Universidad Central “Marta Abreu” de las Villas

Facultad de Construcciones

Departamento de Ingeniería Civil

Trabajo de Diploma

Título: Fabricación de cementos Portland para la cementación de pozos de petróleo en condiciones de laboratorio.

Autora: Katia Ramos Vesco

Tutor: Lic. Juan Alberto Ribalta Quesada.

Santa Clara 2015

Pensamiento

El futuro está en las grandes innovaciones técnicas, que constantemente van cambiando el aspecto del mundo.

Ernesto Che Guevara

Dedicatoria

A mis padres porque gracias a ellos estoy realizando mi sueño.

A mis abuelos que han sido de gran ayuda y que los quiero mucho.

A mis hermanos que espero sigan mi camino.

Agradecimientos

A mi tutor Ribalta por la gran ayuda brindada en todo este tiempo.

A los trabajadores del CEINPET por todo el apoyo que me ofrecieron en mi estancia en el centro.

A mis padres por apoyarme en todo y por estar ahí para mí.

A toda mi familia por su preocupación por mí en especial a mi tío Yuni por estar siempre pendiente y ayudarme cuando más lo necesito.

A mi novio pues siempre está dispuesto a apoyarme en todo.

Al profesor Raúl que me ayudó mucho, no solo a mí sino a todos los estudiantes.

A mis compañeros de aula por estos cinco años inolvidables.

A todas mis amistades que han contribuido con la realización de este sueño.

A mi oponente por su ayuda y comprensión

A los profesores que durante estos cinco años han contribuido a mi educación y formación profesional

RESUMEN

El siguiente trabajo presenta la evaluación del comportamiento físico-mecánico y químico de lechadas de cemento evaluados como clase G para ser empleados en la cementación de pozos de petróleo, siendo estos trabajos de cementación uno de los aspectos más importantes para lograr la extracción segura de este mineral. Estos cementos fueron fabricados a escala de laboratorio empleando clínker de la fábrica de cemento de Siguaney y yeso de la salina Bidos en Matanzas.

Estos cementos fueron elaborados con dos finuras de molido diferentes, 90 y 94,6 % de pasado por el tamiz de 90 μm. Los cementos se evaluaron como cementos clase G siguiendo los procedimientos establecidos en la norma ISO-10426-1:2009. Para su análisis se elaboraron lechadas, las cuales fueron evaluadas según la norma expuesta anteriormente a través de los ensayos de fluido libre, tiempo de espesamiento y resistencia a compresión. Con el cemento de 90 % de finura de molido se alcanzaron bajos valores de resistencia y un tiempo de espesamiento inferior al mínimo establecido lo que hace que no cumpla con lo establecido en la norma, mientras que el cemento de 94,6 % de finura cumple con los requerimientos normativos por lo que puede ser empleado como un cemento clase G para la cementación de pozos de petróleo. Adicionalmente se determinó la superficie específica, la densidad absoluta y se estudió la hidratación del cemento por calorimetría isotérmica.

ABSTRACT

This work presents the evaluation of the physical-mechanical and chemical behavior of cement slurries evaluated as class G for use in oil well cementing, these cementing works being one of the most important aspects to achieve the safe extraction of this mineral. These cements were manufactured at laboratory scale using clinker from the Sigüaney cement factory and gypsum from the Bidos saltmine in Matanzas.

These cements were prepared with two different grinding fineness, 90 and 94.6 % passed through the sieve of 90 micrometers. The cements were evaluated as class G cement following the procedures established in ISO 10426-1: 2009 standard. For the analysis slurries were prepared and were evaluated according to the standard aforementioned through free fluid assays, thickening time and compressive strength. With the cement of 90 % of grinding fineness low resistance values and thickening time were reached, below the minimum making does not comply with the provisions of the standard, while the cement with 94.6 % of grinding fineness meets with regulatory requirements so it can be used as a class G cement for cementing oil wells. Additionally the specific surface, absolute density were determined and the cement hydration was studied by isothermal calorimetry.

ÍNDICE

Pensamiento I

Dedicatoria II

Agradecimientos III

Resumen..... IV

Abstract..... V

Introducción.....1

Capítulo 1: Fundamentos teóricos sobre la utilización de cementos Portland para la cementación de pozos de petróleo 5

1.1 Cemento Portland. Generalidades.....5

1.2 Hidratación de las fases del cemento Portland. 6

1.3 Hidratación del cemento Portland como un sistema multicomponente 7

1.3.1 Calorimetría Isotérmica. 9

1.3.2 Influencia de la temperatura.....10

1.3.3 Influencia del fraguado rápido y del falso fraguado. 11

1.3.4 Almacenamiento del cemento 12

1.3.5 Influencia del área superficial.....12

1.4 Cementos para pozos de petróleo.....13

1.5 Ensayos para evaluar cementos Portland para pozos de petróleo. 14

1.5.1 Resistencia a Compresión 15

1.5.2 Tiempo de espesamiento.....15

1.5.3 Fluido libre 16

Conclusiones del Capítulo.....17

Capítulo 2: Fabricación de los cementos Portland 18

2.1 Materiales y Métodos. 18

2.1.1 Materias primas empleadas. 18

2.2 Fabricación del cemento a base de yeso y clínker de Siguaney. 18

Capítulo 3: Evaluación de los cementos Portland fabricados.....20

3.1 Evaluación de las pastas de cemento a partir del ensayo de calorimetría isotérmica. 20

3.2 Elaboración de las lechadas de cemento Portland. 20

3.3 Determinacion del fluido libre 21

3.4 Determinación del tiempo de espesamiento de las lechadas de cemento Portland. 22

3.5 Ensayo de resistencia a compresión. 23

3.6 Análisis de los resultados. 24

3.6.1 Resultados del ensayo de calorimetría isotérmica. 24

3.6.2 Resultados del ensayo de fluido libre del cemento Portland producido a dos finuras diferentes evaluado como clase G según la norma ISO-10426-1:2009. 25

3.6.3 Resultados del ensayo de resistencia a compresión del cemento Portland producido a dos finuras diferentes evaluado como clase G según la norma ISO-10426-1:2009. 27

3.6.4 Resultados del ensayo de tiempo de espesamiento del cemento Portland producido a dos finuras diferentes evaluado como clase G según la norma ISO-10426-1:2009. 28

Conclusiones generales 31

Recomendaciones.....32

Bibliografía 33

Anexos 36

Introducción

Hace aproximadamente 65 años, las 3/4 partes de la energía del mundo procedían aún del carbón; a partir de entonces, exactamente en 1967, el petróleo toma un fuerte impulso para superarlo como fuente de energía. Ya en el año 2008 el carbón representaba solo el 35 % de todo el presupuesto energético mundial. El petróleo se ha convertido en una fuente no renovable de vital importancia para el mundo entero y ha adquirido un dominio total de los mercados debido a que del 80 al 94,6 % de todo el transporte funciona con productos petrolíferos, del 50 al 75 % de todo el petróleo se usa para el transporte, el 99 % de todos los lubricantes se hacen con productos petrolíferos, además de ser el petróleo la fuente más importante de energía primaria del planeta, representando el 36,4 % de toda la energía. En el año 2008 se consumieron en el mundo 1000 millones de barriles cada 12 días, y eso suma 30 000 millones de barriles al año. Un barril de petróleo equivale a 159 litros y se consume cada día 84 millones de barriles; o lo que es igual, 12 000 millones de litros diarios.(Jose Ignacio Hormaeche Azumendi, 2008)

Para extraer el petróleo que se encuentra acumulado en los yacimientos del subsuelo, es necesaria la perforación y construcción, de manera eficiente, rentable y segura, de pozos verticales, horizontales o direccionales para conectar el yacimiento con la superficie. Para la construcción de un pozo se emplea una torre de perforación que hace girar una línea o sarta con una broca en su extremo inferior. Luego de completada la barrenación, se introduce una camisa o revestidor de acero de diámetro ligeramente inferior al del hoyo de la perforación, pudiéndose llegar a mayores profundidades con una broca más pequeña. Inmediatamente después que el revestidor ha sido bajado hasta el fondo se debe colocar una lechada de cemento constituida usualmente por cemento Portland, agua y varios aditivos.

A este proceso se le denomina cementación primaria y se lleva a cabo entre el espacio anular del revestidor y la formación expuesta del hoyo (British Standards Institute, 2009). Sus objetivos principales son prevenir la migración de fluidos de una formación a otra, y de las formaciones a la superficie a través del espacio anular, sostener el revestidor en el pozo, brindar soporte a las paredes del pozo y evitar el colapso entre las formaciones, prevenir aplastamientos formando un sello en el anular y proteger al revestidor del impacto de las cargas al realizar perforaciones más profundas (Bett, 2010). Además permite proteger al revestidor contra la corrosión por salmueras o gases corrosivos como CO_2 o H_2S a altas temperaturas y presiones y contra el aplastamiento de los revestidores

por las cargas laterales, así como, proveerle soporte estructural. (Erik B. Nelson, 2006, British Standards Institute, 2009)

En los pozos petroleros para que haya una buena optimización en la producción es necesario que exista una buena terminación y a su vez una buena terminación depende de la integridad de los trabajos de cementación primaria. Alrededor del 15 % de estos trabajos fallan y la razón principal para que esto ocurra es el balance inapropiado de las presiones, que permiten la entrada de fluidos al espacio anular lleno de cemento durante los trabajos de cementación primaria. Estos trabajos iniciales son de gran importancia pues si la cementación primaria falla se incrementarían los costos operacionales, la terminación y producción se verían afectadas, existiendo el riesgo de pérdida del pozo, lo cual demuestra que la calidad de la cementación es más importante que el costo del proceso.(Erik B. Nelson, 2006) Las lechadas de cemento para pozos de petróleo están compuestas usualmente por cemento Portland, agua y aditivos, los cuales modifican las propiedades físicas y químicas requeridas. (Roni Gandelman, 2004) Según se establece en la norma ISO-10426-1:2009 el cemento Portland empleado en la cementación de pozos de petróleo se clasifica en ocho clases que van desde la A hasta la H y esta clasificación responde a las condiciones de profundidad, presión y temperatura a las que pueden estar expuestos. De estos tipos de cementos los más utilizados en la construcción de pozos de petróleo son los cementos clases G y H. (Erik B. Nelson, 2006)

El petróleo se ha convertido en la principal fuente de energía en el mundo entero, debido a esto su gran importancia y elevados costos, es la fuente principal de la economía en muchos países y aunque este no sea el caso de Cuba, también se está trabajando para encontrar nuevos yacimientos para su explotación. La Industria Petrolera Cubana es una industria emergente, que se fortalece día a día, elevando su nivel científico, tecnológico y operativo. Existen posibilidades reales de incrementar moderadamente los niveles de producción de petróleo y gas en los próximos años, pero un aumento sustancial sólo será posible en el sector cubano en el Golfo de México, lo que requiere ingentes esfuerzos y grandes inversiones (Marrero, 2008).

