

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	CARTA DE AUTORIZACIÓN						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 2

Neiva, 28 de noviembre de 2016

Señores
CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN
 UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
 Ciudad

El suscrito:

Jesús Ernesto Coqueco Vargas, con C.C. No. 1075263195, autor del trabajo de grado titulado “Efectos del Dióxido de Carbono Sobre la Durabilidad de Cementos API Clase-G a Condiciones de Yacimiento” presentado y aprobado en el año 2016 como requisito para optar al título de Ingeniero de Petróleos; autorizo al Centro de Información y Documentación de la Universidad Surcolombiana para que con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

- Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales “open access” y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.
- Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato CD-ROM o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	CARTA DE AUTORIZACIÓN						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 2

- Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, “Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores” , los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.



JESUS ERNESTO COQUECO VARGAS

C.C. 1075263195

Jesús Ernesto Coqueco Vargas
C.C. 1075263195 de Neiva.

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 4

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO:

Efectos del Dióxido de Carbono Sobre la Durabilidad de Cementos API Clase-G a Condiciones de Yacimiento

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Coqueco Vargas	Jesús Ernesto
Medina Matta	Jonathan

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Camargo Puerto	Jorge Arturo
Quintero Polanco	Jesús David

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Sepúlveda Gaona	Jairo Antonio
Pinzón torres	Carmen

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniero de Petróleos

FACULTAD: Ingeniería

PROGRAMA O POSGRADO: Petróleos

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS				 ISO 9001 Iconotec SC 7384-1	 GP 205-1	 CERTIFIED Net MANAGEMENT SYSTEM CO-SC 7384-1
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 4

CIUDAD: NEIVA

AÑO DE PRESENTACIÓN: 2016

NÚMERO DE PÁGINAS: 85

TIPO DE ILUSTRACIONES:

Diagramas Fotografías Grabaciones en discos Ilustraciones en general
 Grabados___ Láminas___ Litografías___ Mapas___ Música impresa___ Planos___
 Retratos___ Sin ilustraciones___ Tablas o Cuadros

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento: LabView.

MATERIAL ANEXO: Registro fotográfico, Código de programación en LabView.

PREMIO O DISTINCIÓN (*En caso de ser LAUREADAS o Meritoria*): NINGUNO.

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

ESPAÑOL

INGLÉS

- | | |
|--------------------------------|--------------------------|
| 1. Durabilidad | 1. Durability |
| 2. Cemento Portland | 2. Portland Cement |
| 3. Adherencia | 3. Bond |
| 4. Dióxido de Carbono | 4. Carbon Dioxide |
| 5. Carbonatación | 5. Carbonation |
| 6. Difracción de Rayos X DRX | 6. X Ray Diffraction XRD |
| 7. Retrogresión | 7. Retrogression |
| 8. Registros CBL-VDL | 8. CBL-VDL Logs |
| 9. Resistencia a la compresión | 9. Compressive Strength |
| 10. Aislamiento hidráulico | 10. Hydraulic Isolation |

	GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS						  
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	3 de 4

RESUMEN DEL CONTENIDO:

En los pozos de la región occidental de la Cuenca Caguán-Putumayo, se conoce que además de agua de formación, petróleo y gas natural, existe dióxido de carbono (CO_2) disuelto en el yacimiento en altas concentraciones, cuyo efecto sobre la durabilidad del cemento colocado detrás del revestidor se desconoce y se constituye como objeto de la presente investigación.

El presente proyecto consistió en el diseño y puesta en marcha de dos experimentos de laboratorio que permitieron evaluar el efecto del CO_2 sobre la durabilidad del cemento. Ambos experimentos se llevaron a cabo sobre probetas de cemento API CLASE-G las cuales estuvieron expuestas a diferentes condiciones de alta presión y temperatura dentro de reactores de acero inoxidable tipo Parr de 1L de capacidad, en ambientes de sobresaturación de CO_2 en estado supercrítico.

Los resultados obtenidos permitieron concluir que en las condiciones estudiadas se presentan simultáneamente los fenómenos de carbonatación y retrogresión, los cuales afectan de diferente manera la durabilidad del cemento. La retrogresión implica microfracturamiento del cemento que se traduce en pérdida de resistencia a la compresión y en la creación de canales de flujo, mientras que la carbonatación implica inicialmente aumento de la resistencia a la compresión seguida de pérdida de la resistencia debido a la disolución del calcio del cemento. La pérdida neta de resistencia a la compresión es de alrededor 50%; esto se traduce en pérdida de durabilidad del cemento, la cual es una de las posibles causas de la canalización del agua en campos ricos en CO_2 .

ABSTRACT:

In the Caguán-Putumayo basin wells, it is known that in addition to formation brine, oil and natural gas, exists dissolved carbon dioxide (CO_2) at high concentrations, whose effect on the durability of the cement placed behind casing is unknown and it is the object of the present investigation.

This project consisted of the design and develop of two laboratory experiments that allowed evaluate the effect of CO_2 on the cement durability. Both experiments were carried out on



GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS

DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO



CÓDIGO

AP-BIB-FO-07

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

4 de 4

API Class-G cement samples, which were exposed to different conditions of high pressure and temperature within stainless Parr reactors of capacity 1L, in environments of supersaturated and supercritical CO_2 .

The results allowed concluding that under the studied conditions simultaneously occur carbonation and retrogression, which affect differently the durability of the cement placed behind the casing. Retrogression involves cement microfracturing that results in loss of compressive strength and in the creation of flow channels, while carbonation involves initially increased on compressive strength followed by loss of strength due to the dissolution of cement calcium. The net loss of resistance is about 50%; this results in loss of durability of cement, which is one of the possible causes of channeling water in rich CO_2 fields.

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Jurado: JAIRO ANTONIO SEPÚLVEDA GAONA

Firma:

Nombre Jurado: HÉCTOR ENRIQUE SÁNCHEZ GUTIERREZ

Firma:

Hector Enrique Sanchez
GOVERNOR MAN
MUNICIPAL ESM
SUCUMBIALTO

**EFFECTO DEL DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE LA DURABILIDAD DE
CEMENTOS API CLASE-G A CONDICIONES DE YACIMIENTO**

**JESÚS ERNESTO COQUECO VARGAS
JONATHAN MEDINA MATTA**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
FACULTAD DE INGENIERÍA
PROGRAMA DE PETRÓLEOS Y ELECTRÓNICA
NEIVA – HUILA
2016**

**EFFECTO DEL DIÓXIDO DE CARBONO SOBRE LA DURABILIDAD DE
CEMENTOS API CLASE-G A CONDICIONES DE YACIMIENTO**

**JESÚS ERNESTO COQUECO VARGAS
JONATHAN MEDINA MATTA**

Trabajo de grado presentado para optar al título de
Ingeniero de Petróleos e Ingeniero Electrónico

Director

Jorge Arturo Camargo Puerto
Ingeniero Geólogo MSc.

Codirector

Jesús David Quintero Polanco
Ingeniero Electrónico

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA
PROGRAMA DE PETRÓLEOS Y ELECTRÓNICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
NEIVA – HUILA
2016**

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan sus más sinceros agradecimientos a la Universidad Surcolombiana, Ecopetrol, y el Centro de Investigación en Ciencias y Recursos GeoAgroAmbientales, CENIGAA, por la financiación y la gestión del presente proyecto celebrado a través del acuerdo número 5211532.

Especial reconocimiento merece el ingeniero Jorge Arturo Camargo, director de esta investigación, por la orientación, el seguimiento y la supervisión continua de la misma, al igual que los ingenieros Jairo Antonio Sepúlveda, coordinador del laboratorio de pruebas especiales LAPE, Jesús Quintero Polanco, Codirector del proyecto, y Carmen Pinzón Torres, por el ánimo y las sugerencias recibidas. También expresamos nuestro agradecimiento a José Luis Motta, Auxiliar del Laboratorio de Pruebas Especiales LAPE, por su apoyo técnico en la realización de la etapa experimental del proyecto.

Los autores también agradecen: al ingeniero Preminger Rubiano Sandoval, gerente de Ingeniería metalmecánica RUSAN, por su apoyo en la realización del equipo de carbonatación acelerada; al ingeniero Jaime Rojas Puentes, coordinador del laboratorio de aguas de la Universidad Surcolombiana LAUS; al ingeniero Hermes Alberto Figueroa, gerente de Estudios Geotécnicos SAS, a Baker Hughes Oilfield Services, a Halliburton Oilfield Services, a Centrek Centro Tecnológico, y a todas aquellas personas y empresas que de una u otra forma colaboraron con la realización de este proyecto.

Un agradecimiento muy especial merece la comprensión, paciencia y el ánimo recibidos de nuestra familia y amigos.

A todos ellos, muchas gracias.

TABLA DE CONTENIDO

1. INFORMACIÓN DEL PROYECTO	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	1
1.2 DESCRIPCION DEL PROYECTO	1
1.3 OBJETIVOS.....	2
1.3.1 Objetivo general.....	2
1.3.2 Objetivos específicos.....	2
1.4 ANTECEDENTES.....	3
2. GENERALIDADES DE LA CUENCA CAGUAN-PUTUMAYO.....	6
2.1 LOCALIZACION GEOGRÁFICA.....	6
2.2 ESTRATIGRAFIA.....	8
2.3 MINERALOGIA	9
2.4 ROCA RESERVORIO	9
2.5 ROCA GENERADORA	9
3. MARCO TEÓRICO.....	10
3.1 GENERALIDADES DEL CEMENTO	10
3.1.1 Fabricación del cemento.....	10
3.1.2 Principales compuestos del cemento y sus funciones.....	10
3.1.3 Hidratación del cemento	12
3.1.4 Clasificación de los cementos según API & ASTM.....	15
3.1.5 Aditivos comunes del cemento petrolero	17
3.1.6 Proceso de cementación en la industria petrolera	18
3.2 DURABILIDAD DEL CEMENTO	19
3.3 PROCESOS DE ALTERACIÓN DEL CEMENTO DETRÁS DEL REVESTIDOR.....	21
3.3.1 Procesos químicos: carbonatación	21
3.3.2 Procesos físicos: retrogresión.....	26
3.4 ADHERENCIA CEMENTO-REVESTIDOR Y CEMENTO-FORMACIÓN	26
3.5 MEDICIONES EN CAMPO VS MEDICIONES EN LABORATORIO	29
3.5.1 Registros de evaluación de la cementación	29
3.5.2 Mediciones ultrasónicas en laboratorio.....	31

3.5.3	Relación de las mediciones de pulso ultrasónico en laboratorio con la resistencia a la compresión	41
4.	DISEÑO DEL EXPERIMENTO	42
4.1	CARBONATACIÓN ACELERADA: EXPERIMENTO-1	43
4.2	CARBONATACIÓN ACELERADA: EXPERIMENTO-2	47
4.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	49
4.4	DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS USADOS DURANTE LA PRUEBA..	50
4.5	PROCEDIMIENTO PARA PUESTA EN MARCHA DEL EXPERIMENTO	50
5.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	51
5.1	FASE-1 DEL PROYECTO.....	51
5.1.1	Alteraciones visuales durante el experimento	52
5.1.2	Alteración del peso	54
5.1.3	Alteración de la porosidad	55
5.1.4	Tiempo de viaje por pulso ultrasónico	57
5.1.5	Concentración de ion calcio en la salmuera	59
5.1.6	Profundidad de carbonatación.....	61
5.1.7	Difracción de rayos x DRX – mineralogía	63
5.1.8	Alteración de la resistencia a la compresión.....	65
5.2	FASE-2 DEL PROYECTO.....	68
5.2.1	Alteraciones visuales durante el experimento	68
5.2.2	Alteración del peso	71
5.2.3	Alteración de la porosidad	73
5.2.4	Tiempo de viaje por pulso ultrasónico	74
5.2.5	Concentración de ion calcio en la salmuera	75
5.2.6	Profundidad de carbonatación.....	77
5.2.7	Alteración de la resistencia a la compresión.....	78
5.3	DATOS OBTENIDOS EN LABORATORIO vs DATOS OBTENIDOS EN CAMPO.....	80
6.	CONCLUSIONES.....	83
7.	RECOMENDACIONES.....	85

TABLA DE FIGURAS

Figura 1. Localización Geográfica; áreas de la Superintendencia de Operaciones Putumayo SOP.....	7
Figura 2. Columna estratigráfica generalizada; Cuenca Caguán – Putumayo.	8
Figura 3. Desarrollo de la resistencia de los componentes principales del Clinker.	14
Figura 4. Esquema del trabajo de cementación detrás del revestidor.....	19
Figura 5. Reacciones electroquímicas dentro de la red poral del cemento.	22
Figura 6. Medición del frente de carbonatación usando imagen tomográfica.	23
Figura 7. Ejemplos de posibles canales causados por el Dióxido de Carbono en pozos revestidos.	27
Figura 8. Formación de canales permeables en el cemento a causa del Dióxido de Carbono.....	28
Figura 9. Principios básicos de la herramienta ultrasónica CBL-VDL.	29
Figura 10. Nomograma que relaciona amplitud, atenuación y resistencia a la compresión del cemento.	30
Figura 11. Esquema del equipo de ensayo de pulsos ultrasónicos.....	31
Figura 12. Arreglo final del equipo de pulso ultrasónico.....	32
Figura 13. Transceptor de ultrasonido 5077PR Olympus.....	33
Figura 14. Transductor ultrasónico V318-SU Olympus.	34
Figura 15. (Izquierda) Forma de Onda de la señal. (Derecha) Ancho de banda de frecuencia.....	34
Figura 16. Esquema de adecuación de la señal; medición de pulso ultrasónico...	35
Figura 17. Placa Arduino DUE.	37
Figura 18. Placa Xbee.....	38
Figura 19. Shield Xbee-Arduino. Shiel Xbee Xplorer.....	38
Figura 20. Programación en Labview – Panel Frontal.....	39
Figura 21. Programación en LabView - Diagrama de Bloques.....	40
Figura 22. Disposición de las probetas de cemento dentro de los reactores tipo Parr. Experimento-1.	43

Figura 23. Diagrama de fases. Condiciones supercríticas del CO ₂	46
Figura 24. Solubilidad del CO ₂ en agua en función de la presión y la temperatura.	46
Figura 25. Disposición de las probetas de cemento dentro de los reactores tipo Parr. Experimento-2.	48
Figura 26. Curvas De Los Registro CBL – Pozo Acae-6. Software IP.	81

TABLA DE TABLAS

Tabla 1. Características de hidratación de los compuestos mayoritarios del Cemento Portland.....	12
Tabla 2. Valores promedios típicos de los componentes del Cemento Portland... 15	
Tabla 3. Composición Química de los Cementos según el Instituto Americano del Petróleo API.	16
Tabla 4. Condiciones de agresividad. Experimento-1.	45
Tabla 5. Composición química de la salmuera preparada. Experimento-1.	45
Tabla 6. Condiciones de Agresividad experimento-2.	48
Tabla 7. Técnicas de caracterización.	49
Tabla 8. Coeficientes de carbonatación K calculados. Experimento-1.....	61
Tabla 9. Análisis por Difracción rayos x (DRX). Experimento-1.	63
Tabla 10. Coeficientes de carbonatación K calculados. Experimento-2.....	77

TABLA DE FOTOS

Foto 1. Ejemplo del avance del frente de carbonatación usando fenolftaleína.	24
Foto 2. Microfracturamiento en Probeta de Cemento.....	44
Foto 3. $CaCO_3$ Precipitado en la superficie de las probetas de cemento. Experimento-1.....	52
Foto 4. Microfracturación del cemento previa a la acción del CO_2 . Experimento-1.	52
Foto 5. Microfracturación detectada mediante prueba de fenolftaleína. Experimento-1.....	53
Foto 6. $CaCO_3$ Precipitado en las paredes de los reactores tipo Parr. Experimento-1.....	53
Foto 7. $CaCO_3$ Precipitado en la superficie de las probetas de cemento. Experimento-2.....	68
Foto 8. Microfracturación del cemento posterior a la acción del CO_2 . Experimento-2.	69
Foto 9. Microfracturación detectada mediante prueba de fenolftaleína. Experimento-2.....	70
Foto 10. Medición de resistencia a la compresión. Experimento-2.	70
Foto 11. $CaCO_3$ Precipitado en las paredes de los reactores tipo Parr. Experimento-2.....	71

