του ιδιότητες παίζει η λεπτότητα του τσιμέντου καθώς είναι βασική

παράμετρος για την επίτευξη του επιθυμητού χρόνου πάχυνσης. Δύο βασικά κριτήρια πρέπει να πληρούνται κατά το σχεδιασμό του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου. Πρώτον, πρέπει να έχει κατάλληλες ρεολογικές ιδιότητες ώστε να αντλείται εύκολα σε συγκεκριμένα βάθη. Δεύτερον, η πάστα τσιμέντου πρέπει να παρέχει χαμηλή διαπερατότητα, επαρκή μηχανική αντοχή και επαρκή πρόσφυση με τη σωλήνωση και το σχηματισμό καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του πηγαδιού.

Λόγω των ακραίων συνθηκών στο πηγάδι, κατά το σχεδιασμό των μιγμάτων τσιμέντου (ρευστοαιωρήματα) γεωτρήσεων πετρελαίου απαιτείται μεγαλύτερη ακρίβεια σε σύγκριση με το συμβατικό τσιμέντο. Εκτός από τα διαφορετικά χαρακτηριστικά του σχηματισμού πρέπει να λαμβάνονται υπόψη η υψηλή θερμοκρασία και η πίεση και οι διαφορετικές ιδιότητες όπως πυκνότητα, απώλεια ρευστών, ρεολογία, μηχανική αντοχή, χρόνος πήξης και πάχυνσης, πορώδες και διαπερατότητα, συρρίκνωση και διόγκωση.

Τα χαρακτηριστικά των πηγαδιών όπως η υψηλή θερμοκρασία, η πίεση και η διαπερατότητα του σχηματισμού μπορούν να επηρεάσουν τις διαφορετικές ιδιότητες του τσιμέντου γεωτρήσεων. Ως εκ τούτου, το ρευστοαιώρημα πρέπει να είναι σχεδιασμένο ώστε να ανταποκρίνεται στις συνθήκες του πηγαδιού με κατάλληλες επιδόσεις σε ιδιότητες όπως ο χρόνος πάχυνσης, η απώλεια υγρών, το ιξώδες, τα ελεύθερα ρευστά και οι μηχανικές αντοχές. Επιπλέον, το ρευστοαιώρημα πρέπει να παραμείνει εργάσιμο για το χρονικό διάστημα άντλησης μέσα στην οπή της γεώτρησης. Οι απαιτήσεις μπορούν να επιτευχθούν τροποποιώντας την αναλογία νερού προς τσιμέντο και με τη χρήση πρόσθετων. Για εφαρμογές τσιμέντωσης πηγαδιών πετρελαίου και φυσικού αερίου χρησιμοποιούνται διάφορα πρόσθετα τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου για την κατάλληλη τοποθέτηση του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου, την ζωνική θωράκιση της οπής της γεώτρησης και την υποστήριξη της σωλήνωσης σε όλη τη διάρκεια ζωής του πηγαδιού.

Στη παρούσα εργασία επιδιώχθηκε αρχικά ο σχεδιασμός του τσιμέντου και η κατανόηση της επίδρασης των διαφορετικών συστατικών του για την επίτευξη της επιθυμητών επιδόσεων και κατηγοριοποίησης σύμφωνα με τη προδιαγραφή API 10A. Για την μελέτη της επίδρασης των συστατικών του τσιμέντου στις τελικές ιδιότητες του ρευστοαιωρήματος, πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός και εργαστηριακή σύνθεση τσιμέντου γεωτρήσεων API class G (LAB), υψηλής αντίστασης στα θειικά (High Sulphate Resistant-HSR) και αφού επιτεύχθηκαν οι επιθυμητές επιδόσεις και κατηγοριοποίηση του σαν Class G HSR, πραγματοποιήθηκε σύγκριση της χημικής σύστασης και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του με διαθέσιμο εμπορικό τσιμέντο ίδιας κατηγορίας (COM). Από τη συγκεκριμένη έρευνα, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα συμπεράσματα, σχετικά με τις βασικές παραμέτρους κατά το σχεδιασμό ενός Τσιμέντου Γεωτρήσεων (Oil-Well Cement-OWC) Κατηγορίας G:

Η περιεκτικότητα σε αλκάλια και η συγκέντρωση των θειικών αλάτων του χρησιμοποιούμενου τσιμέντου, αποτελούν ουσιαστικό ρυθμιστικό παράγοντα για τον έλεγχο των πρώτων σταδίων της αντίδρασης ενυδάτωσης και η λεπτότητα είναι το κλειδί για τη ρύθμιση και τον έλεγχο του χρόνου πάχυνσης του OWC. Πιο αναλυτικά, χαμηλή περιεκτικότητα σε C_3A , αλκάλια και θειικά άλατα είναι καθοριστικοί παράγοντες προκειμένου ένα OWC να μπορεί να ικανοποιεί και να πληροί επαρκώς τα ρυθμιστικά όρια του προτύπου. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις C_3A έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλή παραγωγή ετρινγκίτη, όπως προκύπτει μέσω της μελέτης ενυδάτωσης. Η παραγωγή ετρινγκίτη μπορεί να προκαλέσει πρώιμη ενυδάτωση του τσιμέντου με αντίστοιχη απελευθέρωση θερμότητας και εκδήλωση φαινομένων διαστολής, και αυτά να οδηγήσουν σε χαμηλή αντλησιμότητα, ακόμη και αστοχίες στην κατασκευή του πηγαδιού. Σε κάθε περίπτωση, η μελέτη ενυδάτωσης σε συνθήκες ΥΘ/ΥΠ είναι απαραίτητη για καλύτερο έλεγχο των προϊόντων ενυδάτωσης.

Το εργαστηριακό τσιμέντο (LAB) που σχεδιάστηκε, διαπιστώθηκε ότι ικανοποιεί πλήρως τις απαιτήσεις του API 10A Τσιμέντου Κατηγορίας G OWC. Σε άμεση σύγκριση με ένα εμπορικά διαθέσιμο OWC (COM) ίδιας κατηγορίας, διαπιστώνεται ότι η παράμετρος Απώλειας Ρευστών είναι χαμηλότερη (άρα ο παραγόμενος πολτός τσιμέντου είναι πιο συνεκτικός άρα απαιτούνται μικρότερες ποσότητες πρόσθετων απώλειας ρευστών). Επίσης, ο χρόνος πάχυνσης του LAB είναι χαμηλότερος από του COM, υποδηλώνοντας περιορισμούς αντλησιμότητας. Τα αποτελέσματα της θλιπτικής αντοχής (συντήρηση στους $38^{\circ}C$ και ατμοσφαιρική πίεση) είναι τα ίδια και για τα δύο τσιμέντα, αλλά με συντήρηση στους $60^{\circ}C$ και ατμοσφαιρική πίεση έχουν υψηλότερες τιμές για το LAB.

Ο χρόνος πάχυνσης (Thickening Time - TT) τσιμέντου πετρελαίου, όπως ορίζεται από το Αμερικανικό Ινστιτούτο Πετρελαίου, είναι ο χρόνος που απαιτείται για να φτάσει το ρευστοαιώρημα σε μια συγκεκριμένη συνεκτικότητα και πραγματοποιείται σε ειδική διάταξη (κονιστόμετρο) σε συνθήκες ατμοσφαιρικές ή υπό πίεση. Η συνεκτικότητα προκύπτει μετρώντας την αντίσταση (Bc) που ασκείται σε στροφέιο που εντός του περιέχεται το ρευστοαιώρημα. Ο χρόνος πάχυνσης είναι το μέγιστο χρονικό διάστημα για το οποίο το μίγμα παραμένει εργάσιμο. Οι τιμές εξαρτώνται από τη φυσικοχημική σύσταση του ρευστοαιωρήματος και τις συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης. Το ρευστοαιώρημα αποτελείται από τσιμέντο και μίγμα πρόσθετων ουσιών και σχεδιάζεται λαμβάνοντας υπόψιν τις ιδιαιτερότητες συγκεκριμένου πηγαδιού ώστε να επιτευχθεί ο απαραίτητος χρόνος πάχυνσης σε συγκεκριμένη θερμοκρασία και πίεση.

Δοκιμάζοντας διαφορετικές αναλογίες επιβραδυντή(RE) -ακόμα και με διαφορές 0,05%- παρατηρήθηκε σημαντική επίδραση στο χρόνο πάχυνσης (0.3%RE, TT=4:43:00, 0.25%RE, TT=2:06:00). Για τα μείγματα ρευστοαιωρημάτων και τη μελέτη της συνδυαστικής επίδρασης των προσθέτων επιλέχθηκε αναλογία 0.25% του επιβραδυντή καθώς είχε σημαντική επίδραση στο ρευστοαιώρημα αλλά οι χρόνοι παρέμεναν μικρότεροι των 2,5h

(0.25%RE: TT=2:06:00, SL1:TT=1:09:00). Για τη μελέτη των αλληλεπιδράσεων των διαφορετικών προσθέτων που χρησιμοποιούνται στο ρευστοαιώρημα πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με όλους τους πιθανούς συνδυασμούς των προσθέτων συγκεκριμένων προσθέτων με σταθερές συγκεντρώσεις: 0,15% βνος Αντιαφριστικού Παράγοντα (DF), 0,15% βνος Μειωτή Διασποράς (FR), 0,15% βνος Ρυθμιστή απώλειας Ρευστών (FL) και 0,25% βνος επιβραδυντή (RE), επιπλέον της αρχικής σύστασης τσιμέντου και νερού ($w/c=0.44$).

Επιβεβαιώθηκε αρχικά η σημαντική επίδραση των συνθηκών υψηλής θερμοκρασίας/πίεσης στο καθαρό τσιμέντο LAB με σημαντική μείωση του Χρόνου Πάχυνσης στο Πρόγραμμα Υψηλών Πιέσεων/ Υψηλών Θερμοκρασιών όπου επετεύχθηκε συνεκτικότητα 100Bc σε χρόνο ίσο με 1h 09Min για το πρόγραμμα πιέσεων/θερμοκρασιών Schedule 17 σύμφωνα με το API 10B . Αντίστοιχα στο πρόγραμμα πιέσεων/θερμοκρασιών Schedule 5 σύμφωνα με το API 10A, ο χρόνος πάχυνσης ήταν 1h 41min. Ο επιβραδυντής καθορίζει σημαντικά τον τελικό χρόνο πάχυνσης και με μικρές διαφοροποιήσεις στη συγκέντρωση μπορεί να αλλάξει σημαντικά. Επίσης λόγω αλληλεπιδράσεων μεταξύ διαφορετικών προσθέτων μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά η συνεκτικότητα του ρευστοαιωρήματος κατά την επίδραση συνθηκών ΥΠ/ΥΘ. Επίσης προκύπτει ότι οι αλληλεπιδράσεις των προσθέτων μπορούν να οδηγήσουν και σε διαφορετική συμπεριφορά κατά την πορεία της αντίδρασης ενυδάτωσης. Επιθυμητή συμπεριφορά είναι να παραμένει το ρευστοαιώρημα εργάσιμο - χαμηλή συνεκτικότητα για ικανό χρονικό διάστημα μέχρι την ολοκλήρωση της τοποθέτησης του και η ταχεία αύξηση της κατά την ολοκλήρωση της τσιμέντωσης. Η συμπεριφορά αυτή είναι δυνατόν να μελετηθεί με τη δοκιμή του χρόνου πάχυνσης και για τα ρευστοαιωρήματα που παρασκευάστηκαν με καλύτερη συμπεριφορά συνεκτικότητας σε σχέση με το SL2(αναφορά) τα SL7, SL9 και SL12, όπου ο χρόνος πάχυνσης είναι κοντά στον επιθυμητό όπως και η πορεία της ενυδάτωσης.

Διαφορετικές παρτίδες τσιμέντων γεωτρήσεων πετρελαίου μπορούν να διαφοροποιήσουν σημαντικά το χρόνο πάχυνσης τους ακόμη και για ίδιες συνθέσεις ρευστοαιωρημάτων. Τέτοιες διαφορές παρατηρούνται ιδιαίτερα μεταξύ τσιμέντων διαφορετικών κατασκευαστών, μεταξύ διαφορετικών παρτίδων τσιμέντου από τον ίδιο κατασκευαστή και μεταξύ δειγμάτων από την ίδια παρτίδα τσιμέντου που μπορεί να έχουν διατηρηθεί διαφορετικά κατά την αποθήκευση. Λόγω της πολυπλοκότητας των τσιμεντοειδών υλικών, αυτές οι διαφορές μπορούν να αποδοθούν σε μια σειρά παραγόντων. Συγκεκριμένα, διαφορετική χημική σύσταση σε ορυκτά άλατα αργιλίου και σιδήρου, η κοκκομετρία και η κατανομή μεγέθους σωματιδίων των κόκκων μπορούν να επηρεάζουν σημαντικά την ενυδάτωση του τσιμέντου. Μέχρι σήμερα, η πολυπλοκότητα της αντίδρασης ενυδάτωσης του τσιμέντου δεν μπορεί να περιγραφεί με κάποιο υπαρκτό μοντέλο και δεν υφίσταται κάποιο κοινά αποδεκτό ποιοτικό πλαίσιο για την ενυδάτωση του τσιμέντου. Σημαντικές διαφοροποιήσεις προκύπτουν επίσης με παρουσία προσθέτων λόγω των αλληλεπιδράσεων

μεταξύ τσιμέντου και προσθέτων κατά τις αντιδράσεις ενυδάτωσης. Επιπλέον, οι συνθήκες στο πεδίο της γεώτρησης όπου γίνεται η παραγωγή και τοποθέτηση του ρευστοαιωρήματος γεωτρήσεων πετρελαίου μπορεί να οδηγήσουν σε σημαντικές διαφορές στο χρόνο πάχυνσης συγκριτικά με τις εργαστηριακές συνθήκες. Η θερμοκρασία, η υγρασία και οι έντονες καιρικές συνθήκες μπορούν να επηρεάσουν τη ενυδάτωση αυτών των υλικών. Η στατιστική μοντελοποίηση παρουσιάζει επίσης σημαντικούς περιορισμούς για την εκτίμηση των συσχετισμών μεταξύ δεδομένων εισόδου και εξόδου των προβλεπτικών μοντέλων ειδικά στις απαιτητικές συνθήκες που επικρατούν εντός του πηγαδιού. Για αυτό εντείνεται ερευνητικά η χρήση τεχνικών μηχανικής μάθησης για την πρόβλεψη ιδιοτήτων/ τελικών επιδόσεων τσιμεντοειδών μιγμάτων.

Λόγω των περιορισμών που περιεγράφηκαν παραπάνω, παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον η πρόβλεψη των τελικών ιδιοτήτων των ρευστοαιωρημάτων γεωτρήσεων πετρελαίου για συνθήκες πεδίου και εργαστηρίου, με χρήση μοντέλων μηχανικής μάθησης (Machine Learning - ML). Με χρήση μοντέλων ML μπορεί να προβλεφθεί ο χρόνο πάχυνσης (δηλαδή, η μεταβλητή -στόχος) από τη σύσταση του και τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του (δηλαδή, μεταβλητές εισόδου). Τα συγκεκριμένα μοντέλα διαμορφώνονται από συγκεκριμένα πακέτα δεδομένων [μεταβλητές εισόδου, μεταβλητές στόχους] τα οποία χρησιμοποιούνται για την εκμάθηση του μοντέλου ώστε να εντοπιστούν συσχετισμοί μεταξύ των μεταβλητών στόχου και εισόδου.

Για τους παραπάνω λόγους, πραγματοποιήθηκε υπολογιστική μελέτη της συμπεριφοράς του χρόνου πάχυνσης για το συσχετισμό του, με τις αρχικές ιδιότητες ξηρού τσιμέντου με χρήση τεχνικών μηχανικής μάθησης. Στόχος ήταν να εντοπιστεί αν η διαφοροποίηση στους χρόνους πάχυνσης του τσιμέντου μπορεί να περιγραφεί από συνδυασμούς επιλεγμένων φυσικοχημικών ιδιοτήτων του μη ενυδατωμένου τσιμέντου. Για την μελέτη αυτή κατασκευάστηκε βάση δεδομένων από 230 περιπτώσεις από τσιμέντα γεωτρήσεων πετρελαίου, τα οποία συλλέχθηκαν από τη βιομηχανία (καθημερινά αποτελέσματα παραγωγής - ημερήσιοι μέσοι όροι δειγμάτων που έχουν πραγματοποιηθεί οι επιθυμητές χημικές αναλύσεις, φυσικές και μηχανικές μετρήσεις). Το 100% των δεδομένων αφορά σε τσιμέντα API κατηγορίας G. Η χημική ανάλυση οξειδίων πραγματοποιήθηκε με XRF και ο λόγος χρήσης της χημικής ανάλυσης αντί για την ορυκτολογική σύσταση του τσιμέντου, είναι η δυνατόν πληρέστερη γενίκευση των παραγόμενων συσχετισμών.

Τα πειράματα υλοποιήθηκαν στο λογισμικό Weka το οποίο είναι ένα λογισμικό για εξόρυξη δεδομένων γραμμένο σε JAVA το οποίο περιέχει υλοποιημένες μεθόδους. Προκειμένου να εξασφαλιστεί ένα ποιοτικό σύνολο δεδομένων απαλλαγμένο από προβλήματα, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από ενέργειες που περιλαμβάνουν καθαρισμό, ολοκλήρωση, μείωση, μετασχηματισμό και κανονικοποίηση των δεδομένων.

Για την επιλογή των χαρακτηριστικών έγινε χρήση του αξιολογητή δεδομένων CorrelationAttributeEval, με την μέθοδο αναζήτησης-κατάταξης Ranker. Βάση της συγκεκριμένης μεθόδου, οι μεταβλητές κατατάσσονται ιεραρχικά ανάλογα με το πόσο επηρεάζουν τη μεταβλητή-στόχο, δηλαδή ανάλογα με το βαθμό της προβλεπτικής τους ικανότητας. Αρχικά χρησιμοποιούνται όλες οι μεταβλητές ως εισόδου και ελέγχεται η ακρίβεια πρόβλεψης των μοντέλων. Στη συνέχεια οι μεταβλητές με χαμηλότερη κατάταξη αφαιρούνται από δεδομένο εισόδου ελέγχεται ξανά η ακρίβεια πρόβλεψης του μοντέλου μέχρι να βρεθεί ο συνδυασμός των παραμέτρων εισόδου, με τον οποίο επιτυγχάνονται οι καλύτερες επιδόσεις στα μοντέλα που μελετήθηκαν. Οι συσχετιζόμενες παράμετροι(μεταβλητές εξόδου) είναι ο τελικός Χρόνος Πάχυνσης όταν το ρευστοαιώρημα παρουσιάσει συνεκτικότητα 100 Bc στα προγράμματα ΥΘ/ΥΠ: Schedule 5 (BC100SCH5) και Schedule 17(BC100SCH5). Τα μέτρα απόδοσης που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των τεχνικών μηχανικής μάθησης είναι: ο συντελεστής προσδιορισμού, R^2 , το σφάλμα της μέση τετραγωνικής ρίζας, μέσο απόλυτο σφάλμα (Mean Absolute Error - MAE).

Ως προς την επιλογή των παραμέτρων εισόδου ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι οι παράμετροι SiO₂, SO₃ και το Blaine παρουσιάζουν χαμηλή συσχέτιση, αν και αποτελούν σημαντικές παράμετροι κατά τον σχεδιασμό του συγκεκριμένου τύπου τσιμέντου. Αυτό μπορεί να συνδέεται με την ομοιογένεια των πρώτων υλών που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των τσιμέντων, άρα την ειδική επίδραση αυτών των συστατικών στον χρόνο πάχυνσης ή την υψηλή επίδραση τους στην συσχετιζόμενη παράμετρο, που μπορεί να δημιουργεί θόρυβο στο μοντέλο. Οι τελικές μεταβλητές εισόδου που επιλέχθηκαν είναι MgO, Na₂O, Fe₂O₃, CaO, eqNa, Al₂O₃, R32, R75 για τη συσχετιζόμενη παράμετρο BC100SCH5 και Fe₂O₃, Al₂O₃, eqNa, K₂O, Na₂O, R45 για τη συσχετιζόμενη παράμετρο BC100SCH17.