Para la extracción segura de este mineral se requiere de la construcción de pozos petroleros y se conoce que la durabilidad y eficiencia de estos depende en gran medida de los trabajos de cementación primaria y estos trabajos dependen, entre otros factores, de la calidad del cemento utilizado. En el caso de nuestro país, para realizar la cementación primaria, el cemento Portland que se está empleando es el de construcción,

el cual contiene clínker, yeso de no muy buena calidad y hasta un 5 % de piedra caliza además de ser fabricado bajo las normas para cementos de construcción, lo que indica que no siguen las normas API o ISO, referentes a la cementación de pozos de petróleo, siendo estas las que establecen las características que deben tener los cementos empleados en la cementación de pozos de petróleo. Los pozos de petróleo tienen varios kilómetros de largo y por tanto las operaciones de cementación pueden llegar a durar hasta 6 horas y durante todo este tiempo la lechada tiene que mantenerse fluida para que pueda ser bombeada hasta el fondo del pozo y luego a la superficie a través del espacio anular y este tiempo depende entre otros factores de la superficie específica, los cementos Portland que están siendo utilizados en Cuba para los trabajos de cementación son los producidos con fines constructivos y usualmente se fabrican con mayor superficie específica que los cementos Portland clase G y H para la cementación de pozos de petróleo y en este caso se pueden afectar las propiedades reológicas de las lechadas. A partir de estos antecedentes **el problema de investigación plantea:** ¿De qué manera influye la finura de molido y la superficie específica de cementos Portland producidos a escala de laboratorio, a partir del clínker de la Fábrica de Cementos Siguaney y yeso de la salina Bidos, en el comportamiento físico – mecánico y químico en lechadas durante su evaluación como cementos para la cementación de pozos de petróleo?

Objeto de estudio

Cementos Portland para la cementación de pozos de petróleo.

Objetivo general:

Evaluar en qué medida influye la finura de molido y la superficie específica de cementos Portland producidos a escala de laboratorio, a partir del clínker de la Fábrica de Cementos Siguaney y yeso de la salina Bidos, en el comportamiento físico – mecánico y químico en lechadas durante su evaluación como cementos para la cementación de pozos de petróleo.

Objetivos específicos:

- Evaluar la influencia de la finura de molido y de la superficie específica en el comportamiento de la resistencia a compresión en las primeras edades, el fluido libre y el tiempo de espesamiento en las lechadas obtenidas a partir de los cementos Portland fabricados y agua.
- Determinar el grado de adecuación de los cementos Portland obtenidos con los requisitos establecidos para los cementos para pozos de petróleo.

Estructura del trabajo de diploma:

Introducción: Se detallan los elementos del diseño investigativo.

Desarrollo: Incluye el contenido de cada capítulo.

- ✓ Capítulo 1: Fundamentos teóricos sobre la utilización de cementos Portland para la cementación de pozos de petróleo.
- ✓ Capítulo 2: Fabricación de los cementos Portland.
- ✓ Capítulo 3: Evaluación de los cementos Portland fabricados.

Conclusiones

Recomendaciones

Anexos

CAPÍTULO 1: Fundamentos teóricos sobre la utilización de cementos Portland para la cementación de pozos de petróleo

1.1 Cemento Portland. Generalidades

El cemento Portland es un cemento hidráulico que fragua y endurece por reacciones químicas con el agua y además es capaz de hacerlo debajo del agua. Es producido por la pulverización del clínker, el cual consiste esencialmente de silicatos de calcio hidráulicos cristalinos, y contiene usualmente uno o más de los siguientes compuestos: agua, sulfato de calcio y aproximadamente 5 % de piedra caliza y otras adiciones de procesamiento (C-219-07a, 2007). El cemento Portland se hace calcinando una mezcla de piedra caliza, arcilla y otros materiales de composición similar con suficiente reactividad, este proceso se realiza a una temperatura aproximada de 1450º C. La fusión parcial ocurre y son producidos los nódulos del clínker, el cual es mezclado con un porciento de yeso finamente molido. El yeso controla la velocidad de fraguado y puede ser en parte reemplazado por otras formas de sulfato de calcio. Algunas especificaciones permiten la adición de otros materiales en la etapa de molienda. El clínker típicamente tiene una composición alrededor de 67 % de CaO, 22 % de SiO_2, 5 % de Al_2O_3, 3 % de Fe_2O_3 y 3 % de otros componentes y normalmente contiene cuatro fases principales llamadas **alita, belita, fase aluminato y fase ferrita**. Otras fases, como los sulfatos alcalinos y el óxido de calcio están normalmente presentes en cantidades menores.

La alita es el principal componente del clínker y determina la rapidez de fraguado y endurecimiento, la resistencia mecánica y otras propiedades del cemento Portland. Está presente en el clínker de un 50 a un 70 % y representa una solución sólida de silicato tricálcico (Ca_3SiO_5), su composición y su estructura cristalina son modificadas por la incorporación de iones externos principalmente Mg^{2+} , Al^{3+} y Fe^{3+}.

La **belita** es el segundo mineral silíceo por su importancia y contenido que compone el clínker, está presente de un 15 a un 30 %. Representa en el clínker una solución sólida del silicato dicálcico (Ca_2SiO_4) modificada por la incorporación de agentes externos. Esta reacciona lentamente con el agua, lo que provoca una baja resistencia a edades tempranas, pero a su vez contribuye al aumento de la resistencia a mayores edades de hidratación del cemento Portland, o sea para un año la resistencia obtenida de la alita y la belita se pueden comparar bajo los mismas condiciones, lo que indica que endurece con lentitud, pero alcanza elevada resistencia mecánica después de una hidratación prolongada del cemento Portland.

La fase aluminato constituye de un 5 – 10 % del clínker del cemento Portland, es aluminato tricálcico ($Ca_3Al_2O_6$), frecuentemente se modifica su composición y algunas veces su estructura debido a la incorporación de agentes externos, especialmente Si^{4+}, Fe^{3+}, Na^+ y K^+. Esta reacciona rápidamente con el agua y pueden causar un fraguado rápido no conveniente para el logro de un cemento con buenas propiedades de resistencia, durabilidad, permeabilidad, etc., este rápido fraguado se puede evitar con la utilización de un agente controlador, que en la mayoría de las ocasiones es el yeso. Se hidrata y fragua con rapidez, pero aporta muy poca resistencia mecánica. Conduce a la corrosión sulfática del hormigón, por eso en el cemento Portland inatacable por los sulfatos el contenido de C_3A se limita al 5 %.

El **ferrito aluminato tetracálcico** (Ca_2AlFeO_5,) se encuentra presente en el clínker de un 5 a un 15 % y es frecuentemente modificada su composición por la variación de la relación Al/Fe y por la incorporación de agentes externos. La velocidad con la que reacciona con el agua es variable debido a las diferencias en la composición y a otras características, pero en general la velocidad de fraguado es inicialmente alta y en edades posteriores es intermedia entre la alita y la belita, por eso no ejerce una influencia determinante sobre la velocidad del fraguado y del desprendimiento de calor del cemento Portland (Taylor, 1997).

1.2 Hidratación de las fases del cemento Portland

Cuando el CP es mezclado con agua ocurren una serie de reacciones químicas responsables del endurecimiento de la pasta que son designadas genéricamente como reacciones de hidratación, y los compuestos químicos resultantes de estas reacciones, como productos de hidratación o hidratos (Díaz, 2010). Entre las fases que reaccionan más rápido se encuentra el aluminato tricálcico (C_3A), que en presencia del hidróxido de calcio, reacciona según el esquema siguiente:

$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 12H_2O + Ca(OH)_2 \longrightarrow 4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}13H_2O$

(C_3A) (Agua) (Hidróxido de calcio) (Aluminato de calcio hidratado)

La forma estable del aluminato de calcio hidratado (con seis moléculas de agua) cristaliza en el sistema cúbico y se forma como resultado de una reacción rápida del aluminato tricálcico con el agua:

$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 6H_2O \longrightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$

Durante la molturación del clínker se agrega una pequeña proporción de yeso natural que estaría entre un 3 y 5 % de la masa del cemento para retardar el fraguado del mismo. El yeso tiene un papel surfactante en el cemento y reacciona con el aluminato tricálcico, fijándolo en ettringita al inicio de la hidratación del cemento

$3CaO{\cdot}Al_2O_3 + 3(CaSO_4{\cdot}2H_2O) + 26H_2O \longrightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O$

(C_3A) (Yeso) (Agua) (Ettringita)

La ettringita (fase AFt) se segrega, precipitándose sobre los granos de aluminato tricálcico ($3CaO{\cdot}Al_2O_3$), retardando así la llegada del agua y por tanto el fraguado del cemento, condiciona la resistencia en los primeros momentos de amasado, reaccionando posteriormente con el resto del aluminato tricálcico que queda después de consumir la proporción de yeso agregado, formándose entonces la fase AFm (Díaz, 2010).

$2(3CaO{\cdot}Al_2O_3) + 3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}3CaSO_4{\cdot}32H_2O + 22H_2O \longrightarrow 3(CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}CaSO_4{\cdot}18H_2O)$

La ganancia progresiva de resistencia de la pasta de cemento (endurecimiento) que ocurre posteriormente, se debe fundamentalmente a la formación de silicatos de calcio hidratados como consecuencia de la hidratación de la alita y la belita, según se expone en las siguientes reacciones:

$2(3CaO{\cdot}SiO_2) + 6H_2O \longrightarrow 3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O + 3Ca(OH)$

(Alita) (Agua) (Tobermorita) (Hidróxido de Calcio)

$2(2CaO{\cdot}SiO2) + 4H_2O \longrightarrow 3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O + Ca(OH)_2$

(Belita) (Agua) (Tobermorita) (Hidróxido de Calcio)

En las dos situaciones se aprecia la formación de dos compuestos básicos, la tobermorita y la portlandita. El primero de ellos constituye la fase más importante de los productos de hidratación del cemento Portland, y es precisamente el mineral que aporta las buenas propiedades mecánicas y físicas que posee el cemento. El silicato de calcio hidratado (CSH, por sus siglas en inglés) $3CaO{\cdot}2SiO_2{\cdot}3H_2O$ se forma en una solución saturada de hidróxido de calcio (Taylor, 1990).

Como puede apreciarse, en la reacción de hidratación de la alita se forma mayor cantidad de portlandita (hidróxido de calcio) que en la de la belita, lo cual debe tenerse muy en cuenta en el comportamiento químico de los cementos, pues la cal es el elemento básico que contribuye a la ocurrencia de la mayoría de los tipos de corrosión, o sea que se trata de un compuesto débil tanto desde el punto de vista mecánico-resistente como químico (Betancour, 2009d).

1.3 Hidratación del cemento Portland como un sistema multicomponente

La hidratación del cemento Portland es una secuencia de reacciones químicas que ocurren simultáneamente entre los componentes del clínker, el sulfato de calcio y el agua conduciendo al continuo endurecimiento y espesamiento de las lechadas de cemento. Desde un punto de vista químico la hidratación del cemento Portland es un proceso

complicado de disolución y precipitación en el cual a diferencia de la hidratación de las fases individuales, es la hidratación de varias reacciones que ocurren simultáneamente y a diferentes velocidades. Las fases también se influencian unas con otras, por ejemplo la hidratación de C_3A es modificado por la presencia de C_3S hidratado porque la producción de hidróxido de calcio refuerza la acción retardadora del yeso.