TABLA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Alteración del peso vs tiempo de exposición. Experimento-1.	54
Gráfica 2. Alteración del peso vs agresividad. Experimento-1.	55
Gráfica 3. Alteración de la porosidad vs tiempo de exposición. Experimento-1. ...	56
Gráfica 4. Alteración de la porosidad vs agresividad. Experimento-1.	56
Gráfica 5. Alteración del tiempo de viaje vs tiempo de exposición. Experimento-1.	58
Gráfica 6. Alteración del tiempo de viaje vs agresividad. Experimento-1.	58
Gráfica 7. Concentración de ion calcio en la salmuera vs tiempo de exposición. Experimento-1.	60
Gráfica 8. Concentración de ion calcio en la salmuera vs agresividad. Experimento- 1.	60
Gráfica 9. Profundidad de carbonatación vs tiempo de exposición. Experimento-1.	62
Gráfica 10. Coeficiente de carbonatación calculado vs agresividad. Experimento-1.	62
Gráfica 11. Difractograma, DRX. Experimento-1 (15 días exposición; REACTOR-4)	64
Gráfica 12. Difractograma, DRX. Experimento-1 (60 días exposición; REACTOR-4)	64
Gráfica 13. Precipitación de minerales carbonatados vs tiempo de exposición. Experimento-1.	65
Gráfica 14. Resistencia a la compresión vs tiempo de exposición. Experimento-1.	66
Gráfica 15. Resistencia a la compresión vs agresividad. Experimento-1.	67
Gráfica 16. Concentración de $CaCO_3$ precipitado en la superficie de las probetas. Experimento-2.	69
Gráfica 17. Alteración del peso vs tiempo de exposición. Experimento-2.	72
Gráfica 18. Alteración del peso vs agresividad. Experimento-2.	72
Gráfica 19. Alteración de la porosidad vs tiempo de exposición. Experimento-2. .	73

Gráfica 20. Alteración de la porosidad vs agresividad. Experimento-2.	74
Gráfica 21. Alteración del tiempo de viaje vs tiempo de exposición. Experimento-2.	74
Gráfica 22. Alteración del tiempo de viaje vs agresividad. Experimento-2.	75
Gráfica 23. Concentración de ion calcio en la salmuera vs tiempo de exposición. Experimento-2.	76
Gráfica 24. Concentración de ion calcio en la salmuera vs agresividad. Experimento- 2.	76
Gráfica 25. Profundidad de carbonatación vs tiempo de exposición. Experimento-2.	77
Gráfica 26. Coeficiente de carbonatación calculado vs agresividad. Experimento-2.	78
Gráfica 27. Resistencia a la compresión vs tiempo de exposición. Experimento-2.	79
Gráfica 28. Resistencia a la compresión vs agresividad. Experimento-2.	79
Gráfica 29. Resistencia a la compresión vs tiempo de exposición. Pozo Acae-6..	82

RESUMEN

En los pozos de la región occidental de la Cuenca Caguán-Putumayo, se conoce que además de agua de formación, petróleo y gas natural, existe dióxido de carbono (CO_2) disuelto en el yacimiento en altas concentraciones, cuyo efecto sobre la durabilidad del cemento colocado detrás del revestidor se desconoce y se constituye como objeto de la presente investigación.

El presente proyecto consistió en el diseño y puesta en marcha de dos experimentos de laboratorio que permitieron evaluar el efecto del CO_2 sobre la durabilidad del cemento. Ambos experimentos se llevaron a cabo sobre probetas de cemento API CLASE-G las cuales estuvieron expuestas a diferentes condiciones de alta presión y temperatura dentro de reactores de acero inoxidable tipo Parr de 1L de capacidad, en ambientes de sobresaturación de CO_2 en estado supercrítico.

Los resultados obtenidos permitieron concluir que en las condiciones estudiadas se presentan simultáneamente los fenómenos de carbonatación y retrogresión, los cuales afectan de diferente manera la durabilidad del cemento. La retrogresión implica microfracturamiento del cemento que se traduce en pérdida de resistencia a la compresión y en la creación de canales de flujo, mientras que la carbonatación implica inicialmente aumento de la resistencia a la compresión seguida de pérdida de la resistencia debido a la disolución del calcio del cemento. La pérdida neta de resistencia a la compresión es de alrededor 50%; esto se traduce en pérdida de durabilidad del cemento, la cual es una de las posibles causas de la canalización del agua en campos ricos en CO_2 .

Palabras Clave: Durabilidad, Cemento Portland, Cemento API CLASE-G, adherencia, Dióxido de Carbono CO_2 , Carbonatación, VPU Velocidad de Pulso Ultrasónico, DRX Difracción de rayos X, Retrogresión, registros CBL-VDL, resistencia a la compresión, Aislamiento hidráulico.

ABSTRACT

In the Caguán-Putumayo basin wells, it is known that in addition to formation brine, oil and natural gas, exists dissolved carbon dioxide (CO_2) at high concentrations, whose effect on the durability of the cement placed behind casing is unknown and it is the object of the present investigation.

This project consisted of the design and develop of two laboratory experiments that allowed evaluate the effect of CO_2 on the cement durability. Both experiments were carried out on API Class-G cement samples, which were exposed to different conditions of high pressure and temperature within stainless Parr reactors of capacity 1L, in environments of supersaturated and supercritical CO_2 .

The results allowed concluding that under the studied conditions simultaneously occur carbonation and retrogression, which affect differently the durability of the cement placed behind the casing. Retrogression involves cement microfracturing that results in loss of compressive strength and in the creation of flow channels, while carbonation involves initially increased on compressive strength followed by loss of strength due to the dissolution of cement calcium. The net loss of resistance is about 50%; this results in loss of durability of cement, which is one of the possible causes of channeling water in rich CO_2 fields.

Key words: Durability, Portland Cement, API CLASS-G Cement, Bond, Carbon Dioxide, Carbonation, PVU Velocity of Ultrasonic Pulse, X Ray diffraction XRD, Cement Retrogression, CBL-VDL logs, Compressive Strength, Hydraulic Isolation.

1. INFORMACIÓN DEL PROYECTO

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se sabe que en los yacimientos del sector occidental de la Cuenca Caguán-Putumayo existen altas concentraciones de CO_2 a elevada presión y temperatura, disuelto en agua de formación rica en cloruros, bicarbonatos, calcio y sodio, que alteran la durabilidad del cemento colocado detrás del revestidor y que provocan importantes cambios fisicoquímicos en el mismo, los cuales alteran su resistencia a la compresión.

A nivel regional, la principal consecuencia del deterioro del cemento es el aumento del corte de agua el cual ha obligado a los ingenieros a buscar nuevas alternativas de manejo de los fluidos de producción tanto en superficie como en el subsuelo; esto obliga a que el diseño de los futuros trabajos de completamiento se centre en mejorar el aislamiento hidráulico entre las zonas productoras y la zona acuífera.

A nivel mundial, los proyectos de captación y almacenamiento de CO_2 en el subsuelo, que están siendo estudiados por grupos interesados en el cambio climático, plantean como principal problema la pérdida de aislamiento hidráulico producido por el deterioro del cemento debido al CO_2 , que provocaría la contaminación de acuíferos superficiales en las estructuras de almacenamiento.

1.2 DESCRIPCION DEL PROYECTO

En el presente trabajo de investigación se estudió la afectación de la durabilidad del cemento por efecto de altas concentraciones de CO_2 disuelto en el agua de formación, mediante dos experimentos de carbonatación acelerada. El primero estudió el efecto de la concentración de la salmuera y el segundo se centró exclusivamente en el estudio del fenómeno de retrogresión.

Los resultados obtenidos permiten caracterizar los mecanismos de deterioro del cemento y predecir la alteración del cemento en las condiciones estudiadas.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo general

- Evaluar en laboratorio el impacto en la durabilidad del cemento API CLASE G, por su exposición ante disoluciones que contienen dióxido de carbono. La evaluación se llevará a cabo a condiciones de alta presión y temperatura, simulando las condiciones de yacimiento de los campos del Área Occidente de la Cuenca Caguán-Putumayo.

1.3.2 Objetivos específicos

- Diseñar un experimento que permita evaluar el efecto del CO_2 respecto a la pérdida de resistencia a la compresión y las alteraciones fisicoquímicas del cemento en probetas de cemento API CLASE G.
- Extrapolar los cambios observados en laboratorio sobre la durabilidad de las probetas, a ventanas de tiempo de observación más largas, usando modelos de predicción.
- Aplicar los modelos de predicción, a aquellos pozos que posean perfiles CBL-VDL de control, corridos tiempo después del perfil CBL-VDL inicial.
- Diseñar, construir e implementar una interfaz comunicada de forma inalámbrica con un ordenador, que permita visualizar, almacenar y procesar los datos obtenidos del equipo de medición de ultrasonido usado para medir resistencia a la compresión sobre probetas de cemento.
- Realizar el manual de operaciones del equipo de medición de ultrasonido y de la interfaz diseñada para su automatización.

1.4 ANTECEDENTES

En la industria del petróleo los trabajos de cementación de pozos iniciaron en 1903, y no fue sino hasta 1920 que Halliburton perfeccionó y estandarizó la operación de cementación teniendo en cuenta las condiciones de presión y temperatura. En la actualidad se conocen más de 50 aditivos para cambiar las propiedades de la lechada, y cada pozo es cementado siguiendo estrictas normas de seguridad.

Las investigaciones relacionadas con el efecto del CO_2 sobre los cementos petroleros, datan del año 1989 (*Shen & Pye, 1989*). En el estudio del efecto del CO_2 sobre el cemento a condiciones del subsuelo se consideran cuatro ambientes:

1. CO_2 seco en estado supercrítico (*Dry $SSCO_2$*).
2. $SSCO_2$ en equilibrio con el agua de formación.
3. Agua sobresaturada con CO_2 (*CO_2 Rich Water*).
4. Salmuera original sobresaturada con CO_2 (*CO_2 Saturated Brine*).

Los dos procesos de deterioro del cemento que se han evidenciado en las condiciones de alta presión y temperatura simuladas son la carbonatación y la retrogresión. Los parámetros que afectan la carbonatación son la temperatura, la presión y la composición de la salmuera, mientras que la retrogresión depende estrecha y únicamente de la temperatura.

A continuación se presenta una revisión bibliográfica de los estudios experimentales básicos para la presente investigación:

Demetrio Gaspar & Miguel Muñoz (1997); estudiaron la influencia del CO_2 sobre las características químicas y fisicomecánicas del cemento. Concluyeron que el cemento sufre una modificación de su estructura mineralógica que lleva a un incremento en la resistencia mecánica a la flexión. La resistencia a la compresión no pudo ser estudiada debida a inconvenientes técnicos.

Barbara G. Kutcho et al (2007), identificaron tres distintas zonas de alteración bien definidas a partir de análisis DRX, con diferentes contenido de calcio y silica. La precipitación de calcita en las zonas de carbonatación aumenta la dureza del cemento e incrementa la resistencia a la compresión, debido a la pérdida de porosidad y permeabilidad. Sin embargo, en la zona de disolución existe una alta porosidad que resulta en la degradación del cemento.

Rafael Bolívar et al. 2008; estudiaron los cambios fisicoquímicos en los cementos API CLASE-G, H y B, de distintos yacimientos petroleros en Venezuela, mediante

montajes experimentales diseñados para trabajar a alta temperatura (160°C) y presión media (1500psi). Detectaron además de la formación de calcita, compuestos como aragonita, xonotlita y tobermorita; además, observaron que la resistencia a la compresión se altera de manera diferente para cada tipo de cemento y concluyen que el porcentaje de los componentes mayoritarios del cemento son una variable muy influyente en la durabilidad de los trabajos de cementación.

G. Rimmelé & V. Barlet-Gouédard (2008); concluyeron que la difusión del CO_2 da lugar, en inicio, a una zona de precipitación relacionada a la pérdida de porosidad, seguida de una zona de disolución caracterizada por un aumento significativo en la porosidad. Sus resultados muestran deterioro rápido y extensivo del cemento portland en presencia del CO_2 .

T. Benedictus et al. (2009) Observaron que la degradación del cemento por acción del CO_2 se presenta en dos etapas: La carbonatación, que reduce la porosidad debido a la formación de $CaCO_3$, seguida por la lixiviación, que causa un aumento de la porosidad debido a la disolución del $CaCO_3$ anteriormente formado.

Garnier André, et al (2010), en sus estudios sobre el efecto del CO_2 en cementos API CLASE-G bajo condiciones de yacimiento, demostraron: a) que las variaciones en algunas propiedades claves del cemento como la densidad y la porosidad alteran drásticamente la resistencia a la compresión del mismo; b) que la adición de elementos puzolánicos bajo condiciones de laboratorio que proveen resistencia a la compresión, actúan eficientemente bajo condiciones de yacimiento; y c) que la formación de $CaCO_3$ es mucho más rápida a altas temperaturas.

Arina Binki & Sonny Irawan (2010), observan que el cemento tiende a degradarse y pierde resistencia a la compresión una vez expuesto a CO_2 en estado supercrítico. La pérdida de resistencia a la compresión es mucho mayor a altas temperaturas, debido a la formación de alfa-silicato cálcico (retrogresión), y moderadamente mayor a altas presiones. Indican que una mayor carbonatación limita la pérdida de la resistencia a la compresión; esta carbonatación provee una resistencia temporal pero no puede ser garantizada para largos periodos de exposición.

Min Zhang & Stefan Bachu (2010) realizaron una exhaustiva investigación sobre el proceso de carbonatación. Presentan el estado del arte acerca de las fallas existentes en el pozo, con especial atención a los experimentos de laboratorio, investigaciones de campo y simulaciones numéricas llevadas a cabo en los últimos años con el fin de aclarar el comportamiento del cemento en presencia de CO_2 .

G. Márquez & F.J. Alejandr  (2011), en su investigación acerca de las alteraciones fisicoquímicas del cemento API CLASE-H causadas por la acción combinada del CO_2 , el H_2S y el agua de formación, concluyeron que el efecto del CO_2 de manera individual es la formación de carbonato de calcio ($CaCO_3$), y su respuesta en conjunto con el H_2S es la lixiviación de algunos componentes que se traducen en pérdida de peso y pérdida de resistencia del cemento.

Huet B, Tasoti V, & Khalfallah I (2011); basados en análisis macro y microscópicos de probetas de cemento API CLASE-G expuestos a la acción del CO_2 y a salmueras de salinidades variables, evidenciaron cuatro zonas de alteración por efecto de la carbonatación. Las dos zonas más carbonatadas están compuesta por calcita y sílice amorfo, y las dos zonas menos carbonatadas están compuestas por los hidratos de cemento iniciales. Afirman, sin embargo, que los resultados experimentales son muy inconsistentes.

Neil B. Milestone et al. (2012), concluyeron que la carbonatación es un proceso que ocurre a lo largo de todo el intervalo cementado. La carbonatación anula cualquier reacción que haya sido diseñada para mejorar la integridad el cemento que ocurra en fondo de pozo, incluida la adición de silica para evitar la retrogresión. *Neil B. Milestone et al* afirman que la carbonatación ocurre incluso durante el tiempo de fraguado; esto reduce más rápidamente el calcio del cemento, facilitando la carbonatación posterior al fraguado.

Hun Jung & Wooyong Um, 2013; en sus estudios para predecir la rata de alteración del cemento a condiciones de yacimiento, concluyeron que las interfaces cemento-revestimiento y cemento-formación en condiciones de yacimiento son muy vulnerables al ataque del CO_2 . Indican que en las condiciones estudiadas, el fenómeno dominante es la carbonatación, la cual da lugar a mejoramiento de la integridad del cemento debido a la reducción de la porosidad y la permeabilidad.

En resumen, se considera que la bibliografía recopilada no es exhaustiva y concluyente respecto al efecto de CO_2 sobre la durabilidad del cemento bajo las condiciones específicas del presente estudio. Por lo anterior, se plantea estudiar el efecto CO_2 sobre la durabilidad del cemento en rangos más amplios de presión y temperatura.