Κατά τη σύγκριση των ακριβέστερων μοντέλων Χρόνου πάχυνσης Schedule 5 (BC100SCH5) πειραμάτων το μοντέλο Multilayer Perceptron έχει μεγαλύτερο ποσοστό ακρίβειας από τα μοντέλα Simple Linear Regression, Linear Regression και Random Forest. Και για τα τέσσερα μοντέλα οι τιμές πρόβλεψης είναι ικανοποιητικές, και θα μπορούσε το πρόβλημα να αλλάξει από πρόβλεψης σε κατηγοριοποίησης δηλαδή να εκτιμάται βάση σύστασης αν μπορεί να χαρακτηριστεί κατηγορίας API Class G. Κατά τη σύγκριση των ακριβέστερων μοντέλων Χρόνου πάχυνσης Schedule 17 ρευστοαιωρήματος -το οποίο περιέχει σταθερή αναλογία επιβραδυντή 0,25% RE (BC100SCH17) προκύπτει ότι το μοντέλο Multilayer Perceptron έχει μεγαλύτερο ποσοστό ακρίβειας από τα μοντέλα Random Forest, Linear Regression. Επίσης διαθέτει τη χαμηλότερη τιμή MAE, RMSE. Το συγκεκριμένο μοντέλο έχει εξαιρετική προβλεπτική ικανότητα. Η παράμετρος BC100SCH17 προβλέπεται ικανοποιητικά και με τα άλλα τρία μοντέλα. Και για τα τέσσερα μοντέλα οι τιμές πρόβλεψης είναι ικανοποιητικές. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ότι προκύπτουν ικανοποιητικές προβλέψεις και με τη χρήση μεθόδων γραμμικής παλινδρόμησης, που μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την

γρήγορη εκτίμηση του τελικού χρόνου πάχυνσης. Επίσης τα αποτελέσματα και των δύο πειραμάτων δείχνουν ότι το πρόβλημα μπορεί να μετατραπεί από πρόβλεψη σε κατηγοριοποίηση με επίσης ικανοποιητικά αποτελέσματα. Προτείνεται η περαιτέρω μελέτη των συγκεκριμένων τεχνικών με χρήση περισσότερων περιπτώσεων και μεγαλύτερη ανομοιογένεια.

Κατά τη διάρκεια της τσιμέντωσης των πηγαδιών πετρελαίου, πρέπει να ληφθούν υπόψιν αρκετοί παράμετροι, ώστε να ρυθμιστεί η θερμοκρασία του ρευστοαιωρήματος κατά τη διάρκεια και μετά την τοποθέτησή του. Ο περιορισμός της αύξησης της θερμοκρασίας των υλικών με βάση το τσιμέντο μπορεί να επιτευχθεί μέσω τους κατάλληλου σχεδιασμού του τσιμέντου αλλά και με τη μείωση της θερμότητας ενυδάτωσης του μίγματος. Ωστόσο, η συνολική ποσότητα θερμότητας που παράγεται από ένα μίγμα τσιμέντου καθορίζεται κυρίως από την εξέλιξη των αντιδράσεων ενυδάτωσης του τσιμέντου και διακυμάνσεις μπορούν να στις ιδιότητες του τσιμεντοπολφού. Ο περιορισμός της αύξησης της θερμοκρασίας λόγω ενυδάτωσης του τσιμέντου σε γεωτρήσεις πετρελαίου αλλά και σε εφαρμογές κατασκευών επιτυγχάνεται με την αντικατάσταση μέρους του τσιμέντου με πρόσθετα τσιμεντοειδή υλικά που παράγουν λιγότερη θερμότητα. Μπορούν επίσης να επιτευχθούν παρόμοια αποτελέσματα με χρήση αδρανών υλικών πλήρωσης που δεν συμμετέχουν στις αντιδράσεις ενυδάτωσης σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως η πυριτία, αλλά η χρήση αδρανών δεν επιτρέπεται για τσιμεντώσεις γεωτρήσεων πετρελαίων. Οι μέθοδοι μείωσης της παραγόμενης θερμότητας που αναφέρθηκαν οδηγούν συνήθως σε χαμηλότερη αντοχή του υλικού, ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες. Επομένως προκύπτει περιορισμός σχετικά με την υποκατάσταση του τσιμέντου. Επομένως κατά τις εργασίες τσιμέντωσης γεωτρήσεων πετρελαίου είναι ζωτικής σημασίας ο έλεγχος της θερμοκρασίας, ειδικά κατά τις πρώτες περιόδους ενυδάτωσης του τσιμέντου που σχετίζεται με την απελευθέρωση σημαντικής ποσότητας θερμότητας από τις αντιδράσεις ενυδάτωσης χωρίς όμως να επηρεάζονται οι τελικές επιθυμητές ιδιότητες του τσιμεντοπολφού.

Η χρήση διαφορετικών Υλικών Αλλαγής Φάσης (PCM) μπορεί να οδηγήσει σε έλεγχο της αύξησης της θερμοκρασίας του τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου λόγω της ικανότητάς τους να αποθηκεύουν θερμική ενέργεια. Το σημείο τήξης, η θερμότητα σύντηξης, η πυκνότητα, η θερμική χωρητικότητα, η θερμική αγωγιμότητα, η χημική συμβατότητα και το κόστος παραγωγής είναι οι κύριες παράμετροι για την επιλογή του καταλληλότερου PCM. Τα υλικά αλλαγής φάσης μελετώνται κυρίως ως προς την ιδιότητά τους για προσωρινή αποθήκευση θερμικής ενέργειας και την απελευθέρωσή της όταν απαιτείται ενέργεια και η ιδιότητα αυτή μπορεί να αξιοποιηθεί σαν τεχνολογία εξοικονόμησης ενέργειας. Τα ανόργανα PCM διαθέτουν υψηλή θερμότητα τήξης, υψηλή θερμική αγωγιμότητα και μικρή αλλαγή όγκου αλλά παρουσιάζουν ταχεία ψύξη και διαχωρισμό φάσεων, γεγονός που μπορεί να μειώσει σημαντικά τη ικανότητα αποθήκευσης θερμότητας. Ταυτόχρονα, τα ανόργανα PCM δεν έχουν

χημική σταθερότητα (είναι συνήθως διαβρωτικά υλικά). Τα οργανικά PCM περιλαμβάνουν κυρίως παραφίνες, αλκοόλες μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας και αμίδια, παρουσιάζουν σταθερότητα και δεν έχουν το μειονέκτημα του διαχωρισμού φάσεων αλλά είναι πολύ πτητικά και εύφλεκτα, γεγονός που δρα περιοριστικά για αρκετές εφαρμογές. Επίσης παρουσιάζουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Για τους παραπάνω λόγους προκύπτει η ανάγκη μελέτης νέων PCM χωρίς τους περιορισμούς που προκύπτουν από τη χρήση ανόργανων και οργανικών PCM. Τα ιοντικά υγρά είναι άλατα που έχουν οργανικά κατιόντα και ανόργανα ανιόντα. Τα περισσότερα από αυτά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου. Συνηθέστερα μελετώνται ως καταλύτες ή διαλύτες αλλά παρουσιάζουν πολλές ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως υψηλή πυκνότητα, μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος παραμονής στην υγρή φάση, υψηλή χημική σταθερότητα, μη πτητικότητα, μη ευφλεκτότητα και υψηλή θερμική χωρητικότητα.

Βάση των παραπάνω πραγματοποιήθηκε μελέτη για τη χρήση υλικών αλλαγής φάσης σε ρευστοαιωρήματα γεωτρήσεων πετρελαίου λόγω της ικανότητας αποθήκευσης θερμότητας αυτών των ουσιών και ειδικά σε συνθήκες HT / HP. Επιλέχθηκαν σαν οργανικά PCM τα οποία ήταν μικροενθλακωμένη παραφίνη (microencapsulated paraffine wax) και ένα, μη ενθλακωμένη παραφίνη. Σαν ανόργανο επιλέχθηκε άνυδρο Na_2CO_3 , και τέσσερα ιοντικά υγρά. Τα μέχρι τώρα χρησιμοποιούμενα PCM ανόργανα και οργανικά, έχουν περιορισμούς. Τα οργανικά δεν λειτουργούν καλά στις υψηλές συνθήκες πηγαδιού, ενώ το ανόργανο PCM δεν ήταν χημικά σταθερό στο μίγμα τσιμέντου. Τα ρευστοαιωρήματα που περιείχαν PCMs και κυρίως τα Ιονικά Υγρά (εκτός Na_2CO_3) παρουσίασαν ομαλότερη διαδικασία ενυδάτωσης σε σύγκριση με το μείγμα που περιείχε μόνο LAB. Η μέγιστη θερμοκρασία ενυδάτωσης παρουσιάζει διαφορετική μείωση για κάθε PCM, αλλά είναι μικρότερη από το αναμενόμενο λόγω μείωσης της περιεκτικότητας σε τσιμέντο. Τα ρευστοαιωρήματα με τα Ιοντικά Υγρά εμφανίζουν σημαντικά χαμηλότερες θερμοκρασίες και παρατηρήθηκαν φαινόμενα επιβράδυνσης / επιτάχυνσης στην ενυδάτωση του τσιμέντου. Η απορρόφηση / απελευθέρωση θερμότητας από PCM σημειώνεται ότι επηρεάζει το ρυθμό αλλαγής θερμοκρασίας. Τα PCM που μελετήθηκαν δείχνουν την ικανότητα να μετριάζουν τη ρηγμάτωση λόγω θερμοκρασιών υπό δύο διαφορετικές συνθήκες συντήρησης. Είναι εφικτή η μείωση της μέγιστης θερμοκρασίας και αυτή η μείωση σχετίζεται με τις θερμοκρασίες αλλαγής φάσης και τη θερμότητα τήξης κάθε PCM, αλλά με επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες των παραγόμενων πολφών. Η χρήση PCM σε τσιμέντα γεωτρήσεων πετρελαίων χρήζει περισσότερης μελέτης για τον εντοπισμό των κατάλληλων συγκεντρώσεων και την αποφυγή των συνεπειών.

Στη παρούσα διατριβή μελετήθηκαν οι παράγοντες που μπορούν να προκαλέσουν αστοχίες στην ακεραιότητα της τσιμέντωσης ενός πηγαδιού πετρελαίου και ο τρόπος αποφυγής τους κατά τη διάρκεια της ζωής ενός πηγαδιού πετρελαίου. Συνοψίζοντας τα σημαντικότερα συμπεράσματα που εξήχθησαν είναι τα ακόλουθα:

- Ο αρχικός σχεδιασμός και η ικανοποίηση των επιδόσεων που προβλέπονται στα διεθνή πρότυπα αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες για την επιτυχή τσιμεντώση.

- Για την επίτευξη των επιθυμητών ιδιοτήτων χρησιμοποιούνται διαφορετικά πρόσθετα και η λανθασμένη χρήση τους μπορεί να προκαλέσει σημαντικές αποκλίσεις από τις επιθυμητές επιδόσεις, λόγω συνδυαστικής επίδρασης των προσθέτων, όπως επιβεβαιώθηκε από την μελέτη στο χρόνο πάχυνσης παρουσία διαφορετικών προσθέτων σε σταθερές αναλογίες.

- Με χρήση υπολογιστικών μεθόδων και ιδιαίτερα με εφαρμογή τεχνικών μηχανικής μάθησης είναι δυνατή η επίτευξη προβλέψεων των τελικών επιδόσεων γνωρίζοντας τις αρχικές ιδιότητες του ξηρού τσιμέντου. Η εκπαίδευση αυτών των μοντέλων στηρίζεται στη ποιότητα των δεδομένων που χρησιμοποιούνται και αντιπροσωπευτικά δεδομένα μπορούν να οδηγήσουν σε ακριβείς προβλέψεις για τον κατάλληλο σχεδιασμό του ρευστοαιωρήματος τσιμέντου γεωτρήσεων πετρελαίου και να μειωθεί η άσκοπη χρήση προσθέτων, με αποτέλεσμα την αποφυγή αστοχιών στη τσιμεντώση γεωτρήσεων.

- Τέλος πρόσθετα όπως τα υλικά αλλαγής φάσης μπορούν να συνεισφέρουν σε ομαλή πορεία της ενυδάτωσης του τσιμέντου και βελτίωση των ιδιοτήτων του τσιμεντοπολφού.

8.2 ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΕΝΕΡΓΕΙΕΣ

Στη παρούσα μελέτη αρχικά στο Κεφάλαιο 5 αναπτύχθηκε η σχεδιαστική μεθοδολογία για την παραγωγή τσιμέντου γεωτρήσεων Class G HSR και επετεύχθη η ορθή κατηγοριοποίηση του. Για την εκτίμηση των ιδιοτήτων του ρευστοαιωρήματος για την κατάλληλη τοποθέτηση του και των τελικών ιδιοτήτων του τσιμεντοπολφού είναι απαραίτητη η κατανόηση της πορείας της αντίδρασης ενυδάτωσης του τσιμέντου γεωτρήσεων Class G HSR. Οι συνθήκες ΥΘ/ΥΠ που επικρατούν κατά την τοποθέτηση μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την πορεία της αντίδρασης ενυδάτωσης για αυτό και κρίνεται αναγκαία η δοκιμή σε αντίστοιχες συνθήκες. Στο Κεφάλαιο 7, προτάθηκε παραμονή σε ΥΘ/ΥΠ και μελετήθηκαν τα προϊόντα της αντίδρασης. Προτείνεται η περαιτέρω μελέτη της πορείας ενυδάτωσης των τσιμέντων γεωτρήσεων πετρελαίου υπό συνθήκες ΥΘ/ΥΠ και η ανάπτυξη μεθοδολογίας για τα τσιμέντα γεωτρήσεων API για την καλύτερη εκτίμηση των προϊόντων της και διασφάλισης των επιθυμητών τελικών ιδιοτήτων.

Τα ευρήματα του Κεφαλαίου 6 ισχύουν για το τσιμέντο γεωτρήσεων πετρελαίου και τα πρόσθετα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Άλλοι συνδυασμοί τσιμέντου/προσθέτων μπορεί να παρουσιάζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά και επίδοση χρόνου πάχυνσης. Ακόμα και αντίστοιχα μίγματα με τσιμέντο ίδιας κατηγορίας, αλλά από διαφορετικό κατασκευαστή, θα μπορούσαν να συμπεριφέρεται διαφορετικά, και επομένως χρειάζεται να μελετηθούν χωριστά. Η ύπαρξη συνεργιστικών/ ανταγωνιστικών δράσεων, χρήζει επιπλέον μελέτης με διαφορετικές συγκεντρώσεις και συνδυασμούς προσθέτων και με παρακολούθηση των προϊόντων ενυδάτωσης να γίνουν κατανοητοί οι μηχανισμοί επίδρασης στον χρόνο πάχυνσης.

Επίσης η δυνατότητα πρόβλεψης των μοντέλων που αναπτύχθηκαν ισχύει για τις παραμέτρους και για το εύρος των παραμέτρων που διερευνήθηκαν σε αυτή τη μελέτη. Ωστόσο, το μοντέλο μπορεί να επανακπαιδευτεί για μεγαλύτερο εύρος δεδομένων μεταβλητών εισόδου, εφόσον είναι διαθέσιμα. Ως εκ τούτου, απαιτείται περαιτέρω έρευνα για την διεύρυνση

των αποτελεσμάτων των προτεινόμενων μοντέλων πρόβλεψης. Απαιτείται επίσης περαιτέρω έρευνα για τη διερεύνηση των μοντέλων για μείγματα που περιέχουν συνδυασμούς προσθέτων σε συνθήκες ΥΘ/ΥΠ ώστε να είναι εφικτή η αξιολόγηση η συμβατότητα μεταξύ των διαφόρων προσθέτων για τη βελτιστοποίηση των συνθέσεων ρευστοαιωρημάτων. Μηχανικές ιδιότητες όπως οι θλιπτικές αντοχές των τσιμεντοπορφών είναι κρίσιμες κατά τη τελική χρήση στο πεδίο. Προτείνεται η μελέτη επιπλέον μηχανικών ιδιοτήτων για την εκτίμηση της μακροπρόθεσμης ακεραιότητας, παρουσία και απουσία προσθέτων σε αντίστοιχες συνθήκες ΥΘ/ΥΠ.

Λόγω της κρισιμότητας των αστοχιών που μπορούν να προκύψουν κατά την διάρκεια της τοποθέτησης του ρευστοαιωρήματος όπως και σε όλη τη ζωή μιας γεώτρησης πετρελαίου, μελετώνται πρόσθετα που θα προσδίδουν επιπλέον ιδιότητες στο μείγμα τσιμέντου που τοποθετείται στις γεωτρήσεις. Όπως προέκυψε από τη μελέτη του Κεφαλαίου 7, τα υλικά Αλλαγής φάσης μπορούν συνεισφέρουν στη ρύθμιση την αντίδραση ενυδάτωσης των ρευστοαιωρημάτων, αλλά χρειάζεται επιπλέον μελέτη για την επιλογή κατάλληλων ΥΑΦ σε διάφορες συγκεντρώσεις, ώστε να μπορούν να ανταποκρίνονται στις ακραίες συνθήκες που επικρατούν στο πηγάδι. Τα ιοντικά υγρά, δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς, αλλά οι ιδιότητες τους μπορούν να αξιοποιηθούν σαν ΥΑΦ.

Βιβλιογραφία

- Abdallah, M., & El-Rayes, K. (2016). Multiobjective Optimization Model for Maximizing Sustainability of Existing Buildings. *Journal of Management in Engineering*, 32(4), 4016003. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)ME.1943-5479.0000425](https://doi.org/10.1061/(ASCE)ME.1943-5479.0000425)
- ABRAMS, D. (1919). Design of Concrete Mixtures. *Structural Materials Research Laboratory Lews Institute*, 1(Bulletin 1), 24. <https://ci.nii.ac.jp/naid/10003174086/>
- Akalin, O., Akay, K. U., & Sennaroglu, B. (2010). Self-Consolidating High-Strength Concrete Optimization by Mixture Design Method. *Materials Journal*, 107(4), 357–364. <https://doi.org/10.14359/51663861>
- Aldea, C.-M., Song, W.-J., Popovics, J. S., & Shah, S. P. (2000). Extent of Healing of Cracked Normal Strength Concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 12(1), 92–96. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2000\)12:1\(92\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2000)12:1(92))
- Allen, T. E., & Sands, F. L. (1993, August 25). Why Control Cement Slurry Density? *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference*. <https://doi.org/10.2118/25324-MS>
- Alshihri, M. M., Azmy, A. M., & El-Bisy, M. S. (2009). Neural networks for predicting compressive strength of structural light weight concrete. *Construction and Building Materials*, 23(6), 2214–2219. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.12.003>
- Amirjanov, A., & Sobolev, K. (2008). Optimization of a Computer Simulation Model for Packing of Concrete Aggregates. *Particulate Science and Technology*, 26(4), 380–395. <https://doi.org/10.1080/02726350802084580>
- Andersen, C. D., Lin, Y. Y., & Liang, J. T. (2019). Polyelectrolyte-complex nanoparticles for fluid-loss control in oilwell cementing. *SPE Drilling and Completion*, 43(2), 103–113. <https://doi.org/10.2118/194485-PA>
- Azar, J. J., & Samuel, G. R. (2007). *Drilling Engineering*.
- Backe, K. R., Lile, O. B., & Lyomov, S. K. (2001). Characterizing Curing Cement Slurries by Electrical Conductivity. *SPE Drilling & Completion*, 16(04), 207. <https://doi.org/10.2118/74694-PA>
- Backe, K. R., Skalle, P., Lile, O. B., Lyomov, S. K., Justnes, H., & Sveen, J. (1998). Shrinkage of Oil Well Cement Slurries. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 37(09). <https://doi.org/10.2118/98-09-06>
- Barnhouse, P. W., & Srubar, W. V. (2016). Material characterization and hydraulic conductivity modeling of macroporous recycled-aggregate pervious concrete. *Construction and Building Materials*, 110, 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.02.014>
- Bassioni, G. (2010). Mechanistic aspects on the influence of inorganic anion adsorption on oilfield scale inhibition by citrate. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 70(3–4), 298–301. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.11.023>
- Bensted, J. (1998). Special Cements. In *Lea's Chemistry of Cement and Concrete* (pp. 783–840). Elsevier. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780750662567500266>
- Bentz, D. P. (2007). Transient plane source measurements of the thermal properties of