Durante la hidratación del cemento ocurren cinco etapas fundamentales, llamadas período de preinducción, período de inducción, período de aceleración, período de desaceleración y período de difusión (ver figura 1.1). El período de preinducción comienza durante el mezclado del cemento con el agua lo que provoca una rápida reacción entre esta y el C_3S. Durante el período de preinducción la disolución de C_3S es más rápida que la difusión de los productos de reacción fuera de la superficie y como consecuencia de esto la fase líquida que rodea la superficie de C_3S se vuelve supersaturada y un estrato de fase C-S-H comienza a precipitarse en la superficie (Menetrier, 1977), (Barret, 1986), (Erik B. Nelson, 2006).

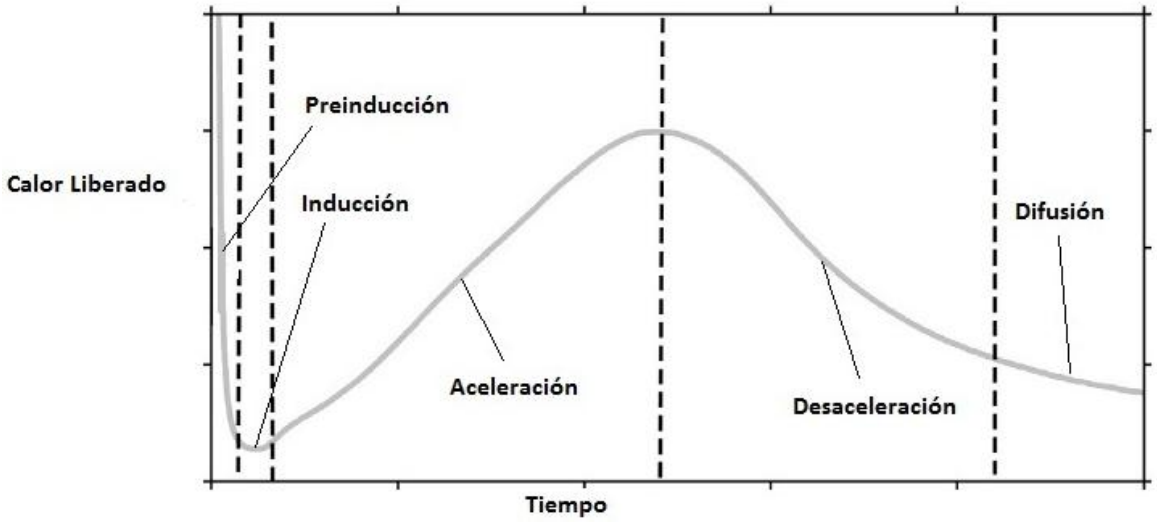


Fig.1.1 Evolución del calor durante la hidratación del cemento Portland.

Después de una breve hidratación inicial al añadirse el agua la fase silicato experimenta un período de baja reactividad llamado período de inducción. Durante esta etapa no influye significativamente la reología en las lechadas de cemento. Tan pronto como el C_3S entra en contacto con el agua se disuelve y las concentraciones de calcio, silicato e hidróxidos se incrementan en la disolución, disminuyéndose el grado de subsaturación y así la velocidad de reacción. Al ocurrir una supersaturación crítica comienza la precipitación del hidróxido de calcio, la hidratación continúa a una velocidad significativa señalando el final del período de inducción, el cual a temperaturas ambientales puede

durar varias horas, aspecto positivo en la cementación de pozos de petróleo debido a que las lechadas de cemento a utilizar deben mantenerse bombeable por varias horas.

Al terminar el período de inducción solo un pequeño porciento de C_3S ha sido hidratado. Los períodos de aceleración y desaceleración son colectivamente conocidos como período de fraguado y representan el intervalo más rápido de hidratación. Durante el período de aceleración el $Ca(OH)_2$ sólido cristaliza y la fase C-S-H se deposita dentro del espacio libre lleno de agua. En esta etapa se forma una red cohesiva y el sistema comienza a desarrollar resistencia. A partir de esta etapa la porosidad del sistema decrece como consecuencia de la deposición de los hidratos, esta deposición de hidratos dificulta la transportación de especies iónicas y agua a través de la red de fases C-S-H y la velocidad de hidratación se desacelera dando lugar a la cuarta etapa que es precisamente la etapa de desaceleración. En condiciones ambientales estos procesos ocurren en un plazo de varios días. Esta etapa de aceleración, debido a su durabilidad contribuye positivamente a que las mezclan fragüen más lentamente, aspecto muy positivo en la cementación de pozos ya que esto constituye un requisito indispensable.

La última etapa es la de difusión en la cual la hidratación continúa lentamente a causa del decrecimiento de la porosidad, los productos de la red de hidratación son cada vez más lentos y la resistencia incrementa.

Debemos tener en cuenta que aunque la hidratación del C_3S se usa como modelo para la hidratación del cemento Portland es necesario considerar que existen otros parámetros que están involucrados en este proceso como son: el efecto de la temperatura, el fraguado rápido y falso fraguado, la influencia de los álcalis y del área superficial.

1.3.1 Calorimetría Isotérmica

El ensayo se basa en la medición de la velocidad de liberación de calor en función del tiempo bajo un régimen isotérmico y aprovecha el carácter altamente exotérmico de las reacciones de hidratación del CPO y de la reacción puzolánica y su cinética relativamente lenta. De esta forma, la cantidad de calor total liberado para un momento dado es directamente proporcional a la cantidad de productos de hidratación generados hasta ese momento, y puede tomarse como una medida del grado de reacción alcanzado por el sistema. La medida del calor total desarrollado y la velocidad o flujo de calor obtenidos por este método proveen información acerca de la cinética de hidratación, grado de hidratación, mecanismo de hidratación etc., por lo que es una técnica que encuentra aplicaciones extensivas en el estudio de las reacciones de hidratación del CPO.

Este método ha sido empleado en diferentes áreas de la ciencia y la tecnología por ejemplo en la farmacéutica (Buckton, 1995), (Wadsö, 2010), en la microbiología y en la

ciencia del cemento. (Wadsö, 2010). Además es una de las mejores formas que se emplea para seguir todos las fases del proceso de hidratación (Bensted, 1987), (Wadsö, 2000). La mayoría de los procesos químicos, físicos y biológicos producen o consumen calor. A los procesos que consumen calor se le llaman endotérmicos y a los que producen calor se le conocen como exotérmicos. (Wadsö, 2010)

Los ensayos de calorimetría isotérmica son muy utilizados, en el caso de los cementos para pozos de petróleo, para investigar las fases del proceso de hidratación en las primeras edades de las diferentes clases de cemento a varias temperaturas (Pang et al., 2013a).

1.3.2 Influencia de la temperatura

La temperatura es uno de los principales factores que afectan la hidratación del cemento Portland. La velocidad de hidratación del cemento y su naturaleza, la estabilidad y morfología de los productos de hidratación dependen en gran medida de este parámetro (Erik B. Nelson 2006**).** Al colocarse las lechadas de cemento en el pozo estas se encuentran expuestas a elevadas temperaturas y presiones, las cuales se incrementan con la profundidad. Normalmente en los pozos las temperaturas aumentan aproximadamente 3 ºC cada 100 m de profundidad. A una profundidad de 6096 m el pozo puede alcanzar con facilidad 175 ºC (Arina binti Sauki, 2010). Estos valores de temperatura no son convenientes debido a que aceleran la hidratación del cemento por tanto la duración de los períodos de inducción y fraguado son muy cortos y la velocidad de hidratación durante el período de fraguado son muy altas. Con las altas temperaturas el curado extensivo, el grado de hidratación y la resistencia última son a menudo reducidas (Erik B. Nelson, 2006). Esta hidratación del cemento Portland se produce al mezclarse con el agua donde ocurre una reacción exotérmica la cual es ventajosa bajo algunas condiciones porque acelera el endurecimiento pero tiene desventajas por otro lado como es el caso de la construcción de grandes presas o en el revestimiento de los pozos de petróleo cuando las lechadas de cemento son bombeadas a largas distancias bajo presiones y algunas veces a altas temperaturas lo que provoca como se ha dicho anteriormente que el cemento fragüe rápidamente y no cumpla su objetivo o sea que no sea bombeable durante todo el proceso de colocación de la lechada en el pozo (Taylor, 1997).

Por debajo de 40 ºC los productos de hidratación son los mismos que los que se forman en condiciones ambientales. Los cambios que ocurren en las microestructuras y en la morfología de la fase C-S-H son a elevadas temperaturas. Los materiales son más fibrosos y con un alto grado de polimerización de los silicatos. Cuando las temperaturas

exceden los 110 ºC la fase C-S-H ya no es estable y se forman silicatos de calcio hidratados cristalinos lo que trae como consecuencia una disminución de la resistencia y un aumento de la porosidad.

1.3.3 Influencia del fraguado rápido y del falso fraguado

Cuando el clínker del cemento Portland es molido sin sulfato de calcio y se mezcla con agua, el C_3A y C_4AF reaccionan rápidamente, la temperatura de las lechadas aumenta notablemente y ocurre un endurecimiento irreversible seguido por un rápido fraguado. En la cementación de pozos un rápido fraguado puede impedir la colocación correcta de las lechadas de cemento en el espacio anular. Para controlar la hidratación de C_3A y C_4AF, el yeso es molido con el clínker durante la producción del cemento Portland. Para el logro de un óptimo desempeño del cemento la cantidad de sulfato de calcio debe ser balanceada según la reactividad del clínker. Un fraguado rápido ocurre cuando la cantidad de sulfato de calcio es insuficiente con respecto a la reactividad del clínker (Erik B. Nelson, 2006). O sea cuando se agregan pequeñas cantidades de yeso o ninguno muchos cementos experimentan este rápido fraguado, con mucha evolución de calor, la plasticidad no se recupera en las mezclas continuas y a consecuencia de esto el desarrollo de la resistencia es pobre. Está asociado con el incremento a edades tempranas de las reacciones de las fases aluminato y ferrita y con la formación de láminas en la fase AFm en toda la pasta. Algunos cementos bajos en la fase aluminato no presentan un rápido fraguado aun así cuando no se les agregue yeso (Taylor, 1997). Desafortunadamente no existen reglas para determinar la cantidad de yeso a agregar ya que esto depende de diferentes parámetros incluyendo la distribución del tamaño de las partículas del cemento, la reactividad del sulfato de calcio, el contenido de álcalis y de la fase aluminato, (Lerch, 1946), (Ost, 1974), (Taylor, 1997), pero debe tenerse en cuenta que no debe agregarse en grandes cantidades ya que esto puede provocar que los aluminatos-silicatos no sean formados, además que ambos sean inestables con una alta concentración de iones sulfato en su fase líquida, entonces es producida la ettringita la cual causa expansión y por tanto deterioro en las estructuras de hormigón (Kurdowski, 2014).