2. GENERALIDADES DE LA CUENCA CAGUAN-PUTUMAYO

Según la ANH (2009, 1), la Cuenca Caguán – Putumayo está ubicada al suroeste de Colombia, abarca una región de 110.304 Km^2 , y comparte su historia geológica con la Cuenca de Oriente en Ecuador como parte de una cuenca tipo antepaís (Foreland). A grandes rasgos, las trampas presentes son cabalgamientos, fallas de rumbo de alto ángulo con pliegues asociados y fallas ciegas en el piedemonte; el sello del sistema se ha identificado en intervalos arcillosos de las formaciones Caballos, Villeta/Macarena, Rumiyaco, Orteguaza, Arrayán y Serranía.

La revista Colombia-Energía (2014), indica que aunque actualmente la Cuenca Caguán – Putumayo representa solo el 3,7% de la producción total de petróleo del país, esta una de las cuencas con mayor información geológica y con mayor prospectiva de desarrollo en la industria. Los problemas de infraestructura y, sobre todo, de orden público son los principales obstáculos para el crecimiento del sector petrolero en la zona.

Con este panorama, se estima que gran parte de las oportunidades de la región aún están ocultas. De acuerdo con el volumen 16 de Earth Sciences Research Journal (2011), revista científica de la Universidad Nacional de Colombia, se estima que la Cuenca Caguán-Putumayo tiene recursos sin descubrirse de 557 MMbbl.

2.1 LOCALIZACION GEOGRÁFICA

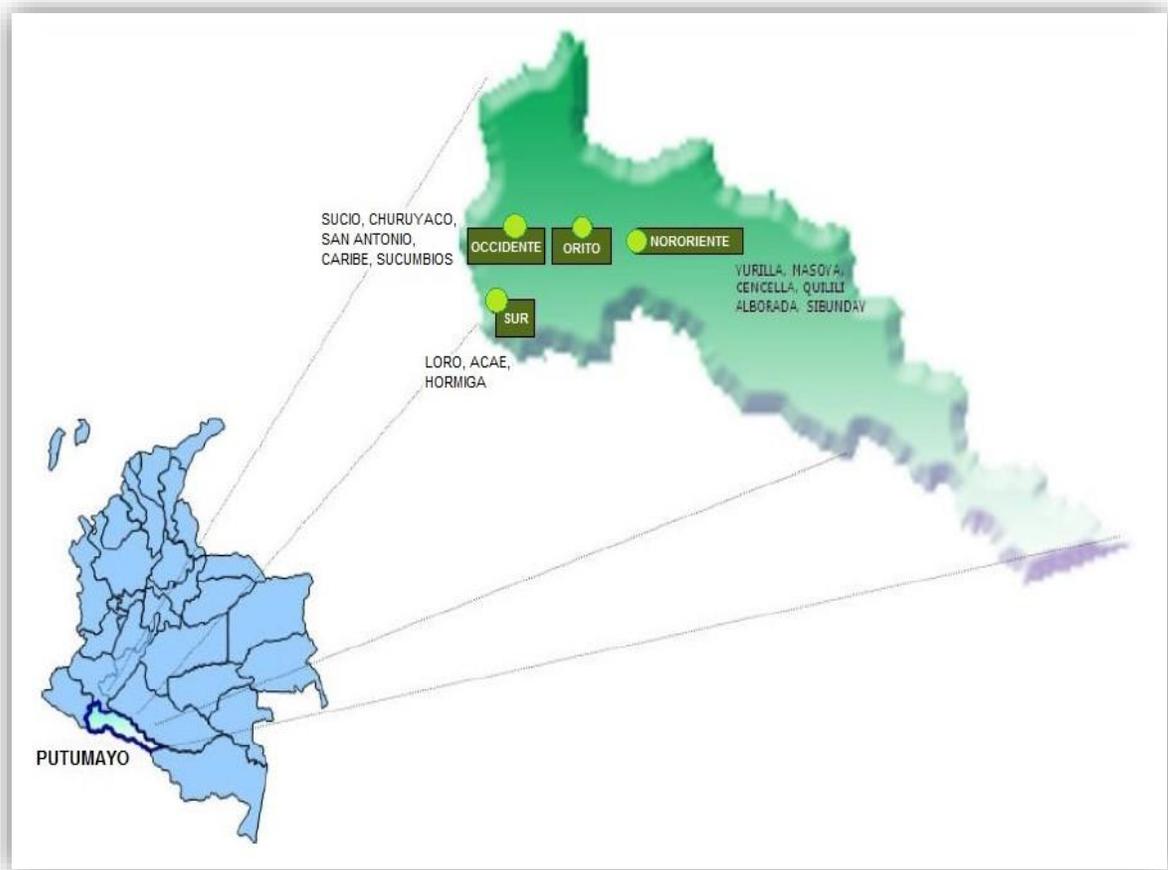
Las áreas de la Superintendencia de Operaciones Putumayo (SOP) pertenecientes a la Gerencia Regional Sur de ECOPETROL S.A., se encuentran localizadas en la región Suroccidental del país, en el Departamento del Putumayo. A la superintendencia SOP pertenecen las áreas Orito, Occidente, Nororiente y Sur que representan una extensión de 976.08 Km^2 .

- a. Área Orito: Conformada por las baterías Uno, Dos y Satélite. Cuenta con 71 pozos a la fecha, y una extensión de 17.197 Ha. localizada en jurisdicción del municipio de Orito.
- b. Área Nororiente: Conformada por las baterías Mansoyá y Quililí, dividida en dos zonas, una localizada en jurisdicción de Puerto Caicedo y otra en jurisdicción de Puerto Asís respectivamente. Incluye 7 pozos, con una superficie de 16,244 Ha.

- c. Área Sur: Conformada por la batería Colón, localizada en municipio de San Miguel (Putumayo); incluye 21 pozos correspondientes a los campos Loro, Acae, y Hormiga, y cuenta con una superficie de 23.882 Ha.
- d. Área Occidente: Conformada por las baterías Caribe, Churuyaco y Sucumbíos, correspondientes a la zona localizada en las inspecciones Jardines de Sucumbíos, Lusitania, Siberia y el caserío San Felipe. Incluye 20 pozos correspondientes a los campos Caribe, Sucio, Churuyaco, San Antonio, Sucumbíos, y Quiriñana. El área asignada es de 40.282 Ha.

En la figura-1 se ilustra la localización de las cuatro áreas pertenecientes a la Superintendencia de Operaciones Putumayo SOP mencionadas anteriormente.

Figura 1. Localización Geográfica; áreas de la Superintendencia de Operaciones Putumayo SOP.

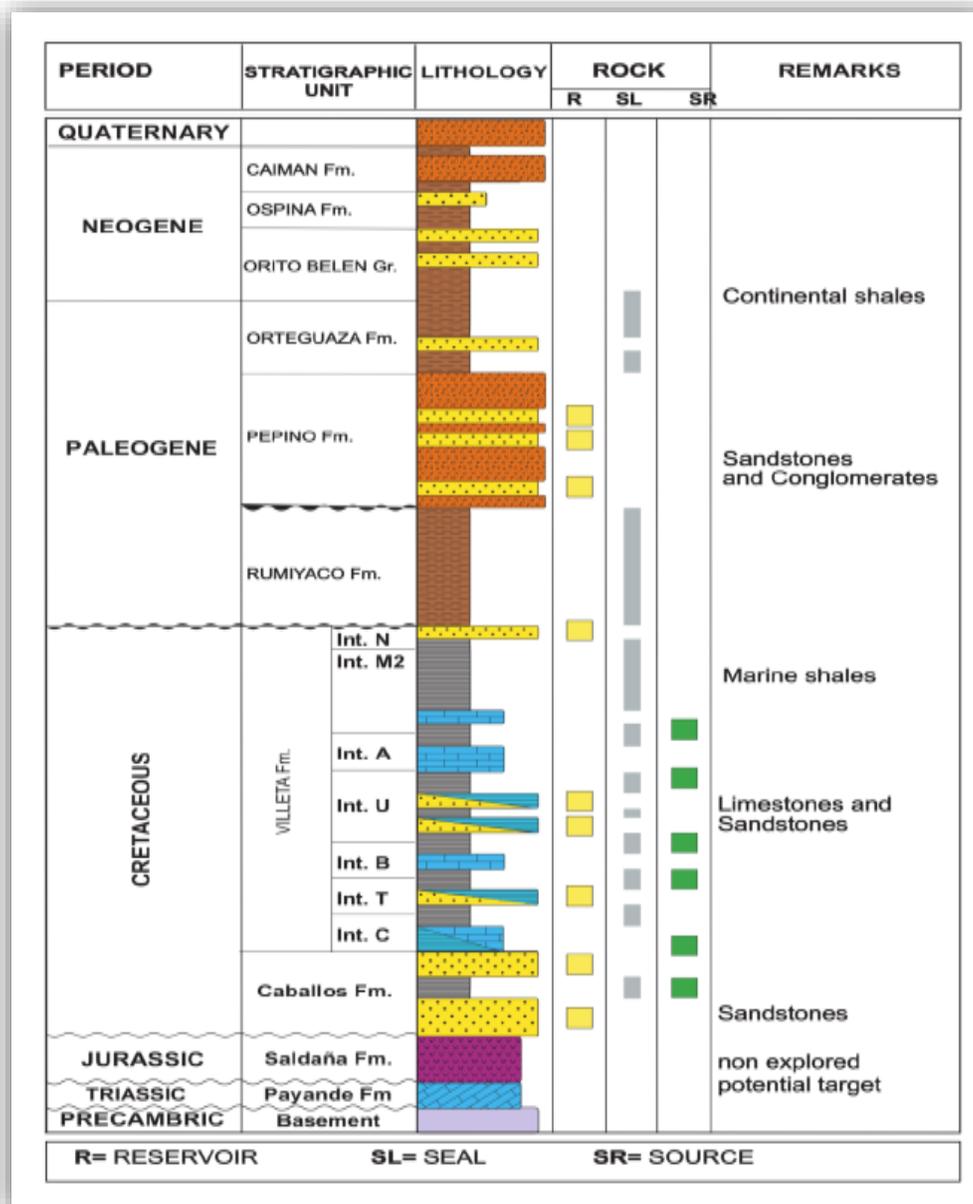


Fuente: Ecopetrol S.A.

2.2 ESTRATIGRAFIA

La Cuenca Caguán-Putumayo tiene una extensión de 104.000 Km², y contiene reservas de más de 365 MMBO. La exploración de la cuenca fue iniciada por Texaco en 1948. Según la ANH (2009, 2) existen dos principales *Plays* estructurales: Falla inversa de alto ángulo, y anticlinales relacionadas con fallas de desgarre, con las cuales está asociada la mayor cantidad de descubrimientos. La figura-2, muestra la columna estratigráfica generalizada de la cuenca Caguán-Putumayo:

Figura 2. Columna estratigráfica generalizada; Cuenca Caguán – Putumayo.



Fuente: Agencia Nacional de Hidrocarburos, ANH.

2.3 MINERALOGIA

A partir de muestras analizadas en las arenas U3 y U1 de la Formación Caballos, se observa que para la arena U3 el cuarzo varía entre 60-87% y la arcilla entre 8-36%; mientras que para la arena U1 el cuarzo varía entre 88-90% y el contenido de arcilla es menor a 5-7%. A simple vista U1 es la arenisca más limpia y de mejor calidad en el campo Sucumbíos. La arcilla predominantemente está compuesta por caolinita, illita y clorita.

2.4 ROCA RESERVORIO

Según la ANH (2009, 2), las areniscas cretácicas de la Formación Caballos son el principal reservorio en la cuenca.

SECTOR CAGUAN: El Sector Caguán, cuenta con las siguientes formaciones: Formación Pepino, Formación San Fernando, Mirador: Conglomerados y areniscas aluviales de origen continental. Los reservorios secundarios se encuentran en el Grupo Macarena, en el sector norte.

SECTOR PUTUMAYO: En el Sector Putumayo, la formación clave es la Formación Caballos. Dicha formación está compuesta por areniscas con porosidades entre 10% y 16%, y permeabilidades promedio de 50 mD.

RESERVORIOS SECUNDARIOS: Areniscas de la Formación Villeta.

2.5 ROCA GENERADORA

SECTOR CAGUAN: Según la ANH (2009, 1), las rocas del Cretáceo pertenecientes al Grupo Macarena en los sectores de la Uribe y la Formación Villeta en el sector de Florencia son las que tienen mayor potencial generador. Adicionalmente no se descarta la presencia de intervalos generadores en la secuencia paleozoica.

SECTOR PUTUMAYO: Según la ANH (2009, 1), los intervalos generadores más estudiados se concentran en el Cretácico y corresponden a las Formaciones Villeta y Caballos con excelente potencial generador de hidrocarburo líquido.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 GENERALIDADES DEL CEMENTO

El cemento se define como una mezcla compleja de calizas, sílice, arcilla y diversos materiales que contienen hierro. Su principal característica es que fragua y desarrolla resistencias a la compresión como resultado de la hidratación. Una vez hidratado, el cemento desarrolla baja permeabilidad y es insoluble en agua, de tal forma que expuesto a ésta no se destruyen sus propiedades; tales atributos son esenciales para que un cemento obtenga y mantenga el aislamiento entre las zonas del subsuelo.

De todos los cementos, el Portland es el más importante en cuanto a términos de calidad, por lo cual es el material idóneo para las operaciones de cementación de pozos petroleros.

3.1.1 Fabricación del cemento

Durante la fabricación del cemento Portland se utilizan como materias primas el clinker y diversos productos naturales y artificiales. El clinker es el principal componente del cemento Portland y se forma tras calcinar caliza y arcilla a una temperatura que está entre 1350°C y 1450°C. Las materias primas, que son de características químicas y mineralógicas diferentes, pasan por un proceso de selección antes de ser sometidas al proceso de cocción en el horno.

3.1.2 Principales compuestos del cemento y sus funciones

Las reacciones de carbonatos y arcillas producidas durante la manufactura del clinker, conducen a la formación de productos que incluyen distintas fases cristalinas. Dichas fases cristalinas se resumen a continuación:

ALUMINATOS Y FERRITOS DE CALCIO

Representados por el ALUMINATO TRICÁLCIO (C3A) y el FERRITO ALUMINATO TETRACÁLCICO (C4AF). Se encuentran en la materia prima principalmente como Óxido de Aluminio (Al_2O_3) y Óxido de Hierro (Fe_2O_3) y son de mucha importancia como fundentes durante el proceso de clinkerización. Por regla general, constituyen un de un 10% a un 20 % del clinker.

ALUMINATO TRICÁLCICO (C3A) $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$: Es responsable de la susceptibilidad al ataque químico de los sulfatos sobre los cementos. Los cementos resistentes a sulfatos deben limitar el contenido de este compuesto, lo que se logra añadiendo óxido férrico transformándolo en C4AF.

FERRITO ALUMINATO TETRACÁLCICO (C4AF) $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$: Reacciona rápido con el agua pero no produce mucho calor de hidratación y resistencia a la compresión; influye en la reología del cemento, formación de geles, y durabilidad.

SILICATOS DE CALCIO

Representados por el SILICATO TRICÁLCICO (C3S) y SILICATO DICÁLCICO (C2S), son la parte principal del clinker (por lo general 75-85%) y básicamente son los elementos deseables para las propiedades de cementación.

El SILICATO TRICÁLCICO (C3S) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, es el componente más abundante en la mayoría de cementos, y tiene como función producir la resistencia temprana o inmediata (1 a 28 días). Reacciona rápidamente con el agua, liberando calor y formando Silicato de Calcio Hidratado (CSH).

El SILICATO DICÁLCICO (C2S) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, es un compuesto de hidratación lenta para formar el mismo tipo de compuestos que el C3S, el Silicato de Calcio Hidratado (CSH). Su hidratación proporciona una ganancia residual de resistencia, ocurriendo en un periodo tardío (luego de 28 días).

OXIDOS LIBRES

Generalmente Oxido de Calcio (CaO) y Óxido de Magnesio (MgO); suelen representar menos del 5 % del clinker. En términos generales son componentes no deseados que indican una cocción insuficiente del clinker.