- hydrating cement pastes. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 40(10), 1073–1080. <https://doi.org/10.1617/s11527-006-9206-9>
- Bentz, Dale P., & Turpin, R. (2007). Potential applications of phase change materials in concrete technology. *Cement and Concrete Composites*, 29(7), 527–532. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.04.007>
- Bentz, Dale P., Arnold, J., Boisclair, M. J., Jones, S. Z., Rothfeld, P., Stutzman, P. E., Tanesi, J., Beyene, M., Kim, H., Munoz, J., & Ardani, A. (2017). *Influence of aggregate characteristics on concrete performance*. National Institute of Standards and Technology. <https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/TechnicalNotes/NIST.TN.1963.pdf>
- Bermudez, M. (2007). Effect of Sugar on the Thickening Time of Cement Slurries. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE-113024-STU. <https://doi.org/10.2118/113024-STU>
- Bishop, M., & Barron, A. R. (2006). Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lignosulfonate: Analytical and spectroscopic study. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(21), 7042–7049. <https://doi.org/10.1021/ie060806t>
- Bittleston, S., & Guillot, D. (1991). Mud removal: Research improves traditional cementing guidelines. *Oilfield Review*, 3(2), 44–54.
- Boncan, V. G., Mueller, D. T., & Rogers, M. J. (1997). *Method and Compositions for Use in Cementing* (Patent No. 6,145,591).
- Boukhelifa, L., Moroni, N., James, S. G., Le Roy-Delage, S., Thiercelin, M. J., & Lemaire, G. (2004). Evaluation of Cement Systems for Oil and Gas Well Zonal Isolation in a Full-Scale Annular Geometry. *IADC/SPE Drilling Conference*, SPE-87195-MS. <https://doi.org/10.2118/87195-MS>
- Bradley, S. P., Hax, A. C., & Magnanti, T. L. (1977). *Applied Mathematical Programming*. Addison-Wesley Publishing Company.
- Breiman, L. (1996). Bagging predictors. *Machine Learning*, 24(2), 123–140. <https://doi.org/10.1007/BF00058655>
- Brufatto, C., Cochran, J., Conn, L., Power, D., El-Zeghaty, S. Z. A. A., Fraboulet, B., Griffin, T., James, S., Munk, T., Justus, F., Levine, J. R., Montgomery, C., Murphy, D., Pfeiffer, J., Pornpoch, T., & Rishmani, L. (2003). From Mud to Cement - Building Gas Wells. *Oilfield Review*, 15(3), 62–76.
- Byun, H., & Lee, S.-W. (2002). Applications of Support Vector Machines for Pattern Recognition: A Survey. In S.-W. Lee & A. Verri (Eds.), *Pattern Recognition with Support Vector Machines* (Vol. 2388, pp. 213–236). Springer Berlin Heidelberg. http://link.springer.com/10.1007/3-540-45665-1_17
- Caritey, J.-P., & Brady, J. (2013). Performance of Thermal Cements with Different Weighting Materials. *SPE/IADC Drilling Conference*, SPE-163544-MS. <https://doi.org/10.2118/163544-MS>
- Cavazzuti, M. (2013). Optimization Methods: From Theory to Design: Design of Experiments. In *Encyclopedia of computer science* (Issue September). Springer Heidelberg New York Dordrecht London.
- Celia, M., Bachu, S., Nordbotten, J., Kavetski, D., & Gasda, S. (2005). Modeling Critical Leakage Pathways in a Risk Assessment Framework: Representation of Abandoned Wells. *4th Annual Conference on Carbon Capture and Sequestration DOE/NETL, MAY*,

1–9. [http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/carbon-seq/Tech Session Paper 115.pdf](http://www.netl.doe.gov/publications/proceedings/05/carbon-seq/Tech_Session_Paper_115.pdf)

- Celik, K., Meral, C., Mancio, M., Mehta, P. K., & Monteiro, P. J. M. (2014). A comparative study of self-consolidating concretes incorporating high-volume natural pozzolan or high-volume fly ash. *Construction and Building Materials*, 67, 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.11.065>
- Chenevert, M. E., & Shrestha, B. K. (1991). Chemical Shrinkage Properties of Oilfield Cements (includes associated paper 23477). *SPE Drilling Engineering*, 6(01), 37–43. <https://doi.org/10.2118/16654-PA>
- Cheung, J., Jeknavorian, A., Roberts, L., & Silva, D. (2011). Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1289–1309. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.005>
- Chou, J.-S., Chiu, C.-K., Farfoura, M., & Al-Taharwa, I. (2011). Optimizing the Prediction Accuracy of Concrete Compressive Strength Based on a Comparison of Data-Mining Techniques. *Journal of Computing in Civil Engineering*, 25(3), 242–253. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CP.1943-5487.0000088](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CP.1943-5487.0000088)
- Chung, D. D. L. (2002). Piezoresistive Cement-Based Materials for Strain Sensing. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 13(9), 599–609. <https://doi.org/10.1106/104538902031861>
- Clarkin, T., Raseman, W., Kasprzyk, J., & Herman, J. D. (2018). Diagnostic Assessment of Preference Constraints for Simulation Optimization in Water Resources. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 144(8), 04018036. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)WR.1943-5452.0000940](https://doi.org/10.1061/(ASCE)WR.1943-5452.0000940)
- Coello, C. A. C., Lamont, G. B., & Veldhuizen, D. A. Van. (2007). Evolutionary Algorithms for Solving Multi-Objective Problems. In *Evolutionary Algorithms for Solving Multi-Objective Problems*. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-36797-2>
- Coello Coello, C. A., Lamont, G. B., & Van Veldhuisen, D. A. (2007). *Evolutionary algorithms for solving multi-objective problems*. 800.
- Correia, S. L., Souza, F. L., Dienstmann, G., & Segadães, A. M. (2009). Assessment of the recycling potential of fresh concrete waste using a factorial design of experiments. *Waste Management*, 29(11), 2886–2891. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.06.014>
- Coveney, P. V., & Humphries, W. (1996). Molecular modelling of the mechanism of action of phosphonate retarders on hydrating cements. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(5), 831. <https://doi.org/10.1039/ft9969200831>
- Davies, R. J., Almond, S., Ward, R. S., Jackson, R. B., Adams, C., Worrall, F., Herringshaw, L. G., Gluyas, J. G., & Whitehead, M. A. (2014a). Oil and gas wells and their integrity: Implications for shale and unconventional resource exploitation. *Marine and Petroleum Geology*, 56, 239–254. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.03.001>
- Davies, R. J., Almond, S., Ward, R. S., Jackson, R. B., Adams, C., Worrall, F., Herringshaw, L. G., Gluyas, J. G., & Whitehead, M. A. (2014b). Oil and gas wells and their integrity: Implications for shale and unconventional resource exploitation. *Marine and Petroleum Geology*, 56, 239–254. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2014.03.001>
- de Larrard, F., & Sedran, T. (1994). Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model. *Cement and Concrete Research*, 24(6), 997–1009. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90022-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90022-1)

- Deepa, C., Sathiyakumari, K., & Sudha, V. P. (2010). Prediction of the Compressive Strength of High Performance Concrete Mix using Tree Based Modeling. *International Journal of Computer Applications*, 6(5), 18–24. <https://doi.org/10.5120/1076-1406>
- del Carmen Camacho, M., Galao, O., Baeza, F., Zornoza, E., & Garcés, P. (2014). Mechanical Properties and Durability of CNT Cement Composites. *Materials*, 7(3), 1640–1651. <https://doi.org/10.3390/ma7031640>
- Deremble, L., Loizzo, M., Huet, B., Lecampion, B., & Quesada, D. (2011). Stability of a leakage pathway in a cemented annulus. *Energy Procedia*, 4, 5283–5290. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.508>
- Diarra, R., Carrasquilla, J., Gonzalez, Y., Friese, A., Severance, S., & Lin, J. (2014). Cement Evaluation Using Slickline Distributed Temperature Measurements, AADE-14-FTCE-41. *2014 AADE Fluids Technical Conference and Exhibition*.
- Dias, W. P. S., & Pooliyadda, S. P. (2001). Neural networks for predicting properties of concretes with admixtures. *Construction and Building Materials*, 15(7), 371–379. [https://doi.org/10.1016/S0950-0618\(01\)00006-X](https://doi.org/10.1016/S0950-0618(01)00006-X)
- Diwekar, U. (2008). Introduction to Applied Optimization. In *Springer Optimization and Its Applications* (Vol. 22). Springer US. <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-76635-5>
- Dreiseitl, S., & Ohno-Machado, L. (2002). Logistic regression and artificial neural network classification models: a methodology review. *Journal of Biomedical Informatics*, 35(5–6), 352–359. [https://doi.org/10.1016/S1532-0464\(03\)00034-0](https://doi.org/10.1016/S1532-0464(03)00034-0)
- Dry, C. M. (2000). Three designs for the internal release of sealants, adhesives, and waterproofing chemicals into concrete to reduce permeability. *Cement and Concrete Research*, 30(12), 1969–1977. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00415-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00415-4)
- Dry, C. M., & Corsaw, M. J. T. (1998). A time-release technique for corrosion prevention. *Cement and Concrete Research*, 28(8), 1133–1140. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00087-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00087-8)
- Duguid, A. (2009). An estimate of the time to degrade the cement sheath in a well exposed to carbonated brine. *Energy Procedia*, 1(1), 3181–3188. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2009.02.101>
- Eoff, L. S., & Doug, B. (1995). High Temperature Synthetic Cement Retarder. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, SPE-28957-MS. <https://doi.org/10.2118/28957-MS>
- Erdal, H. I. (2013). Two-level and hybrid ensembles of decision trees for high performance concrete compressive strength prediction. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 26(7), 1689–1697. <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2013.03.014>
- Fernandes, F., Manari, S., Aguayo, M., Santos, K., Oey, T., Wei, Z., Falzone, G., Neithalath, N., & Sant, G. (2014). On the feasibility of using phase change materials (PCMs) to mitigate thermal cracking in cementitious materials. *Cement and Concrete Composites*, 51, 14–26. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.03.003>
- Fink, J. K. (2012). *Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids* (First Edit). Gulf Professional Publishing as an imprint of Elsevier.
- Fleming, P. J., Purshouse, R. C., & Lygoe, R. J. (2005). Many-Objective Optimization: An Engineering Design Perspective. In C. A. Coello Coello, A. Hernández Aguirre, & E. Zitzler (Eds.), *Evolutionary Multi-Criterion Optimization* (Vol. 3410, pp. 14–32). Springer

Berlin Heidelberg. http://link.springer.com/10.1007/978-3-540-31880-4_2

- Freedman, D. (2009). *Statistical models: theory and practice*. https://www.google.com/books?hl=en&lr=&id=fW_9BV5Wpf8C&oi=fnd&pg=PR1&dq=,Statistical+Models:+Theory+and+Practice,+7th+ed.,+Cambridge+University+Press&ots=2iKcRGFYQE&sig=DLB5oQQ3COSqZtF6LtuTWA-8IU8
- Fuentes, O., & Gulati, R. K. (2000). Instance-Based Machine Learning Methods for the Prediction of Stellar Atmospheric Parameters. *Data Analysis Software and Systems IX*, 216(ASP Conference Proceedings), 661. <http://adsabs.harvard.edu/pdf/2000ASPC..216..611F>
- Garnier, A., Fraboulet, B., Saint-Marc, J., & Bois, A.-. (2007). Characterization of Cement Systems to Ensure Cement Sheath Integrity. *Offshore Technology Conference*, OTC-18754-MS. <https://doi.org/10.4043/18754-MS>
- Geloni, C., Giorgis, T., & Battistelli, A. (2011). Modeling of Rocks and Cement Alteration due to CO₂ Injection in an Exploited Gas Reservoir. *Transport in Porous Media*, 90(1), 183–200. <https://doi.org/10.1007/s11242-011-9714-0>
- Ghafari, E., Bandarabadi, M., Costa, H., & Júlio, E. (2015). Prediction of Fresh and Hardened State Properties of UHPC: Comparative Study of Statistical Mixture Design and an Artificial Neural Network Model. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(11), 4015017. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001270](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001270)
- Gherardi, F., Audigane, P., & Gaucher, E. C. (2012). Predicting long-term geochemical alteration of wellbore cement in a generic geological CO₂ confinement site: Tackling a difficult reactive transport modeling challenge. *Journal of Hydrology*, 420–421, 340–359. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.12.026>
- Goodwin, K. J., & Crook, R. J. (1992). Cement Sheath Stress Failure. *SPE Drilling Engineering*, 7(04), 291–296. <https://doi.org/10.2118/20453-PA>
- Guinée, J. (2001). Handbook on life cycle assessment — operational guide to the ISO standards. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 6(5), 255. <https://doi.org/10.1007/BF02978784>
- Hammond, G. P., & Jones, C. I. (2008). Embodied energy and carbon in construction materials. *Proceedings of Institution of Civil Engineers: Energy*, 161(2), 87–98. <https://doi.org/10.1680/ener.2008.161.2.87>
- Handin, J. (1965). Strength of Oil Well Cements at Downhole Pressure-Temperature Conditions. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 5(04), 341–347. <https://doi.org/10.2118/1300-PA>
- Heinold, T., Dillenbeck, R. L., & Rogers, M. J. (2002). The Effect of Key Cement Additives on the Mechanical Properties of Normal Density Oil and Gas Well Cement Systems. *SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition*, SPE-77867-MS. <https://doi.org/10.2118/77867-MS>
- Hinislioğlu, S., & Bayrak, O. Ü. (2004). Optimization of early flexural strength of pavement concrete with silica fume and fly ash by the Taguchi method. *Civil Engineering and Environmental Systems*, 21(2), 79–90. <https://doi.org/10.1080/10286600410001684562>
- Hossain, M. E., & Al-Majed, A. A. (2015). *Fundamentals of Sustainable Drilling Engineering* (1st ed.). Scrivener Publishing LLC.
- Huet, B. M., Prevost, J. H., & Scherer, G. W. (2010). Quantitative reactive transport modeling

- of Portland cement in CO₂-saturated water. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4(3), 561–574. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.003>
- Huntzinger, D. N., & Eatmon, T. D. (2009). A life-cycle assessment of Portland cement manufacturing: comparing the traditional process with alternative technologies. *Journal of Cleaner Production*, 17(7), 668–675. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2008.04.007>
- Inselberg, A. (2009). *Parallel Coordinates*. Springer New York. <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-68628-8>
- International Organization for Standardization. (2003). *ISO 10426-2:2003 Petroleum and natural gas industries — Cements and materials for well cementing — Part 2: Testing of well cements*. ISO. <https://www.iso.org/standard/37866.html>
- International Organization for Standardization. (2004). *ISO 10426-5:2004 Petroleum and natural gas industries — Cements and materials for well cementing — Part 5: Determination of shrinkage and expansion of well cement formulations at atmospheric pressure*. <https://www.iso.org/standard/36236.html>
- J. Liu, C. V. (2012). Failure Modes of Oil Well Cement During Service Life. *Hurricanes-2012 Conference Proceedings*, 2–3. <http://hurricane.egr.uh.edu/sites/hurricane.egr.uh.edu/files/files/2012/failure-modes.pdf>
- Jackson, P. B., & Murphey, C. E. (1993, August 25). Effect of Casing Pressure on Gas Flow Through a Sheath of Set Cement. *SPE/IADC Drilling Conference*. <https://doi.org/10.2118/25698-MS>
- James, S. G., & Boukhelifa, L. (2008). Zonal Isolation Modeling and Measurements - Past Myths and Today's Realities. *SPE Drilling & Completion*, 23(01), 68–75. <https://doi.org/10.2118/101310-PA>
- Jensen, P., & Bard, J.-. (2003). Nonlinear programming methods. S2 quadratic programming. *Operations Research Models and Methods*, 5. http://www.staff.ulsu.ru/semoushin/_index/_pilocus/_gist/docs/mycourseware/11-opresearch/6-tools/simplex-DemoCD/_SIMPLEX-DemoTools/t6/S2_quadratic.pdf
- Jonkers, H. M. (2007). Self Healing Concrete: A Biological Approach. In S. van der Zwaag (Ed.), *Self Healing Materials* (Vol. 100, pp. 195–204). Springer Netherlands. http://link.springer.com/10.1007/978-1-4020-6250-6_9
- Justnes, H., van Loo, D., Reyniers, B., Skalle, P., Sveen, J., & Sellevold, E. J. (1995). Chemical shrinkage of oil well cement slurries. *Advances in Cement Research*, 7(26), 85–90. <https://doi.org/10.1680/adcr.1995.7.26.85>
- Karaipekli, A., Sari, A., & Kaygusuz, K. (2008). Thermal properties and long-term reliability of capric acid/lauric acid and capric acid/myristic acid mixtures for thermal energy storage. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, 30(13), 1248–1258. <https://doi.org/10.1080/15567030701258295>
- Kasperkiewicz, J., Racz, J., & Dubrawski, A. (1995). HPC Strength Prediction Using Artificial Neural Network. *Journal of Computing in Civil Engineering*, 9(4), 279–284. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0887-3801\(1995\)9:4\(279\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0887-3801(1995)9:4(279))
- King, G. E., & King, D. E. (2013). Environmental risk arising from well construction failure: Difference between barrier and well failure, and estimates of failure frequency across common well types, locations and well age. *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 2(November), 885–913. <https://doi.org/10.2118/166142-ms>

- Kjellsen, K. O., Detwiler, R. J., & Gjørsv, O. E. (1990). Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 20(6), 927–933. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(90\)90055-3](https://doi.org/10.1016/0008-8846(90)90055-3)
- Konsta-Gdoutos, M. S., Metaxa, Z. S., & Shah, S. P. (2010). Highly dispersed carbon nanotube reinforced cement based materials. *Cement and Concrete Research*, 40(7), 1052–1059. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.02.015>
- Kosmatka, S., Kerkhoff, B., & Panarese, W. (2002). *Design and control of concrete mixtures*. https://www.researchgate.net/profile/Steven-Kosmatka/publication/348676262_Design_and_Control_of_Concrete_Mixtures/links/600a61c8299bf14088b1a784/Design-and-Control-of-Concrete-Mixtures.pdf
- Kostić, S., Vasović, N., & Marinković, B. (2017). Robust optimization of concrete strength estimation using response surface methodology and Monte Carlo simulation. *Engineering Optimization*, 49(5), 864–877. <https://doi.org/10.1080/0305215X.2016.1211432>
- Kotsiantis, S. B., Zaharakis, I. D., & Pintelas, P. E. (2006). Machine learning: A review of classification and combining techniques. *Artificial Intelligence Review*, 26(3), 159–190. <https://doi.org/10.1007/s10462-007-9052-3>
- Kuhn, M., & Johnson, K. (2013). *Applied Predictive Modeling*. Springer New York. <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4614-6849-3>
- Kupwade-Patil, K., Boul, P. J., Rasner, D. K., Everett, S. M., Proffen, T., Page, K., Ma, D., Olds, D., Thaemlitz, C. J., & Büyükoztürk, O. (2019). Retarder effect on hydrating oil well cements investigated using in situ neutron/X-ray pair distribution function analysis. *Cement and Concrete Research*, 126(January). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105920>
- Le Roy-Delage, S., Guillot, D., Dismuke, K., & Nelson, E. (2007). *Patent Application Publication US 2007/0137528 A1*. 1(60).
- Lecampion, B., Quesada, D., Loizzo, M., Bungler, A., Kear, J., Deremble, L., & Desroches, J. (2011). Interface debonding as a controlling mechanism for loss of well integrity: Importance for CO₂ injector wells. *Energy Procedia*, 4, 5219–5226. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2011.02.500>
- Lécolier, E., Rivereau, A., Le Saoût, G., & Audibert-Hayet, A. (2007). Durability of Hardened Portland Cement Paste used for Oilwell Cementing. *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP*, 62(3), 335–345. <https://doi.org/10.2516/ogst:2007028>
- Lee, S. C. (2003). Prediction of concrete strength using artificial neural networks. *Engineering Structures*, 25(7), 849–857. [https://doi.org/10.1016/S0141-0296\(03\)00004-X](https://doi.org/10.1016/S0141-0296(03)00004-X)
- Loh, W. Y. (2014). Fifty years of classification and regression trees. *International Statistical Review*, 82(3), 329–348. <https://doi.org/10.1111/insr.12016>
- Loijos, A. (2011). *Life cycle assessment of concrete pavements: impacts and opportunities*. <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/65431>
- Lowrie, W. (2007). *Fundamentals of Geophysics* (2nd ed.). Cambridge University Press. <http://ebooks.cambridge.org/ref/id/CBO9780511807107>
- Luke, K., Fitzgerald, R. M., & Zamora, F. (2004). *Zeolite Compositions for Lowering Maximum Cementing Temperature* (Patent No. 7,219,733).
- Makar, J., & Luke, K. (2011). Thermal Stability of the Cement Sheath in Steam Treated Oil

- Wells. *Journal of the American Ceramic Society*, 94(12), 4463–4470. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04724.x>
- Mamlouk, M., & Zaniewski, J. (2014). *Materials for civil and construction engineers*. http://tailieudientu.lrc.tnu.edu.vn/Upload/Collection/brief/brief_53494_57886_20161006170949_CN201603165.pdf
- Marinković, S., Radonjanin, V., Malešev, M., & Ignjatović, I. (2010). Comparative environmental assessment of natural and recycled aggregate concrete. *Waste Management*, 30(11), 2255–2264. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2010.04.012>
- McDaniel, J., Watters, L., & Shadravan, A. (2014). Cement Sheath Durability: Increasing Cement Sheath Integrity to Reduce Gas Migration in the Marcellus Shale Play. *SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference*, SPE-168650-MS. <https://doi.org/10.2118/168650-MS>
- McElfresh, P. M., & Go Boncan, V. C. (1982). Applications of Foam Cement. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE-11203-MS. <https://doi.org/10.2118/11203-MS>
- Menou, A., Mounajed, G., Boussa, H., Pineaud, A., & Carre, H. (2006). Residual fracture energy of cement paste, mortar and concrete subject to high temperature. *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 45(1), 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2005.11.007>
- Michaux, M., & Defosse, C. (1986). Oil well cement slurries I. Microstructural approach of their rheology. *Cement and Concrete Research*, 16(1), 23–30. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(86\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0008-8846(86)90064-5)
- Morgan, H. L. (1965). The Generation of a Unique Machine Description for Chemical Structures—A Technique Developed at Chemical Abstracts Service. *Journal of Chemical Documentation*, 5(2), 107–113. <https://doi.org/10.1021/c160017a018>
- Musso, S., Robisson, A., Maheshwar, S., & Ulm, F.-J. (2014). Stimuli-Responsive Cement-Reinforced Rubber. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(9), 6962–6968. <https://doi.org/10.1021/am500774k>
- Myers, S. H., El Shaari, N. A., & Dillenbeck, R. L. (2005). A New Method to Evaluate Cement Systems Design Requirements for Cyclic Steam Wells. *SPE Western Regional Meeting*, SPE-93909-MS. <https://doi.org/10.2118/93909-MS>
- Nagano, K., Mochida, T., Takeda, S., Domański, R., & Rebow, M. (2003). Thermal characteristics of manganese (II) nitrate hexahydrate as a phase change material for cooling systems. *Applied Thermal Engineering*, 23(2), 229–241. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(02\)00161-8](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(02)00161-8)
- Nasvi, M. C. M., Ranjith, P. G., & Sanjayan, J. (2012). *Comparison of Mechanical Behaviors of Geopolymer And Class G Cement As Well Cement At Different Curing Temperatures For Geological Sequestration of Carbon Dioxide*.
- Nelson, E. B., Baret, J. F., & Michaux, M. (1990). Cement Additives and Mechanisms of Action. *Developments in Petroleum Science*, 28(C), 3-1-3–37. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70301-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70301-2)
- Nelson, E. B., & Guillot, D. (2006). Well Cementing. In J. Smith (Ed.), *Schlumberger* (2nd ed., Vol. 53, Issue 9). Schlumberger.
- Neville, y A. M., & J., B. (1987). Concrete Technology. In *Longman Group UK Ltd., Longman House*. Elsevier. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376736109703097>