Otra condición indeseable que ocurre es el llamado falso fraguado. Este es también un rápido fraguado pero no hay alta evolución del calor de forma anormal, la plasticidad es recobrada favoreciendo las mezclas y por tanto el desarrollo de la resistencia no es afectado notablemente. La causa principal para este falso fraguado es la presencia de abundante sulfato de calcio en forma de hemihidrato el cual es rehidratado en forma de yeso, y es conocido como yeso secundario que se precipita y se observa un marcado

endurecimiento de las lechadas de cemento. Este falso fraguado causa una disminución progresiva en las contracciones que ocurren en atmósferas secas y un aumento en la expansión que ocurre en el agua y si esta expansión es excesiva el material se desintegra (Taylor, 1997). Los falsos fraguados son reversibles por la agitación vigorosa de las lechadas, sin embargo esta agitación no es posible en la mayoría de las cementaciones de los pozos particularmente si la lechada es mezclada continuamente. Un método para evitar estos falsos fraguados es la adición de dispersantes, los cuales reducen el impacto reológico.

1.3.4 Almacenamiento del cemento

El desempeño del cemento Portland puede verse significativamente afectado por estar expuesto a la atmósfera o a altas temperaturas durante su almacenamiento. Entre los principales efectos se encuentran el incremento del tiempo de fraguado, la disminución de la resistencia a compresión y del calor de hidratación y el incremento de la viscosidad de las lechadas (Silk, 1986), (Erik B. Nelson, 2006). Estos efectos son causados principalmente por la carbonatación de la fase silicato de calcio hidratado y de la hidratación parcial del CaO libre y C_3A/C_4AF. La velocidad con la cual ocurren estos procesos está directamente relacionada con la relativa humedad del medio ambiente donde es almacenado el cemento. Los efectos que puede sufrir el cemento al ser expuesto al aire al ser transportado son menos severos que los mencionados anteriormente (Cobb, 1985), (Erik B. Nelson, 2006). Otro factor negativo que afecta el cemento es el difícil transporte entre contenedores lo que hace que el cemento se aglutine y que cuando se mezcle con el agua ocurra un desequilibrio entre el aluminato y el sulfato. Cuando el cemento Portland es almacenado en regiones cálidas la temperatura puede ser lo suficientemente alta como para deshidratar el yeso (Locher, 1980) lo que puede provocar que estos cementos experimenten el fenómeno del falso fraguado. Debido a esto es recomendable que al usar cementos que han estado expuestos a las condiciones antes mencionadas se les hagan pruebas en el laboratorio para comprobar su buen estado antes de ser empleados.(Erik B. Nelson, 2006)

1.3.5 Influencia del área superficial

El área superficial es un parámetro importante con respecto a la reactividad del cemento y a la reología de las lechadas. La finura del cemento es usualmente determinada midiendo la permeabilidad del aire de una pequeña capa de cemento ligeramente compactado. La relación agua-cemento que se requiere para mojar las partículas de cemento y preparar una lechada bombeable está directamente relacionado con el área

superficial de cemento. Por lo tanto, para un buen desempeño la finura es controlada por el fabricante de cemento. El desarrollo de la resistencia a compresión es usualmente controlada modificando la superficie específica del cemento. Generalmente los resultados indican que los cementos con altas finuras tienden a desarrollar altas resistencias a compresión. La velocidad de hidratación es aumentada con un área superficial mayor y hace que el cemento fragüe más rápido, por tanto si en los pozos de petróleo se quiere retardar el endurecimiento de las lechadas de cemento debidos a que en ocasiones tienen que recorrer grandes distancias y tiene que mantenerse bombeable es necesario disminuir la finura de las partículas de cemento (Erik B. Nelson, 2006)

1.4 Cementos para pozos de petróleo

Los cementos para pozos de petróleo se usan para sellar con seguridad y protección al revestidor en el interior del pozo y para prevenir la comunicación entre varias capas de fluidos subterráneos que contienen fluidos no deseados dentro del pozo. Estos son usados en las cementaciones primarias de pozos de gas y petróleo en todo el mundo y su producción se encuentra especificada química y físicamente por la norma ISO 10426-2: 2003 en ocho clases que van desde la A hasta la H (Arina binti Sauki, 2010), (K.K. Salam, 2013). Estos cementos utilizados en los pozos de petróleo son cementos Portland con propiedades especiales que son necesarias debido a las condiciones a las que se encuentra el expuesto el pozo como son la temperatura, la presión y la presencia de ataques químicos (Allahverdi et al., 2013). Ellos satisfacen los requerimientos de materiales que forman lechadas de baja viscosidad, que se mantienen bombeables a profundidades y durante tiempos considerables y pueden ser adaptados para endurecerse rápidamente una vez que se encuentren en el lugar donde van a ser empleados (Arina binti Sauki, 2010).Para utilizar estas diferentes clases de cemento no existen especificaciones en las mezclas de cemento y la mayoría de los aditivos son opcionales y la clase de cemento a utilizar depende de la profundidad, la resistencia a los sulfatos y la temperatura (Bastos, 2012).

Los cementos clase A: consisten esencialmente de silicatos de calcio hidráulico y usualmente contiene una o más formas de sulfato de calcio como adición a la molienda (British Standards Institute, 2009). Estos pueden ser empleados desde la superficie y hasta 1830 m de profundidad cuando no se requieren propiedades especiales para su uso, ya sean grandes profundidades o altas temperaturas (Dwight, 1990).

Los cementos clase B: consisten esencialmente de silicatos de calcio hidráulico y usualmente contiene una o más formas de sulfato de calcio como adición a la molienda

(British Standards Institute, 2009). Son empleados desde la superficie hasta 1830 m de profundidad y se usa cuando no son requeridas condiciones especiales (Dwight, 1990). Este cemento se encuentra disponible en los Grados de Moderada (MSR) o Alta (HSR) Resistencia a los Sulfatos (British Standards Institute, 2009).

Los cementos clase C: son usados desde la superficie hasta 1830 m de profundidad. Tiene mayor área superficial que los cementos clase A y B y tiene un contenido de C_3S mayor, ambas características contribuyen a que tenga una mayor resistencia mecánica a edades tempranas. Disponible en los grados Ordinario (O), de Moderada (MSR) o de Alta (HSR) resistencia a los sulfatos (Dwight, 1990).

Cementos clase D, E y F: También conocidos como cementos retardados. La mayor parte de estos cementos son retardados con un compuesto orgánico, mientras que otros por medio de composición química y molienda. Estos cementos son más costosos.

Clase D: Son usados desde 1830 m hasta 3050 m de profundidad bajo condiciones de altas temperaturas y presiones.

Clase E: Se usan desde 3050 hasta 4270 m de profundidad bajo condiciones de altas temperaturas y presiones.

Clase F: Se usan desde 3050 m de profundidad hasta 4880 m bajo condiciones extremas de altas temperaturas y presiones (Dwight, 1990).

Cementos clase G y clase H: Estas clases están indicadas para profundidades desde la superficie hasta 8000 pies (2440 m) (Dwight, 1990). Químicamente son similares al cemento Clase B pero su fabricación es realizada bajo especificaciones químicas y físicas más rigurosas, lo que conlleva a un producto más uniforme. En su producción no contiene aceleradores, retardadores o agentes de control de viscosidad diferentes al yeso que normalmente se muele junto al clínker de cemento (no más de 5%). Ambos están disponibles en los grados MSR y HSR (Bastos, 2012).

1.5 Ensayos para evaluar cementos Portland para pozos de petróleo.

La efectividad de cualquier trabajo de cementación depende en gran medida de llevar a cabo una preparación meticulosa y precisa de los equipos, materiales y personal, así como del diseño y los ensayos realizados. Estos ensayos realizados en los laboratorios

para el cemento tienen la función de evaluar el desempeño y las características químicas de las lechadas mediante la medición de ciertas propiedades bajo las condiciones del fondo del pozo y el análisis cualitativo y cuantitativo de los componentes de las lechadas antes de ser preparadas.

La norma ISO 10426-1:2009 establece las pruebas que se recomiendan realizar en los laboratorios a las lechadas de cemento para pozos de petróleo las cuales se describen a continuación.(ECONOMIDES, 1988)

1.5.1 Resistencia a Compresión

El ensayo de resistencia a la compresión determina la resistencia de un cemento bajo condiciones de temperatura y presión que simulan las del pozo. Esta prueba se emplea para asegurar que el cemento tenga la suficiente resistencia para mantener y asegurar el revestidor y alcanzar un aislamiento zonal adecuado con la formación (Erik B. Nelson, 2006). Para la realización de este ensayo el cemento o las mezclas de cemento están expuestas a temperatura y presión por varios períodos de tiempo y se cuantifican los cambios en la resistencia a compresión. Las presiones que se ejercen en estas pruebas no son las presiones máximas del pozo pues a presiones de curado hasta 13,8 MPa aumenta considerablemente la resistencia a compresión, sin embargo aplicar presiones por encima de este valor tiene efectos muy pequeños. También la temperatura tiene un efecto marcado sobre la resistencia a la compresión, hasta los 110 ºC incrementos en la temperatura producen un incremento en la resistencia, pero a temperaturas más elevadas la resistencia tiende a descender, este fenómeno se conoce como retrogresión en la resistencia y se debe a cambios en las fases del cemento.

1.5.2 Tiempo de espesamiento

El tiempo de espesamiento es el tiempo que la lechada de cemento debe permanecer bombeable bajo las condiciones del pozo (Dwight, 1990).También se define como el tiempo requerido para que las lechadas de cemento alcancen 100 unidades Bearden de consistencia (BC) (RABIA, 1985). Es importante tener en cuenta que el tiempo de espesamiento debe ser mayor que el tiempo que va a durar los trabajos de cementación para evitar la cementación en la superficie de la tubería, en la cabeza de la cementación y dentro del revestidor. Por tanto este tiempo debe estimarse como el tiempo total que demora la cementación primaria más un tiempo extra de seguridad de 1 o 2 horas por si ocurre algún inconveniente.(Dwight, 1990). Esta prueba para calcular el tiempo de espesamiento determina la cantidad de tiempo que una lechada permanecerá bombeable simulando las condiciones de temperatura y presión del pozo que se va a cementar lo

más exacto posible debidos a que existen otros factores que no pueden ser probados en un laboratorio como son la contaminación del fluido, las caídas de presión en el bombeo no controladas, etc.

La temperatura y la presión del pozo son los factores que afectan al tiempo de espesamiento de las lechadas. Se ha podido comprobar que al aumentar la presión en el pozo el tiempo de espesamiento de la lechada disminuye. La temperatura del pozo ejerce una influencia mayor en la reducción del tiempo de espesamiento que la presión

1.5.3 Fluido libre

Mediante este ensayo se determina si una lechada de cemento puede tener problemas de separación de agua después de que haya sido colocada en el pozo. Esto puede traer como consecuencia canales en el cemento fraguado. La prueba de fluido libre (agua libre) de lechadas de cemento se aplica sólo a Cemento Clase G y H (Erik B. Nelson, 2006). En los pozos inclinados el agua puede salir a la superficie para formar canales continuos sobre la parte superior del pozo por donde puede migrar el gas (Sons, 1988) y en los pozos verticales el agua libre evita que la lechada de cemento sea homogénea por lo que la cantidad de agua es menor a la evaluada para utilizar en el pozo, esto trae como consecuencia que las lechadas de cemento cambien sus propiedades con respecto a las iniciales, es por esto que se recomienda usar lechadas de cemento que no desarrollen agua libre (OTT, 1990).