SULFATOS

Están presentes en cantidades de hasta un 3%, y son resultado del azufre contenido en las materias primas y del combustible transferido al clinker; tienen mucha influencia en las distintas propiedades hidráulicas del cemento.

3.1.3 Hidratación del cemento

La hidratación del cemento es un proceso exotérmico y cada uno de los componentes tiene un característico calor de hidratación que contribuye al total de calor de hidratación liberado. Generalmente la cantidad de calor de hidratación depende de las cantidades relativas de cada uno de los contribuyentes del cemento. Francisco Blanco (2013, 1) indica que el calor de hidratación que se produce en un cemento normal es del orden de 330 a 420 Joule/gramo. (8 a 100 cal/gr). La tabla-1 muestra las características de hidratación de los distintos componentes del clinker del Cemento Portland:

Tabla 1. Características de hidratación de los compuestos mayoritarios del Cemento Portland.

CARACTERISTICAS DE HIDRATACIÓN			
Componente	Velocidad Reacción	Calor Liberado	Contribución a la Resistencia
C3S	Moderada	Moderado	Alta
C2S	Lenta	Bajo	Inicialmente baja, posteriormente alta
C3A	Rápida	Muy Alto	Baja
C4AF	Moderada	Moderado	Baja

Fuente: Francisco Blanco (2013).

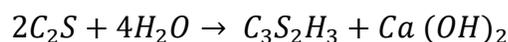
3.1.3.1 Hidratación de la fase silicato

Los silicatos en el cemento son los más abundantes, cerca del 80%. El C3S es el principal constituyente con una concentración del 70% y el C2S no excede el 20%.

Reacción química para el C3S



Reacción química para el C2S



$C_3S \rightarrow$ Silicato tricálcico ($3CaO \cdot SiO_2$)

$C_3S_2H_3 \rightarrow$ Silicato de Calcio Hidratado ($3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 3H_2O$)

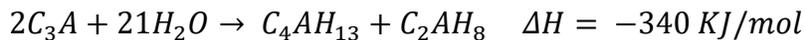
$Ca(OH)_2 \rightarrow$ Hidroxido de Calcio

pH > 12 – Ambiente muy alcalino.

La fórmula $C_3S_2H_3$ (Silicato de calcio Hidratado C-S-H) sólo es una aproximación, porque la composición de este hidrato puede variar en un intervalo bien amplio. Para identificar la morfología del C-S-H, se usan varias técnicas tales como microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia electrónica de transmisión (TEM).

3.1.3.2 Hidratación de la fase aluminato

El C3A es el componente más reactivo durante el tiempo de hidratación del cemento. A pesar de su abundancia considerablemente menor que los silicatos, tiene gran influencia sobre la reología de las lechadas de cementos y en el desarrollo de la resistencia temprana.



Para el caso del C4AF (*Ferrito Aluminato Tetracálcico*), la secuencia en la cual se forman sus productos de hidratación es igual a la de C3A, pero las reacciones son más lentas y la evolución de calor no es tan grande.

3.1.3.3 Fraguado del cemento

Se distinguen dos facetas de la transformación del cemento: "fraguado" y "endurecimiento". Durante el fraguado la pasta pierde su plasticidad llegando a adquirir algo de resistencia, mientras que el endurecimiento se caracteriza por la ganancia progresiva de resistencia. El tiempo transcurrido antes del fraguado depende de la temperatura, la relación agua/cemento y las características del cemento, entre otros.

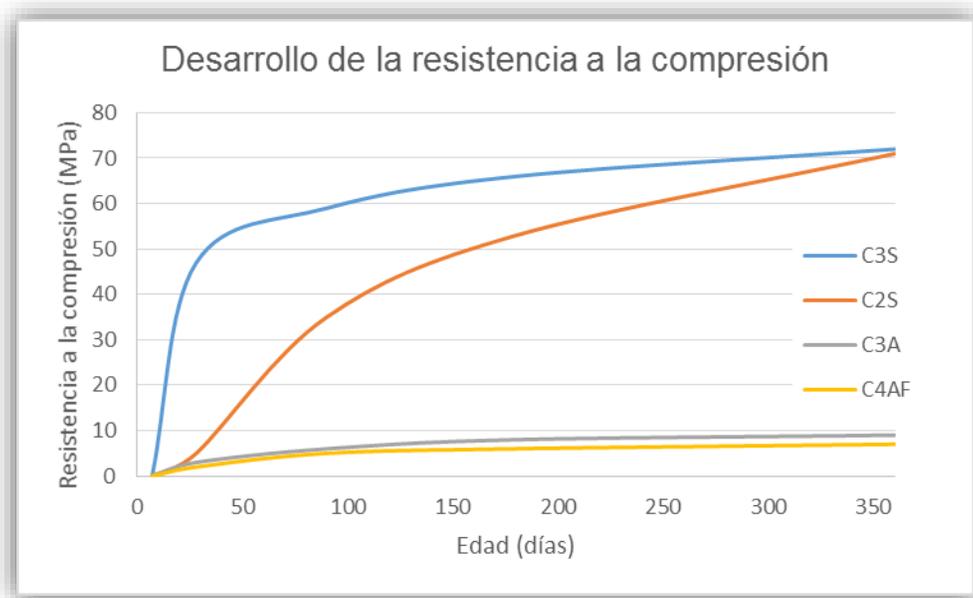
Durante el fraguado, la lechada de cemento experimenta una disminución en el volumen neto; esto ocurre porque la densidad de los materiales hidratados es mayor que la de los reactantes; en el espacio anular, esta disminución del volumen afecta el aislamiento hidráulico y por tanto la capacidad de prevenir migración de fluidos.

3.1.3.4 Desarrollo de la resistencia

Según Francisco Blanco (2013, 2), el desarrollo de la resistencia a la compresión del cemento, se divide en 2 etapas: La ETAPA INICIAL que representa la resistencia mecánica a la compresión desarrollada a los 2 – 7 días, y la ETAPA NORMAL, representa la resistencia obtenida a partir de los 28 días.

En la figura-3 se define la contribución a la resistencia a la compresión de los componentes principales del clinker, en función del tiempo de fraguado:

Figura 3. Desarrollo de la resistencia de los componentes principales del Clinker.



Modificado de: Francisco Blanco (2013, 2).

Conociendo las contribuciones a la resistencia de los componentes mayoritarios del cemento, de forma individual, se puede predecir la resistencia del cemento con base en su composición.

$$Resistencia = a(C3S) + b(C2S) + c(C3A) + d(C4AF)$$

a, b, c y d: porcentaje en volumen de los respectivos componentes.

(n): porcentajes en peso de los componentes.

3.1.4 Clasificación de los cementos según API & ASTM

El instituto Americano del Petróleo API (2002) ha dividido los cementos en “CLASES”, mientras que el ASTM (1990) ha dividido los cementos en “TIPOS”. A continuación se definen las clasificaciones correspondientes.

3.1.4.1 ASTM international (American Society of Testing and Materials) norma C150/C150M

Esta norma divide el cemento Portland en 5 tipos de cemento: tipo I, tipo II, tipo III, tipo IV, and tipo V. En la tabla-2 se distinguen sus principales características:

Tabla 2. Valores promedios típicos de los componentes del Cemento Portland.

CEMENTO	USO	COMPOSICIÓN (%)						
		C3S	C2S	C3A	C4AF	CaSO4	CaO	MgO
Tipo I	Uso general	59	15	12	8	2.9	0.8	2.4
Tipo II	Cuando se desea resistencia moderada a los sulfatos.	46	29	6	12	2.8	0.6	3.0
Tipo III	Cuando se desea alta resistencia temprana.	60	12	12	8	3.9	1.3	2.6
Tipo IV	Cuando se desea bajo calor de hidratación	30	46	5	13	2.9	0.3	2.7
Tipo V	Cuando se desea alta resistencia a los sulfatos.	43	36	4	12	2.7	0.4	1.6

Fuente: ASTM

3.1.4.2 API SPEC 10A (Specification for cements and materials for well cementing).

El instituto Americano del Petróleo API (2002) ha identificado ocho tipos de cemento de acuerdo a su composición y propiedades físicas, y los refiere como “CLASES”:

Clase A, Clase B, Clase C, Clase D, Clase E, Clase F, Clase G y Clase H. Holcim Colombia S.A (2015), muestra en su página web, la composición química típica de los cementos, la cual se ilustra en la tabla-3.

Erick B. Nelson (1990) describe las clases de cemento de la siguiente manera:

CEMENTO CLASE-A. Equivalente al cemento tipo-I. Diseñado para profundidad máxima de 6.000 pies, y temperaturas máximas de 77 °C (170 °F). Bajo contenido de C3A, y calor de hidratación moderado (menor posibilidad de fisuras).

Tabla 3. Composición Química de los Cementos según el Instituto Americano del Petróleo API.

CEMENTO	COMPONENTE (%)			
	C3S	C2S	C3A	C4AF
A	53	24	8	8
B	47	32	5	12
C	58	16	8	8
D, E, F	26	54	2	12
G, H	50	30	5	12

Fuente: Holcim Colombia (2015).

CEMENTO CLASE-B. Equivalente al cemento tipo-II. Menor contenido de C3A, y menor susceptibilidad al ataque de sulfatos.

CEMENTO CLASE-C. Equivalente al cemento tipo-III. Alta resistencia a la compresión temprana, pero pobre desarrollo de la resistencia a la compresión a largo plazo. Alto contenido de C3S y C3A.

Los Cementos CLASE D, E y F son llamados cementos retardados y son usados para alcanzar mayores profundidades (desde diez mil hasta dieciséis mil pies respectivamente). Presentan una significativa reducción de C3A y C3S, y un aumento de tamaño de sus partículas lo que provoca un efecto retardante en el fraguado.

CEMENTO CLASE-G Y CLASE-H. Comúnmente conocidos como cementos petroleros. Su composición química es esencialmente igual; la principal diferencia

radica en su área superficial, los cementos clase G son más gruesos que los cementos clase H, lo que se evidencia a través de sus diferentes requerimientos de agua. Son empleados desde la superficie hasta 8.000 pies; se fabrican en moderada y alta resistencia a los sulfatos. En cuanto a su composición, son similares a los cementos API CLASE-B.

3.1.5 Aditivos comunes del cemento petrolero

Según Michael Michaux (1990), los aditivos son sustancias que permiten adaptar los diferentes cementos a las condiciones específicas de trabajo. Estos aditivos pueden ser entregados en estado granular (sólido) o líquido, y pueden ser mezclados con el cemento, o con el agua de mezcla antes de preparar la lechada. Muchos aditivos afectan más de una propiedad y por tanto deben ser cuidadosamente usados.

3.1.5.1 Aditivos acelerantes

Reducen el tiempo de fraguado, incrementando la velocidad de desarrollo de resistencia a la compresión. Son usados especialmente en pozos poco profundos donde las temperaturas son bajas y la lechada puede tomar un largo periodo de tiempo para fraguar. Los más comunes son: Sulfato de Calcio ($CaSO_4$), Cloruro de Calcio ($CaCl_2$) en porcentajes de 2 a 4% en peso, Cloruro de Sodio ($NaCl$) en porcentajes de 2 a 2.5%.

3.1.5.2 Aditivos retardantes

Son productos químicos que prolongan el tiempo de fraguado inicial de las lechadas, brindando la posibilidad de trabajar el cemento en un amplio rango de temperatura y presión. Los ejemplos más comunes son los Lignosulfonatos de Sodio y Calcio, y los Ácidos Hidroxilcarboxílicos.

3.1.5.3 Aditivos reductores de densidad (extendedores)

Reducen la densidad de la lechada permitiendo ser usados en condiciones donde la presión hidrostática generada pudiera exceder la presión de fractura. Al reducir la densidad, la generación de la resistencia a la compresión inmediata también se reduce. Los aditivos más comunes son: bentonita (2-16%), puzolanas y meta-silicato de Sodio Anhídrido.

3.1.5.4 Aditivos densificantes

Son materiales químicos inertes, de alto peso específico, usados como aditivos cuando se realizan operaciones de cementación en zonas sobrepresurizadas. Los densificantes más comunes usados son:

- Barita (Sulfato de Bario). Usados para alcanzar densidades de lechada por encima de 18 Lb/gal. Puede causar una reducción a la resistencia.
- Hematita (Fe_2O_3). Se usa para elevar la densidad hasta 22 Lb/gal. Requiere necesariamente aditivos reductores de fricción.

3.1.6 Proceso de cementación en la industria petrolera

Paul Buisine (1990) indica que los factores que influyen en el diseño de la cementación de un pozo dependen, en su mayoría, de la profundidad. Los principales aspectos de diseño del trabajo de cementación, son: temperatura, gradientes de fractura y de poro, diámetro de la tubería de revestimiento y diámetro del pozo.

La temperatura es el parámetro de mayor influencia en el diseño de la cementación: afecta la resistencia a la compresión que se desarrolla después del fraguado debido a que la lechada se deshidrata rápidamente con el aumento de la temperatura. Si se alcanzan valores mayores a 110°C, se presenta el fenómeno de retrogresión del cemento, el cual disminuye considerablemente la resistencia a la compresión.

Además, es necesario controlar la densidad de la lechada, la cual debe ser: menor a la densidad de fractura (límite para que no ocurra fracturamiento ni pérdida de circulación) y mayor a la densidad de poro (límite para evitar aporte de fluidos que contaminen la lechada).

3.1.6.1 Cementación primaria

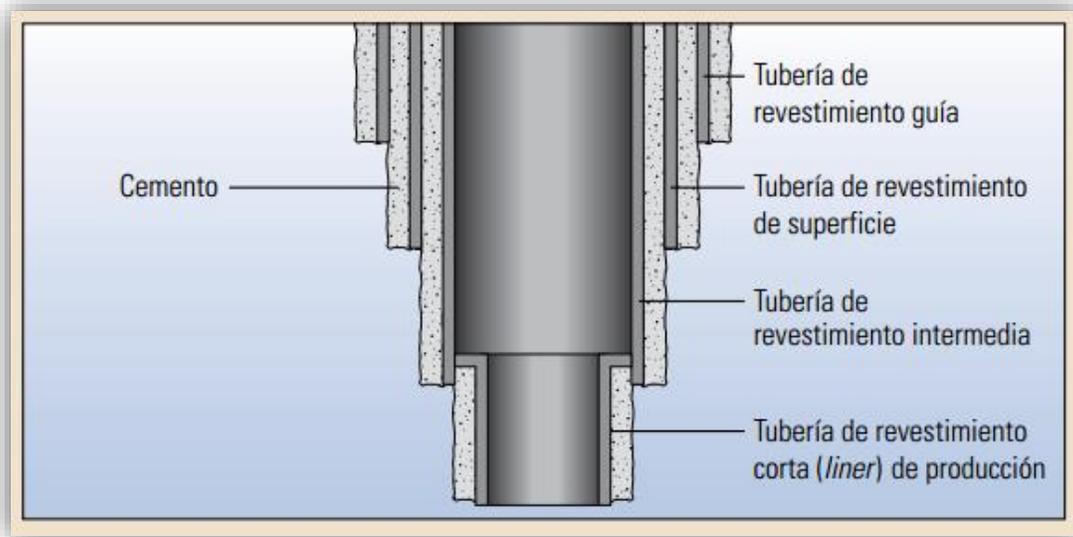
La cementación primaria es el proceso de colocación de la lechada de cemento en el espacio anular existente entre la tubería de revestimiento y la formación, realizado una vez terminada la fase de perforación y la colocación de la tubería de revestimiento en el pozo; la cementación debe cumplir las siguientes funciones:

- Evitar el flujo de los fluidos entre las formaciones.
- Fijar la tubería de revestimiento con la formación (adherencia).

- Evitar surgencias descontroladas de alta presión detrás del revestimiento.
- Aíslar las zonas productoras, previniendo el flujo cruzado entre los intervalos.

La figura-4 ilustra el posicionamiento de la lechada de cemento en el subsuelo, en las diferentes etapas de completamiento.

Figura 4. Esquema del trabajo de cementación detrás del revestidor.



Fuente: OilField Review, Schlumberger.