- Noiseux-Lauze, G., & Akhras, G. (2013). Structural health monitoring using smart sensors. *International Workshop on SMART MATERIALS, STRUCTURES NDT in Canada 2013 Conference & NDT for the Energy Industry, October 7-10, 2013 Calgary, Alberta, CANADA*, 1-. <https://doi.org/10.1063/5.0026292>
- NORSOK. (2013). *Norsok Standard D-010: Well integrity in drilling and well operations. November*, 1–244.
- Note, G. (2020). *ALARP in the context of well integrity Core concepts. 08*, 1–15.
- Nygaard, R. (2010). Well Design and Well Integrity—Wabamun Area CO2 Sequestration Project (WASP). *Institute for Sustainable Energy, Environment and ...*, 1–39. [http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Well+Design+and+Well+Integrity+W+ABAMUN+A+REA+CO+2+S+EQUESTRATION+P+ROJECT+\(+WASP+\)#0](http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Well+Design+and+Well+Integrity+W+ABAMUN+A+REA+CO+2+S+EQUESTRATION+P+ROJECT+(+WASP+)#0)
- Odelson, J. B., Kerr, E. A., & Vichit-Vadakan, W. (2007). Young's modulus of cement paste at elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*, 37(2), 258–263. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.11.006>
- Omer, A. M. (2008). Energy, environment and sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(9), 2265–2300. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.05.001>
- Omidvar, O. (1994). *Progress in neural networks. vol. 2*. 345.
- Ozbay, E., Gesoglu, M., & Guneyisi, E. (2011). Transport properties based multi-objective mix proportioning optimization of high performance concretes. *Materials and Structures*, 44(1), 139–154. <https://doi.org/10.1617/s11527-010-9615-7>
- Öztaş, A., Pala, M., Özbay, E., Kanca, E., Çağlar, N., & Bhatti, M. A. (2006). Predicting the compressive strength and slump of high strength concrete using neural network. *Construction and Building Materials*, 20(9), 769–775. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.01.054>
- Ozyurtkan, M. H., & Radonjic, M. (2014). An experimental study of the effect of CO2 rich brine on artificially fractured well-cement. *Cement and Concrete Composites*, 45, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.10.007>
- Pang, X., Cuello Jimenez, W., & Iverson, B. J. (2013). Hydration kinetics modeling of the effect of curing temperature and pressure on the heat evolution of oil well cement. *Cement and Concrete Research*, 54, 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.08.014>
- Park, W. (2013). Genetic-algorithm-based mix proportion design method for recycled aggregate concrete. *Transactions of the Canadian Society for Mechanical Engineering*, 37(3), 345–354. <https://doi.org/10.1139/TCSME-2013-0024>
- Patil, R., & Deshpande, A. (2012). Use of Nanomaterials in Cementing Applications. *SPE International Oilfield Nanotechnology Conference and Exhibition*, SPE-155607-MS. <https://doi.org/10.2118/155607-MS>
- Pelletier, M. M., Brown, R., Shukla, A., & Bose, A. (2010). Self-healing concrete with a microencapsulated healing agent. *University of Rhode Island, Kingston, USA, C*.
- Pielichowska, K., & Pielichowski, K. (2014). Phase change materials for thermal energy storage. *Progress in Materials Science*, 65, 67–123. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.03.005>

- Plank, J., Lummer, N. R., Dugonjic-Bilic, F., & Sadasivan, D. (2009). Comparative Study of the Working Mechanisms of Different Cement Fluid Loss Polymers. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, SPE-121542-MS. <https://doi.org/10.2118/121542-MS>
- Rae, P. (1990). Cement Job Design. *Developments in Petroleum Science*, 28(C), 11-1-11–17. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70309-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70309-7)
- Raki, L., Beaudoin, J., Alizadeh, R., Makar, J., & Sato, T. (2010). Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. *Materials*, 3(2), 918–942. <https://doi.org/10.3390/ma3020918>
- Ramanathan, P., & Vipulanandan, C. (2013). Modified Ultrafine Cement as Piezoresistive Repair Material for Damaged Oilwell Structures. *THC-IT-2013 Conference & Exhibition*, 2–3.
- Ramos, R. C. (1992). Thickening Time Measure To Simulate Cementing Operations on Deepwater Wells: Field Laboratory Validation. *Offshore Technology Conference*, OTC-7071-MS. <https://doi.org/10.4043/7071-MS>
- Ravi, K., Bosma, M., & Gastebled, O. (2002). Safe and Economic Gas Wells through Cement Design for Life of the Well. *SPE Gas Technology Symposium*, SPE-75700-MS. <https://doi.org/10.2118/75700-MS>
- Reddy, B. R. (2008). Novel Low Heat-of-Hydration Cement Compositions for Cementing Gas Hydrate Zones. *CIPC/SPE Gas Technology Symposium 2008 Joint Conference*, SPE-114927-MS. <https://doi.org/10.2118/114927-MS>
- Reddy, B. R., Santra, A. K., McMechan, D. E., Gray, D. W., Brenneis, C., & Dunn, R. (2007). Cement Mechanical Property Measurements Under Wellbore Conditions. *SPE Drilling & Completion*, 22(01), 33–38. <https://doi.org/10.2118/95921-PA>
- Reddy, B. R., Santra, A. K., McMechan, D. E., Gray, D. W., Brenneis, C., & Dunn, R. (2005). Cement Mechanical Property Measurements Under Wellbore Conditions. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, SPE-95921-MS. <https://doi.org/10.2118/95921-MS>
- Reinhardt, H.-W., & Jooss, M. (2003). Permeability and self-healing of cracked concrete as a function of temperature and crack width. *Cement and Concrete Research*, 33(7), 981–985. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)01099-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)01099-2)
- Rocha, L. A. S., Falcão, J. L., Gonçalves, C. J. C., Toledo, C., Lobato, K., Leal, S., & Lobato, H. (2004). Fracture Pressure Gradient in Deepwater. *IADC/SPE Asia Pacific Drilling Technology Conference and Exhibition*, SPE-88011-MS. <https://doi.org/10.2118/88011-MS>
- Roshavelov, T. (2005). Prediction of fresh concrete flow behavior based on analytical model for mixture proportioning. *Cement and Concrete Research*, 35(5), 831–835. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.09.019>
- Sabins, F., & Sutton, D. (1986). The Relationship of Thickening Time, Gel Strength, and Compressive Strength of Oilwell Cements. *SPE Production Engineering*, 1(March). <https://doi.org/10.2118/11205-PA>
- Sakulich, A. R., & Bentz, D. P. (2012). Incorporation of phase change materials in cementitious systems via fine lightweight aggregate. *Construction and Building Materials*, 35, 483–490. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.042>
- Schlumberger. (n.d.). *FUTUR Self-Healing Cement System*.

- Scrivener, K. L., & Kirkpatrick, R. J. (2008). Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research*, 38(2), 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.025>
- Sedaghat, A., Taheri-Nassaj, E., Soraru, G. D., & Ebadzadeh, T. (2014). Erratum: Microstructure development and phase evolution of alumina-mullite nanocomposite (Ceramics International (2014) 40:2 (2605-2611)). *Ceramics International*, 40(PB), 16841. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.081>
- Shahriar, A. (2011). *Investigation on Rheology of Oil Well Cement Slurries*. April, 274. <http://ir.lib.uwo.ca/etd>
- Sharma, R. K., Ganesan, P., Tyagi, V. V., Metselaar, H. S. C., & Sandaran, S. C. (2015). Developments in organic solid-liquid phase change materials and their applications in thermal energy storage. *Energy Conversion and Management*, 95, 193–228. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.01.084>
- Shryock, S. H., George, C. R., & Cunningham, W. C. (1975). *Method for Cementing Wells in Low-Temperature Formations* (Patent No. 3,937,282).
- Siddique, R., Aggarwal, P., & Aggarwal, Y. (2011). Prediction of compressive strength of self-compacting concrete containing bottom ash using artificial neural networks. *Advances in Engineering Software*, 42(10), 780–786. <https://doi.org/10.1016/j.advengsoft.2011.05.016>
- Simon, M. (2003). *Concrete mixture optimization using statistical methods*. <https://rosap.ntl.bts.gov/view/dot/39305>
- Simon, M. J. (2003). Concrete Mixture Optimization Using Statistical Methods: Final Report (FHWA-RD-03-060). In *Federal Highway Administration Office of Infrastructure Research and Development*.
- Song, Y. K., & Chung, C. M. (2013). Repeatable self-healing of a microcapsule-type protective coating. *Polymer Chemistry*, 4(18), 4940–4947. <https://doi.org/10.1039/c3py00102d>
- Soudki, K. A., El-Salakawy, E. F., & Elkum, N. B. (2001). Full Factorial Optimization of Concrete Mix Design for Hot Climates. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 13(6), 427–433. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2001\)13:6\(427\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0899-1561(2001)13:6(427))
- Tae, S., Baek, C., & Review, S. S. (2011). Life cycle CO₂ evaluation on reinforced concrete structures with high-strength concrete. *Environmental Impact Assessment*. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0195925510000922>
- Teodoriu, C., Yuan, Z., Schubert, J., & Amani, M. (2012). Experimental Measurements of mechanical parameters of Class G cement. *Society of Petroleum Engineers - SPE/EAGE European Unconventional Resources Conference and Exhibition 2012*, 786–792. <https://doi.org/10.2118/153007-MS>
- Tia, Ferraro, Lawrence, Smith, & Ochiai. (2010). Development of design parameters for mass concrete using finite element analysis. In *Project Report No. 00054863* (Issue 00054863).
- Topçu, İ. B., & Sarıdemir, M. (2007). Prediction of properties of waste AAC aggregate concrete using artificial neural network. *Computational Materials Science*, 41(1), 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2007.03.010>
- Tyagi, V. V., & Buddhi, D. (2007). PCM thermal storage in buildings: A state of art. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), 1146–1166. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.10.002>

- Ubertini, F., Materazzi, A. L., D'Alessandro, A., & Laflamme, S. (2014). Natural frequencies identification of a reinforced concrete beam using carbon nanotube cement-based sensors. *Engineering Structures*, *60*, 265–275. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2013.12.036>
- Verdejo, R., Bernal, M. M., Romasanta, L. J., & Lopez-Manchado, M. A. (2011). Graphene filled polymer nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(10), 3301–3310. <https://doi.org/10.1039/c0jm02708a>
- Walson, P. D. (2021). First 2021 GaBI Journal issue highlights. *Generics and Biosimilars Initiative Journal*, *10*(1), 3–3. <https://doi.org/10.5639/GABIJ.2021.1001.001>
- Wang, W., & Taleghani, A. D. (2014). Three-dimensional analysis of cement sheath integrity around Wellbores. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *121*, 38–51. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2014.05.024>
- Wang, Y., He, F., Wang, J., & Hu, Q. (2019). Comparison of effects of sodium bicarbonate and sodium carbonate on the hydration and properties of Portland cement paste. *Materials*, *12*(7). <https://doi.org/10.3390/ma12071033>
- Wen, S., & Chung, D. D. L. (2006). Self-sensing of flexural damage and strain in carbon fiber reinforced cement and effect of embedded steel reinforcing bars. *Carbon*, *44*(8), 1496–1502. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.12.009>
- Wernet, G., Bauer, C., Steubing, B., Reinhard, J., Moreno-Ruiz, E., & Weidema, B. (2016). The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. *International Journal of Life Cycle Assessment*, *21*(9), 1218–1230. <https://doi.org/10.1007/S11367-016-1087-8>
- Wolpert, D. H., & Macready, W. G. (1997). No free lunch theorems for optimization. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, *1*(1), 67–82. <https://doi.org/10.1109/4235.585893>
- Wu, B., Reddy, R. G., & Rogers, R. D. (2001). Novel ionic liquid thermal storage for solar thermal electric power systems. *International Solar Energy Conference*, 445–451. <https://doi.org/10.1115/sed2001-157>
- Xu, T., Sonnenthal, E., Spycher, N., Pruess, K., Brimhall, G., & Apps, J. (2001). Modeling multiphase non-isothermal fluid flow and reactive geochemical transport in variably saturated fractured rocks: 2. Applications to supergene copper enrichment and hydrothermal flows. *American Journal of Science*, *301*(1), 34–59. <https://doi.org/10.2475/ajs.301.1.34>
- Yeh, I.-C. (1998). Modeling of strength of high-performance concrete using artificial neural networks. *Cement and Concrete Research*, *28*(12), 1797–1808. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00165-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00165-3)
- Yuan, Z., Teodoriu, C., & Schubert, J. (2013). Low cycle cement fatigue experimental study and the effect on HPHT well integrity. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, *105*, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2013.03.006>
- Yurdakul, E. (2010). Optimizing concrete mixtures with minimum cement content for performance and sustainability. In *Graduate Theses and Dissertations Iowa State University Capstones, Theses and Dissertations*. Iowa State University.
- Zhang, Y., & Jiang, Y. (1999). A simple method, the T-history method, of determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase-change materials. *Measurement Science and Technology*, *10*(3), 201–205. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/10/3/015>

- Zhou, D., Zhao, C. Y., & Tian, Y. (2012). Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications. *Applied Energy*, 92, 593–605. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.025>
- Zhou, Z., Zhang, Z., Zuo, J., Huang, K., & Zhang, L. (2015). Phase change materials for solar thermal energy storage in residential buildings in cold climate. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 48, 692–703. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.048>
- Zingg, A., Winnefeld, F., Holzer, L., Pakusch, J., Becker, S., Figi, R., & Gauckler, L. (2009). Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C3A amounts. *Cement and Concrete Composites*, 31(3), 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.01.005>
- Zolotarev, A. A., Lushin, A. I., Charykov, N. A., Semenov, K. N., Namazbaev, V. I., Keskinov, V. A., & Kritchenkov, A. S. (2013). Impact resistance of cement and gypsum plaster nanomodified by water-soluble fullerenols. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(41), 14583–14591. <https://doi.org/10.1021/ie400245c>
- Zomorrodian, M. A. (2014). Wellbore Integrity : Modifying and Characterizing Oil Well Cement To Enhance Wellbore Logging and Prevent Perforating Damages in Hydraulic. *Drilling Engineering*.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. ΕΠΙΛΟΓΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

Πίνακας 0.1 Προδιαγραφές Κατασκευαστή διαθέσιμων προσθέτων

	Application	Chemical Type	Typical Concentration	Temperature
Micromax	Heavyweight Additive	Manganese Tetraoxide	10 - 100 %bwoc	40 - 500
Hi-Dense No.4 Weight Additive	Heavyweight Additive	Hematite	11 - 100 %bwoc	40 - 500
Calcium-Chloride Powder	Accelerator	Calcium Chloride	1 - 3 % bwoc	32-90
HR-25	Cement Retarder	Retarder Intensifier	0.05 - 2.5 %bwoc	220-400
HR-4	Cement Retarder	Lignosulfonate	0.1 – 2.0 %bwoc	100-220
NF-6	Defoamer	Oil dispersion	0.5-2.0 pts/10bbbs	60 - 500
Microbond HT Cement	Expanding Additive	Proprietary	3 -5 %bwoc	170-500
Microbond M	Expanding Additive	Proprietary	3 -10 %bwoc	130-210
Gasstop Additive	Fluid Loss Additive	Polymer Blend	0.3-1.3 %bwoc	80 - 220
Halad 300L NS	Fluid-Loss Additive	Liquid Polymer Blend	0.3-2.0 gps	100 - 400
CFR-8	Friction Reducer	Sulfonated organic polymer	0.25 - 1.5 %bwoc	60 - 400
Spherelite	Lightweight Additive	Hollow Ceramic Spheres	10 - 100% bwoc	40 – 400
SSA-1	Strength Retrogression Additive	Silica Flour	35 %bwoc	BHST >230
SA-1015	Suspending Agent	%bwoc	up to 0.5 %bwoc	up to 300

Πίνακας 0.2 Βιβλιογραφικά Παραδείγματα περιπτώσεων ρευστοαιωρημάτων

Company	Venoco		XTO Energy				Deepwater Horizon		Halliburton		
Region	Solano, CA		Lea,NM				LU		Kozhasai, Kazakhstan		
			Parts(STAGE 1)		Parts(STAGE 2)				STAGE 1 (7" Casing)	STAGE 2 (7" Casing)	STAGE 1 (9,625" Casing)
			Lead	Tail	Lead	Tail			Tail	Tail	Tail
Class G	+	+							+	+	+
Class H	-	-	+	+	+	+	+	+			
Halad 322	0.6%	0,60%									
Halad 344	0.3%	0,30%		0,50%					0,70%		0,60%
Halad 9					0,50%						
Halad 3						0,30%					
Super CBL	0.2%	0,20%									
D-Air 3000	0.25%	0,50%					0,25%	0,25%	0,10%	0,40%	0,10%
HR-5	-	0,25%							0,30%	0,40%	0,40%
Econolite			0,30%								
HR-601			0,40%								
CFR-3				0,30%					0,10%		
HR-7				0,60%	0,20%						
salt					8%						
Poly E Flake					+						
EZ-FLO							0,07%	0,07%			
KCL							+	+			3%
SA 541							0,20%				
SSA 1							20%				
SSA 2							15%				

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ. ΕΠΙΜΕΡΟΥΣ ΤΙΜΕΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΧΥΝΣΗΣ ΓΙΑ ΤΣΙΜΕΤΟ LAB ΚΑΙ COM

Time (HH:MM:SS)	LAB	COM
Total Time	1:41:00	1:54:00
0:00:00	-21.966	-9.235
0:01:00	10.786	-884
0:02:00	11.914	1.740
0:03:00	12.481	194
0:04:00	14.053	2.011
0:05:00	12.746	2.163
0:06:00	9.912	2.654
0:07:00	10.361	-1.253
0:08:00	11.218	948
0:09:00	9.921	-1.804
0:10:00	8.832	-2.032
0:11:00	9.642	-1.952
0:12:00	9.923	-1.690
0:13:00	11.881	-4.753
0:14:00	10.779	-4.897
0:15:00	12.557	-4.320
0:16:00	9.690	-3.320
0:17:00	11.185	61

Time (HH:MM:SS)	LAB	COM
0:18:00	10.235	1.369
0:19:00	10.852	687
0:20:00	10.583	-3.236
0:21:00	13.500	-2.214
0:22:00	13.465	-2.735
0:23:00	15.142	-1.594
0:24:00	13.406	547
0:25:00	14.323	-1.413
0:26:00	13.920	792
0:27:00	11.738	1.923
0:28:00	11.089	1.283
0:29:00	11.076	349
0:30:00	12.914	1.039
0:31:00	11.780	3.554
0:32:00	10.723	3.244
0:33:00	11.017	3.613
0:34:00	10.755	3.692
0:35:00	10.521	3.465
0:36:00	10.488	3.165
0:37:00	10.596	3.014

Time (HH:MM:SS)	LAB	COM
0:38:00	10.675	2.942
0:39:00	10.655	2.848
0:40:00	9.936	2.765
0:41:00	9.516	3.503
0:42:00	9.508	1.597
0:43:00	9.733	62
0:44:00	9.916	-34
0:45:00	10.186	-58
0:46:00	10.768	-217
0:47:00	10.924	-336
0:48:00	10.994	-470
0:49:00	11.222	-297
0:50:00	11.417	-329
0:51:00	11.607	-326
0:52:00	12.859	682
0:53:00	13.125	1.634
0:54:00	15.559	476
0:55:00	16.345	478
0:56:00	17.985	492
0:57:00	19.231	548

