

ADITIVOS MULTIPROPOSITOS.

AUTOR: ICHAS, Juan Francisco (Y.P.F.-G.I.D.).

SUB.GERENCIA DE EXPLOTACION.
GERENCIA DE INVESTIGACION Y DESARROLLO.
YACIMIENTOS PETROLIFEROS FISCALES S.E.-

ADITIVOS MULTIPROPOSITOS.

Introducción.

Cuando un cemento se pone en contacto con agua comienza a producirse el fenómeno de hidratación; en ese caso, cada uno de los compuestos constituyentes reaccionan dando lugar a productos de reacción mas o menos complejos, los cuales en su conjunto equivalen al proceso de fraguado del mismo.

La velocidad con que ésta reacción se manifiesta, así como la naturaleza de los productos de reacción, dependen en gran medida de las condiciones en las que se producen, y de los compuestos adicionales agregados.

La temperatura y la presión aceleran considerablemente esa reacción de fragüe, reduciendo el tiempo en el cual la suspensión permanece fluida y puede ser bombeada. Una alta temperatura (superior a 110°C) provoca, una vez producido el fragüe total, la continuación de la reacción, originándose compuestos que alteran la calidad de un buen cemento, y que dan lugar a la retrogresión en su resistencia e incremento de permeabilidad.

La exploración y explotación de yacimientos con profundidades superiores o con gradientes térmicos anormales dan un carácter más crítico a la operativa de cementación. Dentro de éste cuadro de situaciones se hace necesario recurrir a técnicas especiales y al uso de equipos, materiales y aditivos que se adecúen satisfactoriamente a tales requerimientos.

La mayor experiencia en operaciones de pozos profundos, en la Argentina, se dan en el Yacimiento Norte, donde los niveles productivos superan, generalmente, los 3500 mts., con temperaturas estáticas de formación superiores a los 150°C.

Cuando las condiciones de fondo de pozo son muy rigurosas, y se tienen tiempos de bombeabilidad excesivamente cortos e insuficientes para completar la operación de campo, se hace necesario la adición de productos que permitan una correcta operación.

El desarrollo de aditivos para altas temperaturas y la existencia de cemento ATP de uso petrolero, posibilitaron, hoy día, enfrentar con éxito toda operativa de cementación realizada bajo condiciones extremas.

El presente trabajo pone de relieve la importancia que tiene la elección del sistema cementante en pozos con altas temperaturas, y los cuidados que deberán tenerse en la ejecución operativa. Se destaca el rol que desempeñan los aditivos de múltiples propósitos en la performance de las lechadas de cemento. Se menciona la aplicación exitosa de aditivos de control de flujo de gas en las cementaciones de mantos salinos. Por último, se precisan las múltiples ventajas que presentan las puzolanas como agregado en los sistemas cementantes, particularmente, allí donde existen condiciones extremas de temperatura.

Desarrollo.

Cuando las condiciones de fondo de pozo exceden valores normales, es imprescindible extremar los cuidados tanto operativos como de diseño.

Se deberá contar con un sistema cementante suficientemente retardado para asegurar su correcta colocación en el pozo, con un adecuado control de filtrado que evite su deshidratación prematura, afectando su posterior frague, y propiedades reológicas tales que permitan alcanzar el régimen de desplazamiento convenientemente preestablecido.

Frecuentemente cada pozo presenta distintos problemas y requieren consideraciones separadas, y una selección especial de materiales, técnicas y equipamientos.

En pozos con profundidades superiores a los 3500 mts., ó donde las temperaturas estáticas son del orden de los 120°C o más, es de extrema importancia evaluar la efectividad del equipo de mezcla, efecto de variación del cemento, técnicas de mezclado, muestreo en la locación, procedimientos de transporte, etc.; es decir, es necesario obtener en el pozo un mezclado de cemento - aditivos según las especificaciones de diseño del laboratorio.

Un buen diseño de laboratorio no significa una operación exitosa, a menos que se reproduzcan las mismas propiedades en el pozo y se empleen los componentes específicos del diseño a utilizar, previo a la operativa en el campo.