3.1.6.2 Cementación remedial

Cuando las operaciones de adquisición de registros indican que la cementación es defectuosa, ya sea por la pobre adherencia o el pobre aislamiento zonal, es necesario implementar una técnica de cementación con fines de remediación. La técnica más común es la inyección forzada de cemento, la cual se realiza inyectando la lechada de forma forzada, a través de disparos hechos al revestimiento en la zona defectuosa, hacia el interior del espacio anular para rellenar los espacios vacíos. En muchos casos ésta técnica resulta efectiva.

3.2 DURABILIDAD DEL CEMENTO

El concepto de durabilidad está ampliamente estudiado, por lo que se puede encontrar en la bibliografía diversos análisis que llevan a diferentes definiciones, por ejemplo, el autor Jesús Martín del Río (2004) define la durabilidad del cemento como su capacidad de resistencia a lo largo del tiempo, frente a una variada gama de

acciones de carácter agresivo. La situación real a la que se va a exponer el material será considerada como una situación en la que actúa más de un agente agresivo, por lo que se verá multiplicado el efecto dañino sobre el cemento. A diferencia de lo señalado anteriormente, el Instituto Americano del Petróleo API (2002) define la durabilidad como la capacidad estructural de soportar condiciones que puedan producir su degradación, diferentes a las cargas estructurales para las que está proyectado.

La degradación del cemento, definida como la disminución gradual de sus cualidades o características, es el resultado de una serie de reacciones que toman lugar cuando el agua acidificada por el CO_2 entra en contacto con el pozo. Dependiendo de la composición del agua de formación, el porcentaje de CO_2 , la presión y la temperatura, y la composición del cemento, podría haber diversos resultados tales como incremento en la porosidad y la permeabilidad, o una disminución de la porosidad debido a la precipitación de algunos minerales, resultados que se verán reflejados finalmente en la resistencia del cemento.

Las acciones de carácter agresivo que afectan la durabilidad del cemento, se pueden estructurar de la siguiente manera:

- ACCIONES MECÁNICAS: Sobrecargas, vibraciones, impactos, abrasión.
- ACCIONES FÍSICAS: Oscilaciones térmicas, retrogresión.
- ACCIONES QUÍMICAS: Ácidos, carbonatación, sulfatos, cloruros, componentes reactivos.
- ACCIONES BIOLÓGICAS: Microorganismos.

La acción de los gases ácidos como el dióxido de carbono (CO_2), el cual es objeto del presente estudio, se encuentra dentro del grupo de acciones químicas.

El ejemplo más claro es el proceso de carbonatación, el cual puede definirse como la serie de reacciones químicas mediante las cuales el hidróxido de calcio, se combina con el dióxido de carbono produciendo cambios en la estructura del cemento y modificando sus cualidades tales como resistencia, porosidad, e indirectamente la protección misma de la tubería de revestimiento a la corrosión.

- ACCIONES CONJUNTAS: Dentro de éste grupo se pueden citar acciones que no suelen darse aisladamente. El efecto conjunto de dos o más acciones acelera el deterioro del cemento.

3.3 PROCESOS DE ALTERACIÓN DEL CEMENTO DETRÁS DEL REVESTIDOR

La durabilidad del cemento determina el grado de confiabilidad del aislamiento zonal dentro de la zona de interés del pozo. Este aislamiento zonal se hace menos confiable por la afectación misma de las propiedades del cemento, principalmente resistencia a la compresión. Cuando la resistencia a la compresión del cemento se ve afectada, el sello hidráulico proporcionado por el mismo es menos eficiente, permitiendo el flujo de fluidos no deseados desde el yacimiento hacia superficie.

Las principales causas registradas en la literatura en cuanto a la afectación de la resistencia a la compresión del cemento, demuestran que hay influencia tanto de procesos químicos como de procesos físicos, entre los cuales se conoce la Carbonatación y la Retrogresión.

3.3.1 Procesos químicos: carbonatación

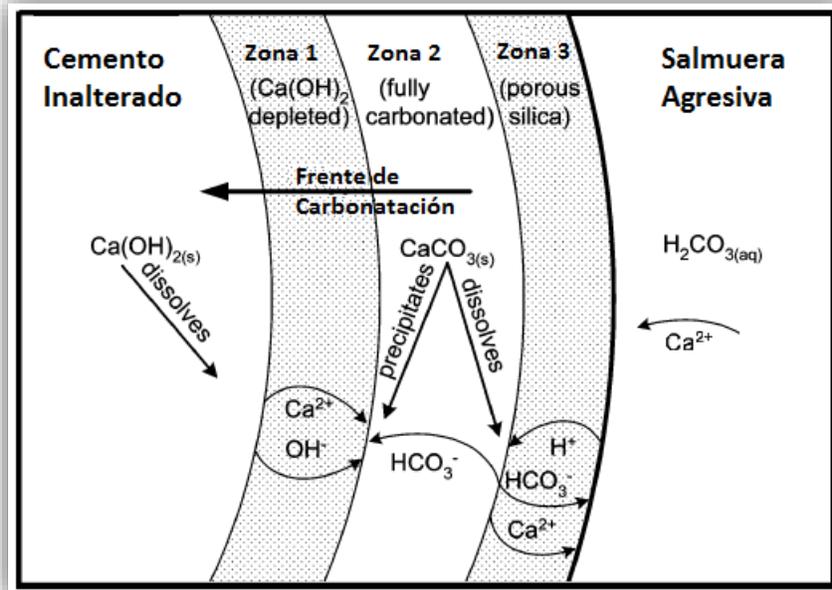
La alta alcalinidad del cemento que promueve la formación de una capa de óxidos pasivantes sobre la tubería de revestimiento, es debida principalmente a la Portlandita (Hidróxido de Calcio $Ca(OH)_2$) formada durante la hidratación del cemento. Esto sitúa el pH del sistema en valores entre 12,6 y 14.

La exposición del cemento a ambientes acuosos saturados con CO_2 disminuye el pH; este proceso de descenso de la alcalinidad se denomina genéricamente 'CARBONATACIÓN'. Según Rafael Bolívar et al. (2008), además del efecto corrosivo sobre la tubería de revestimiento debido al descenso del pH, la carbonatación puede dar lugar a aumentos iniciales en la resistencia a la compresión seguidos de microfisuración que finalmente afectan la integridad del pozo.

El agua saturada de CO_2 penetra el cemento a través de los poros capilares. Los iones CO_3^{2-} generados en la hidratación del CO_2 reaccionan con los iones Ca^{2+} presentes en el cemento, formando Carbonato de Calcio ($CaCO_3$). Esta reacción también se puede producir con los iones del gel CSH (Silicatos de Calcio Hidratados), aluminatos y sulfoaluminatos. El $CaCO_3$ formado, según las condiciones de agresividad, puede precipitar dentro de la red poral disminuyendo la porosidad, o puede disolverse y ser lixiviado por el fluido externo aumentando la porosidad.

Las reacciones electroquímicas involucradas en el proceso de carbonatación son mostradas en la figura-5.

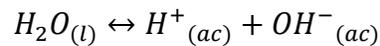
Figura 5. Reacciones electroquímicas dentro de la red poral del cemento.



Fuente: Rafael Bolívar et al (2008).

3.3.1.1 Reacciones que involucran el agua

- Disociación del agua. El agua se disocia en una proporción muy pequeña y forma iones hidrógeno e hidroxilo.

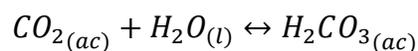


3.3.1.2 Reacciones que involucran el dióxido de carbono

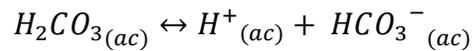
- Disociación del Dióxido de Carbono. El CO_2 gaseoso en contacto con el agua pasa al medio acuoso en una pequeña proporción. Según la ley de Henry, la solubilidad de CO_2 en el agua es proporcional a su presión parcial, y se calcula conociendo la constante de Henry y la fugacidad del CO_2 .



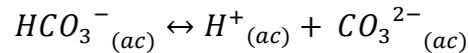
- Hidratación del Dióxido de Carbono. El CO_2 disuelto en el medio acuoso reacciona con el agua para formar el ácido carbónico que es un ácido débil.



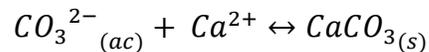
- Disociación del Ácido Carbónico. El ácido carbónico se disocia y forma iones hidrógeno y bicarbonato.



- Disociación del anión Bicarbonato. El ion bicarbonato se disocia y forma el ion carbonato y el ion hidrógeno. La constante de equilibrio es 4.7×10^{-11} a 77 °F.

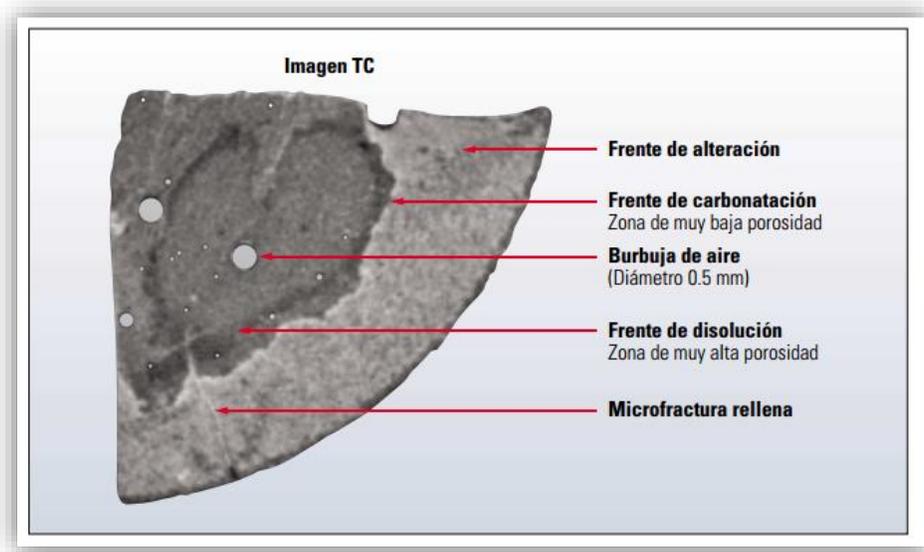


- Precipitación del Carbonato de Calcio. Finalmente, el anión Bicarbonato, reacción con el Calcio presente en el cemento, para formar Carbonato.



Los principales factores que se deben considerar en el proceso de carbonatación son la porosidad, el tipo de cemento, el tiempo de fraguado, la relación agua/cemento, y las condiciones experimentales de presión y temperatura: la red poral constituye el camino de avance del CO_2 , además, la porosidad está condicionada por el tipo y la cantidad de cemento, el nivel de compactación y la relación agua/cemento; un mal fraguado o una mala compactación del cemento, pueden dar lugar a una elevada porosidad. La figura-6 ilustra el frente de carbonatación visto desde una imagen tomográfica.

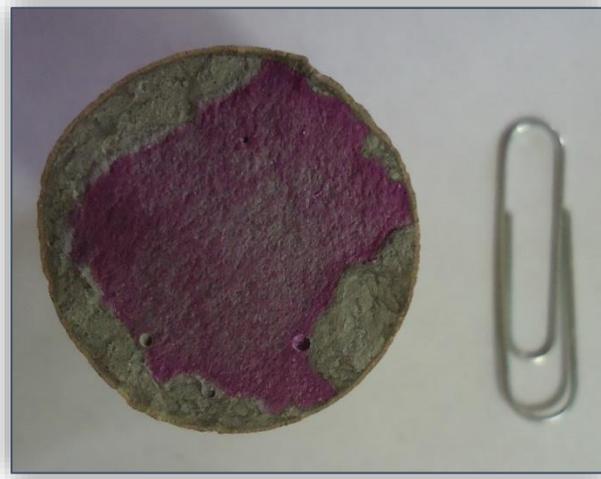
Figura 6. Medición del frente de carbonatación usando imagen tomográfica.



Fuente: OilField Review, (2006)

García Isabel (2011) indica que el fenómeno de carbonatación es progresivo pero lento; esto permite idealizar un "frente de carbonatación" que avanza hacia el interior del hormigón: hacia el exterior de este "frente", el pH es aproximadamente 9 y hacia el interior, se mantiene alrededor de 12,5. Para valores de pH inferiores a 11, se pierde la condición de pasividad y las condiciones del medio son favorables para la corrosión. Una forma sencilla de determinar la posición del frente de carbonatación es el empleo de una solución de fenolftaleína en alcohol, que muestra un color fucsia intenso en la zona no carbonatada; la Foto 1 muestra el avance del frente de carbonatación medido con éste método.

Foto 1. Ejemplo del avance del frente de carbonatación usando fenolftaleína.



Fuente: Autor.

3.3.1.3 Velocidad de avance del frente de carbonatación

Dado que el ingreso del CO_2 es un proceso de tipo difusivo, puede estimarse que el espesor de la capa carbonatada es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo. Dicha proporcionalidad puede expresarse como una ecuación, si se conoce el valor de la constante K o constante de carbonatación.

$$x = K\sqrt{t}$$

x = Profundidad de Carbonatación (mm)

K = coeficiente de carbonatación (mm/año^{0.5})

t = tiempo (año)

La Constante de Carbonatación K , depende principalmente de la concentración de CO_2 , la permeabilidad y del contenido de CaO del cemento hidratado. Se sabe que la carbonatación se amplifica al disminuir la cantidad de cemento, por la disminución de la reserva alcalina. En todo proceso de difusión de gases en medios porosos es fundamental el camino libre del que puedan disponer, es decir, dependiendo de la estructura porosa y de la cantidad de materia que lo obstruye, se reduce el área de paso.

Puesto que la difusión del CO_2 en el aire es mucho mayor que la difusión en los poros humectados (humedad mayor a 0%), es necesario para el presente experimento realizar un proceso de secado a las muestras antes de ser sometidas a la experimentación.

El uso de la Ley de Fick se puede calcular la Constante de Difusión (K); sin embargo, también se puede calcular a partir de la siguiente ecuación [referenciar]:

$$K = \frac{2D \times C^{1/2}}{M}$$

D = Difusión del CO_2 en el cemento

C = Concentración del CO_2

M = Concentración de Oxido de Calcio Hidratado (CaO)

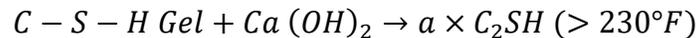
3.3.1.4 Modelos para predecir la carbonatación

La mayor parte de los modelos existentes para predecir la *profundidad de carbonatación* en el cemento están basados en soluciones de la ecuación de difusión de la Ley de Fick. Calculando la constante de carbonatación para un cierto tiempo, esta ecuación se puede utilizar para predecir profundidades de carbonatación a diferentes edades del cemento.

Algunos autores han planteado expresiones para calcular la velocidad de carbonatación de cementos usados en la construcción de edificaciones, en función de diferentes factores como la resistencia mecánica, la concentración de CO_2 , la temperatura, el tiempo de fraguado, entre otros. Papadakis y Castellote, proponen modelos basados en el coeficiente de difusión del CO_2 , mientras que Parrott formula su modelo en función de la permeabilidad. Dichos modelos no serán tratados a profundidad en el presente estudio, pero se recomienda usar en futuros proyectos de investigación.

3.3.2 Procesos físicos: retrogresión

Según Erick B. Nelson (1990) los cementos tipo Portland sufren una disminución de su resistencia a la compresión, por encima de los 110°C (230°F) y presentan un aumento de la permeabilidad debido a la formación de cristales más densos de alfasilicato dicálcico hidratado ($\text{Ca}_2(\text{HSiO}_4)\text{OH}$) originados a partir de la metamorfosis de la fase de silicato de calcio hidratado la cual presenta una estructura amorfa; este fenómeno es conocido como retrogresión térmica.



El material presente en esta última fase es altamente cristalino y más denso que el de la fase de silicato de calcio hidratado, pero debido a que es mucho más compacto aumenta su porosidad; lo anterior trae como consecuencia un cambio estructural responsable de la expansión y microfracturación interna y la subsecuente disminución de la resistencia a la compresión.