Conclusiones del Capítulo

- Los cementos Portland más empleados en la cementación de pozos de petróleo son los clases G y H, los cuales están categorizados de moderada y alta resistencia a los sulfatos.
- Para la elección del tipo de cemento a utilizar no se requieren especificaciones en las mezclas y los aditivos a utilizar son opcionales, todo depende de la profundidad, la resistencia a los sulfatos y la temperatura.
- La temperatura, el fraguado rápido o falso fraguado, los álcalis, la presencia de iones sulfato y principalmente la superficie específica influyen considerablemente sobre las propiedades de las lechadas de cemento en la cementación de pozos petroleros.
- Los principales ensayos que se realizan para la evaluación de cementos para pozos de petróleo son los establecidos por la norma ISO 10426-1:2009 como son: la resistencia a compresión, el tiempo de consistencia y el fluido libre.

CAPÍTULO 2: Fabricación de los cementos Portland

El petróleo es un eslabón muy importante para el desarrollo de la economía en el mundo entero y en Cuba se está progresando en ese aspecto a través del descubrimiento de nuevos pozos petroleros, es por esto que se hace necesario implementar nuevas técnicas y nuevos materiales que permitan la extracción segura de este mineral para que pueda ser explotado en beneficio de la economía cubana. Estos nuevos materiales y técnicas necesitan ser comprobados antes de su uso para verificar que su empleo será de forma segura y satisfactoria.

2.1 Materiales y Métodos

Los materiales que fueron empleados para la fabricación de los cementos Portland con el objetivo de ser evaluados como cementos para pozos de petróleo fueron:

- Clínker de la Fábrica de Cemento Siguaney, Sancti Spíritus.
- Yeso de la Salina Bidos, Matanzas.

2.1.1 Materias primas empleadas

El clínker utilizado fue de la fábrica de cemento de Siguaney en la provincia de Sancti Spíritus. El yeso fue extraído de la salina Bidos y fue posteriormente lavado con agua fresca para eliminar todo el material orgánico, la arena y la sal impregnada y fue secado a temperatura ambiente. La composición química de este yeso fue determinada en la Empresa Geominera del Centro según lo establecido en la norma NC 44 – 20: 1971. Los resultados del análisis químico del yeso se muestran en la tabla siguiente:

Tabla 2.1. Resultado del análisis químico

Muestra	**% en masa**					
	CO_2	**SO_3**	**H_2O**	**CaO**	**MgO**	**$CaSO_4 \cdot 2H_2O$**
Promedio	0.35	44.82	18.06	32.24	< 0.12	96.30

2.2 Fabricación del cemento a base de yeso y clínker de Siguaney

El yeso extraído y limpio y el clínker de Siguaney fueron transportados hacia el Centro Técnico para el Desarrollo de Materiales de la Construcción para la fabricación del cemento.

Para llevar a cabo la elaboración del cemento primeramente se mezcló el yeso con el clínker para homogeneizar la mezcla y luego se pasó por una estera que lo llevó a un silo. Posteriormente pasó a otra estera que lo transporta un molino de bolas de tres cámaras. A los cementos fabricados se les determinó la superficie específica y la finura de molido de acuerdo a la norma NC 54-207:60 (Oficina Nacional de Normalización, 1960) y el ensayo de densidad absoluta fue realizado según la norma NC 523 :2007 (Oficina Nacional de Normalización, 2007). En la tabla 2.2 se muestran los resultados de los ensayos anteriores. Es necesario destacar que no se pudieron realizar réplicas a las determinaciones de la densidad absoluta y la superficie específica.

Tabla 2.2 Resultados de Densidad Absoluta y Superficie Específica de los cementos Portland fabricados

Cemento	Finura de molido (% de pasado por el tamiz de 90 µm)	Densidad Absoluta (g/cm^3)	Superficie Específica (cm^2/g)
Cemento 1	90.0	3.20	2832.24
Cemento 2	94.6	3.25	3156.80

Como se observa en la tabla anterior el cemento 1 tiene una menor superficie específica que el cemento 2. La superficie específica es un parámetro que influye en las propiedades reológicas de las lechadas, en la demanda de agua y en la resistencia a compresión a edades tempranas. Usualmente los cementos Portland clase G empleados en la cementación de pozos de petróleo tienen valores de superficie específica aproximada entre 2900 y 3200 (cm^2/g) y como se observa en los resultados anteriores el cemento # 2 es el que se encuentra dentro de este rango (Pang et al., 2013b, Alp and Akin, 2013, Allahverdi et al., 2013, Colston et al., 2005). A pesar que ambos cementos fueron fabricados con las mismas materias primas, en los resultados se observa una ligera diferencia entre ambos valores de densidades. No obstante la falta de réplicas no permite aseverar la afirmación anterior.

CAPÍTULO 3: Evaluación de los cementos Portland fabricados

3.1 Evaluación de las pastas de cemento a partir del ensayo de calorimetría isotérmica

La evaluación de la cinética de hidratación de los cementos Portland se prepararon pastas con una relación agua- cemento de 0,44. El cemento Portland y el agua se mezclaron en una mezcladora IKA a una velocidad de 1000 rpm durante un minuto. Para el ensayo se emplearon aproximadamente 10 g de pasta y se utilizó como referencia agua destilada. Se empleó un calorímetro TAM AIR de la firma Thermometric. Primeramente el equipo se calibró para una escala de 600 mW, a una temperatura de 30°C. Las lecturas se tomaron cada 60 segundos durante 3 días usando un ordenador conectado al equipo. Las curvas de flujo de calor registradas fueron normalizadas a la masa del cemento Portland e integradas para convertirlas en curvas de calor total liberado en el tiempo.

3.2 Elaboración de las lechadas de cemento Portland

Para la elaboración de las lechadas se emplearon los cementos Portland fabricados en el Centro Técnico para el Desarrollo de Materiales de la Construcción y agua potable del sistema de acueducto.

Los equipos utilizados para elaborar las lechadas de cemento fueron

- Balanza electrónica.
- Tamiz No. 20 (850 µm)
- Mezcladora según se establece en la norma ISO -10426-1:2009.

Para la elaboración de las lechadas con el propósito de ser evaluadas como cementos para pozos de petróleo se emplearon las cantidades de agua y de cemento mostradas en la siguiente tabla.

Tabla 3.1 Requerimientos de las lechadas

Componentes	Clase G
Agua	349 ± 0,5 g
Cemento	792 ± 0,5 g

Para la elaboración de las lechadas se colocó el vaso en la base de la batidora, luego fue añadida el agua y se puso a funcionar el motor el motor y se mantuvo a una velocidad de 4000 ± 200 rpm mientras se adiciona todo el cemento, previamente pasado por el tamiz No. 20 (850 µm), el cual debe añadirse a una velocidad uniforme en 15 segundos como

máximo. Después de añadir todo el cemento se tapa la batidora y se eleva la velocidad del motor a 12000 ± 500 rpm, manteniéndose en estas condiciones durante 35 segundos.

3.3 Determinacion del fluido libre

Para la determinación del % de fluido libre se empleó:

- Un consistómetro a presión atmosférica.
- Una probeta.
- Un erlenmeyer según lo establecido en la norma ISO-10426-1:2009.

Fig. 3.3 Consistómetro atmosférico (Erik B. Nelson, 2006)

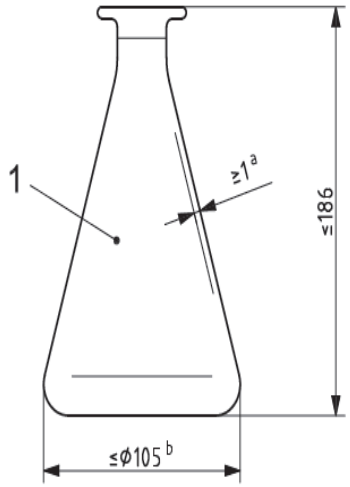


Fig. 3.4 Erlenmeyer (British Standards Institute, 2009)

Las lechadas para la realización del ensayo de fluido libre se prepararon según el procedimiento descrito en el epígrafe anterior. Una vez hecho esto las lechadas se vierten en el compartimento de la muestra en el consistómetro y se agita durante 20 minutos a una temperatura de 27 °C y a presión atmosférica con el objetivo de acondicionarla para la determinación del contenido de fluido libre. Luego se vierten 760 g de la lechada en el erlenmeyer en un período de hasta 1 minuto transcurrido desde el final del acondicionamiento. Los erlenmeyer con las lechadas son colocados en una superficie horizontal y libre de vibraciones a una temperatura de 27 °C; estos son tapados y se dejan en reposo durante 2 horas. Transcurrido este período de tiempo se mide, con ayuda de la probeta, el volumen de líquido sobrenadante.

La fracción de volumen (φ), del fluido libre en la lechada es expresada en porciento y se calcula utilizando la siguiente expresión:

$$\varphi = \frac{Vfl}{m0} \times 100$$

Donde:

V_{fl}: es el volumen de fluido libre expresado en mililitros.

ρ: es la densidad de la lechada (igual 1.91 para cementos clase G con un 44 % de agua).

m_0: es la masa inicial de la lechada expresada en gramos.

3.4 Determinación del tiempo de espesamiento de las lechadas de cemento Portland.

Para realizar este ensayo se utilizó un consistómetro presurizado. Las lechadas se prepararon según el procedimiento descrito en el epígrafe **3.2**. La lechada se vierte en el contenedor del consistómetro y el sistema se configura de acuerdo a los procedimientos establecidos en la norma para cementos clase G. El ensayo se inicia en los 5 minutos posteriores a la inicializacion del consistómetro. Durante el período de ensayo se incrementan la temperatura y la presión según el programa que se establece para cementos clase G en la norma ISO-10426-1:2009 el cual se muestra en el anexo.

El tiempo de consistencia es el tiempo transcurrido desde la aplicación de la temperatura y presión iniciales hasta que se alcance una consistencia de 100 Bc. También son reportados los valores máximos de consistencia en un período de 15 a 30 minutos después de iniciada la prueba.

Fig.3.5 Consistómetro presurizado (Erik B. Nelson, 2006)

3.5 Ensayo de resistencia a compresión.

Para el ensayo de resistencia a compresión se emplearon moldes cúbicos de 4X4X4 cm y una máquina de ensayos de resistencia a compresión. Los moldes y la máquina de ensayos empleados cumplen con los requerimientos de la Norma ISO 10426-1:2009. Además fue utilizada una estufa y un baño de curado con las dimensiones adecuadas para la inmersión completa de los moldes. Los moldes ensamblados son hermetizados y las caras interiores y la superficie de contacto de las placas fueron ligeramente cubiertas con un agente separador.