Las variaciones observadas en el comportamiento de las lechadas cementadoras no deben ser siempre adjudicadas a las presiones y temperaturas del pozo, sino que pueden ser el resultado de la falta de homogeneidad del cemento y/o reactivos.

Las propiedades básicas requeridas por una lechada de cemento son impartidas con aditivos reductores de filtrado, retardadores de frague y reductores de fricción; existiendo una variedad de otros productos que otorgan propiedades adicionales y - que son usados cuando las condiciones del diseño así lo indican.

Cuando la temperatura excede los 110°C. es una práctica corriente agregar sílice - en polvo al cemento (20 al 40%), para evitar la retrogresión en su resistencia. Habitualmente se adicionan aditivos que otorgan plasticidad al anillo de cemento, posibilitando una mejor terminación del pozo productor.

Otro factor a tener en cuenta, en condiciones de extrema temperatura, es la efectividad de los aditivos. Algunas formulaciones sufren degradación térmica y otras deben ser empleadas en concentraciones tan altas, que resultan antieconómicas su aplicación.

El empleo de aditivos líquidos en situaciones críticas adquieren importancia, pues permiten flexibilizar la dosificación en la lechada. Si la temperatura registrada es más alta o más baja que la esperada, la cantidad de aditivos podrá modificarse en la locación, ya que estos productos son agregados al agua de mezcla.

En general muchos aditivos de uso corriente en la cementación de pozos profundos - cumplen múltiples propósitos; así, por ejemplo, los retardadores de frague para altas temperaturas a base de lignosulfonatos y ácidos orgánicos resultan ser muy buenos dispersantes y por lo tanto su presencia en las lechadas de cemento actúa como coadyuvante en el control de filtrado.

Otros productos como la CMHEC (carboximetil-hidroxi etil-celulosa) cuya propiedad relevante es la de ser un aditivo de control de filtrado en medio dulce y salado (ClNa), es muy buen retardador de fragüe para altas temperaturas. La mayoría de los agentes dispersantes presentan un efecto secundario como retardadores de fragüe, de acción moderada.

En la actualidad se procura desarrollar aditivos multipropósitos que actúen como reductores de filtrado, retardadores de fragüe y dispersantes en lechadas de cemento, diseñadas con agua dulce o salada, especialmente donde las altas temperaturas y concentraciones salinas presentan inconvenientes en el diseño.

La idea que sustenta este propósito es el de contar con aditivos que permitan, mediante su empleo, diseñar un sistema cementante con un único aditivo, que brinde un adecuado control de filtrado, acción de retardo y propiedades de flujo. Circunstancialmente, y cuando las condiciones así lo requieran, se agregarán pequeñas cantidades de aditivos de pérdida de fluido, retardadores o dispersantes, para obtener el efecto deseado.

Los sistemas cementantes se simplificarían en cuanto al número de aditivos empleados y baja relación aditivo/cemento presente, posibilitando sistemas más homogéneos y de mejor calidad.

En lo económico, al usarse un único aditivo o a lo sumo pequeñas cantidades de otros, se disminuirían sustancialmente los costos de aditivación.

El empleo de cemento ATP, desde 1982, mejoró en gran medida el comportamiento de las lechadas de cemento, la aditivación resultó ser más efectiva, y los problemas de generación de altas viscosidades y gelificaciones, ocurridas al mezclar el cemento con los aditivos, fueron solucionados. Por tratarse de un cemento retardado con un mayor contenido de partículas gruesas, los aditivos incorporados a la mezcla ejercen una acción más enérgica, lo que redundó en menores consumos de los mismos.

En ciertas ocasiones aditivos desarrollados para un uso específico encuentran otros campos de aplicación. Un ejemplo de ellos lo constituyen aditivos empleados exitosamente en el control de flujo de gas que sirvieron para mejorar las aislaciones frente a mantos salinos en pozos del área Palmar Largo del Yacimiento Norte. A continuación se precisan los problemas allí existentes y como los aditivos de control de flujo de gas solucionaron en gran medida las aislaciones frente a mantos salinos.

ADITIVOS EMPLEADOS EN LA CEMENTACION DE MANTOS SALINOS.