Por otro lado, Schlumberger (2014) afirma que en el intervalo de 250 a 450 °F, la disminución de la resistencia a la compresión es lenta, mientras que por encima de los 450°F, es pronunciada; este problema puede ser prevenido por la reducción de la relación CaO/SiO_2 , la cual se logra reemplazando parcialmente al cemento por cuarzo molido (material puzolánicos).

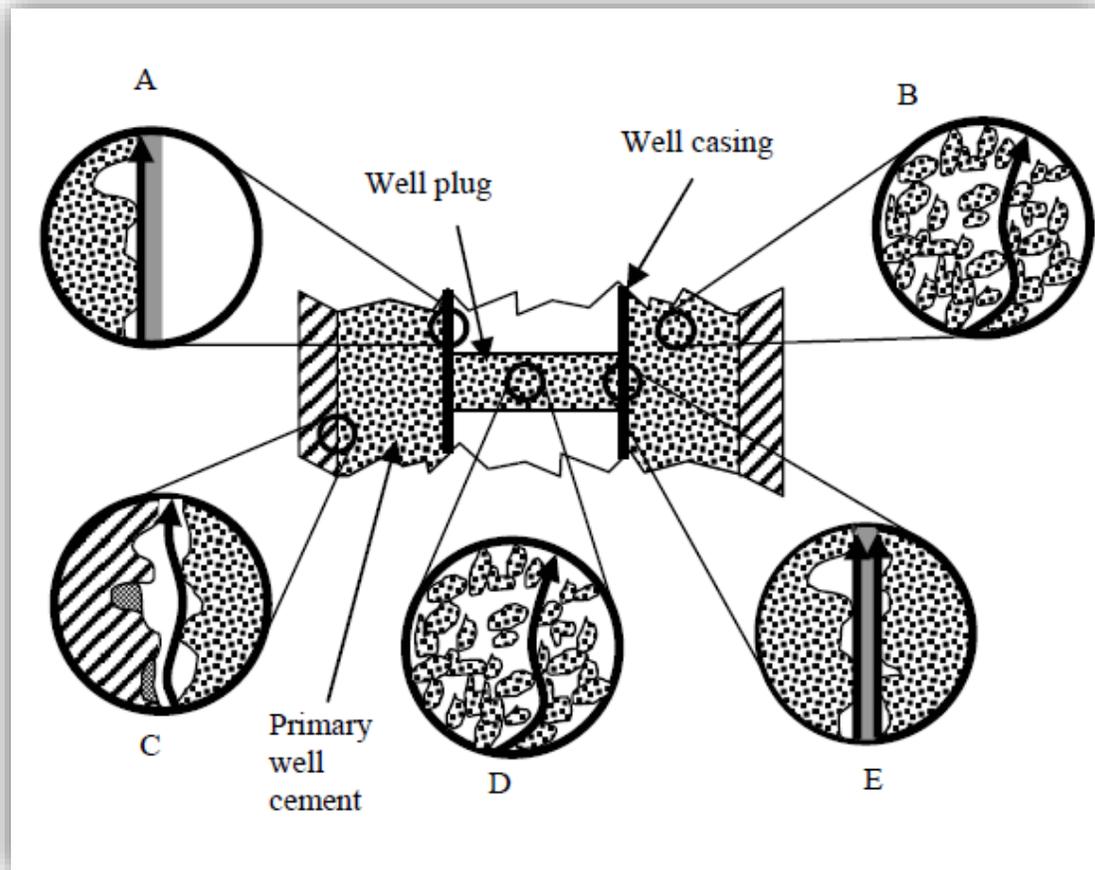
Erick B. Nelson (1990) propone la adición de arena o harina de sílice para favorecer la formación de tobermorita ($\text{Ca}_5(\text{H}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), lo que permitiría resolver inconvenientes ocasionados por la retrogresión térmica en los procesos de cementación de pozos.

3.4 ADHERENCIA CEMENTO–REVESTIDOR Y CEMENTO–FORMACIÓN

El proceso de corrosión, que comienza en el momento en que se funde el acero, se acelera en el campo petrolero debido a la presencia de especies ácidas (CO_2) en muchos fluidos de formación, y a causa de las presiones y temperaturas elevadas de las formaciones productivas.

Entre las consecuencias de la corrosión se encuentran la reducción del espesor de las paredes, la pérdida de resistencia, ductilidad y resistencia al impacto, y la pérdida de adherencia entre la tubería de revestimiento y el cemento. La figura-7 ilustra lo posibles escenarios de la pérdida de aislamiento hidráulico.

Figura 7. Ejemplos de posibles canales causados por el Dióxido de Carbono en pozos revestidos.



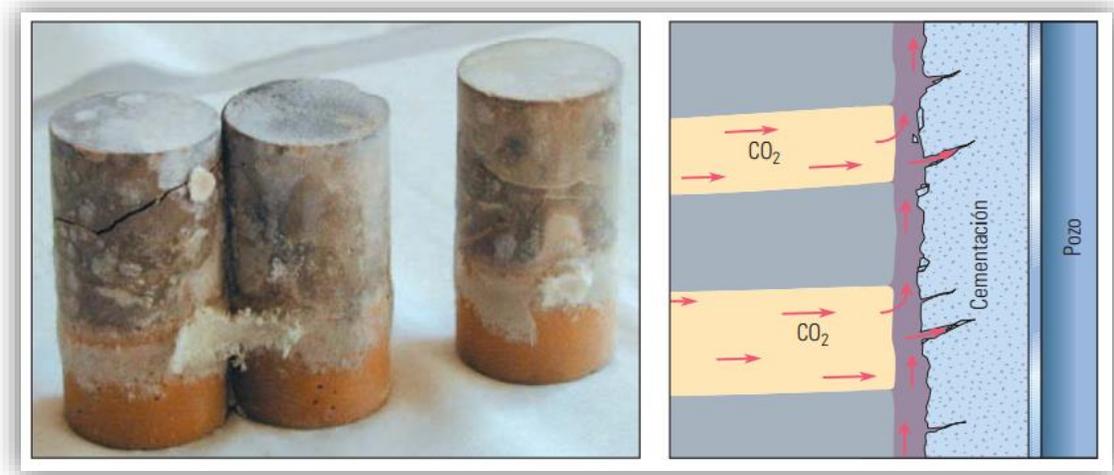
Fuente: Celia et al (2004)

Una clave para el aislamiento zonal a largo plazo es, en primer lugar, la obtención de un buen sello. Para determinar si se ha alcanzado ese objetivo, se han desarrollado herramientas sónicas y ultrasónicas de adquisición de registros, que han sido mejoradas con el tiempo, en un esfuerzo para cuantificar la adherencia entre el cemento y la tubería de revestimiento.

OilField Review (2004) indica que el aumento de permeabilidad y porosidad a causa del deterioro del cemento acelera la corrosión del revestidor, dando paso a la pérdida del aislamiento hidráulico. El microfracturamiento del cemento a causa de la retrogresión térmica facilita el proceso de carbonatación.

La Figura 8 ilustra la formación de canales permeables a través del cemento, causados por la acción del CO₂.

Figura 8. Formación de canales permeables en el cemento a causa del Dióxido de Carbono.



Fuente: OilField Review (2004).

La corrosión de metales en medio acuoso, es un proceso de naturaleza electroquímica que involucra reacciones de oxidación y reducción, que ocasiona el deterioro del material y de sus propiedades. El origen del fenómeno es la presencia de heterogeneidades en la superficie de los metales, que producen zonas de diferentes niveles de energía y propician la formación de la celda electroquímica. La zona anódica y la zona catódica están localizadas en la superficie del acero, mientras que el cemento actúa como el electrolito, completándose así los elementos que se requieren para formar la celda electroquímica.

Las fugas en la tubería de revestimiento se producen generalmente como resultado de la corrosión excesiva del sistema de producción, tanto en la sarta de revestimiento como en el cemento que cumple la función de sello hidráulico; estas fugas son debidas en gran parte a la pérdida de adherencia entre la tubería de revestimiento y el cemento.

Es probable que dichas fugas permitan el ingreso de fluidos indeseados en la sarta de producción del pozo; OilField Review (2013) indica que en casos severos puede ser necesario que el operador extraiga y reemplace toda la sarta de revestimiento y deba realizarse trabajos de cementación remedial.

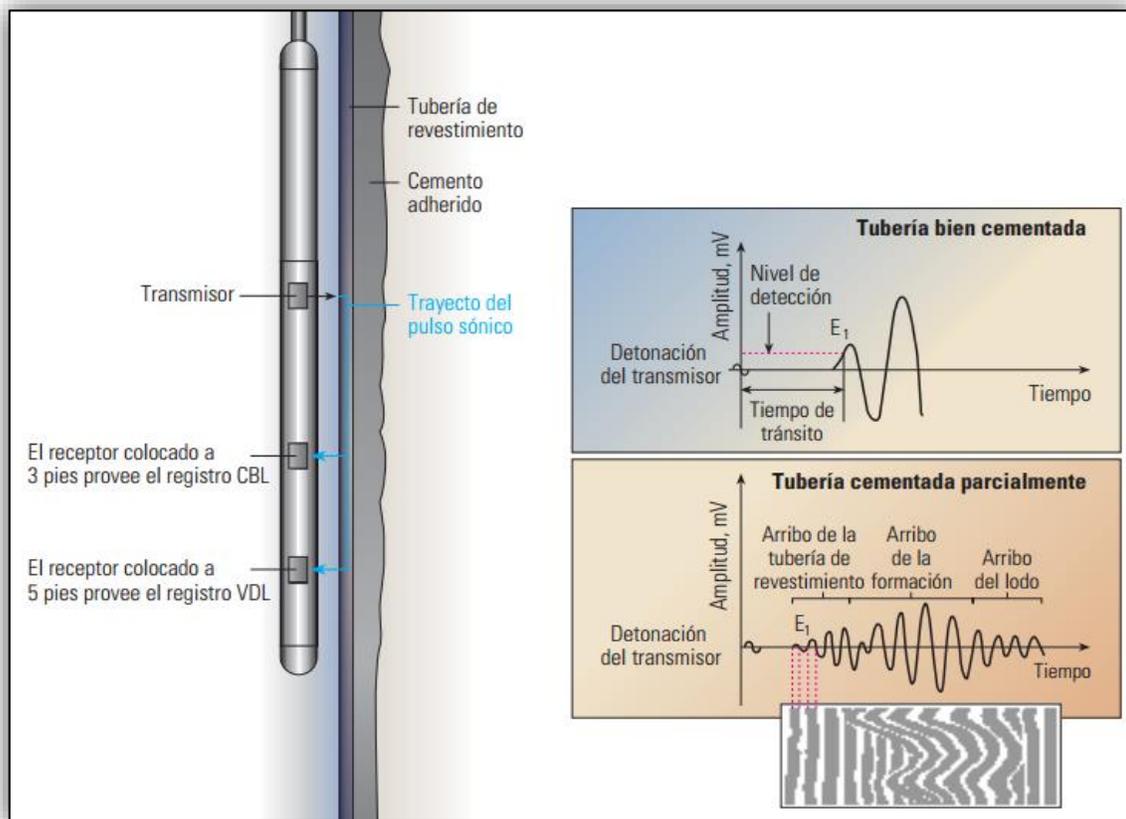
3.5 MEDICIONES EN CAMPO VS MEDICIONES EN LABORATORIO

La resistencia a la compresión y la adherencia del cemento, se mide en campo con herramientas ultrasónicas (CBL-VDL). Con el fin de relacionar dichas mediciones con la data obtenida en laboratorio, es necesario contar con distintos perfiles CBL-VDL registrados para un mismo pozo en diferentes fechas distribuidas a lo largo de su vida productiva; esto permite relacionar los cambios que ha sufrido el cemento a condiciones de yacimiento a través de varios años de producción, con los datos simulados en laboratorio de forma acelerada en pocos meses.

3.5.1 Registros de evaluación de la cementación

La herramienta sónica CBL-VDL de Schlumberger (2008) mide la amplitud de regreso de una señal acústica disparada hacia la formación. La amplitud se relaciona directamente con el grado de resonancia de la tubería de revestimiento. La figura-9 ilustra el arreglo de la herramienta CBL-VDL, y sus principios básicos de operación.

Figura 9. Principios básicos de la herramienta ultrasónica CBL-VDL.



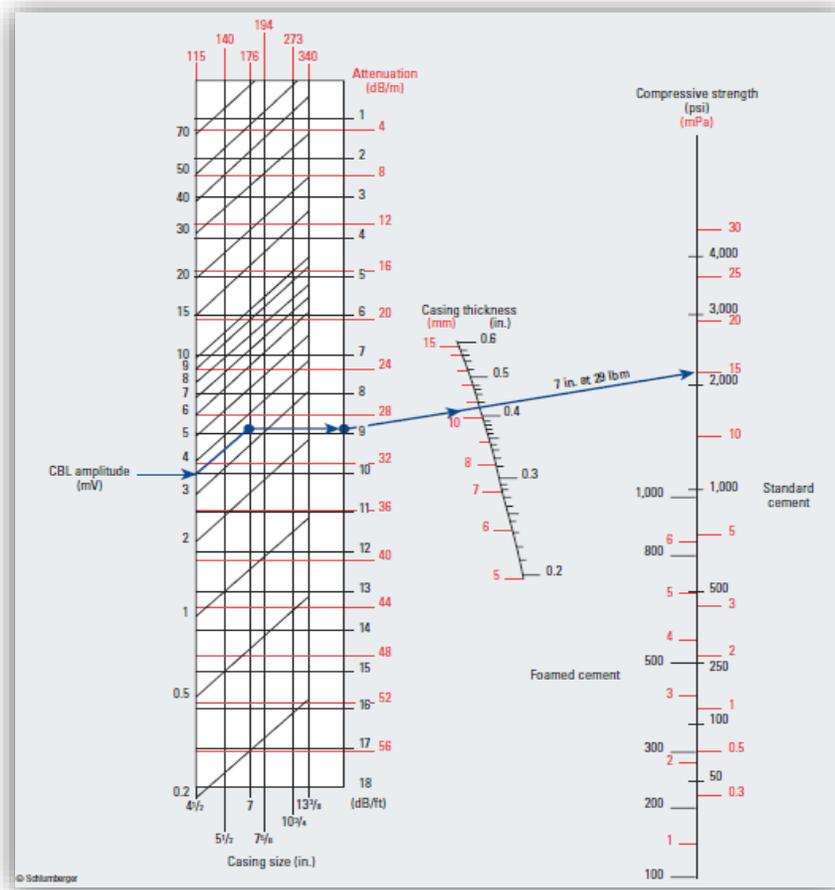
Fuente: Schlumberger (2008).

3.5.1.1 Nomograma para calcular resistencia a la compresión a partir de lecturas de amplitud del CBL

Experimentos realizados por Western Atlas (1989) proporcionaron una relación inicial entre la resistencia a la compresión del cemento y la amplitud de la onda acústica medida en los registros CBL-VDL. Como resultado surgió un Nomograma que permite calcular la resistencia a la compresión y la amplitud, a partir de la atenuación medida en dB/ft, válido para cementos petroleros usados en trabajos convencionales de cementación.

A raíz de la utilización de los cementos livianos, Schlumberger (1993) amplió el experimento realizado por Western Atlas con el fin de evaluar acertadamente los trabajos de cementación llevados a cabo con este tipo de cemento. El Nomograma ilustrado en la Figura 10, resultado de la experimentación mencionada, es usado ampliamente en la actualidad para calcular la amplitud y con ello la resistencia a la compresión del cemento usado en los trabajos de cementación.

Figura 10. Nomograma que relaciona amplitud, atenuación y resistencia a la compresión del cemento.



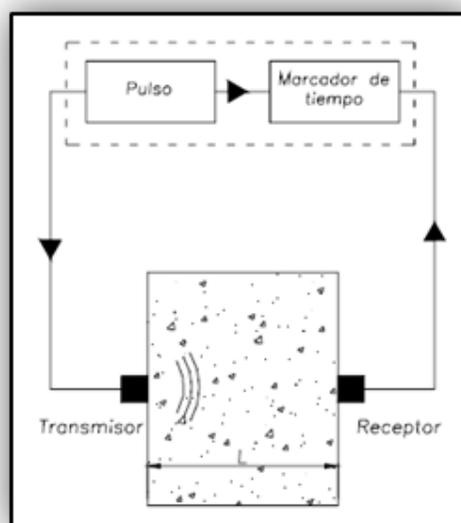
Fuente: Schlumberger (2013).