Time (HH:MM:SS)	LAB	COM
0:58:00	19.018	660
0:59:00	20.202	585
1:00:00	19.971	3.956
1:01:00	20.757	5.866
1:02:00	21.268	6.070
1:03:00	21.623	6.178
1:04:00	21.633	5.919
1:05:00	22.915	6.038
1:06:00	25.977	6.102
1:07:00	28.302	6.075
1:08:00	27.937	6.037
1:09:00	31.458	6.130
1:10:00	33.272	6.095
1:11:00	37.307	6.152
1:12:00	41.298	6.192
1:13:00	41.408	6.434
1:14:00	42.651	6.419
1:15:00	43.058	6.401
1:16:00	43.984	6.432
1:17:00	46.603	6.431

Time (HH:MM:SS)	LAB	COM
1:18:00	47.554	6.588
1:19:00	48.859	6.389
1:20:00	50.452	6.282
1:21:00	52.488	7.996
1:22:00	55.648	13.241
1:23:00	56.772	14.213
1:24:00	58.885	12.806
1:25:00	60.687	12.315
1:26:00	62.525	11.262
1:27:00	64.979	11.865
1:28:00	66.974	12.764
1:29:00	68.516	16.015
1:30:00	69.616	20.568
1:31:00	73.378	17.015
1:32:00	76.870	19.632
1:33:00	77.723	20.159
1:34:00	79.589	21.593
1:35:00	83.652	22.907
1:36:00	87.090	24.441
1:37:00	90.349	28.568

Time (HH:MM:SS)	LAB	COM
1:38:00	93.097	32.291
1:39:00	95.367	34.113
1:40:00	97.746	36.049
1:41:00	100.851	38.156
1:42:00		41.710
1:43:00		45.231
1:44:00		48.499
1:45:00		54.140
1:46:00		58.606
1:47:00		62.175
1:48:00		66.654
1:49:00		71.138
1:50:00		76.594
1:51:00		81.115
1:52:00		85.091
1:53:00		94.304
1:54:00		101.600

Πίνακας 0.3. Επιμέρους Τιμές Χρόνου Πάχυνσης για τσιμέντο LAB απουσία και παρουσία προσθέτων στο API Schedule 17

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
Total	0:48:00	4:26:00
0:00:00	-3.965	-12.464
0:01:00	39.820	-5.764
0:02:00	34.883	-9.027
0:03:00	32.564	-8.766
0:04:00	32.690	-8.940
0:05:00	29.826	-8.589
0:06:00	26.761	-8.040
0:07:00	26.654	-8.625
0:08:00	26.263	-9.712
0:09:00	24.110	-10.586
0:10:00	22.379	-9.627
0:11:00	22.071	-9.569
0:12:00	22.952	-9.147
0:13:00	24.958	-9.079
0:14:00	26.724	-6.731
0:15:00	28.491	-6.504
0:16:00	28.154	-6.346

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
0:17:00	29.202	-5.671
0:18:00	30.852	-6.722
0:19:00	32.424	-6.294
0:20:00	35.264	-7.274
0:21:00	40.312	-8.988
0:22:00	38.242	-9.669
0:23:00	38.372	-9.699
0:24:00	38.800	-9.886
0:25:00	39.431	-9.929
0:26:00	40.212	-9.945
0:27:00	40.318	-9.909
0:28:00	40.596	-9.888
0:29:00	40.869	-9.862
0:30:00	41.050	-9.848
0:31:00	41.284	-9.856
0:32:00	41.479	-9.870
0:33:00	41.887	-9.869
0:34:00	42.333	-9.860
0:35:00	42.985	-9.853

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
0:36:00	43.945	-10.144
0:37:00	45.422	-10.340
0:38:00	47.306	-8.527
0:39:00	52.798	-5.541
0:40:00	58.515	-7.944
0:41:00	61.963	-8.783
0:42:00	62.521	-8.955
0:43:00	64.617	-8.851
0:44:00	70.569	-9.011
0:45:00	76.749	-8.974
0:46:00	89.089	-8.999
0:47:00	95.029	-9.082
0:48:00	100.119	-9.390
0:49:00		-9.476
0:50:00		-9.559
0:51:00		-9.585
0:52:00		-9.559
0:53:00		-9.015
0:54:00		-7.829

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
0:55:00		-7.711
0:56:00		-7.762
0:57:00		-7.948
0:58:00		-8.991
0:59:00		-9.086
1:00:00		-9.187
1:01:00		-9.155
1:02:00		-9.277
1:03:00		-9.219
1:04:00		-9.143
1:05:00		-8.790
1:06:00		-8.677
1:07:00		-8.538
1:08:00		-8.348
1:09:00		-8.096
1:10:00		-8.067
1:11:00		-8.363
1:12:00		-8.368
1:13:00		-8.269

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
1:14:00		-7.163
1:15:00		-7.780
1:16:00		-7.996
1:17:00		-8.153
1:18:00		-8.153
1:19:00		-7.309
1:20:00		-7.373
1:21:00		-6.795
1:22:00		-7.905
1:23:00		-8.012
1:24:00		-7.970
1:25:00		-7.963
1:26:00		-7.976
1:27:00		-8.007
1:28:00		-8.019
1:29:00		-8.024
1:30:00		-8.031
1:31:00		-8.040
1:32:00		-8.037

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
1:33:00		-8.041
1:34:00		-8.043
1:35:00		-7.995
1:36:00		-7.785
1:37:00		-7.788
1:38:00		-7.793
1:39:00		-7.776
1:40:00		-7.537
1:41:00		-7.503
1:42:00		-7.268
1:43:00		-7.267
1:44:00		-7.226
1:45:00		-6.999
1:46:00		-6.999
1:47:00		-6.999
1:48:00		-6.948
1:49:00		-6.745
1:50:00		-6.623
1:51:00		-6.431

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
1:52:00		-6.196
1:53:00		-6.204
1:54:00		-5.974
1:55:00		-5.961
1:56:00		-5.797
1:57:00		-5.701
1:58:00		-5.701
1:59:00		-5.580
2:00:00		-5.435
2:01:00		-5.668
2:02:00		-6.463
2:03:00		-6.184
2:04:00		-5.878
2:05:00		-5.731
2:06:00		-5.579
2:07:00		-5.085
2:08:00		-4.966
2:09:00		-4.776
2:10:00		-4.598

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
2:11:00		-4.362
2:12:00		-3.873
2:13:00		-3.769
2:14:00		-3.626
2:15:00		-3.601
2:16:00		-3.363
2:17:00		-3.163
2:18:00		-3.082
2:19:00		-2.960
2:20:00		-2.686
2:21:00		-2.517
2:22:00		-2.255
2:23:00		-2.393
2:24:00		-2.332
2:25:00		-2.081
2:26:00		-1.628
2:27:00		-1.421
2:28:00		-0.999
2:29:00		-0.844

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
2:30:00		-0.437
2:31:00		0.013
2:32:00		0.383
2:33:00		0.491
2:34:00		0.717
2:35:00		2.306
2:36:00		2.815
2:37:00		3.250
2:38:00		3.398
2:39:00		4.140
2:40:00		4.140
2:41:00		4.973
2:42:00		5.448
2:43:00		6.424
2:44:00		7.229
2:45:00		7.551
2:46:00		7.784
2:47:00		8.209
2:48:00		8.628

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
2:49:00		8.883
2:50:00		9.198
2:51:00		9.714
2:52:00		10.281
2:53:00		10.648
2:54:00		11.017
2:55:00		11.249
2:56:00		12.108
2:57:00		12.691
2:58:00		13.064
2:59:00		13.375
3:00:00		13.661
3:01:00		14.090
3:02:00		14.539
3:03:00		14.695
3:04:00		15.079
3:05:00		15.325
3:06:00		15.787
3:07:00		15.913

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
3:08:00		16.414
3:09:00		16.957
3:10:00		17.372
3:11:00		17.730
3:12:00		18.182
3:13:00		18.326
3:14:00		18.869
3:15:00		19.716
3:16:00		20.072
3:17:00		20.328
3:18:00		20.954
3:19:00		21.560
3:20:00		21.899
3:21:00		22.453
3:22:00		23.239
3:23:00		23.751
3:24:00		24.345
3:25:00		24.927
3:26:00		25.635

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
3:27:00		26.101
3:28:00		26.844
3:29:00		27.670
3:30:00		28.452
3:31:00		29.770
3:32:00		30.523
3:33:00		31.366
3:34:00		32.055
3:35:00		32.574
3:36:00		33.531
3:37:00		34.528
3:38:00		35.195
3:39:00		36.471
3:40:00		37.500
3:41:00		40.770
3:42:00		46.026
3:43:00		46.409
3:44:00		45.042
3:45:00		44.680

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
3:46:00		45.831
3:47:00		47.017
3:48:00		48.554
3:49:00		50.076
3:50:00		51.456
3:51:00		52.732
3:52:00		54.292
3:53:00		55.723
3:54:00		57.197
3:55:00		58.672
3:56:00		60.191
3:57:00		61.847
3:58:00		63.126
3:59:00		64.975
4:00:00		66.618
4:01:00		68.552
4:02:00		70.251
4:03:00		71.298
4:04:00		72.530

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
4:05:00		74.092
4:06:00		76.263
4:07:00		79.036
4:08:00		80.642
4:09:00		81.669
4:10:00		82.987
4:11:00		84.544
4:12:00		86.599
4:13:00		87.654
4:14:00		88.485
4:15:00		89.297
4:16:00		90.277
4:17:00		91.528
4:18:00		92.486
4:19:00		93.323
4:20:00		94.192
4:21:00		95.231
4:22:00		96.129
4:23:00		97.140

Thickening Time (h)	SL1 (Bc)	SL12 (Bc)
4:24:00		98.245
4:25:00		99.652
4:26:00		101.746

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ. ΤΙΜΕΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΧΥΝΣΗΣ ΣΥΝΔΙΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

Time		Bc*1000										
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	SL9	SL10	SL11	SL12
	CEM	0.25%R E	0.15%F L	0.15%F R	0.15%D F	0.15%F L & 0.25%R E	0.15%F R & 0.25%R E	0.15%D F & 0.25%R E	0.15%F L & 0.25%R E & 0.15%F R	0.15%D F & 0.25%R E & 0.15%F R	0.15%F L & 0.25%R E & 0.15%D F	0.15%F L & 0.25%R E & 0.15%D F & 0.15%F R
Total	1:09:00	2:06:00	1:12:00	1:13:00	1:12:00	2:12:00	2:30:00	1:36:00	2:38:00	4:00:00	1:55:00	2:15:00
Min	69,00	126,00	72,00	73,00	72,00	132,00	150,00	96,00	158,00	240,00	215,00	135,00
Tt hours	1,15	2,10	1,20	1,22								
0:00:00	-3.869	-8.865	-23.686	-14.799	-8.511	-26.700	-19.639	-19.056	-22.034	-9.208	-14.108	-16.578
0:01:00	856	-5.056	-9.715	-12.432	5.715	-11.771	-14.248	-15.518	-20.403	-11.413	-18.989	-8.649
0:02:00	823	-5.683	-9.306	-13.762	3.487	-9.502	-14.604	-16.638	-23.150	-9.069	-21.069	-8.159
0:03:00	-1.229	-5.453	-7.990	-13.923	2.717	-11.561	-15.369	-22.019	-22.492	-9.422	-19.695	-11.344
0:04:00	-3.434	-10.520	-8.918	-1.445	2.790	-11.110	-14.664	-20.622	-18.964	-8.587	-21.370	-8.545
0:05:00	-5.789	-12.211	-8.848	-7.001	1.968	-15.493	-14.426	-17.668	-16.829	-7.766	-18.112	-7.412
0:06:00	-4.683	-13.021	-10.283	-7.776	3.123	-19.966	-12.506	-18.726	-19.926	-8.020	-15.494	-7.979
0:07:00	-2.951	-6.465	-8.948	2.923	2.833	-20.430	-17.281	-20.724	-21.982	-7.840	-17.627	-11.003
0:08:00	-2.637	-10.048	-7.474	737	2.911	-20.386	-13.632	-22.019	-20.644	-8.510	-19.835	-14.200
0:09:00	-1.371	-9.529	-6.404	1.203	2.850	-21.356	-15.895	-22.042	-22.066	-9.975	-19.934	-11.771
0:10:00	-2.106	-11.433	-6.701	421	4.881	-21.233	-16.657	-22.386	-22.030	-10.134	-20.712	-13.996
0:11:00	-2.501	-11.518	-5.512	1.166	2.793	-21.564	-14.179	-22.489	-21.848	-9.701	-20.596	-14.798
0:12:00	-991	-10.908	-6.263	-510	2.842	-21.348	-15.102	-22.514	-23.483	-9.663	-21.440	-17.488
0:13:00	-964	-6.694	-5.524	-3.108	2.415	-21.938	-14.013	-22.651	-23.140	-10.621	-20.166	-19.494

Time		Bc*1000										
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	SL9	SL10	SL11	SL12
0:14:00	454	-3.786	-5.580	-5.845	3.864	-22.161	-16.095	-21.168	-22.871	-10.312	-20.925	-19.678
0:15:00	3.080	-5.942	-5.401	-4.318	5.380	-21.787	-20.887	-19.229	-23.114	-10.528	-21.616	-19.980
0:16:00	3.250	-5.192	-4.820	-5.050	6.969	-21.896	-20.030	-21.127	-22.793	-16.275	-21.928	-19.596
0:17:00	2.390	-9.144	-3.057	-3.892	8.846	-21.959	-19.832	-21.892	-22.162	-14.691	-22.095	-20.412
0:18:00	4.409	-9.032	-1.558	-2.584	10.083	-21.939	-19.884	-21.830	-21.999	-17.434	-21.917	-20.473
0:19:00	6.647	-8.786	-283	-648	10.230	-22.144	-21.988	-21.137	-21.784	-17.829	-21.994	-20.470
0:20:00	10.144	-8.551	1.156	100	13.558	-21.887	-19.724	-21.925	-21.549	-17.824	-21.631	-20.398
0:21:00	12.521	-8.293	2.007	-3.979	16.168	-21.903	-21.524	-21.985	-21.399	-17.922	-21.662	-20.559
0:22:00	13.011	-8.582	4.132	3.337	17.097	-22.364	-21.298	-21.699	-21.556	-17.870	-21.893	-20.599
0:23:00	13.214	-8.805	4.973	-4.059	19.560	-22.375	-21.019	-22.384	-22.223	-16.320	-21.911	-20.672
0:24:00	12.974	-9.116	5.504	-12.458	21.612	-22.554	-21.089	-22.501	-22.473	-16.878	-22.039	-20.711
0:25:00	12.562	-9.259	5.897	-12.096	23.383	-22.494	-21.009	-23.046	-22.604	-17.893	-22.201	-20.720
0:26:00	13.546	-9.108	7.632	-12.206	24.421	-22.430	-20.651	-22.973	-22.529	-17.805	-22.323	-20.713
0:27:00	18.206	-7.052	8.388	-11.428	24.049	-22.402	-20.180	-22.649	-22.209	-17.729	-22.331	-20.712
0:28:00	17.070	-6.872	7.472	-10.278	24.020	-22.320	-20.115	-22.581	-22.031	-17.644	-22.322	-20.684
0:29:00	16.279	-4.052	7.714	-9.166	23.719	-21.886	-19.922	-22.487	-22.029	-17.669	-22.297	-20.607
0:30:00	18.632	-1.395	6.937	-9.298	23.323	-21.975	-19.819	-22.564	-22.033	-17.664	-22.271	-20.379
0:31:00	17.302	-2.250	6.048	-8.574	22.792	-22.058	-19.642	-22.488	-22.241	-17.650	-21.971	-20.299
0:32:00	13.323	-5.504	6.219	-6.363	23.256	-22.108	-19.646	-22.461	-22.449	-17.655	-22.207	-20.071
0:33:00	12.844	-4.736	7.274	-4.765	24.774	-21.978	-19.671	-22.320	-22.249	-17.633	-22.203	-20.058
0:34:00	12.405	-3.626	7.169	-2.768	27.558	-22.223	-19.731	-21.520	-22.344	-15.211	-22.089	-20.190
0:35:00	12.772	-1.457	8.533	-388	29.758	-22.035	-19.680	-21.606	-22.133	-16.601	-21.784	-20.273
0:36:00	13.602	-2.262	10.392	3.282	30.347	-21.905	-19.305	-21.689	-21.751	-16.307	-21.688	-20.310

Time		Bc*1000										
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	SL9	SL10	SL11	SL12
0:37:00	19.506	-3.086	10.741	5.392	32.101	-22.079	-16.838	-21.891	-21.794	-16.303	-21.812	-20.148
0:38:00	19.469	-3.518	12.277	9.068	32.054	-21.923	-19.331	-19.372	-21.621	-14.129	-21.839	-20.056
0:39:00	16.370	-5.186	10.202	13.340	30.239	-21.883	-21.014	-20.841	-21.572	-16.102	-21.842	-20.028
0:40:00	14.302	-5.950	10.460	16.745	27.380	-21.793	-20.991	-20.881	-21.262	-16.160	-21.864	-20.008
0:41:00	13.932	-6.388	10.587	19.837	26.139	-21.826	-20.838	-20.566	-21.051	-16.048	-21.883	-20.009
0:42:00	14.002	-6.839	10.513	21.658	30.469	-21.915	-20.525	-20.173	-21.045	-15.986	-21.844	-19.982
0:43:00	13.892	-5.062	10.188	26.343	39.072	-21.920	-20.238	-19.216	-20.754	-15.982	-21.554	-19.822
0:44:00	14.895	-3.162	9.728	29.272	40.219	-21.916	-20.243	-18.610	-20.719	-15.997	-21.547	-19.721
0:45:00	14.582	-3.144	9.335	31.392	38.788	-21.885	-20.227	-18.601	-20.717	-16.061	-21.481	-19.717
0:46:00	15.211	-1.714	9.192	34.583	38.303	-21.412	-20.043	-18.595	-20.713	-15.978	-21.102	-19.495
0:47:00	14.453	-1.199	9.078	36.890	37.456	-20.960	-19.928	-18.593	-20.713	-15.899	-20.877	-19.437
0:48:00	13.861	-1.056	8.949	38.617	38.193	-21.102	-19.932	-18.572	-20.727	-15.921	-20.216	-19.307
0:49:00	14.243	1.470	8.915	43.985	37.738	-20.930	-19.936	-18.534	-20.769	-15.872	-19.148	-19.169
0:50:00	14.381	1.516	8.882	48.268	36.675	-20.664	-19.941	-18.523	-20.658	-13.529	-17.622	-18.986
0:51:00	14.634	-800	8.856	48.992	35.684	-20.589	-19.772	-18.527	-20.652	-12.866	-16.969	-18.734
0:52:00	14.316	1.361	8.857	53.026	34.573	-20.323	-19.654	-18.528	-20.652	-13.728	-16.695	-18.548
0:53:00	13.804	1.352	8.860	56.229	33.156	-19.904	-19.675	-18.529	-20.653	-14.379	-16.454	-18.306
0:54:00	14.443	1.787	8.911	58.653	32.673	-19.636	-19.646	-18.528	-20.656	-14.641	-16.456	-18.142
0:55:00	15.511	2.970	9.105	59.888	32.895	-18.779	-19.452	-18.527	-20.657	-14.714	-16.460	-17.588
0:56:00	17.282	4.274	9.172	62.896	30.695	-18.198	-19.352	-18.362	-20.658	-14.741	-16.182	-16.910
0:57:00	20.708	4.009	9.367	67.079	29.767	-17.922	-19.026	-18.267	-20.658	-12.878	-16.124	-16.836
0:58:00	21.182	4.006	10.030	72.332	28.594	-17.559	-18.719	-14.004	-20.660	-13.485	-15.835	-16.816
0:59:00	22.215	5.837	10.837	75.049	28.366	-16.086	-18.417	-9.756	-20.661	-14.604	-14.190	-16.755