La mala aislación en el espacio anular frente a la formación Olmedo correspondiente al liner de 7" entre los 3500-3800 mbpp., representa uno de los mayores inconvenientes en la cementación de pozos ubicados en Yacimiento Palmar Largo de la Administración del Norte. La presencia de un manto salino móvil y acuíferas adyacentes al mismo, conforman un cuadro de situación compleja que dificulta la correcta aislación en dicha zona, así como inconvenientes en la operativa de terminación.

Los sistemas cementantes utilizados hasta el pozo Fr. PL. 11 fueron preparados con agua saturada en sal (ClNa), con tiempos de espesamiento de 250-300 minutos, tiempos éstos relativamente largos si se consideran los riesgos potenciales presentes, y el tiempo real de cementación de 70-80 minutos.

La mala adherencia sal-cemento fué estudiada mediante la realización de ensayos de curado a presión y temperatura con testigos de sal creados artificialmente y diversos sistemas cementantes.

En una primera etapa se estudió la incidencia de distintas concentraciones de sal (ClNa) en el tiempo de espesamiento, simulando la eventual incorporación de sal en la lechada de cemento, preparada con agua dulce o parcialmente saturada. Se comprobó que el agregado de sal al agua de mezcla provoca un moderado efecto acelerante hasta concentraciones próximas al 10% en sal, revirtiéndose para concentraciones superiores, donde para concentraciones del 30% o más, se verifica una acción retardadora de importancia.

Se adoptó el criterio de incorporar un mínimo del 10% de sal al agua de mezcla para evitar efectos indeseables.

La incorporación a las lechadas de aditivos generadores de gas, de uso corriente en zonas con problemas de surgencia, permitió mejorar notablemente la adherencia sal-cemento, dadas las características expansibles de las lechadas. Estos productos fueron empleados con éxito en el pozo Fr. PL. a 12 en la cementación del liner de 7" y liner de 5".

A partir del pozo Fr. PL. a 13, con lechadas diseñadas con éstos productos y la extensión de la cañería de 5", se solucionaron en gran medida los inconvenientes surgidos en el área Palmar Largo.

PUZOLANAS.

Las puzolanas son materiales silíceos y silicoaluminosos, las cuales no poseen valor cementicio. Pero que en forma dividida y en presencia de humedad, reaccionan químicamente con el $(OH)_2Ca$ a temperatura ordinaria para formar compuestos, que sí tendrán propiedades cementicias.

Las puzolanas incorporadas al cemento actúan, en principio, como un agregado inerte. La hidratación del cemento libera $(OH)_2Ca$ que reacciona con la puzolana presente en la mezcla, originando compuestos de propiedades cementicias similares a los obtenidos por hidratación del cemento, conformado un todo de óptimas propiedades para su uso.

La razón de orden técnico que sugiere utilizar mezclas puzolánicas, en la cementación de pozos de petróleo, se relaciona con sus propiedades y comportamientos superiores a los de los cementos; y por lo tanto poseen múltiples ventajas sobre éstos en muchos usos específicos, en particular en los que tenga que ver el calor de hidratación, plasticidad, durabilidad, resistencia química, permeabilidad, etc.

El comportamiento de lechadas cementadoras y mezclas fraguadas, aditivadas con puzolanas naturales de origen nacional, materia prima ésta que se encuentra en cantidad y calidad tal que la hacen apta para su aplicación directa, sin transformaciones complicadas ni costosas, fue estudiada a nivel laboratorio, con resultados satisfactorios.

La puzolana ensayada (6) es originaria de la zona andina correspondiente al sur de la Provincia de Mendoza. Su composición química puede observarse en la Tabla N° 1, como así también la composición comparativa

con otras puzolanas nacionales y de otras partes del mundo.

El cemento elegido como constituyente de las mezclas posee propiedades químicas y físicas normalizadas, por tratarse de un cemento para pozos de petróleo clase "G" API, de alta resistencia a los sulfatos.