3.5.2 Mediciones ultrasónicas en laboratorio

El método ultrasónico está basado en la propagación de ondas en un medio material y es frecuentemente utilizado cuando se trata de determinar la uniformidad de un elemento. La velocidad de estas ondas depende de las propiedades elásticas del medio, de tal manera que, conociendo la velocidad del sonido y la masa del sólido, se pueden estimar las propiedades elásticas del medio, mismas que se pueden relacionar con los parámetros de calidad del material. Cualquiera que sea el medio de propagación de las ondas, este método tiene como principal ventaja necesitar una única medida para obtener un valor representativo. Ésta técnica desarrollada por Leslie y Cheesman en Canadá (Malhotra y Carino 1991) se ha convertido en la base del estudio de la calidad del cemento.

La prueba ultrasónica según lo descrito en la norma ASTM C597 (2009), determina la velocidad de la propagación de un pulso de energía vibratoria a través de una muestra de cemento. El principio operacional del equipo moderno de prueba se ilustra en la figura-11. Un transductor envía una onda ultrasónica de corta-duración a un transductor de recepción, haciendo el transductor vibrar en su frecuencia resonante. Cuando se recibe el pulso, el temporizador electrónico visualiza el tiempo transcurrido del recorrido, lo que permite obtener la velocidad del pulso a través del cemento si se conoce la distancia que separa los dos transductores. Antonio Céspedes (2003) sugiere que las vibraciones del transductor se deben transferir al cemento a través de un líquido viscoso como acoplador.

Figura 11. Esquema del equipo de ensayo de pulsos ultrasónicos.



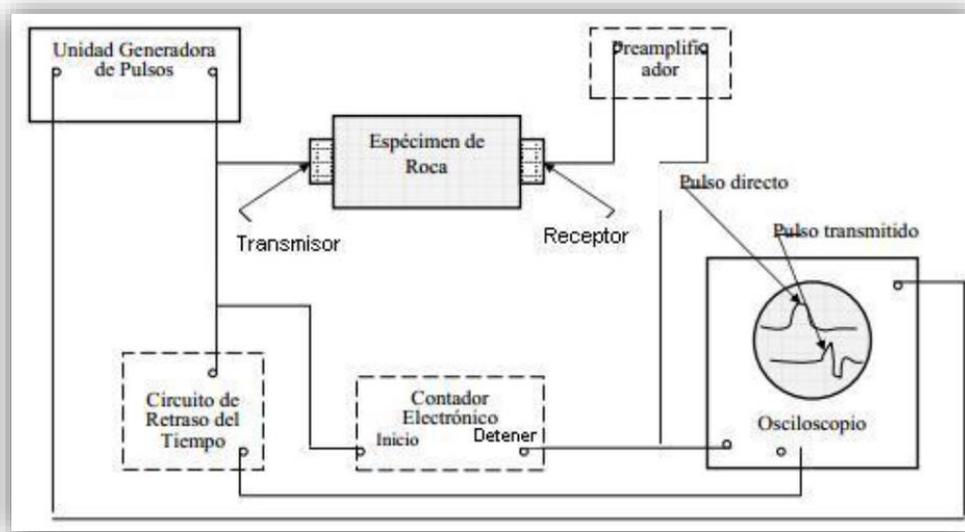
Fuente: Antonio Céspedes (2003)

3.5.2.1 Adquisición y pre-procesamiento de señales ultrasónicas

La técnica ultrasónica, para la determinación de la velocidad del sonido en un material, utiliza como equipo fundamental un arreglo conformado por: un generador y un receptor de pulso ultrasónico, un transductor (emisor – receptor) de pulsos en contacto con la muestra y un osciloscopio que puede caracterizar el oscilograma resultante de la onda que viaja por la muestra de cemento.

Con el fin de hacer el proceso más eficiente y obtener menor error humano en los resultados de medición de la onda ultrasónica, se mejoró el equipo con el que cuenta el laboratorio de pruebas especiales (LAPE) diseñando la interfaz que permitió visualizar éste proceso de medición de manera computarizada. El arreglo final del equipo con el que se determinó la velocidad ultrasónica se ilustra en la figura-12:

Figura 12. Arreglo final del equipo de pulso ultrasónico.



Fuente: Autor.

3.5.2.2 Transceptor ultrasónico

El equipo de medición ultrasónico con el que cuenta la Universidad Surcolombiana, ilustrado en la figura-13, es el transceptor (transmisor-receptor) de ultrasonido modelo 5077PR marca Olympus (ver anexo-1). El equipo es de control manual y constituye el componente ideal para aplicaciones convencionales y de alta frecuencia; combina dos características fundamentales: recepción de bajo ruido y excelente capacidad en el control de la señal de emisión.

Figura 13. Transceptor de ultrasonido 5077PR Olympus.



Fuente: autor.

El emisor genera un impulso eléctrico que excita un transductor, el cual convierte la señal eléctrica en energía mecánica, creando la onda de ultrasonido. En aplicaciones de transmisión directa, estas ondas viajan del transductor emisor a través de la pieza bajo ensayo hasta un segundo transductor que actúa como receptor, el cual se encarga de convertir el impulso mecánico en una señal eléctrica amplificada y acondicionada.

A continuación, las características principales del equipo emisor-receptor 5077PR:

- Optimización de las aplicaciones convencionales (54 KHz) y de alta frecuencia.
- Emisión de pulsos de ondas cuadradas ajustables (-400V, -300V, -200V ó -100V).
- Control en el panel delantero para ajustar rápida y fácilmente los parámetros para optimizar la respuesta de la señal.
- Rango dinámico con ajustes de sensibilidad de 1 dB mediante interruptor de palanca en el panel delantero.
- Amplificación del receptor con bajo nivel de ruido y optimización del emisor. Estas condiciones aseguran una relación señal-ruido alta.
- Salida no rectificadora (RF) de ± 1 V para una impedancia del cable conductor de 50 Ω .

3.5.2.3 Transductores ultrasónicos

Se utilizaron dos transductores ultrasónicos marca Olympus con referencia V318-SU, ilustrados en la figura-14, uno como emisor y el otro como receptor. Dichos transductores poseen frecuencia natural de 0.5 Mhz, ganancia de 40 dB y atenuación en el receptor de 36dB con carga de 50 ohmios, condiciones que aseguran sensibilidad y resolución adecuadas para las mediciones requeridas en el presente proyecto. Las señales que entregan están entre 0 – 5V en la señal de transmisión y -2.5 – 3.5 V en la señal de recepción, valores que exceden la capacidad del Arduino.

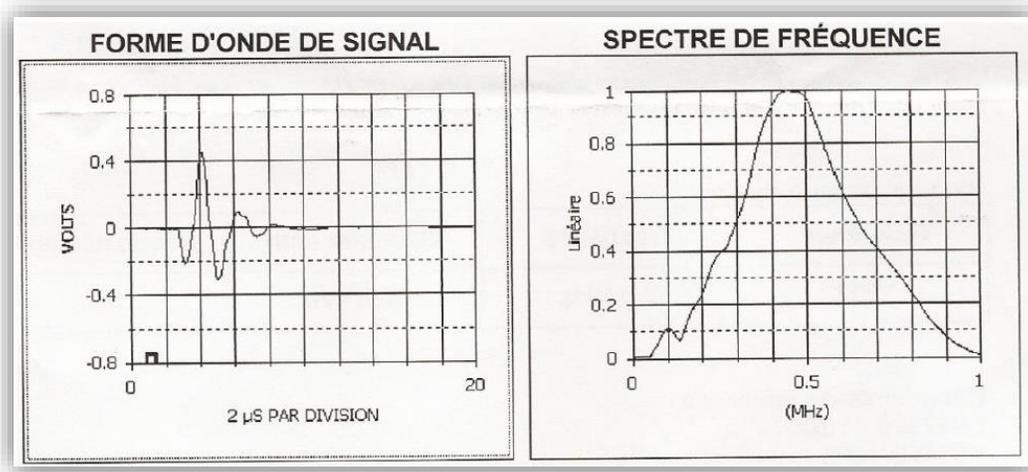
Figura 14. Transductor ultrasónico V318-SU Olympus.



Fuente: autor.

En la Figura 15 se muestran la longitud y forma del pulso y el ancho de banda de la señal obtenida de los transductores ultrasónicos V318-SU de Olympus.

Figura 15. (Izquierda) Forma de Onda de la señal. (Derecha) Ancho de banda de frecuencia.

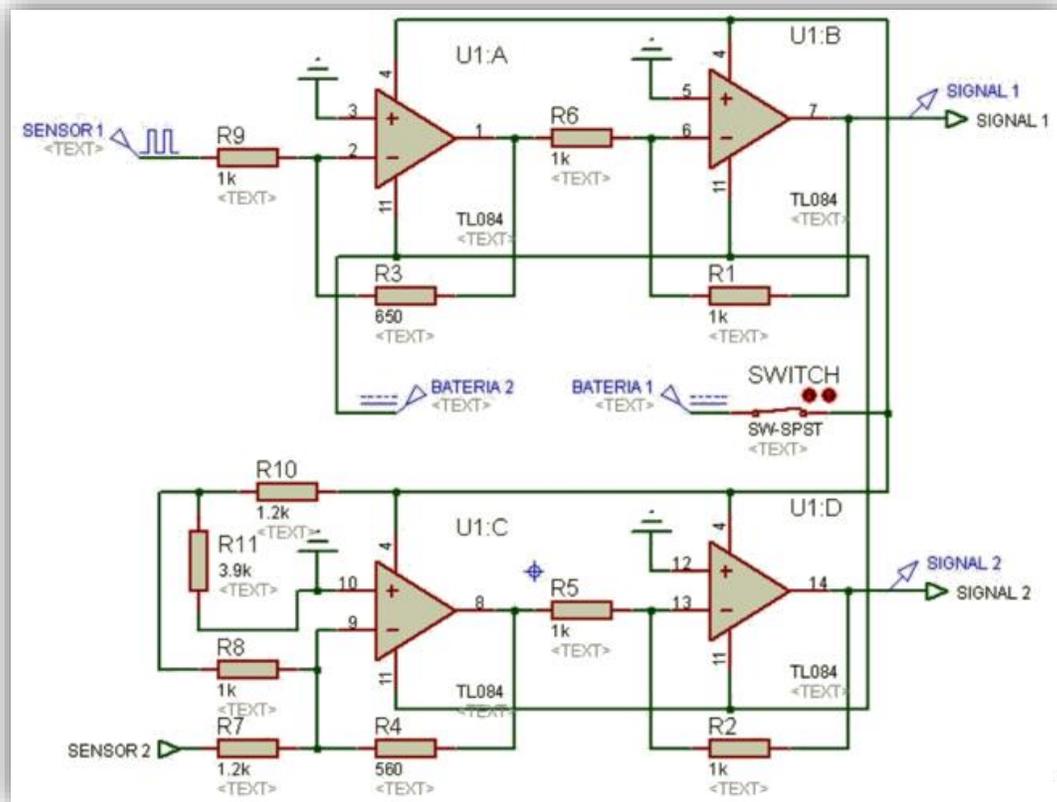


Fuente: Manual de operación transeptor ultrasónico 5077PR Olympus.

3.5.2.4 Adecuación de la señal

Debido a que los niveles de voltaje entregados por los sensores están por fuera del rango que usa la tarjeta de adquisición, se diseñó una etapa de adecuación de la señal. La etapa usa dos amplificadores operacionales, el primero como sumador inversor y el segundo como inversor básico. La figura-16 ilustra el esquema de adecuación de la señal.

Figura 16. Esquema de adecuación de la señal; medición de pulso ultrasónico.



Fuente: autor.

El equipo diseñado para toda la adquisición se alimenta con dos baterías de 9V aprovechando el bajo consumo de los componentes.

La adquisición y pre-procesamiento de los datos entregados por el Transductor se implementó usando una tarjeta Arduino DUE en la cual se conectaron las dos señales análogas que salen del Transceptor de Ultrasonido correspondientes al tiempo de transmisión y recepción de las señales (antes se conectaban a un osciloscopio). La información es enviada hacia un computador de manera inalámbrica a través de módulos ZigBee para ser finalmente visualizada por el usuario en una interfaz gráfica LabView en un computador.

3.5.2.5 Tarjeta de adquisición Arduino

Arduino es una plataforma de hardware libre, basada en una placa con un microcontrolador y un entorno de desarrollo, diseñada para facilitar el uso de la electrónica en proyectos multidisciplinarios, simplificando el trabajo con microcontroladores y acelerando su desarrollo con alta eficiencia; al final se obtuvieron sistemas confiables, duraderos y a un costo muy bajo.

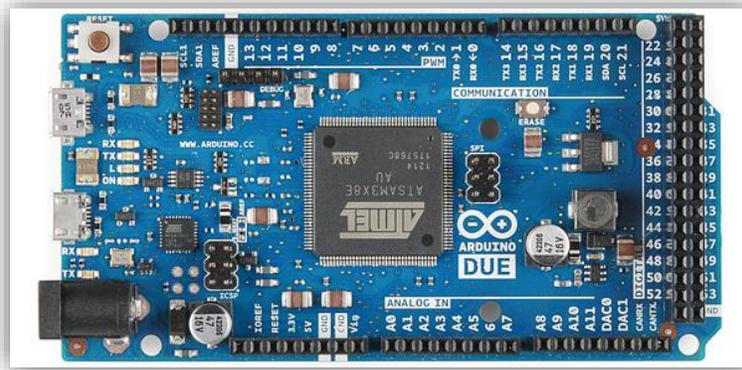
Específicamente para éste proyecto se necesitaba un dispositivo que lograra recibir la señal análoga y enviarla de manera digital hacia el computador, adicionalmente debe presentar excelente resistencia al ruido y una alta precisión a pequeños cambios de voltaje. El dispositivo elegido inicialmente para realizar la adquisición de datos era el Arduino UNO R3, sin embargo, durante el desarrollo del proyecto se presentaron problemas por la frecuencia de la señal análoga al comprobar que presentaba una frecuencia de 100KHz y no de 500Hz como inicialmente se había estipulado.

Esto requería que el convertidor análogo-digital lograra alcanzar frecuencia de al menos 200 KHz, la frecuencia máxima a la cual puede trabajar la placa Arduino UNO es de 66.5 KHz. Por tal motivo se debió modificar la tarjeta y se implementó una Tarjeta Arduino DUE, la cual fue configurada para alcanzar una frecuencia de muestreo de 2MHz, suficientes para obtener una resolución de 0.5 uSeg en el resultado de las mediciones.

La tarjeta Arduino DUE se basa en un microcontrolador ARM CortexM3 de 32 bits programable a través de la IDE Arduino. Aumenta la velocidad de cálculo manteniendo el lenguaje de programación muy similar al Arduino UNO. Dispone de 54 pines de entradas / salidas digitales, 12 entradas analógicas, 4 UARTs (puertas seriales), un reloj de 84 MHz, una conexión USB-OTG, 2 DAC, 2 TWI, un conector de alimentación, una cabecera de SPI, un encabezado JTAG, un botón de reset y un botón de borrado.

Luego de obtener los valores de las señales digitalizadas, éstos serán almacenados en el buffer de la tarjeta, para luego ser enviados de manera inalámbrica al computador, esto se hace necesario porque no es posible alcanzar una velocidad de transmisión que permita hacer el envío en tiempo real. El buffer cuenta con capacidad de almacenar 100 datos, es decir, puede almacenar una señal de hasta 50 uSeg. Suficientes para realizar la prueba a las muestras objeto de estudio en este proyecto.

Figura 17. Placa Arduino DUE.



Fuente: autor.

3.5.2.6 Módulos inalámbricos

La tecnología ZigBee es un protocolo de comunicación inalámbrica basado en el estándar 802.15.4 ideal para aplicaciones de baja velocidad entre dos o más dispositivos, bajo coste en implementación, bajo consumo energético, fiabilidad y para redes inalámbricas basadas en un estándar global abierto. Opera en la frecuencia ISM (Industrial, Scientific and Medical) en Europa, lo que significa que dichas bandas están reservadas para uso no comercial, su uso está abierto a todo el mundo (siempre que no se pasen los límites de potencia) y son gratuitas en cuanto a la necesidad de usar protocolos normalizados; 2,4 GHz en Colombia.