Las lechadas se prepararon de acuerdo a lo expuesto en el epígrafe **3.2**. Estas fueron colocadas en los moldes preparados en una capa de aproximadamente la mitad de la profundidad del molde. Después se utilizó una varilla para distribuir uniformemente la lechada dentro del molde. Esta fue colocada en todos los compartimentos de la muestra antes de comenzar la distribución uniforme. Luego se adicionó el resto de la lechada de manera tal que sobrepasara los bordes superiores de los moldes. Después de que la lechada quedó bien colocada y cubriendo todo el molde se retiró la lechada sobrante en la parte superior usando una varilla o una espátula para minimizar la segregación. Luego se colocó una cubierta limpia y seca en la parte superior del molde

Las muestras fueron colocadas en los baños de agua precalentados a la temperatura final de curado (38 y 60 °C), durante 8 horas y a presión atmosférica. Estas fueron retiradas de los baños de curado 45 min ± 5 min antes del tiempo en el cual fueron ensayadas, se extrajeron de los moldes y se enfriaron a una temperatura de 27 °C ± 3 °C por 40 min.

Fig. 3.6 Máquina de Resistencia a Compresión

3.6 Análisis de los resultados.

3.6.1 Resultados del ensayo de calorimetría isotérmica.

En las figuras 3.6 y 3.7 se muestran los resultados de los ensayos del calor liberado de los cementos y del calor acumulado respectivamente en pastas con una relación agua-cemento de 0,44.

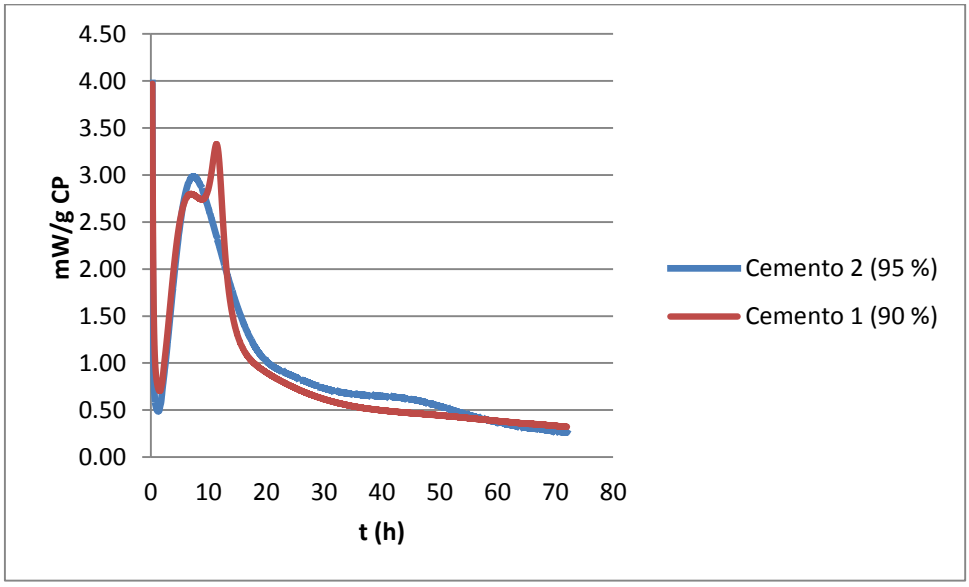


Fig. 3.7 Calor liberado de los cementos 1 y 2 (relación agua-cemento = 0,44).

A partir de los resultados presentados en el gráfico anterior se observa que, a pesar de ser preparados con las mismas materias primas, ambos cementos tienen

comportamientos muy diferentes. Se observa que para el cemento 1 hay un intenso segundo máximo después del máximo principal que no está presente en el cemento 2. Este segundo máximo se corresponde con una formación secundaria de ettringita y que como se puede observar es más pronunciado que el máximo principal (Bullard et al., 2011). La formación de esta fase durante la hidratación del cemento Portland depende de la presencia de fases que aporten aluminatos al sistema. Como ambos cementos están fabricados con el mismo clínker, la cantidad de aluminatos aportados por este es la misma y por tanto deberían comportarse de igual manera. Este comportamiento diferente de este cemento indica que existe en este cemento una fuente de aluminato que no la aporta el clínker y que puede estar provocada por la contaminación con otros materiales empleados previamente en la fabricación de cementos en el mismo molino.

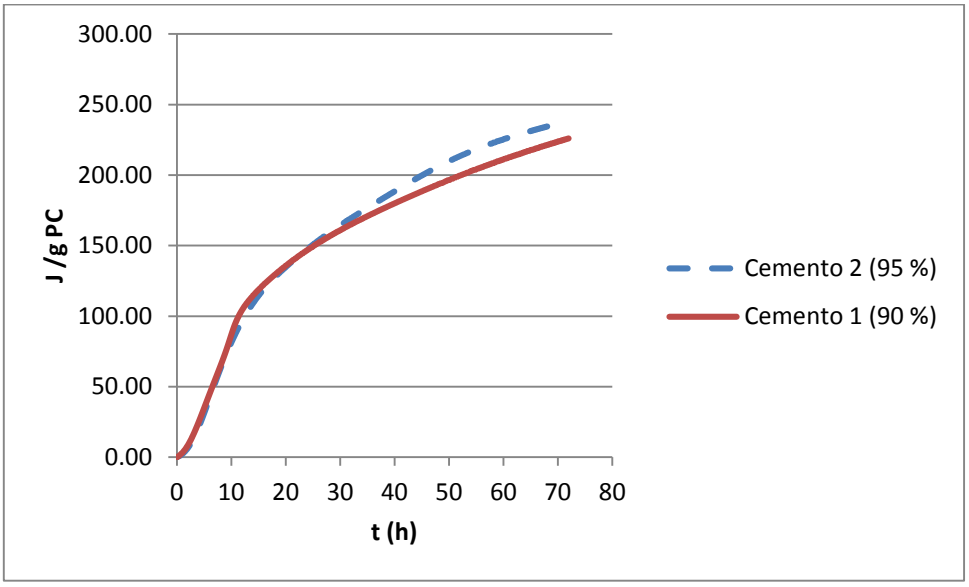


Fig. 3.8 Calor acumulado (relación agua-cemento = 0,44)

En el gráfico anterior se observa que el cemento 2 tiene mayor calor total acumulado con respecto al cemento 1, sobre todo después de las 30 horas de hidratación. Esto está posiblemente asociado a la contaminación del cemento 1 contribuyendo a un menor contenido de clínker y por tanto menor hidratación del cemento, posiblemente influyendo negativamente en las propiedades del cemento principalmente en la resistencia mecánica.

3.6.2 Resultados del ensayo de fluido libre del cemento Portland producido a dos finuras diferentes evaluado como clase G según la norma ISO-10426-1:2009.

En la tabla siguiente se muestran los resultados del ensayo de fluido libre realizados a ambos cementos para la cementación de pozos de petróleo, evaluados como clase G.

Tabla 3.2 Resultados del ensayo de fluido libre

Fluido Libre	
Cemento 1 (90 %)	**Cemento 2 (94,6 %)**
0%	2%

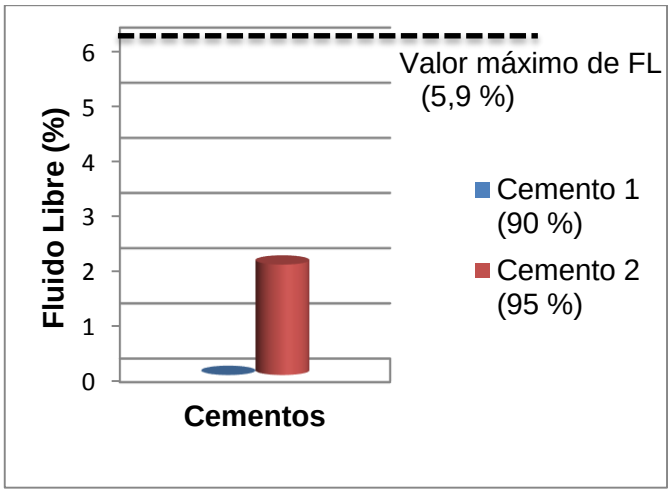


Fig. 3.9 (% de agua libre)

Como se observa anteriormente en el ensayo de fluido libre los dos cementos evaluados cumplen con los requisitos establecidos por la norma ISO-10426-1:2009, la cual establece que el % máximo de fluido libre debe ser de 5,9. Como se observa el cemento 2 con un 94,6 % de finura de molido y con mayor superficie específica desarrolla mayor fluido libre que el cemento 1 con un 90 % de finura, lo cual indica que el cemento 2 tiene una menor demanda de agua con respecto al primer cemento a pesar de sus características. Este comportamiento puede estar provocado por la posible contaminación del cemento 1 con otras materias primas como se afirma en el ensayo de calorimetría, las cuales pueden contribuir a una mayor demanda de agua y por tanto dar como resultado un desarrollo menor de fluido libre, en este caso 0 % que aunque cumple con lo establecido en la norma no es un resultado favorable de acuerdo al propósito de su utilización, pues las lechadas para pozos de petróleo deben mantenerse fluidas por largo tiempo y para lograr este resultado deben tener un % de agua libre que les permita tener una adecuada fluidez y una baja viscosidad.

3.6.3 Resultados del ensayo de resistencia a compresión del cemento Portland producido a dos finuras diferentes evaluado como clase G según la norma ISO-10426-1:2009.

En la siguiente tabla aparecen los resultados de los ensayos de resistencia a compresión a 38 y 60 °C, durante 8 horas, aplicados a cementos evaluados como clase G, como lo indica la norma mencionada anteriormente.