Time		Bc*1000										
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	SL9	SL10	SL11	SL12
1:00:00	27.997	4.024	11.530	76.892	27.594	-16.103	-18.328	-7.752	-20.661	-14.779	-10.569	-16.616
1:01:00	33.267	5.020	12.938	78.121	25.995	-16.038	-18.231	-5.995	-20.662	-14.770	-9.502	-16.094
1:02:00	39.124	4.301	15.639	79.946	25.413	-15.671	-17.986	-5.600	-20.664	-14.857	-8.145	-16.144
1:03:00	42.314	5.500	24.468	81.536	25.004	-14.802	-17.891	-2.764	-20.663	-15.206	-7.342	-16.155
1:04:00	48.819	8.318	28.415	82.463	28.327	-14.467	-17.673	-141	-20.590	-12.346	-6.795	-15.856
1:05:00	58.571	7.154	33.602	77.743	33.683	-14.256	-17.631	1.591	-20.364	-14.334	-6.008	-15.355
1:06:00	67.867	11.793	40.321	83.156	40.243	-14.204	-17.084	3.594	-20.338	-14.913	-5.359	-15.299
1:07:00	77.634	11.823	48.151	90.265	46.923	-13.499	-16.466	4.812	-20.339	-15.002	-1.827	-14.939
1:08:00	88.703	13.590	56.550	91.853	55.376	-13.003	-14.388	6.271	-20.327	-13.865	-717	-14.339
1:09:00		15.457	64.330	93.359	66.437	-10.876	-10.706	9.411	-20.097	-13.180	-43	-14.096
1:10:00		15.675	77.777	95.255	79.101	-9.588	-10.940	12.247	-20.012	-13.727	1.027	-13.599
1:11:00		15.597	92.598	97.109	91.495	-7.828	-10.627	13.552	-20.197	-14.427	2.109	-13.432
1:12:00		17.673	108.469	99.880	105.653	-5.654	-9.239	15.786	-20.386	-14.440	4.887	-12.923
1:13:00		18.064		101.419		-4.050	-8.141	18.282	-20.326	-14.231	6.823	-13.302
1:14:00		18.166				-3.619	-6.520	19.422	-20.310	-14.235	8.277	-12.940
1:15:00		18.495				-3.411	-5.531	22.952	-18.707	-14.146	9.680	-12.498
1:16:00		19.822				-2.622	-4.881	27.295	-13.685	-13.966	10.341	-12.332
1:17:00		18.933				-910	-5.681	26.724	-13.724	-13.980	11.435	-11.953
1:18:00		20.072				181	-5.631	27.129	-13.383	-13.989	13.016	-10.765
1:19:00		19.984				1.062	-2.701	30.283	-12.996	-14.008	13.939	-10.317
1:20:00		21.618				2.580	-2.436	33.957	-12.737	-14.034	14.902	-9.099
1:21:00		25.634				5.328	-621	38.195	-11.937	-14.027	15.538	-9.477
1:22:00		29.141				7.365	-50	37.441	-11.374	-12.523	16.253	-8.032

Time		Bc*1000										
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	SL9	SL10	SL11	SL12
1:23:00		27.809				8.456	165	41.769	-11.409	-13.315	17.650	-6.490
1:24:00		27.193				9.730	1.088	45.580	-10.601	-13.597	19.043	-4.935
1:25:00		29.477				10.246	-640	53.423	-9.280	-13.571	19.599	-4.508
1:26:00		30.134				13.455	879	57.121	-6.874	-13.510	20.380	-4.060
1:27:00		33.935				14.208	-360	60.563	-5.596	-13.558	21.095	-3.473
1:28:00		32.379				14.633	906	65.421	-5.283	-13.573	22.910	-2.572
1:29:00		34.762				13.733	396	69.973	-4.926	-13.593	25.076	-2.207
1:30:00		36.944				15.316	711	73.792	-4.742	-13.540	26.546	-1.491
1:31:00		36.436				17.167	1.336	77.749	-4.646	-13.327	27.848	-437
1:32:00		37.387				18.770	3.251	81.859	-4.389	-13.335	29.101	273
1:33:00		40.152				20.181	5.796	86.122	-4.353	-13.129	30.795	1.217
1:34:00		40.796				21.869	3.607	91.635	-4.351	-13.045	31.977	2.289
1:35:00		37.878				21.903	4.728	97.094	-4.347	-13.050	33.378	3.261
1:36:00		40.212				23.469	4.822	101.881	-4.079	-13.051	34.722	4.218
1:37:00		43.064				26.918	5.946		-3.568	-13.029	38.536	5.076
1:38:00		43.271				27.877	6.432		-1.947	-12.782	41.699	5.780
1:39:00		42.856				29.957	6.844		-979	-11.485	50.010	6.186
1:40:00		43.065				31.152	7.069		-753	-10.960	52.777	6.534
1:41:00		44.980				32.091	9.868		-739	-10.116	56.134	6.936
1:42:00		46.299				33.987	10.018		-661	-8.469	58.517	9.411
1:43:00		47.032				34.397	10.526		-500	-11.251	61.722	11.932
1:44:00		48.048				35.417	11.641		-429	-11.763	65.557	12.763
1:45:00		53.377				39.839	15.271		-314	-11.583	68.938	13.946

Time		Bc*1000										
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	SL9	SL10	SL11	SL12
1:46:00		56.467				42.225	15.559		157	-11.599	71.058	15.875
1:47:00		56.847				42.546	16.206		310	-11.418	73.084	18.125
1:48:00		58.568				43.831	18.306		2.651	-11.332	75.295	19.850
1:49:00		58.719				44.399	18.164		5.454	-11.095	78.398	21.661
1:50:00		59.707				44.615	16.883		6.251	-8.963	82.663	22.832
1:51:00		67.895				45.941	17.170		7.535	-8.549	87.327	25.062
1:52:00		74.215				48.462	17.635		8.649	-9.413	92.580	27.386
1:53:00		77.660				49.320	18.801		9.452	-10.047	97.358	32.175
1:54:00		80.574				52.216	19.585		10.224	-7.949	106.238	35.655
1:55:00		81.861				53.293	20.036		10.332	-8.414		36.603
1:56:00		82.749				53.866	20.762		11.330	-7.330		38.599
1:57:00		84.834				54.459	21.778		12.910	-7.775		39.919
1:58:00		85.510				57.043	21.979		13.275	-7.506		42.111
1:59:00		86.712				57.726	22.813		13.275	-7.752		44.197
2:00:00		88.008				57.815	23.810		14.130	-7.896		46.173
2:01:00		90.165				58.805	25.053		16.271	-7.756		49.499
2:02:00		92.483				59.575	25.534		16.530	-7.594		52.169
2:03:00		93.603				59.896	29.205		16.731	-7.402		55.427
2:04:00		94.520				60.063	29.571		17.507	-6.933		57.594
2:05:00		97.336				63.806	32.131		20.262	-6.903		59.720
2:06:00		101.006				65.173	35.131		21.691	-6.267		61.973
2:07:00						68.846	40.674		22.526	-7.822		67.337
2:08:00						72.565	46.649		22.841	-7.264		71.811

Time		Bc*1000										
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	SL9	SL10	SL11	SL12
2:09:00						76.675	48.096		24.403	-6.719		76.414
2:10:00						84.591	48.525		26.055	-5.370		83.541
2:11:00						94.540	49.605		27.390	-6.636		86.553
2:12:00						104.677	52.626		28.123	-6.396		93.554
2:13:00							52.178		28.617	-6.886		98.882
2:14:00							54.897		29.597	-6.972		102.230
2:15:00							56.464		37.049	-6.907		
2:16:00							57.145		41.939	-6.721		
2:17:00							57.245		42.817	-6.246		
2:18:00							57.240		43.371	-5.841		
2:19:00							57.238		43.860	-5.613		
2:20:00							57.290		44.946	-5.369		
2:21:00							57.562		46.196	-4.942		
2:22:00							58.068		48.551	-4.660		
2:23:00							62.025		49.531	-4.274		
2:24:00							64.640		51.151	-3.793		
2:25:00							66.048		56.600	-3.684		
2:26:00							70.704		57.155	-3.481		
2:27:00							75.859		58.926	-3.372		
2:28:00							84.843		60.575	-2.930		
2:29:00							99.261		62.460	-2.605		
2:30:00							120.264		63.826	-2.768		
2:31:00									69.776	-2.537		

Time		Bc*1000										
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	SL9	SL10	SL11	SL12
2:32:00									72.603	-2.326		
2:33:00									74.612	-1.825		
2:34:00									78.916	-1.585		
2:35:00									84.298	-1.322		
2:36:00									92.561	-1.071		
2:37:00									104.794	-962		
2:38:00										-1.003		
2:39:00										-1.049		
2:40:00										-715		
2:41:00										-144		
2:42:00										364		
2:43:00										461		
2:44:00										613		
2:45:00										682		
2:46:00										738		
2:47:00										845		
2:48:00										1.000		
2:49:00										1.251		
2:50:00										1.431		
2:51:00										1.643		
2:52:00										1.655		
2:53:00										2.024		
2:54:00										2.453		

Time		Bc*1000										
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	SL9	SL10	SL11	SL12
2:55:00										2.829		
2:56:00										3.600		
2:57:00										3.666		
2:58:00										4.261		
2:59:00										4.877		
3:00:00										5.553		
3:01:00										6.179		
3:02:00										6.584		
3:03:00										7.243		
3:04:00										7.475		
3:05:00										7.752		
3:06:00										8.609		
3:07:00										9.248		
3:08:00										9.669		
3:09:00										10.019		
3:10:00										10.417		
3:11:00										11.029		
3:12:00										11.865		
3:13:00										12.373		
3:14:00										13.009		
3:15:00										13.535		
3:16:00										14.197		
3:17:00										13.990		

Time		Bc*1000										
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	SL9	SL10	SL11	SL12
3:18:00										14.493		
3:19:00										15.266		
3:20:00										15.883		
3:21:00										16.743		
3:22:00										17.241		
3:23:00										17.572		
3:24:00										19.259		
3:25:00										19.178		
3:26:00										20.205		
3:27:00										20.992		
3:28:00										20.923		
3:29:00										21.643		
3:30:00										22.703		
3:31:00										23.734		
3:32:00										24.533		
3:33:00										25.304		
3:34:00										27.796		
3:35:00										29.085		
3:36:00										29.067		
3:37:00										34.245		
3:38:00										30.855		
3:39:00										34.865		
3:40:00										33.541		

Time		Bc*1000										
	SL1	SL2	SL3	SL4	SL5	SL6	SL7	SL8	SL9	SL10	SL11	SL12
3:41:00										35.089		
3:42:00										38.417		
3:43:00										40.926		
3:44:00										40.814		
3:45:00										42.573		
3:46:00										42.922		
3:47:00										44.733		
3:48:00										46.148		
3:49:00										48.602		
3:50:00										52.803		
3:51:00										56.022		
3:52:00										59.823		
3:53:00										64.227		
3:54:00										68.812		
3:55:00										73.945		
3:56:00										79.408		
3:57:00										87.334		
3:58:00										95.642		
3:59:00										106.944		

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ IV. ΤΙΜΕΣ ΧΡΟΝΟΥ ΠΑΧΥΝΣΗΣ ΣΥΝΔΙΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ (ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΔΟΚΙΜΕΣ)

Time		Bc*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
	CEM	0.25%RE	0.3%RE	1.5%RE	0.15%DF	1.0%DF
Total	1:09:00	2:06:00	4:43:00		1:12:00	0:34:00
Min	69,00	126,00	283,00		72,00	
Tt hours	1,15	2,10				
0:00:00	-3.869	-8.865	-4.662	23.938	-8.511	3.898
0:01:00	856	-5.056	-2.877	18.153	5.715	4.993
0:02:00	823	-5.683	-6.149	6.356	3.487	5.029
0:03:00	-1.229	-5.453	-9.733	6.443	2.717	5.138
0:04:00	-3.434	-10.520	-5.771	-4.783	2.790	1.562
0:05:00	-5.789	-12.211	-6.155	-20.125	1.968	-1.243
0:06:00	-4.683	-13.021	-6.084	-18.865	3.123	-744
0:07:00	-2.951	-6.465	-7.515	-15.029	2.833	5.006
0:08:00	-2.637	-10.048	-10.044	-14.747	2.911	4.389
0:09:00	-1.371	-9.529	-8.476	-16.241	2.850	1.853
0:10:00	-2.106	-11.433	-8.936	-18.951	4.881	1.868
0:11:00	-2.501	-11.518	-7.806	-18.187	2.793	2.179
0:12:00	-991	-10.908	-10.058	-17.313	2.842	3.420
0:13:00	-964	-6.694	-11.797	-16.048	2.415	4.438
0:14:00	454	-3.786	-12.033	-16.691	3.864	3.594
0:15:00	3.080	-5.942	-11.566	-18.771	5.380	5.409
0:16:00	3.250	-5.192	-11.395	-20.223	6.969	5.168

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
0:17:00	2.390	-9.144	-10.074	-21.945	8.846	4.485
0:18:00	4.409	-9.032	-7.884	-20.961	10.083	5.578
0:19:00	6.647	-8.786	-10.922	-18.114	10.230	7.907
0:20:00	10.144	-8.551	-11.450	-20.394	13.558	13.304
0:21:00	12.521	-8.293	-10.343	-17.571	16.168	17.793
0:22:00	13.011	-8.582	-9.471	-19.664	17.097	19.004
0:23:00	13.214	-8.805	-9.765	-19.324	19.560	18.677
0:24:00	12.974	-9.116	-9.927	-20.049	21.612	25.119
0:25:00	12.562	-9.259	-9.844	-15.917	23.383	28.703
0:26:00	13.546	-9.108	-7.604	-11.375	24.421	32.352
0:27:00	18.206	-7.052	-8.016	-10.103	24.049	36.232
0:28:00	17.070	-6.872	-9.020	-13.704	24.020	38.463
0:29:00	16.279	-4.052	-9.836	-14.802	23.719	44.942
0:30:00	18.632	-1.395	-9.970	-14.067	23.323	60.598
0:31:00	17.302	-2.250	-10.070	-12.150	22.792	72.957
0:32:00	13.323	-5.504	-10.208	-11.801	23.256	85.952
0:33:00	12.844	-4.736	-10.087	-8.155	24.774	99.856
0:34:00	12.405	-3.626	-9.632	5.528	27.558	136.849
0:35:00	12.772	-1.457	-9.871	6.411	29.758	
0:36:00	13.602	-2.262	-10.248	7.409	30.347	
0:37:00	19.506	-3.086	-7.548	8.396	32.101	
0:38:00	19.469	-3.518	-8.976	1.719	32.054	
0:39:00	16.370	-5.186	-10.187	-5.152	30.239	

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
0:40:00	14.302	-5.950	-10.402	-14.449	27.380	
0:41:00	13.932	-6.388	-10.421	-1.050	26.139	
0:42:00	14.002	-6.839	-10.450	1.999	30.469	
0:43:00	13.892	-5.062	-10.472	-2.947	39.072	
0:44:00	14.895	-3.162	-10.486	-6.497	40.219	
0:45:00	14.582	-3.144	-10.493	-1.261	38.788	
0:46:00	15.211	-1.714	-10.487	-185	38.303	
0:47:00	14.453	-1.199	-10.487	-379	37.456	
0:48:00	13.861	-1.056	-10.490	-1.056	38.193	
0:49:00	14.243	1.470	-10.489	-1.958	37.738	
0:50:00	14.381	1.516	-10.510	78	36.675	
0:51:00	14.634	-800	-10.528	2.712	35.684	
0:52:00	14.316	1.361	-10.527	1.370	34.573	
0:53:00	13.804	1.352	-10.335	-1.194	33.156	
0:54:00	14.443	1.787	-10.427	-1.928	32.673	
0:55:00	15.511	2.970	-10.165	-2.581	32.895	
0:56:00	17.282	4.274	-10.155	-144	30.695	
0:57:00	20.708	4.009	-10.272	2.404	29.767	
0:58:00	21.182	4.006	-10.282	3.582	28.594	
0:59:00	22.215	5.837	-10.296	-1.620	28.366	
1:00:00	27.997	4.024	-10.327	4.594	27.594	
1:01:00	33.267	5.020	-10.227	4.488	25.995	
1:02:00	39.124	4.301	-9.700	3.722	25.413	

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
1:03:00	42.314	5.500	-9.956	3.968	25.004	
1:04:00	48.819	8.318	-10.019	5.131	28.327	
1:05:00	58.571	7.154	-10.077	4.532	33.683	
1:06:00	67.867	11.793	-10.312	5.116	40.243	
1:07:00	77.634	11.823	-9.360	5.918	46.923	
1:08:00	88.703	13.590	-9.639	6.193	55.376	
1:09:00		15.457	-9.711	6.673	66.437	
1:10:00		15.675	-9.730	7.109	79.101	
1:11:00		15.597	-9.781	7.377	91.495	
1:12:00		17.673	-9.944	7.676	105.653	
1:13:00		18.064	-10.011	8.593		
1:14:00		18.166	-10.059	8.770		
1:15:00		18.495	-10.099	8.652		
1:16:00		19.822	-10.009	8.341		
1:17:00		18.933	-9.950	8.927		
1:18:00		20.072	-10.101	9.449		
1:19:00		19.984	-9.984	7.997		
1:20:00		21.618	-9.887	8.370		
1:21:00		25.634	-9.927	8.440		
1:22:00		29.141	-9.907	8.313		
1:23:00		27.809	-9.900	9.769		
1:24:00		27.193	-9.888	8.814		
1:25:00		29.477	-9.890	8.107		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
1:26:00		30.134	-9.680	7.804		
1:27:00		33.935	-9.672	8.387		
1:28:00		32.379	-9.695	8.473		
1:29:00		34.762	-9.736	8.468		
1:30:00		36.944	-9.737	8.365		
1:31:00		36.436	-9.687	9.304		
1:32:00		37.387	-9.559	9.299		
1:33:00		40.152	-9.512	9.307		
1:34:00		40.796	-9.466	9.230		
1:35:00		37.878	-9.493	9.554		
1:36:00		40.212	-9.513	9.623		
1:37:00		43.064	-9.462	8.305		
1:38:00		43.271	-9.433	7.545		
1:39:00		42.856	-9.285	-7.665		
1:40:00		43.065	-9.499	-14.752		
1:41:00		44.980	-9.532	-14.662		
1:42:00		46.299	-9.537	-14.999		
1:43:00		47.032	-9.387	-15.053		
1:44:00		48.048	-9.470	-12.735		
1:45:00		53.377	-9.518	-13.092		
1:46:00		56.467	-9.599	-10.181		
1:47:00		56.847	-9.558	-12.152		
1:48:00		58.568	-9.486	-10.719		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
1:49:00		58.719	-9.472	-12.914		
1:50:00		59.707	-9.482	-11.269		
1:51:00		67.895	-9.358	-11.817		
1:52:00		74.215	-9.509	-10.214		
1:53:00		77.660	-9.477	-9.477		
1:54:00		80.574	-9.393	-9.143		
1:55:00		81.861	-9.247	-8.734		
1:56:00		82.749	-9.278	-9.031		
1:57:00		84.834	-9.272	-9.016		
1:58:00		85.510	-9.251	-9.425		
1:59:00		86.712	-9.234	-9.025		
2:00:00		88.008	-9.249	-9.006		
2:01:00		90.165	-9.074	-10.038		
2:02:00		92.483	-8.789	-8.807		
2:03:00		93.603	-8.849	-12.555		
2:04:00		94.520	-8.846	-9.832		
2:05:00		97.336	-8.985	-9.692		
2:06:00		101.006	-9.050	-8.715		
2:07:00			-9.032	-10.203		
2:08:00			-9.043	-7.969		
2:09:00			-9.030	-1.151		
2:10:00			-8.994	5.420		
2:11:00			-8.811	3.659		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
2:12:00			-8.788	209		
2:13:00			-8.761	-12.594		
2:14:00			-8.747	-14.131		
2:15:00			-8.648	-13.905		
2:16:00			-8.493	-13.004		
2:17:00			-8.436	-12.914		
2:18:00			-8.388	-830		
2:19:00			-8.376	1.666		
2:20:00			-8.405	5.581		
2:21:00			-8.414	3.534		
2:22:00			-8.394	2.644		
2:23:00			-8.435	1.418		
2:24:00			-8.444	1.486		
2:25:00			-8.425	1.036		
2:26:00			-8.211	-888		
2:27:00			-8.222	245		
2:28:00			-8.232	-960		
2:29:00			-8.214	-945		
2:30:00			-8.195	1.110		
2:31:00			-8.178	1.897		
2:32:00			-8.142	1.732		
2:33:00			-7.921	1.652		
2:34:00			-7.865	1.174		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
2:35:00			-7.740	1.766		
2:36:00			-7.603	1.558		
2:37:00			-7.521	1.688		
2:38:00			-7.289	1.707		
2:39:00			-7.288	1.699		
2:40:00			-7.293	1.071		
2:41:00			-7.299	-1.953		
2:42:00			-7.297	-1.484		
2:43:00			-7.231	704		
2:44:00			-6.932	993		
2:45:00			-6.617	1.112		
2:46:00			-6.410	859		
2:47:00			-6.251	916		
2:48:00			-6.240	826		
2:49:00			-6.225	-920		
2:50:00			-6.234	413		
2:51:00			-6.142	475		
2:52:00			-5.935	697		
2:53:00			-5.616	469		
2:54:00			-5.481	439		
2:55:00			-5.256	-264		
2:56:00			-4.896	650		
2:57:00			-4.415	580		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
2:58:00			-3.952	971		
2:59:00			-3.778	1.181		
3:00:00			-3.809	1.237		
3:01:00			-3.597	764		
3:02:00			-3.568	554		
3:03:00			-3.806	795		
3:04:00			-3.765	711		
3:05:00			-3.490	1.688		
3:06:00			-3.233	1.707		
3:07:00			-3.114	1.699		
3:08:00			-2.864	1.071		
3:09:00			-2.669	-1.953		
3:10:00			-2.559	-1.484		
3:11:00			-2.350	704		
3:12:00			-2.152	993		
3:13:00			-1.779	1.112		
3:14:00			-1.634	859		
3:15:00			-1.408	916		
3:16:00			-1.034	826		
3:17:00			-802	-920		
3:18:00			447	413		
3:19:00			315	475		
3:20:00			-196	697		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
3:21:00			-227	469		
3:22:00			-210	439		
3:23:00			-137	-264		
3:24:00			94	650		
3:25:00			765	580		
3:26:00			1.741	971		
3:27:00			2.338	1.181		
3:28:00			4.478	1.237		
3:29:00			6.186	764		
3:30:00			7.524	554		
3:31:00			8.994	795		
3:32:00			8.190	711		
3:33:00			8.219	632		
3:34:00			7.907	634		
3:35:00			5.995	636		
3:36:00			6.488	638		
3:37:00			7.401	640		
3:38:00			7.477	642		
3:39:00			7.704	1.688		
3:40:00			7.954	1.707		
3:41:00			8.286	1.699		
3:42:00			8.510	1.071		
3:43:00			9.079	-1.953		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
3:44:00			9.455	-1.484		
3:45:00			9.066	704		
3:46:00			9.723	993		
3:47:00			10.282	1.112		
3:48:00			11.447	859		
3:49:00			10.763	916		
3:50:00			10.627	826		
3:51:00			12.364	-920		
3:52:00			13.796	413		
3:53:00			12.628	475		
3:54:00			13.702	697		
3:55:00			13.910	469		
3:56:00			14.087	439		
3:57:00			13.762	-264		
3:58:00			14.568	650		
3:59:00			15.776	580		
4:00:00			18.097	971		
4:01:00			18.183	1.181		
4:02:00			18.613	1.237		
4:03:00			20.082	764		
4:04:00			20.741	554		
4:05:00			19.221	795		
4:06:00			20.528	711		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
4:07:00			23.714	632		
4:08:00			23.319	634		
4:09:00			21.385	636		
4:10:00			20.642	638		
4:11:00			21.975	640		
4:12:00			26.806	642		
4:13:00			26.175	1.688		
4:14:00			25.835	1.707		
4:15:00			25.760	1.699		
4:16:00			25.719	1.071		
4:17:00			26.438	-1.953		
4:18:00			25.307	-1.484		
4:19:00			29.652	704		
4:20:00			28.782	993		
4:21:00			28.656	1.112		
4:22:00			31.120	859		
4:23:00			32.714	916		
4:24:00			32.335	826		
4:25:00			31.683	-920		
4:26:00			34.373	413		
4:27:00			34.706	475		
4:28:00			37.128	697		
4:29:00			36.911	469		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
4:30:00			37.717	439		
4:31:00			38.902	-264		
4:32:00			40.993	650		
4:33:00			41.970	580		
4:34:00			41.997	971		
4:35:00			46.399	1.181		
4:36:00			47.905	1.237		
4:37:00			52.040	764		
4:38:00			57.801	554		
4:39:00			62.937	795		
4:40:00			80.807	711		
4:41:00			93.653	632		
4:42:00			96.963	634		
4:43:00			114.229	636		
				638		
				640		
				642		
				1.688		
				1.707		
				1.699		
				1.071		
				-1.953		
				-1.484		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
				704		
				993		
				1.112		
				859		
				916		
				826		
				-920		
				413		
				475		
				697		
				469		
				439		
				-264		
				650		
				580		
				971		
				1.181		
				1.237		
				764		
				554		
				795		
				711		
				632		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
				634		
				636		
				638		
				640		
				642		
				1.688		
				1.707		
				1.699		
				1.071		
				-1.953		
				-1.484		
				704		
				993		
				1.112		
				859		
				916		
				826		
				-920		
				413		
				475		
				697		
				469		
				439		