Muchas relaciones cemento-puzolana pueden ser adaptados, tal como lo muestra la Tabla N°2. La relación agua-mezcla depende de las características granulométricas de sus agregados, riqueza de la mezcla y naturaleza de sus componentes. El criterio de elección para el contenido de agua fue el establecido en la especificación 10 del API.

Todas las mezclas cemento-puzolana, con adecuada cantidad de agua, permiten una excelente trabajabilidad, fácil preparación y reducida gelificación a cortos tiempos, evitándose la formación de una estructura rígida bajo condiciones estáticas, de características indeseables.

La mezcla que muestra mayor versatilidad es la de 60 partes de cemento y 40 partes de puzolana (en peso), donde la relación de puzolana a cal libre es la óptima para el desarrollo de resistencia finales y alta durabilidad.

Seguidamente se sintetizan los ensayos efectuados, como así los comentarios en lo que respecta a las propiedades físico-químicas de las mezclas ensayadas, destacando los aspectos más interesantes de los mismos.

ENSAYO	EFFECTO DE LA PUZOLANA.	COMENTARIO
- Tiempo de espesamiento.	No altera.	La acción puzolánica se manifiesta después que la mezcla cemento puzolana endurece (la puzolana es inerte químicamente).
- Resistencia a la compresión.	Menor a cortos tiempos, igual o mayor a tiempos superiores.	Desarrolla una resistencia adecuada.
- Gelificación.	Reduce	Todas las mezclas ensayadas presentan una excelente trabajabilidad, sin gelificación.
- Resistencia química.	Aumenta.	Adquiere importancia con mezclas en contacto con aguas y suelos <u>agresivos</u> .
- Compatibilidad con aditivos.	Total.	Presentan excelente compatibilidad con todos ellos.
- Retrogresión en la resistencia a la compresión.	No presenta.	A diferencia de las lechadas de cemento, las mezclas de cemento-puzolana no retrogresionan a altas temperaturas.

ENSAYO.	EFEECTO DE LA PUZOLANA.	COMENTARIO
- Permeabilidad	Disminuye.	Al reaccionar la puzolana con la cal se originan geles que colmatan al seno de la masa fraguada, disminuyendo su permeabilidad.
- Calor de hidratación.	Disminuye.	Se reduce el calor total desarrollado, y las temperaturas máximas alcanzadas en el seno de la reacción de hidratación.

En pozos de petróleo profundos o con gradientes térmicos anormales, donde se dan condiciones extremas de temperatura y presión, resulta muy apropiado la aplicación de puzolanas, por tratarse de un aditivo multipropósito, que corrige muchos de los problemas dables de esperar en los cementos, bajo condiciones críticas tales que afecten la resistencia del cemento, su desplazamiento al pozo y pongan en serio peligro la operativa de cementación.

Desde el punto de vista económico, las puzolanas, por ser de origen natural son de menor costo que un buen cemento para uso petrolero, puesto que requieren de un proceso de elaboración menos complicado. Además, el mayor rendimiento volumétrico de las lechadas preparadas con puzolanas, implica una economía en el costo final de los materiales necesarios para su preparación.

Las puzolanas tienen su aplicación reciente en pozos de la Administración Norte con excelentes resultados, se las emplea en la cementación de cañerías intermedias de 7" y cañerías intermedias de 9 5/8" (en su segunda etapa), como lechada de relleno.

En la cementación de cañerías intermedias de 7", en profundidades de 2000 a 3000 mts. bbb, con temperaturas de circulación de fondo de pozo de 120°C aproximadamente, una formulación típica es la siguiente:

Cemento ATP - Puzolana (relación en peso 26 - 74) + 0,7 - 0,8% Reductor de filtrado + 0,1 - 0,2% Retardador de frague.-

Relación A/Mezcla: 0,66 - 0,68

Propiedades físicas.

(De acuerdo a normas de ensayo API Spec 10).

Densidad: 1510 - 1530 gr/lt.

Tiempo de espesamiento (Esquema 7g. gradiente 1.9): 4 - 4,5 Hs.

Resistencia a la compresión (Esquema 4Sg. gradiente 1,9-24 hs-): 1400 - 1500 p.s.i.