Tabla 3.3 Resultados del ensayo de resistencia a compresión

Resistencia a compresión			
Cemento 1 (90 %)		**Cemento 2 (94,6 %)**	
38°	60°	38°	60°
1,9 MPa	8,2 MPa	2,8 MPa	12,5 MPa

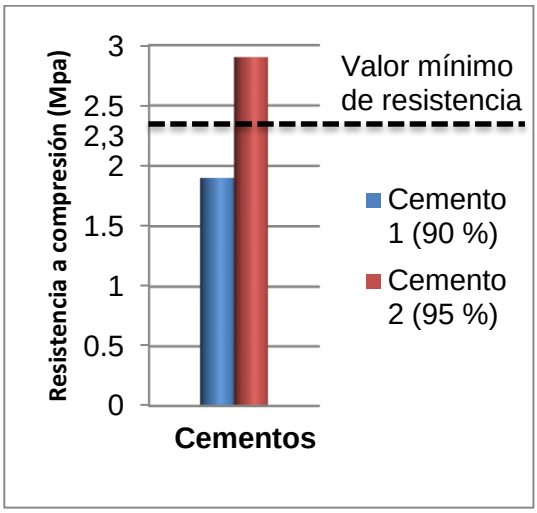


Fig. 3.10 Resistencia a compresión (38 °C)

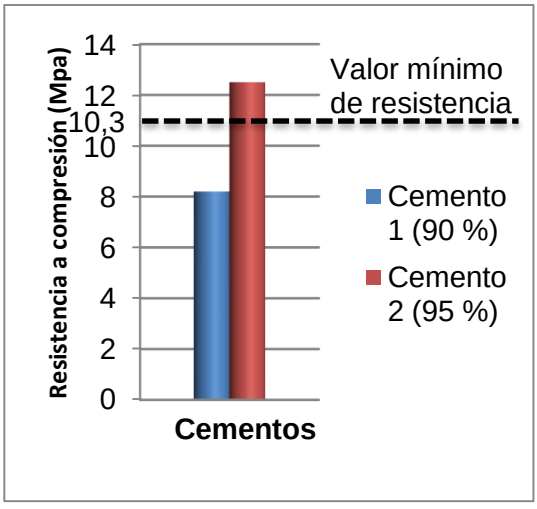


Fig. 3.11 Resistencia a compresión (60 °C)

Los ensayos de resistencia a compresión se realizaron de acuerdo a lo establecido en la norma a 38 y a 60 ºC donde fueron evaluados los dos cementos y se obtuvo como resultado final que el cemento # 1 no cumple con los requisitos establecidos por la norma ISO-10426-1:2009, uno de los aspectos que influye de manera significativa es la distribución del tamaño de partículas y el área superficial que influyen sobre la porosidad capilar y la contracción. En los ensayos realizados el cemento # 2 cumple con lo establecido pues como es un cemento de mayor superficie especifica es un cemento más fino y la resistencia a compresión se encuentra en gran medida influenciada por partículas de cemento en el rango de 3 a 30 µm, pues las partículas de cemento más grandes que 45 µm son difíciles de hidratar, y a partir de 60 µm tienen principalmente un '' efecto relleno '' y prácticamente no contribuyen al desarrollo de la resistencia (Tongsheng Zhang, 2011). Además si el cemento es más fino, puede contribuir en las pastas de cemento endurecidas a que los poros sean más pequeños y exista una menor conexión entre ellos, teniendo así una mayor resistencia a compresión. En el cemento 1 otro aspecto que puede influir de manera negativa en el desarrollo de la resistencia a compresión a edades tempranas es la posible contaminación de este cemento durante su proceso de fabricación como se determinó mediante el ensayo de calorimetría isotérmica.

3.6.4 Resultados del ensayo de tiempo de espesamiento del cemento Portland producido a dos finuras diferentes evaluado como clase G según la norma ISO-10426-1:2009.

A continuación se muestran los resultados del tiempo de espesamiento obtenidos según los procedimientos establecidos para cementos clase G.

Tabla 3.4 Resultados del ensayo de tiempo de espesamiento

Tiempo de espesamiento	
Cemento 1 (90 %)	**Cemento 2 (94,6 %)**
78 min	100 min

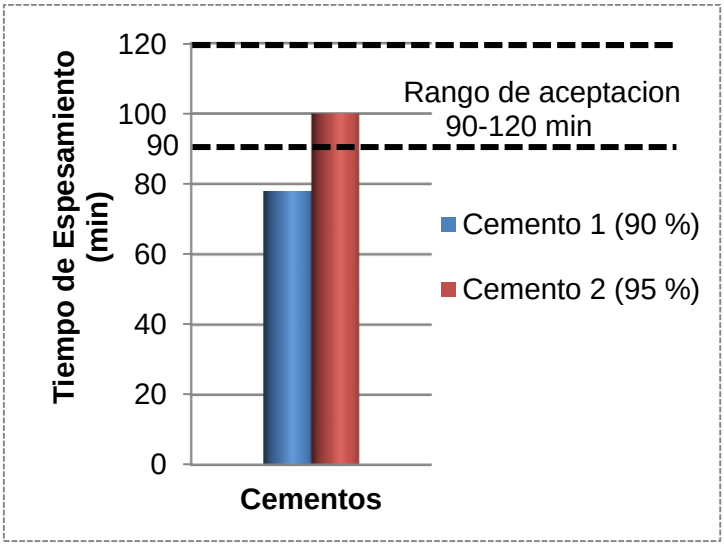


Fig. 3.12 Resultados del ensayo de tiempo de espesamiento

A partir de los resultados obtenidos en el ensayo de tiempo de espesamiento representados en el gráfico anterior se observa nuevamente el incumplimiento del cemento 1 con un 90 % de finura de molido, evaluado como clase G, a partir de los requisitos establecidos por la norma ISO-10426-1:2009, la cual establece que estos cementos deben alcanzar las 100 unidades de consistencia Bearden (BC) en el rango de tiempo de 90-120 minutos. El incumplimiento de este cemento puede estar influenciado en gran medida por su posible contaminación durante su proceso de fabricación pues estos resultados no se corresponden con sus características ya que es un cemento más grueso por lo que debe requerir menor cantidad de agua para su humedecimiento completo y debe hidratarse más lentamente, contribuyendo a la formación de lechadas más fluidas y que espesan más lentamente. Otro aspecto que puede influir negativamente en los resultados obtenidos es la distribución del tamaño de partículas que, como se aprecia en las figuras 3.13 y 3.14 existen saltos bruscos que influyen en el aumento de la consistencia. Estos saltos pueden estar provocados por una distribución no uniforme del tamaño de partículas, presente en ambos cementos pero con cambios más pronunciados en el cemento # 1.

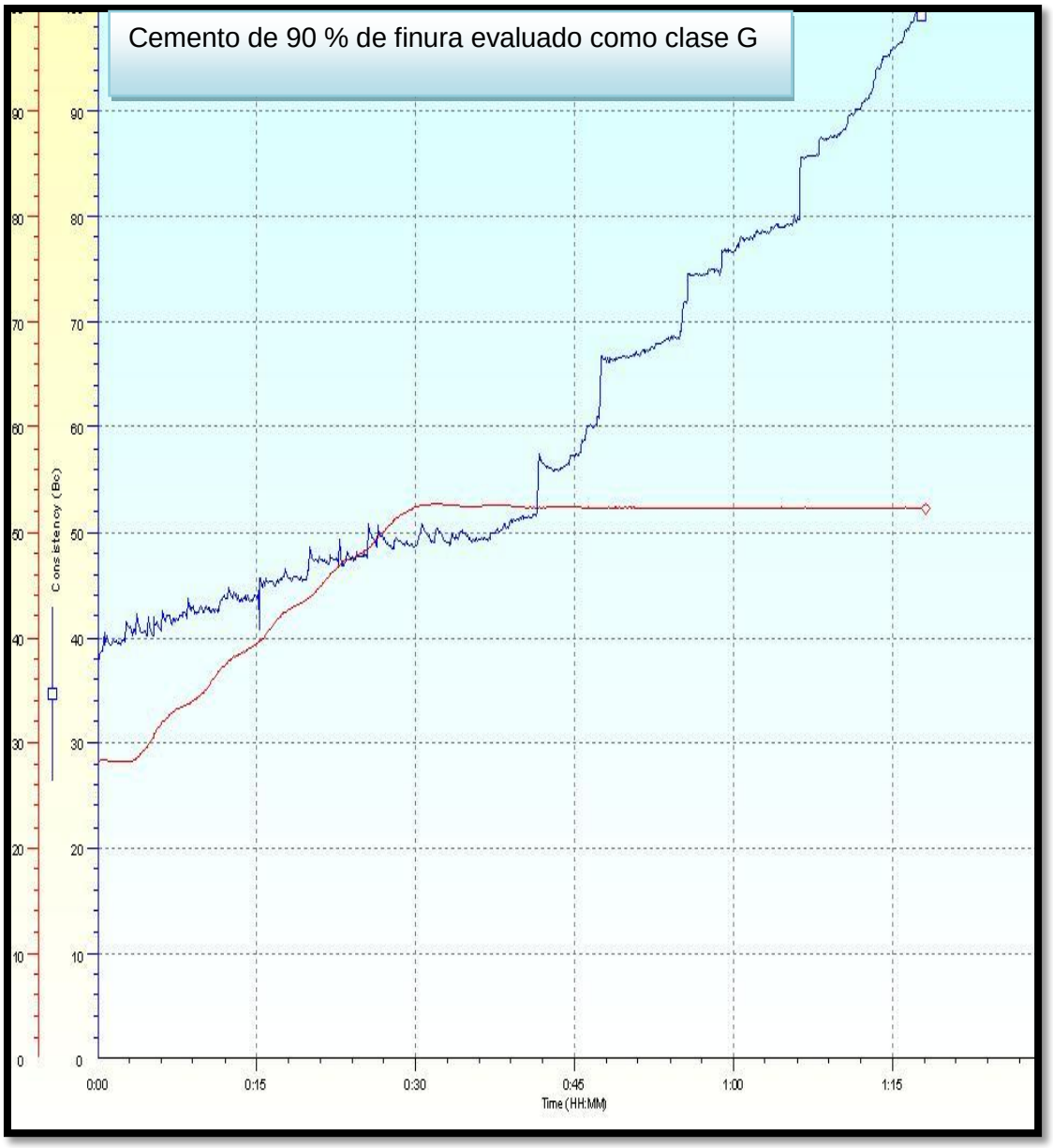
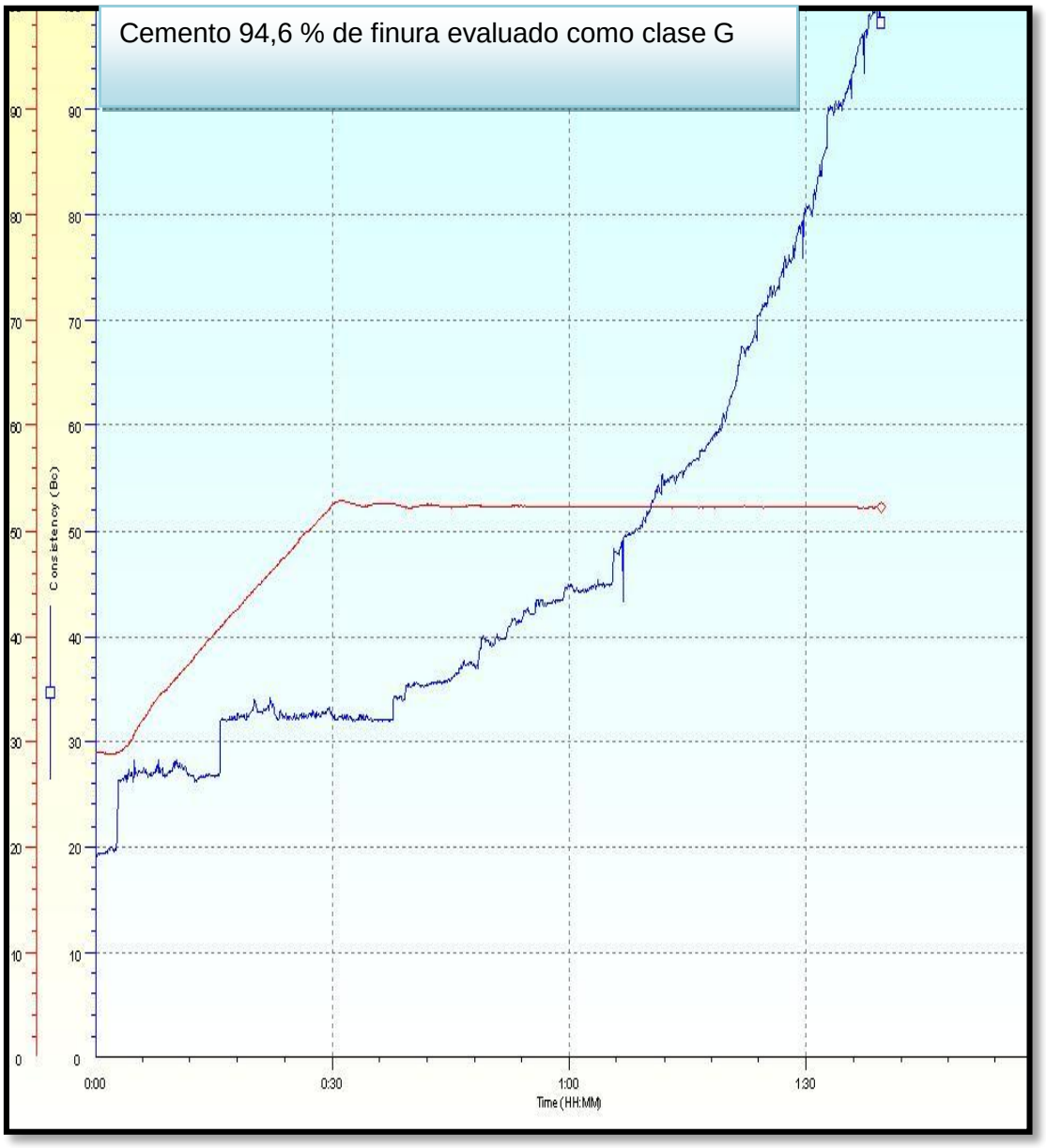