Time		Be*1000				
	SL1	SL2	SL2RE+	SL2RE++	SL5	SL5DF++
				-264		
				650		
				580		
				971		
				1.181		
				1.237		
				764		
				554		
				795		
				711		
				632		
				634		
				636		
				638		
				640		
				642		

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ V ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΟΥ ΜΕΡΟΥΣ

ΠΑΚΕΤΟ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

#	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	LOI	fCaO	eqNa	BLAI NEcm Z/g	R32	R45	R75	R90	BC10 OSCH 5	BC10 OSCH 17
1	21,87	3,11	4,55	64,53	1,61	2,73	0,32	0,22	0,81	0,5	0,43	3390	6,9	1,6	0,1	0	106	113
2	21,87	3,11	4,55	64,53	1,61	2,73	0,32	0,22	0,81	0,5	0,43	3390	6,9	1,6	0,1	0	106	113
3	21,87	3,11	4,55	64,53	1,61	2,73	0,32	0,22	0,81	0,5	0,43	3390	6,9	1,6	0,1	0	106	113
4	21,87	3,11	4,55	64,53	1,61	2,73	0,32	0,22	0,81	0,5	0,43	3390	6,9	1,6	0,1	0	106	113
5	21,87	3,11	4,55	64,53	1,61	2,73	0,32	0,22	0,81	0,5	0,43	3390	6,9	1,6	0,1	0	106	113
6	21,87	3,11	4,55	64,53	1,61	2,73	0,32	0,22	0,81	0,5	0,43	3390	6,9	1,6	0,1	0	106	113
7	21,17	3,51	4,86	63,58	1,4	2,79	0,4	0,17	0,8	0,53	0,43	3220	11,6	2,8	0,14	0,1	104	156
8	21,34	3,57	4,93	64,12	1,4	2,77	0,4	0,17	0,78	0,57	0,43	3170	10	2,8	0,16	0	103	142
9	21,45	3,6	4,96	64,21	1,41	2,76	0,42	0,16	0,76	0,35	0,44	3210	8,1	2,1	0,1	0,1	105	155
10	21,17	3,51	4,86	63,58	1,4	2,79	0,4	0,17	0,8	0,53	0,43	3220	11,6	2,8	0,14	0,1	104	156
11	21,87	3,11	4,55	64,53	1,61	2,73	0,32	0,22	0,81	0,5	0,43	3390	6,9	1,6	0,1	0	106	113
12	21,87	3,11	4,55	64,53	1,61	2,73	0,32	0,22	0,81	0,5	0,43	3390	6,9	1,6	0,1	0	106	113
13	21,87	3,11	4,55	64,53	1,61	2,73	0,32	0,22	0,81	0,5	0,43	3390	6,9	1,6	0,1	0	106	113
14	21,64	3,28	4,56	64	1,6	2,85	0,34	0,14	0,94	0,56	0,36	3340	7,4	2	0,13	0,5	107	102
15	21,88	3,19	4,54	64,3	1,55	2,94	0,32	0,22	0,87	0,46	0,43	3250	9,5	2,2	0,1	0	102	108
16	21,17	3,51	4,86	63,58	1,4	2,79	0,4	0,17	0,8	0,53	0,43	3220	11,6	2,8	0,14	0,1	104	156
17	21,6	3,24	4,59	64,11	1,59	2,89	0,33	0,12	0,99	0,49	0,34	3300	8,8	2	0,1	0,1	103	102
18	21,64	3,28	4,56	64	1,6	2,85	0,34	0,14	0,94	0,56	0,36	3340	7,4	2	0,13	0,5	107	102
19	21,45	3,6	4,96	64,21	1,41	2,76	0,42	0,16	0,76	0,35	0,44	3210	8,1	2,1	0,1	0,1	105	155
20	21,6	3,24	4,59	64,11	1,59	2,89	0,33	0,12	0,99	0,49	0,34	3300	8,8	2	0,1	0,1	103	102
21	21,45	3,6	4,96	64,21	1,41	2,76	0,42	0,16	0,76	0,35	0,44	3210	8,1	2,1	0,1	0,1	105	155
22	21,6	3,24	4,59	64,11	1,59	2,89	0,33	0,12	0,99	0,49	0,34	3300	8,8	2	0,1	0,1	103	102
23	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
24	21,17	3,51	4,86	63,58	1,4	2,79	0,4	0,17	0,8	0,53	0,43	3220	11,6	2,8	0,14	0,1	104	156
25	21,64	3,28	4,56	64	1,6	2,85	0,34	0,14	0,94	0,56	0,36	3340	7,4	2	0,13	0,5	107	102
26	21,17	3,51	4,86	63,58	1,4	2,79	0,4	0,17	0,8	0,53	0,43	3220	11,6	2,8	0,14	0,1	104	156
27	21,64	3,28	4,56	64	1,6	2,85	0,34	0,14	0,94	0,56	0,36	3340	7,4	2	0,13	0,5	107	102
28	21,64	3,28	4,56	64	1,6	2,85	0,34	0,14	0,94	0,56	0,36	3340	7,4	2	0,13	0,5	107	102
29	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
30	21,4	3,28	4,56	64,19	1,54	2,99	0,39	0,17	0,98	0,55	0,43	3290	7,4	2	0,13	0	104	102
31	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
32	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
33	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
34	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
35	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
36	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
37	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
38	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
39	21,4	3,28	4,56	64,19	1,54	2,99	0,39	0,17	0,98	0,55	0,43	3290	7,4	2	0,13	0	104	102
40	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
41	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
42	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156

#	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	LOI	fCaO	eqNa	BLAI NEcm 2/g	R32	R45	R75	R90	BC10 OSCH 5	BC10 OSCH 17
43	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
44	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
45	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
46	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
47	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
48	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
49	21,45	3,6	4,96	64,21	1,41	2,76	0,42	0,16	0,76	0,35	0,44	3210	8,1	2,1	0,1	0,1	105	155
50	21,34	3,57	4,93	64,12	1,4	2,77	0,4	0,17	0,78	0,57	0,43	3170	10	2,8	0,16	0	103	142
51	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
52	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
53	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
54	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
55	21,4	3,28	4,56	64,19	1,54	2,99	0,39	0,17	0,98	0,55	0,43	3290	7,4	2	0,13	0	104	102
56	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
57	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
58	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
59	21,56	3,18	4,51	64,33	1,63	2,86	0,37	0,13	0,99	0,53	0,37	3310	10	2,3	0,1	0,1	108	102
60	21,56	3,18	4,51	64,33	1,63	2,86	0,37	0,13	0,99	0,53	0,37	3310	10	2,3	0,1	0,1	108	102
61	21,71	3,26	4,67	64,25	1,54	2,86	0,35	0,11	0,88	0,4	0,34	3230	7,5	1,82	0,11	0,1	112	112
62	20,98	3,79	5,1	63,93	1,82	2,71	0,44	0,32	0,98	0,46	0,61	3280	11,2	1,6	0,09	0,1	108	164
63	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
64	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
65	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
66	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
67	21,4	3,28	4,56	64,19	1,54	2,99	0,39	0,17	0,98	0,55	0,43	3290	7,4	2	0,13	0	104	102
68	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
69	21,56	3,18	4,51	64,33	1,63	2,86	0,37	0,13	0,99	0,53	0,37	3310	10	2,3	0,1	0,1	108	102
70	21,44	3,32	4,56	63,95	1,56	2,85	0,35	0,12	0,96	0,52	0,35	3310	9	2,4	0,28	0,2	104	104
71	21,44	3,32	4,56	63,95	1,56	2,85	0,35	0,12	0,96	0,52	0,35	3310	9	2,4	0,28	0,2	104	104
72	21,56	3,18	4,51	64,33	1,63	2,86	0,37	0,13	0,99	0,53	0,37	3310	10	2,3	0,1	0,1	108	102
73	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
74	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
75	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
76	21,4	3,28	4,56	64,19	1,54	2,99	0,39	0,17	0,98	0,55	0,43	3290	7,4	2	0,13	0	104	102
77	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
78	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	103	156
79	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
80	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
81	21,51	3,59	4,93	64,28	1,41	2,79	0,41	0,17	0,82	0,51	0,44	3210	9,3	2,4	0,16	0	107	157
82	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
83	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
84	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
85	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135

#	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	LOI	fCaO	eqNa	BLAI NEcm 2/g	R32	R45	R75	R90	BC10 OSCH 5	BC10 OSCH 17
86	21,56	3,18	4,51	64,33	1,63	2,86	0,37	0,13	0,99	0,53	0,37	3310	10	2,3	0,1	0,1	108	102
87	20,85	3,69	4,63	64,42	1,32	2,85	0,35	0,21	0,93	0,38	0,44	2880	10,5	2,7	0,1	0,1	101	157
88	21,51	3,59	4,93	64,28	1,41	2,79	0,41	0,17	0,82	0,51	0,44	3210	9,3	2,4	0,16	0	107	157
89	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
90	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
91	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
92	21,56	3,18	4,51	64,33	1,63	2,86	0,37	0,13	0,99	0,53	0,37	3310	10	2,3	0,1	0,1	108	102
93	20,85	3,69	4,63	64,42	1,32	2,85	0,35	0,21	0,93	0,38	0,44	2880	10,5	2,7	0,1	0,1	101	157
94	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
95	21,44	3,32	4,56	63,95	1,56	2,85	0,35	0,12	0,96	0,52	0,35	3310	9	2,4	0,28	0,2	104	104
96	21,44	3,32	4,56	63,95	1,56	2,85	0,35	0,12	0,96	0,52	0,35	3310	9	2,4	0,28	0,2	104	104
97	21,56	3,18	4,51	64,33	1,63	2,86	0,37	0,13	0,99	0,53	0,37	3310	10	2,3	0,1	0,1	108	102
98	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
99	20,98	3,79	5,1	63,93	1,82	2,71	0,44	0,32	0,98	0,46	0,61	3280	11,2	1,6	0,09	0,1	108	164
100	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
101	21,44	3,32	4,56	63,95	1,56	2,85	0,35	0,12	0,96	0,52	0,35	3310	9	2,4	0,28	0,2	104	104
102	21,05	3,77	4,98	63,46	1,32	2,79	0,45	0,26	1,01	0,58	0,56	3040	11,8	2,5	0,13	0,1	107	162
103	21,44	3,28	4,53	64,07	1,55	2,82	0,36	0,17	1,05	0,49	0,41	3280	13	1,9	0,14	0,1	107	100
104	20,85	3,69	4,63	64,42	1,32	2,85	0,35	0,21	0,93	0,38	0,44	2880	10,5	2,7	0,1	0,1	101	157
105	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
106	21,71	3,26	4,67	64,25	1,54	2,86	0,35	0,11	0,88	0,4	0,34	3230	7,5	1,82	0,11	0,1	112	112
107	21,56	3,18	4,51	64,33	1,63	2,86	0,37	0,13	0,99	0,53	0,37	3310	10	2,3	0,1	0,1	108	102
108	21,71	3,26	4,67	64,25	1,54	2,86	0,35	0,11	0,88	0,4	0,34	3230	7,5	1,82	0,11	0,1	112	112
109	21,45	3,6	4,96	64,21	1,41	2,76	0,42	0,16	0,76	0,35	0,44	3210	8,1	2,1	0,1	0,1	105	155
110	21,45	3,6	4,96	64,21	1,41	2,76	0,42	0,16	0,76	0,35	0,44	3210	8,1	2,1	0,1	0,1	105	155
111	21,64	3,28	4,56	64	1,6	2,85	0,34	0,14	0,94	0,56	0,36	3340	7,4	2	0,13	0,5	107	102
112	21,88	3,19	4,54	64,3	1,55	2,94	0,32	0,22	0,87	0,46	0,43	3250	9,5	2,2	0,1	0	102	108
113	21,34	3,57	4,93	64,12	1,4	2,77	0,4	0,17	0,78	0,57	0,43	3170	10	2,8	0,16	0	103	142
114	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
115	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
116	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
117	20,98	3,79	5,1	63,93	1,82	2,71	0,44	0,32	0,98	0,46	0,61	3280	11,2	1,6	0,09	0,1	108	164
118	21,05	3,77	4,98	63,46	1,32	2,79	0,45	0,26	1,01	0,58	0,56	3040	11,8	2,5	0,13	0,1	107	162
119	21,6	3,24	4,59	64,11	1,59	2,89	0,33	0,12	0,99	0,49	0,34	3300	8,8	2	0,1	0,1	103	102
120	21,17	3,51	4,86	63,58	1,4	2,79	0,4	0,17	0,8	0,53	0,43	3220	11,6	2,8	0,14	0,1	104	156
121	21,88	3,19	4,54	64,3	1,55	2,94	0,32	0,22	0,87	0,46	0,43	3250	9,5	2,2	0,1	0	102	108
122	21,45	3,6	4,96	64,21	1,41	2,76	0,42	0,16	0,76	0,35	0,44	3210	8,1	2,1	0,1	0,1	105	155
123	21,6	3,24	4,59	64,11	1,59	2,89	0,33	0,12	0,99	0,49	0,34	3300	8,8	2	0,1	0,1	103	102
124	21,64	3,26	4,55	64,04	1,56	2,91	0,35	0,11	0,83	0,51	0,34	3270	11,3	2,3	0,12	0,1	112	101
125	21,44	3,28	4,53	64,07	1,55	2,82	0,36	0,17	1,05	0,49	0,41	3280	13	1,9	0,14	0,1	107	100
126	21,44	3,28	4,53	64,07	1,55	2,82	0,36	0,17	1,05	0,49	0,41	3280	13	1,9	0,14	0,1	107	100
127	21,64	3,26	4,55	64,04	1,56	2,91	0,35	0,11	0,83	0,51	0,34	3270	11,3	2,3	0,12	0,1	112	101
128	21,64	3,26	4,55	64,04	1,56	2,91	0,35	0,11	0,83	0,51	0,34	3270	11,3	2,3	0,12	0,1	112	101

#	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	LOI	fCaO	eqNa	BLAI NEcm 2/g	R32	R45	R75	R90	BC10 OSCH 5	BC10 OSCH 17
129	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
130	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
131	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
132	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
133	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
134	21,4	3,28	4,56	64,19	1,54	2,99	0,39	0,17	0,98	0,55	0,43	3290	7,4	2	0,13	0	104	102
135	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
136	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
137	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
138	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
139	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
140	21,4	3,28	4,56	64,19	1,54	2,99	0,39	0,17	0,98	0,55	0,43	3290	7,4	2	0,13	0	104	102
141	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
142	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
143	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
144	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
145	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
146	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
147	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
148	21,71	3,26	4,67	64,25	1,54	2,86	0,35	0,11	0,88	0,4	0,34	3230	7,5	1,82	0,11	0,1	112	112
149	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
150	21,51	3,59	4,93	64,28	1,41	2,79	0,41	0,17	0,82	0,51	0,44	3210	9,3	2,4	0,16	0	107	157
151	20,85	3,69	4,63	64,42	1,32	2,85	0,35	0,21	0,93	0,38	0,44	2880	10,5	2,7	0,1	0,1	101	157
152	20,85	3,69	4,63	64,42	1,32	2,85	0,35	0,21	0,93	0,38	0,44	2880	10,5	2,7	0,1	0,1	101	157
153	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
154	21,87	3,11	4,55	64,53	1,61	2,73	0,32	0,22	0,81	0,5	0,43	3390	6,9	1,6	0,1	0	106	113
155	21,87	3,11	4,55	64,53	1,61	2,73	0,32	0,22	0,81	0,5	0,43	3390	6,9	1,6	0,1	0	106	113
156	21,64	3,28	4,56	64	1,6	2,85	0,34	0,14	0,94	0,56	0,36	3340	7,4	2	0,13	0,5	107	102
157	21,34	3,57	4,93	64,12	1,4	2,77	0,4	0,17	0,78	0,57	0,43	3170	10	2,8	0,16	0	103	142
158	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
159	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
160	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
161	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
162	21,44	3,32	4,56	63,95	1,56	2,85	0,35	0,12	0,96	0,52	0,35	3310	9	2,4	0,28	0,2	104	104
163	21,56	3,18	4,51	64,33	1,63	2,86	0,37	0,13	0,99	0,53	0,37	3310	10	2,3	0,1	0,1	108	102
164	21,51	3,59	4,93	64,28	1,41	2,79	0,41	0,17	0,82	0,51	0,44	3210	9,3	2,4	0,16	0	107	157
165	20,98	3,79	5,1	63,93	1,82	2,71	0,44	0,32	0,98	0,46	0,61	3280	11,2	1,6	0,09	0,1	108	164
166	21,71	3,26	4,67	64,25	1,54	2,86	0,35	0,11	0,88	0,4	0,34	3230	7,5	1,82	0,11	0,1	112	112
167	20,98	3,79	5,1	63,93	1,82	2,71	0,44	0,32	0,98	0,46	0,61	3280	11,2	1,6	0,09	0,1	108	164
168	20,85	3,69	4,63	64,42	1,32	2,85	0,35	0,21	0,93	0,38	0,44	2880	10,5	2,7	0,1	0,1	101	157
169	20,85	3,69	4,63	64,42	1,32	2,85	0,35	0,21	0,93	0,38	0,44	2880	10,5	2,7	0,1	0,1	101	157
170	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
171	21,44	3,28	4,53	64,07	1,55	2,82	0,36	0,17	1,05	0,49	0,41	3280	13	1,9	0,14	0,1	107	100