Propiedades reológicas (82°C, 1000 psi): $n' = 0,9-1$
 $k' = 1-1,5 \times 10^{-3}$

Las puzolanas, de acuerdo a resultados de laboratorio y performance en campo, podrán como etapa siguiente ser empleadas en la cementación de cañerías de aislación, allí donde se impone la necesidad de contar con materiales de gran versatilidad, que satisfagan las más exigentes condiciones operativas y de diseño.

Conclusiones.

- 1.- Las altas temperaturas existentes en pozos profundos o con altas gradientes térmicos exige un máximo de cuidado en todas las etapas de trabajo, desde la preparación de la mezcla cementante hasta su colocación en pozo.

Las propiedades de las lechadas preparadas en campo deberán correlacionarse con las obtenidas en el diseño de laboratorio.

- 2.- El empleo de aditivos multipropósitos permite alcanzar los requerimientos del diseño con el uso de una mínima cantidad de productos, facilitando la preparación de las mezclas y la calidad de las mismas.
- 3.- Algunos aditivos como los empleados en el control de surgencia, han resultado aptos para resolver problemas de adherencia frente a los mantos salinos existentes en el área Palmar Largo de la Administración Norte.
- 4.- Las puzolanas como aditivos agregados a las mezclas confieren excelentes propiedades, y resulta de importancia su aplicación en pozos profundos, bajo condiciones extremas de temperatura y presión.

TABLA N°1
 COMPOSICION QUIMICA DE PUZOLANAS DE ENSAYO (ARGENTINAS) Y
 PUZOLANAS SIMILARES DE OTRAS PARTES DEL MUNDO

DETERMINACIONES	1	2	3	4	5	6	7	8
PERDIDA POR IGNICION	3.05	5.32	4.0	4.20	6.34	4.86	3.55	3.82
SiO ₂	54.51	70.08	69.9	72.30	73.01	68.99	68.98	69.70
Al ₂ O ₃	18.30	14.20	14.37	13.30	12.28	14.01	14.93	14.12
Fe ₂ O ₃	4.55	1.87	2.55	1.40	2.71	1.53	1.91	1.52
CaO	7.41	1.38	0.79	0.70	2.76	0.8	2.12	1.65
MgO	1.03	0.28	0.28	0.40	0.41	0.31	0.36	0.29
SO ₃	0.30	0.20	0.05	Trazas	0.10	0.16	0.41	0.75
Na ₂ O	3.12	2.95	3.15	1.60	-	4.13	3.77	3.88
K ₂ O	7.92	4.0	5.05	5.40	-	4.89	3.33	3.44
Ti ₂ O	0.42	0.07	0.07	-	-	0.28	0.19	0.16

1-2-3 Pozolanas de distintas partes de Italia (Resena de F. Mestazza, U. Costa. Presentado en el Informal Seminar on Cement Chemistry - 1977).

4 - Pulvicita U.S.A.
 5 - Trass de Rakka (Hungria)
 6-7-8 Pozolanas de Mendoza.



- TABLA N° 2 -

MEZCLA % CEMENTO PUZOLANA	RELACION AGUA/MEZCLA	DENSIDAD gr/lit.	AGUA LIBRE c.c.	CONSISTENCIA A LOS 30' B.C.	TIEMPO DE ESPESAMIENTO. ESQUEMA 5 Gradien- te 0.9 (minutos).
100-0	0.44	1850	1.3	10	118
90-10	0.44	1838	1.8	15	-
90-10	0.46	1820	3.1	10	108
80-20	0.48	1800	2.8	10	122
70-30	0.46	1793	1.9	25	-
70-30	0.48	1775	3.5	21	103
60-40	0.50	1708	2.7	24	129
60-40	0.52	1692	3.1	21	146
50-50	0.52	1672	2.5	15	142
50-50	0.54	1658	3.4	10	148
40-60	0.54	1639	2.6	15	112
40-60	0.56	1625	2.6	10	+250
30-70	0.54	1617	1	25	*
30-70	0.56	1605	1.3	15	*
20-80	0.56	1600	1	-	Irrealizable
20-80	0.58	1595	1.1	30	*

(*) Presentan curvas de tiempos de espesamiento irregulares.