Fig.3.13 Tiempo de espesamiento (cemento 1- 90 %)



Consistencia (BC)

Tiempo (horas)

Fig. 3.14 Tiempo de espesamiento (cemento 2- 94,6 %)

Conclusiones generales

- A partir del empleo de clínker de la fábrica de cemento de Siguaney y yeso de la salina Bidos en Matanzas se pueden obtener cementos Portland clase G para ser empleados en la cementación de pozos de petróleo.
- No solo la finura de molido y la superficie específica son los aspectos a tener en cuenta para evaluar las propiedades del cemento, también es importante considerar la distribución de tamaño de partículas y la distribución de las fases del clínker en las distintas fracciones.

Recomendaciones

- Estudiar cómo influye la distribución del tamaño de partículas en el comportamiento de los cementos Portland para la cementación de pozos de petróleo.

Bibliografía

ALP, B. & AKIN, S. Utilization of supplementary cementitious materials in geothermal well cementing Thirty-Eighth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, 2013 Stanford University. Stanford, California. February 11-13.

ALLAHVERDI, A., KANI, E. N. & SOLTANI, S. 2013. An experimental investigation on improving the medium and late-age compressive strengths of class G oil well cement. *Journal of Petroleum Science and Technology,* 3**,** 01-07.

ARINA BINTI SAUKI, S. I. 2010. Effects of Pressure and Temperature on Well Cement Degradation by Supercritical CO2. *International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS,* 10.

BARRET, P., AND BERTRANDIE, D. 1986. Fundamental Hydration Kinetic Features of the Major Cement Constituents: Tricalcium Silicate (Ca3SiO5) and Beta-DicalciumSilicate (β-Ca2SiO4). *Journal de Chimie Physique,* 83**,** 765-775.

BASTOS, V. 2012. Cementación de pozos de petróleo y/o gas.

BENSTED, J. 1987. Some applications of conduction calorimetry to cement hydration". *Adv. Cement Res,* 1**,** 35-44.

BETANCOUR, S. 2009d. *Fraguado y endurecimiento del cemento Pórtland. Fraguado CPO.*

BETT, E. K. 2010. GEOTHERMAL WELL CEMENTING, MATERIALS AND PLACEMENT TECHNIQUES. *Geothermal Resource Development*.

BRITISH STANDARDS INSTITUTE 2009. Petroleum and natural gas industries — Cements and materials for well cementing. *Specification.* Londos: BS EN ISO 10426-1:2009, British Standards Institute.

BUCKTON, G. 1995. Applications of isothermal microcalorimetry in the pharmaceutical sciences. *Thermochim* 248**,** 117-129.

BULLARD, J. W., JENNINGS, H. M., LIVINGSTON, R. A., NONAT, A., SCHERER, G. W., SCHWEITZER, J. S., SCRIVENER, K. L. & THOMAS, J. J. 2011. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research,* 41**,** 1208–1223.

C-219-07A, A. 2007. Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement.

COBB, J. A., AND PACE, R.S. 1985. Elements Affecting the Thickening Time of a Cement Blend. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition.* Las Vegas, Nevada, USA

COLSTON, S. L., BARNES, P., JUPE, A. C., JACQUES, S. D. M., HALL, C., LIVESEY, P., DRANSFIELD, J., MELLER, N. & MAITLAND, G. C. 2005. An in situ synchrotron energy-dispersive diffraction study of the hydration of oilwell cement systems under high

temperature/autoclave conditions up to 130 °C. *Cement and Concrete Research,* 35**,** 2223–2232.

DÍAZ, A. A. 2010. *OBTENCIÓN DE UN MATERIAL PUZOLÁNICO DE ALTA REACTIVIDAD A PARTIR DE LA ACTIVACIÓN TÉRMICA DE UNA FRACCIÓN ARCILLOSA MULTICOMPONENTE.* Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Técnicas, UNIVERSIDAD CENTRAL "MARTA ABREU" DE LAS VILLAS.

DWIGHT, S. 1990. *Cementing,* USA.

ECONOMIDES, M. 1988. *Petroleum Well Construction,* England.

ERIK B. NELSON, D. G. 2006. *Well Cementing*.

JOSE IGNACIO HORMAECHE AZUMENDI, Á. P. D. L. D., TXETXU SÁENZ DE ORMIJANA FULGENCIO 2008. *El Petróleo y la Energía en la Economía.*

K.K. SALAM, A. O. A., B. AJAGBE,O SANNI. 2013. Evaluation of Thickening Time of Oil Field Class G Cement Slurry at High Temperature and Pressure using Experimental Design. *International Journal of Engineering Sciences,* 2**,** 361-367.

KURDOWSKI, W. 2014. *Cement and Concrete Chemistry,* London.

LERCH, W. P. A., 1252. 1946. Proc. ASTM 46.

LOCHER, F. W., RICHARTZ, W., AND SPRUNG, S. 1980. Setting of Cement. *Effect of Adding Calcium Sulfate," Zement-Kalk-Gips,* 33**,** 271-277.

MARRERO, M. 2008. SOBRE LA EXPLORACION & PRODUCCION DE PETROLEO EN CUBA.

MENETRIER, D. 1977. *"Contribution to the Kinetic Study of the Initial Period of the Hydration of Tricalcium Silicate, as a Major Constituent of Portland Cement.* University of Burgundy.

OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN 1960. MATERIALES Y PRODUCTOS DE LA CONSTRUCCION. CEMENTO. ENSAYOS FISICO-MECANICOS. La Habana, Cuba: NC 54-207:60.

OFICINA NACIONAL DE NORMALIZACIÓN 2007. CEMENTO HIDRÁULICO—MÉTODO DE ENSAYO—DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD. La Habana, Cuba: NC 523:2007.

OST, B. W. 1974. Optimum Sulfate Content of Portland Cements. *American Ceramic Society Bulletin,* 53**,** 579-580.

OTT, W. 1990. *Cements and Cementing Practices* Boston.

PANG, X., BENTZ, D. P., MEYER, C., FUNKHOUSER, G. P. & DARBE, R. 2013a. A comparison study of Portland cement hydration kinetics as measured by chemical shrinkage and isothermal calorimetry. *Cement & Concrete Composites,* 39**,** 23–32.

PANG, X., JIMÉNEZ, W. C. & IVERSON, B. J. 2013b. 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.

RABIA, H. 1985. Oilwell drilling engineering.

RONI GANDELMAN, C. M., KLEBER TEIXEIRA, ANDRÉ L MARTINS, ALEX WALDMANN 2004. On the Rheological Parameters Governing Oilwell Cement Slurry Stability. *Annual Transactions of the nordic rheology Society,* 12.

SILK, I. M. 1986. Exposure to Moisture Alters Well Cement. *Petroleum Engineering Internationa,* 58**,** 45-49.

SONS, J. W. 1988. *Petroleum well construction,* Inglaterra

TAYLOR, H. F. W. 1990. *Cement Chemistry*.

TAYLOR, H. F. W. 1997. *Cement Chemistry,* London, Thomas Telford Publishing.

TONGSHENG ZHANG, Q. Y., JIANGXIONG WEI, PINGPING ZHANG 2011. Effects of size fraction on composition and fundamental properties of Portland cement. *Construction and Building Materials,* 25**,** 3038-3043.

WADSÖ, L. 2000. The Study of Cement Hydration by Isothermal Calorimetry. *Thermometric*.

WADSÖ, L. 2010. Operational issues in isothermal calorimetry. *Cement and Concrete Research,* 40**,** 1129–1137.

Anexos

Requerimiento de los ensayos realizados

Tabla 1 Requerimientos de resistencia a compresión de cementos para pozos de petróleo

Clases de Cemento	Programación numérica	Temperatura final de curado	Presión de Curado	Resistencia a compresión mínima a un período de curado indicado	
				8 h ±15 min MPa (psi)	24 h ±15 min MPa (psi)
A	—	38 (100)	Atm.	1,7 (250)	12,4 (1800)
B	—	38 (100)	Atm.	1,4 (200)	10,3 (1500)
C	—	38 (100)	Atm.	2,1 (300)	13,8 (2000)
D	4S	77 (170)	20.7 (3000)	NR	6,9 (1000)
	6S	110 (230)	20.7 (3000)	3,4 (500)	13,8 (2000)
G,H	—	38 (100)	Atm.	2,1 (300)	NR
	—	60 (140)	Atm.	10,3 (1500)	NR

Tabla 2 Tiempo de espesamiento establecido para las lechadas de cemento para pozos de petróleo

Clase	Programación	Tiempo de Espesamiento Mínimo (min)	Tiempo de Espesamiento Máximo (min)
A	4	90	NR
B	4	90	NR
C	4	90	NR
D	4	90	NR
	6	100	NR
G	5	90	120
H	5	90	120

Tabla 3 Presión y temperatura inicial programada para la determinación del tiempo de espesamiento

Tiempo transcurrido	Presión MPa (psi)	Temperatura (°C)
0	6,9 (1000)	27
2	9,0 (1300)	28
4	11,1 (1600)	30
6	13,1 (1900)	32
8	15,2 (2200)	34
10	17,3 (2500)	36
12	19,3 (2800)	37
14	21,4 (3100)	39
16	23,4 (3400)	41
18	25,5 (3700)	43
20	27,6 (4000)	44
22	29,6 (4300)	46
24	31,7 (4600)	48
26	33,8 (4900)	50
28	35,6 (5160)	52