#	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	LOI	fCaO	eqNa	BLAI NEcm 2/g	R32	R45	R75	R90	BC10 OSCH 5	BC10 OSCH 17
172	21,64	3,26	4,55	64,04	1,56	2,91	0,35	0,11	0,83	0,51	0,34	3270	11,3	2,3	0,12	0,1	112	101
173	21,05	3,77	4,98	63,46	1,32	2,79	0,45	0,26	1,01	0,58	0,56	3040	11,8	2,5	0,13	0,1	107	162
174	21,05	3,77	4,98	63,46	1,32	2,79	0,45	0,26	1,01	0,58	0,56	3040	11,8	2,5	0,13	0,1	107	162
175	21,64	3,26	4,55	64,04	1,56	2,91	0,35	0,11	0,83	0,51	0,34	3270	11,3	2,3	0,12	0,1	112	101
176	21,64	3,26	4,55	64,04	1,56	2,91	0,35	0,11	0,83	0,51	0,34	3270	11,3	2,3	0,12	0,1	112	101
177	21,44	3,28	4,53	64,07	1,55	2,82	0,36	0,17	1,05	0,49	0,41	3280	13	1,9	0,14	0,1	107	100
178	21,17	3,51	4,86	63,58	1,4	2,79	0,4	0,17	0,8	0,53	0,43	3220	11,6	2,8	0,14	0,1	104	156
179	21,64	3,28	4,56	64	1,6	2,85	0,34	0,14	0,94	0,56	0,36	3340	7,4	2	0,13	0,5	107	102
180	21,34	3,57	4,93	64,12	1,4	2,77	0,4	0,17	0,78	0,57	0,43	3170	10	2,8	0,16	0	103	142
181	21,17	3,51	4,86	63,58	1,4	2,79	0,4	0,17	0,8	0,53	0,43	3220	11,6	2,8	0,14	0,1	104	156
182	21,6	3,24	4,59	64,11	1,59	2,89	0,33	0,12	0,99	0,49	0,34	3300	8,8	2	0,1	0,1	103	102
183	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
184	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
185	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
186	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
187	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
188	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
189	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
190	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
191	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
192	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
193	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
194	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
195	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
196	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
197	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
198	21,51	3,56	4,89	63,68	1,41	2,86	0,39	0,15	0,8	0,52	0,41	3220	9	3,1	0,12	0	106	156
199	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
200	21,64	3,67	4,91	64,1	1,31	2,77	0,51	0,14	0,91	0,51	0,48	3160	8,3	2,6	0,12	0,1	103	157
201	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
202	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
203	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
204	22,1	3,17	4,73	63,94	1,58	2,79	0,29	0,1	0,85	0,54	0,29	3370	8,2	2,02	0,07	0	102	137
205	21,25	3,66	5,32	64,28	1,66	2,58	0,4	0,35	0,94	0,42	0,61	3280	7,6	1,4	0,08	0	112	159
206	21,72	3,23	4,57	64,07	1,59	2,85	0,34	0,12	0,85	0,62	0,34	3300	8,2	1,8	0,1	0,1	106	101
207	21,23	3,75	4,91	64,43	1,57	2,71	0,35	0,22	0,71	0,46	0,45	3000	10,9	3,1	0,2	0,1	105	134
208	21,23	3,75	4,91	64,43	1,57	2,71	0,35	0,22	0,71	0,46	0,45	3000	10,9	3,1	0,2	0,1	105	134
209	21,71	3,26	4,67	64,25	1,54	2,86	0,35	0,11	0,88	0,4	0,34	3230	7,5	1,82	0,11	0,1	112	112
210	21,71	3,26	4,67	64,25	1,54	2,86	0,35	0,11	0,88	0,4	0,34	3230	7,5	1,82	0,11	0,1	112	112
211	21,71	3,26	4,67	64,25	1,54	2,86	0,35	0,11	0,88	0,4	0,34	3230	7,5	1,82	0,11	0,1	112	112
212	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
213	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
214	20,98	3,79	5,1	63,93	1,82	2,71	0,44	0,32	0,98	0,46	0,61	3280	11,2	1,6	0,09	0,1	108	164

#	SiO2	Al2O3	Fe2O3	CaO	MgO	SO3	K2O	Na2O	LOI	fCaO	eqNa	BLAI NEcm 2/g	R32	R45	R75	R90	BC10 OSCH 5	BC10 OSCH 17
215	21,44	3,35	4,8	63,96	1,47	2,85	0,38	0,12	0,88	0,51	0,37	3200	9,5	1,92	0,12	0,1	107	126
216	20,85	3,69	4,63	64,42	1,32	2,85	0,35	0,21	0,93	0,38	0,44	2880	10,5	2,7	0,1	0,1	101	157
217	20,98	3,79	5,1	63,93	1,82	2,71	0,44	0,32	0,98	0,46	0,61	3280	11,2	1,6	0,09	0,1	108	164
218	21,44	3,32	4,56	63,95	1,56	2,85	0,35	0,12	0,96	0,52	0,35	3310	9	2,4	0,28	0,2	104	104
219	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
220	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
221	21,56	3,18	4,51	64,33	1,63	2,86	0,37	0,13	0,99	0,53	0,37	3310	10	2,3	0,1	0,1	108	102
222	21,44	3,32	4,56	63,95	1,56	2,85	0,35	0,12	0,96	0,52	0,35	3310	9	2,4	0,28	0,2	104	104
223	21,56	3,18	4,51	64,33	1,63	2,86	0,37	0,13	0,99	0,53	0,37	3310	10	2,3	0,1	0,1	108	102
224	21,06	3,77	4,95	64,5	1,52	2,87	0,34	0,17	0,85	0,43	0,39	2880	11,8	3,1	0,23	0,1	111	135
225	21,23	3,75	4,91	64,43	1,57	2,71	0,35	0,22	0,71	0,46	0,45	3000	10,9	3,1	0,2	0,1	105	134
226	21,51	3,59	4,93	64,28	1,41	2,79	0,41	0,17	0,82	0,51	0,44	3210	9,3	2,4	0,16	0	107	157
227	21,51	3,59	4,93	64,28	1,41	2,79	0,41	0,17	0,82	0,51	0,44	3210	9,3	2,4	0,16	0	107	157
228	21,44	3,28	4,53	64,07	1,55	2,82	0,36	0,17	1,05	0,49	0,41	3280	13	1,9	0,14	0,1	107	100
229	21,64	3,26	4,55	64,04	1,56	2,91	0,35	0,11	0,83	0,51	0,34	3270	11,3	2,3	0,12	0,1	112	101
230	21,64	3,26	4,55	64,04	1,56	2,91	0,35	0,11	0,83	0,51	0,34	3270	11,3	2,3	0,12	0,1	112	101
Av.	21,48	3,44	4,79	64,12	1,52	2,81	0,37	0,17	0,89	0,5	0,42	3220, 26	9,26	2,23	0,13	0,08	106,4 7	131,3 9

Attribute Selection Schedule 5

=== Run information ===

Evaluator: weka.attributeSelection.CorrelationAttributeEval

Search: weka.attributeSelection.Ranker -T -1.7976931348623157E308 -N -1

Relation: 230data generate4-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R13-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Normalize-S1.0-T0.0

Instances: 230

Attributes: 17

SiO2

Al2O3

Fe2O3

CaO

MgO

SO3

K2O

Na2O

LOI

fCaO

eqNa

BLAINEcm2/g

R32

R45

R75

R90

BC100SCH5

Evaluation mode: evaluate on all training data

=== Attribute Selection on all input data ===

Search Method:

Attribute ranking.

Attribute Evaluator (supervised, Class (numeric): 17 BC100SCH5):

Correlation Ranking Filter

Ranked attributes:

0.4339 5 MgO
0.3684 8 Na2O
0.3598 3 Fe2O3
0.295 4 CaO
0.2796 11 eqNa
0.2 2 Al2O3
0.1369 13 R32
0.1188 15 R75
0.0843 9 LOI
0.0394 16 R90
-0.014 7 K2O
-0.1167 12 BLAINEcm2/g
-0.2114 14 R45
-0.226 6 SO3
-0.2884 1 SiO2
-0.3393 10 fCaO

Selected attributes: 5,8,3,4,11,2,13,15,9,16,7,12,14,6,1,10 : 16

LINEAR REGRESSION SCH5 PREDICTION

=== Run information ===

Scheme: weka.classifiers.functions.LinearRegression -S 0 -R 1.0E-8 -num-decimal-places 4

Relation: 230data generate4-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R13-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Normalize-S1.0-T0.0-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R6-7,9,12,14,16-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R1,7

Instances: 230

Attributes: 9

Al2O3

Fe2O3

CaO

MgO

Na2O

eqNa

R32

R75

BC100SCH5

Test mode: 10-fold cross-validation

=== Classifier model (full training set) ===

Linear Regression Model

BC100SCH5 =

-4.3402 * Al2O3 +

8.3758 * Fe2O3 +
4.2736 * CaO +
6.1002 * MgO +
-4.9593 * Na2O +
4.7242 * eqNa +
3.7295 * R32 +
2.4989 * R75 +
98.0109

Time taken to build model: 0 seconds

=== Cross-validation ===

=== Summary ===

Correlation coefficient	0.6502
Mean absolute error	1.9893
Root mean squared error	2.5346
Relative absolute error	73.2286 %
Root relative squared error	75.6646 %
Total Number of Instances	230

SIMPLE LINEAR REGRESSION SCH5 PREDICTION

=== Run information ===

Scheme: weka.classifiers.functions.SimpleLinearRegression

Relation: 230data generate4-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R13-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Normalize-S1.0-T0.0-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R6-7,9,12,14,16-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R1,7

Instances: 230

Attributes: 9

Al2O3

Fe2O3

CaO

MgO

Na2O

eqNa

R32

R75

BC100SCH5

Test mode: 10-fold cross-validation

=== Classifier model (full training set) ===

Linear regression on MgO

$6.31 * \text{MgO} + 103.84$

Predicting 0 if attribute value is missing.

Time taken to build model: 0 seconds

=== Cross-validation ===

=== Summary ===

Correlation coefficient	0.4201
Mean absolute error	2.4738
Root mean squared error	3.0252
Relative absolute error	91.0637 %
Root relative squared error	90.3105 %
Total Number of Instances	230

NEURAL NETWORKS SCH5 PREDICTION

=== Run information ===

Scheme: weka.classifiers.functions.MultilayerPerceptron -L 0.3 -M 0.2 -N 500 -V 0 -S 0 -E 20 -H a

Relation: 230data generate4-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R13-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Normalize-S1.0-T0.0-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R6-7,9,12,14,16-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R1,7

Instances: 230

Attributes: 9

Al2O3

Fe2O3

CaO

MgO

Na2O

eqNa

R32

R75

BC100SCH5

Test mode: 10-fold cross-validation

=== Classifier model (full training set) ===

Linear Node 0

Inputs Weights

Threshold -1.4518121585380572

Node 1 -2.7372808296862883

Node 2 2.4130630059834886

Node 3 2.1965177007664933

Node 4 3.124248409131472

Sigmoid Node 1

Inputs Weights

Threshold 0.6448507930942605

Attrib Al₂O₃ 1.7706122094556425

Attrib Fe₂O₃ -3.420933727200474

Attrib CaO 2.6268554296805067

Attrib MgO -2.0919841468429508

Attrib Na₂O 0.18994516478308673

Attrib eqNa 0.6528875720718561

Attrib R32 -0.504782888799504

Attrib R75 7.393936883776538

Sigmoid Node 2

Inputs Weights

Threshold -3.7551699005753933

Attrib Al₂O₃ 2.2970852722022657

Attrib Fe₂O₃ -5.021234391235587

Attrib CaO -4.256186208011965

Attrib MgO 0.9854789239183962

Attrib Na₂O 1.0714999549796869

Attrib eqNa 2.212394709685611

Attrib R32 -3.8383889587081983

Attrib R75 -2.1673824573990035

Sigmoid Node 3

Inputs Weights

Threshold -2.8606458466310904

Attrib Al₂O₃ 0.28836532387758235

Attrib Fe₂O₃ 3.8971480010624

Attrib CaO 4.244321262287023

Attrib MgO 1.4504579276384255
Attrib Na2O -1.9806714453563505
Attrib eqNa -1.2747298243788179
Attrib R32 -3.5149877067347686
Attrib R75 2.0216345674624567

Sigmoid Node 4

Inputs Weights

Threshold -1.8562723881652952
Attrib Al2O3 -2.7887132390413694
Attrib Fe2O3 -1.77812116402004
Attrib CaO 4.041295167887489
Attrib MgO -6.159899094190702
Attrib Na2O -3.500030086979655
Attrib eqNa 0.1264216347760597
Attrib R32 2.9300446797727235
Attrib R75 7.4827184190760265

Class

Input

Node 0

Time taken to build model: 0.05 seconds

=== Cross-validation ===

=== Summary ===

Correlation coefficient	0.9916
Mean absolute error	0.239
Root mean squared error	0.4324

Relative absolute error	8.7966 %
Root relative squared error	12.9069 %
Total Number of Instances	230

RANDOM FOREST SCH5 PREDICTION

=== Run information ===

Scheme: weka.classifiers.functions.SMOreg -C 1.0 -N 0 -I
"weka.classifiers.functions.supportVector.RegSMOImproved -T 0.001 -V -P 1.0E-12 -L 0.001
-W 1" -K "weka.classifiers.functions.supportVector.PolyKernel -E 1.0 -C 250007"

Relation: 230data generate4-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-
weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R13-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-
R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Normalize-S1.0-T0.0-
weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R6-7,9,12,14,16-
weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R1,7

Instances: 230

Attributes: 9

Al2O3

Fe2O3

CaO

MgO

Na2O

eqNa

R32

R75

BC100SCH5

Test mode: 10-fold cross-validation

=== Classifier model (full training set) ===

SMOreg

weights (not support vectors):

- 0.304 * (normalized) Al2O3

+ 0.9836 * (normalized) Fe2O3

- + 0.3278 * (normalized) CaO
- + 0.8347 * (normalized) MgO
- 0.2597 * (normalized) Na2O
- 0.0807 * (normalized) eqNa
- + 0.3511 * (normalized) R32
- + 0.1184 * (normalized) R75
- 0.2681

Number of kernel evaluations: 26565 (97.139% cached)

Time taken to build model: 0.01 seconds

=== Cross-validation ===

=== Summary ===

Correlation coefficient	0.6437
Mean absolute error	1.6362
Root mean squared error	2.6782
Relative absolute error	60.2296 %
Root relative squared error	79.9506 %
Total Number of Instances	230

Attribute Selection Schedule 17

=== Run information ===

Evaluator: weka.attributeSelection.CorrelationAttributeEval

Search: weka.attributeSelection.Ranker -T -1.7976931348623157E308 -N -1

Relation: 230data generate4-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-
weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R13-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-
R17-weka.filters.unsupervised.attribute.Normalize-S1.0-T0.0

Instances: 230

Attributes: 17

SiO2

Al2O3

Fe2O3

CaO

MgO

SO3

K2O

Na2O

LOI

fCaO

eqNa

BLAINEcm2/g

R32

R45

R75

R90

BC100SCH17

Evaluation mode: evaluate on all training data

=== Attribute Selection on all input data ===

Search Method:

Attribute ranking.

Attribute Evaluator (supervised, Class (numeric): 17 BC100SCH17):

Correlation Ranking Filter

Ranked attributes:

0.8247 3 Fe2O3
0.7901 2 Al2O3
0.6378 11 eqNa
0.5646 7 K2O
0.5023 8 Na2O
0.2554 14 R45
0.0902 13 R32
-0.1327 15 R75
-0.1923 4 CaO
-0.2266 9 LOI
-0.3476 16 R90
-0.3731 12 BLAINEcm2/g
-0.3898 5 MgO
-0.3973 10 fCaO
-0.4266 1 SiO2
-0.571 6 SO3

Selected attributes: 3,2,11,7,8,14,13,15,4,9,16,12,5,10,1,6 : 16

LINEAR REGRESSION SCH17 PREDICTION

=== Run information ===

Scheme: weka.classifiers.functions.LinearRegression -S 0 -R 1.0E-8 -num-decimal-places 4

Relation: 230data generate4-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R13-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R17-weka.filters.unsupervised.attribute.Normalize-S1.0-T0.0-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R1,4-6,9-10,12-13,15-16

Instances: 230

Attributes: 7

Al2O3

Fe2O3

K2O

Na2O

eqNa

R45

BC100SCH17

Test mode: 10-fold cross-validation

=== Classifier model (full training set) ===

Linear Regression Model

BC100SCH17 =

62.4345 * Fe2O3 +

16.1765 * K2O +

18.0408 * R45 +

95.0154

Time taken to build model: 0 seconds

=== Cross-validation ===

=== Summary ===

Correlation coefficient	0.8657
Mean absolute error	10.0151
Root mean squared error	11.9521
Relative absolute error	45.6541 %
Root relative squared error	49.7742 %
Total Number of Instances	230

SIMPLE LINEAR REGRESSION SCH17 PREDICTION

=== Run information ===

Scheme: weka.classifiers.functions.SimpleLinearRegression

Relation: 230data generate4-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R13-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R17-weka.filters.unsupervised.attribute.Normalize-S1.0-T0.0-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R1,4-6,9-10,12-13,15-16

Instances: 230

Attributes: 7

Al2O3

Fe2O3

K2O

Na2O

eqNa

R45

BC100SCH17

Test mode: 10-fold cross-validation

=== Classifier model (full training set) ===

Linear regression on Fe2O3

$69.16 * \text{Fe2O3} + 107.69$

Predicting 0 if attribute value is missing.

Time taken to build model: 0 seconds

=== Cross-validation ===

=== Summary ===

Correlation coefficient	0.8202
Mean absolute error	11.7784
Root mean squared error	13.6553
Relative absolute error	53.6919 %
Root relative squared error	56.8675 %
Total Number of Instances	230

NEURAL NETWORKS SCH17 PREDICTION

=== Run information ===

Scheme: weka.classifiers.functions.MultilayerPerceptron -L 0.3 -M 0.2 -N 500 -V 0 -S 0 -E 20 -H a

Relation: 230data generate4-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R13-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R17-weka.filters.unsupervised.attribute.Normalize-S1.0-T0.0-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R1,4-6,9-10,12-13,15-16

Instances: 230

Attributes: 7

Al2O3

Fe2O3

K2O

Na2O

eqNa

R45

BC100SCH17

Test mode: 10-fold cross-validation

=== Classifier model (full training set) ===

Linear Node 0

Inputs Weights

Threshold 1.149450385276092

Node 1 -2.106330161488976

Node 2 -3.688349174958055

Node 3 3.544358138698425

Sigmoid Node 1

Inputs Weights

Threshold -2.728210003892086
Attrib Al2O3 -1.0005299845656286
Attrib Fe2O3 -6.7027839581469735
Attrib K2O 3.6039085347892823
Attrib Na2O -1.8645235542369936
Attrib eqNa -0.5301528061909354
Attrib R45 0.4258767256215094

Sigmoid Node 2

Inputs Weights
Threshold 0.2832189826384009
Attrib Al2O3 0.7379848912002528
Attrib Fe2O3 9.0302876862714
Attrib K2O 1.1435379256640796
Attrib Na2O 3.3723299831448554
Attrib eqNa 1.6972615287380757
Attrib R45 0.9050600320671062

Sigmoid Node 3

Inputs Weights
Threshold -1.5175297225681856
Attrib Al2O3 2.644083724858263
Attrib Fe2O3 0.27483160298414594
Attrib K2O 3.1310849814587067
Attrib Na2O 0.8444933740584563
Attrib eqNa 2.171035062097609
Attrib R45 0.549863963089134

Class

Input

Node 0

Time taken to build model: 0.04 seconds

=== Cross-validation ===

=== Summary ===

Correlation coefficient	0.9941
Mean absolute error	1.681
Root mean squared error	2.6072
Relative absolute error	7.6628 %
Root relative squared error	10.8578 %
Total Number of Instances	230

RANDOM FOREST SCH17 PREDICTION

=== Run information ===

Scheme: weka.classifiers.functions.SMOreg -C 1.0 -N 0 -I
"weka.classifiers.functions.supportVector.RegSMOImproved -T 0.001 -V -P 1.0E-12 -L 0.001
-W 1" -K "weka.classifiers.functions.supportVector.PolyKernel -E 1.0 -C 250007"

Relation: 230data generate4-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R18-
weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R13-weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-
R17-weka.filters.unsupervised.attribute.Normalize-S1.0-T0.0-
weka.filters.unsupervised.attribute.Remove-R1,4-6,9-10,12-13,15-16

Instances: 230

Attributes: 7

Al2O3

Fe2O3

K2O

Na2O

eqNa

R45

BC100SCH17

Test mode: 10-fold cross-validation

=== Classifier model (full training set) ===

SMOreg

weights (not support vectors):

- 0.5541 * (normalized) Al2O3
- + 1.1828 * (normalized) Fe2O3
- + 0.4012 * (normalized) K2O
- 0.2412 * (normalized) Na2O
- + 0.4676 * (normalized) eqNa

+ 0.512 * (normalized) R45

- 0.2389

Number of kernel evaluations: 26565 (91.314% cached)

Time taken to build model: 0.01 seconds

=== Cross-validation ===

=== Summary ===

Correlation coefficient	0.8245
Mean absolute error	9.1866
Root mean squared error	14.5782
Relative absolute error	41.8774 %
Root relative squared error	60.7107 %
Total Number of Instances	230