Dentro de esta tecnología se buscó un dispositivo que además de brindar las características anteriormente mencionadas contara con el suficiente radio de acción para ser implementado en el laboratorio, rentable pero sin afectar su confiabilidad.

El módulo XBee de 1mW cumple con todas las condiciones de adquisición inalámbrica de datos. Alcanza 115,2 kbps en la transmisión de datos, necesita entre 2.8 – 3.4 voltios para su alimentación, puede recibir hasta 50 mA y transmitir 45 mA y puede funcionar en temperaturas agresivas que oscilen entre -40°C hasta 85°C.

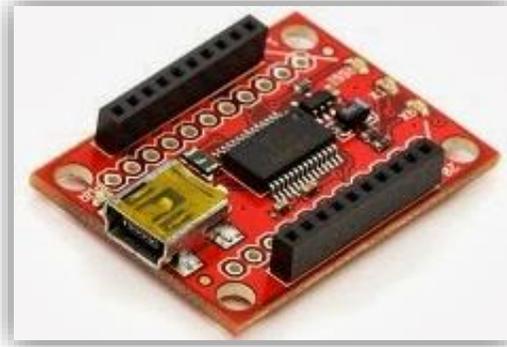
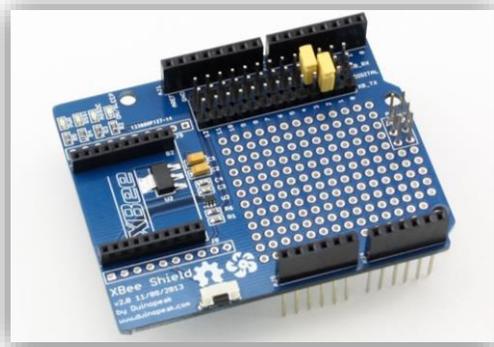
Aunque la conexión de la placa Xbee es bastante sencilla, se usó una Shield Xbee que permite la conexión directa a la Placa Arduino DUE. El módulo receptor se conecta al computador usando un Shield Xplorer, que permite energizar la placa Xbee usando el puerto USB del computador.

Figura 18. Placa Xbee.



Fuente: Autor.

Figura 19. Shield Xbee-Arduino. Shiel Xbee Xplorer.



Fuente: Autor.

3.5.2.7 Interfaz gráfica

Se desarrolló una interfaz gráfica en el programa LabVIEW de National Instruments, debido a que el Programa de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Surcolombiana cuenta con la licencia para operar dicho software.

LabVIEW es una plataforma y entorno de desarrollo para diseñar sistemas, con un lenguaje de programación visual gráfico. Recomendado para sistemas hardware y software de pruebas, control y diseño, simulado o real y embebido, pues acelera la productividad. El lenguaje que usa se llama lenguaje G, donde la G simboliza que es lenguaje Gráfico.

La interfaz gráfica elaborada permite al usuario visualizar el comportamiento de las señales recibidas del módulo ZigBee de manera amigable con el usuario dado que está orientado hacia estudiantes que realizarán investigaciones y practicas sobre el tiempo de viaje de una onda ultrasónica a través de un material.

Aquí se reciben los datos usando el puerto serie (USB) al cual está conectado la tarjeta Xbee, usando contadores determinamos los μ s de diferencia entre el emisor y el receptor y finalmente graficamos los valores obtenidos. Es de notar que estos valores se pueden exportar fácilmente a una tabla de Excel para su posterior tratamiento.

Figura 20. Programación en Labview – Panel Frontal.



Fuente: autor.

3.5.3 Relación de las mediciones de pulso ultrasónico en laboratorio con la resistencia a la compresión

La velocidad de un pulso ultrasónico que viaja a través de determinado medio elástico, puede ser descrita por la siguiente ecuación:

$$V = \sqrt{\frac{E}{\rho} \times \frac{1 - \mu}{(1 + \mu)(1 + 2\mu)}}$$

E = Módulo de Young, ρ = Densidad, μ = relación de Poisson

Se observa que la velocidad de pulso ultrasónico es función de la densidad del material, sin embargo, se ha demostrado que en la práctica la velocidad de pulso ultrasónico depende de las características de los materiales, y por lo tanto su relación con la resistencia a la compresión podrá llevarse a cabo solo si se conoce la condición del material, y si las condiciones del material del subsuelo son similares a las condiciones del material usado en la experimentación de laboratorio. La correlación está afectada por parámetros como la relación de agua/cemento, las condiciones de fraguado, entre otros.

Aunque la velocidad del pulso ultrasónico no es afectada por la frecuencia del pulso, para la realización del presente proyecto las mediciones fueron tomadas usando dos receptores de diferente frecuencia con el fin de comparar ambas mediciones (ver anexo-1); se observaron variaciones menores al 1% entre ambas mediciones.

En la práctica, si los resultados de la velocidad del pulso pretenden ser expresados como fuerzas equivalentes del cilindro de cemento, es preferible calibrar el cemento usado haciendo una serie de especímenes de prueba con materiales y proporciones similares a las usadas en el cemento evaluado. La velocidad del pulso deberá medirse para cada espécimen que será probado posteriormente en un ensayo de resistencia a la compresión. Dicho procedimiento no se llevó a cabo en el presente proyecto, debido a que los especímenes evaluados no son estadísticamente suficientes para obtener una correlación confiable.

Por otro lado, para llevar las mediciones estáticas de laboratorio, a mediciones dinámicas (registros CBL-VDL), es necesario contar con perfiles corridos en diferentes edades, con el fin de realizar un seguimiento de la resistencia a la compresión del cemento, y poder realizar una correlación que se ajuste a las condiciones estudiadas.

4. DISEÑO DEL EXPERIMENTO

Cualquier diseño experimental tiene como objetivo brindar las pautas para la variación de las condiciones del experimento llevado a cabo, tal que proporcionen la máxima cantidad de información relevante sobre un problema bajo investigación, con el fin de aumentar la probabilidad de detección de cambios significativos en la respuesta deseada.

Según Mendoza y Bautista (2002) se entiende por diseño experimental la planeación de un experimento tal que se tomen datos apropiados con la mayor realidad posible, los cuales se analizan mediante métodos estadísticos que deriven conclusiones válidas y objetivas.

La presente investigación se basó en la idea de “experimento confirmatorio”, el cual, según Hinkelman & Kempthorne (1994), busca establecer el mejor procedimiento encontrado en los experimentos exploratorios de referencia, para conocer que variables son las más influyentes, y de los resultados que deriven, concluir cuales resuelven el problema propuesto inicialmente. Aunque no existe un método estándar para establecer los valores de las variables independientes; la experiencia acerca del comportamiento de las variables elegidas es la mejor herramienta para establecer las bases del diseño experimental.

Con base en lo anterior, se consultaron y se analizaron estadísticamente los resultados arrojados por diferentes experimentos exploratorios, con el fin de establecer nuevas conjeturas que ayudaron a elegir los valores óptimos de las variables independientes tratadas en el presente proyecto.

Finalmente el proyecto se dividió en dos fases experimentales que tuvieron como objetivo común evaluar el deterioro del cemento expuesto a altas concentraciones de CO_2 a condiciones de yacimiento.

La fase inicial consistió de un experimento de carbonatación acelerada (experimento-1) en el cual se expusieron veintidós probetas de cemento a la acción agresiva del CO_2 , en un amplio rango de presión y temperatura; los resultados obtenidos en dicho experimento permitieron diseñar la segunda fase del proyecto, la cual consistió de otro experimento de carbonatación acelerada (experimento-2), en el cual las condiciones fueron ajustadas para investigar a profundidad el fenómeno de retrogresión.

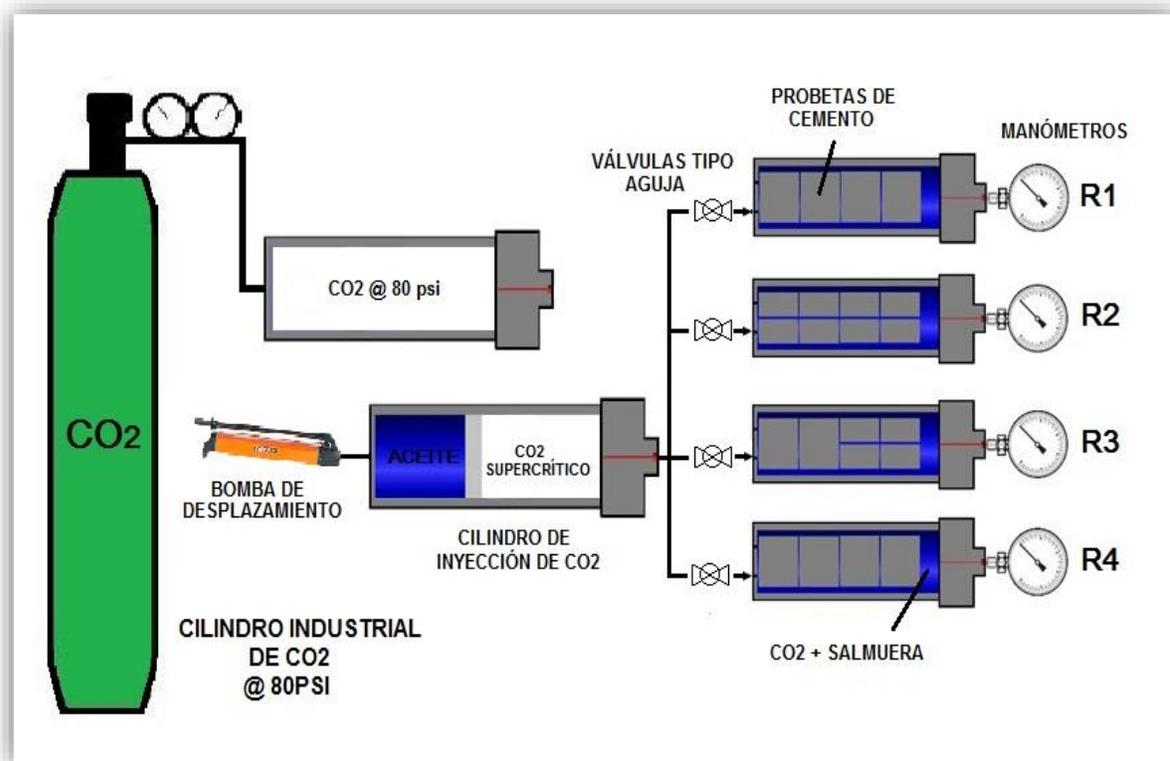
4.1 CARBONATACIÓN ACELERADA: EXPERIMENTO-1

El proceso de carbonatación es un proceso muy lento; de ahí para poder realizar el experimento-1 se implementó un proceso de carbonatación acelerada, el cual expuso al cemento a condiciones de saturación de CO_2 , presión y temperatura similares a las de yacimiento, dentro de reactores de acero inoxidable tipo Parr de 1L de capacidad.

Para el experimento de carbonatación acelerada, ECOPETROL S.A. hizo entrega de 28 probetas cilíndricas (14 grandes y 14 pequeñas) de cemento API CLASE-G de composición química conocida, usada normalmente en los trabajos de cementación de pozos en la Cuenca Caguán-Putumayo (*ver anexo-2*).

La figura-22 ilustra la disposición de las probetas de cemento expuestas a la acción del CO_2 , dentro de los reactores tipo Parr.

Figura 22. Disposición de las probetas de cemento dentro de los reactores tipo Parr. Experimento-1.



Fuente: autor

Como se ilustra en la figura anterior, se mezclaron las probetas grandes y pequeñas, y se evaluaron también por separado. Dichas probetas se sometieron al proceso de carbonatación acelerada durante sesenta días dentro de reactores tipo Parr con las siguientes condiciones: alta concentración de sales, sobresaturación de CO_2 , altas presiones y temperaturas, y movimiento que simula las condiciones dinámicas de flujo del yacimiento. Se realizaron 4 muestreos durante el lapso del experimento: un muestreo cada 15 días.

Teniendo en cuenta que ECOPETROL S.A proporcionó las probetas de cemento que fueron usadas en el presente experimento, fue indispensable realizar un diagnóstico del estado inicial de las probetas de cemento recibidas; estas se sometieron a registro fotográfico y a descripción detallada, con el fin distinguir claramente, una vez terminado el experimento, los efectos resultantes de la exposición al CO_2 en estado supercrítico, y evitar malinterpretación de los resultados.

Como se observa en la foto-2, algunas probetas ya presentaban microfisuras debido al proceso de fraguado. El microfracturamiento facilitó la difusión del CO_2 debido al aumento en la permeabilidad y la porosidad. Durante el estudio se realizó un seguimiento fotográfico a la evolución de estos rasgos.

Foto 2. Microfracturamiento en Probeta de Cemento.



Fuente: autor.

En la construcción de pozos petroleros es de esperar que el cemento esté siempre en contacto con el agua. Lo anterior implica situaciones de alto riesgo para los objetivos de la cementación, pues el efecto del CO_2 es mayor a temperaturas altas y en presencia de agua. El CO_2 en estado supercrítico es responsable de la disolución del cemento y del ataque químico definitivo, debido a la mayor interacción con la matriz del mismo a través de los poros (Rafael Bolívar et al. 2008).

La tabla-4 muestra las condiciones de presión y temperatura simuladas en el presente experimento.

Tabla 4. Condiciones de agresividad. Experimento-1.

CONDICIONES DE AGRESIVIDAD EXPERIMENTO-1		
REACTOR	PRESIÓN (psi)	TEMPERATURA (°F)
R1	2000	180
R2	2500	200
R3	3000	220
R4	3500	240

Fuente: autor.

La composición química de todos los campos en el área de estudio es representada por la composición del pozo Sucumbios-5; con base en ello se preparó la salmuera usada en el presente experimento, la cual es ilustra en la tabla-5. La salmuera fue preparada según el procedimiento descrito por la API, para lo cual se usaron agua desionizada y reactivos analíticos.

Tabla 5. Composición química de la salmuera preparada. Experimento-1.

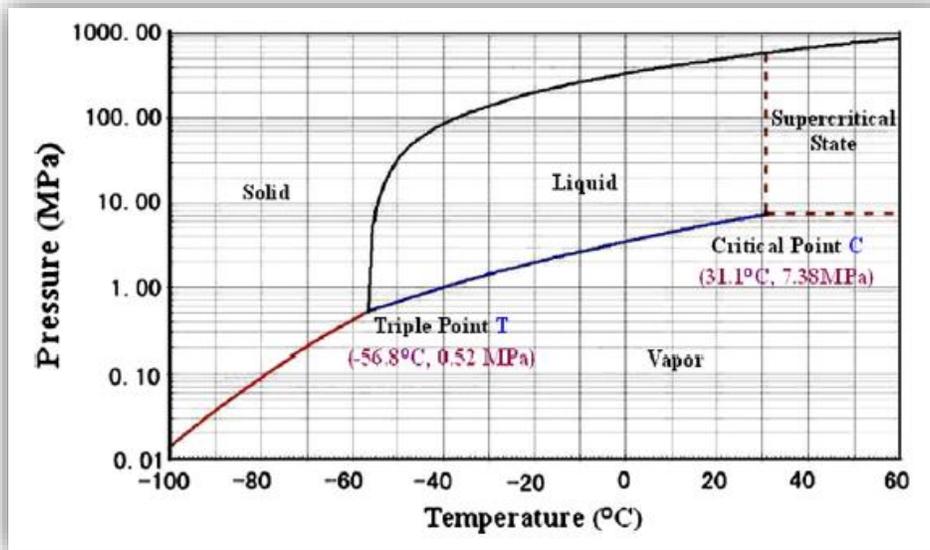
COMPONENTES MAYORITARIOS ANÁLISIS DE AGUA DE FONDO / POZO SUCUMBIOS-5		
PARÁMETRO	VALOR	(%)
Calcio (ppm)	1412	7.3
Sodio (ppm)	3825	19.7
Bicarbonato (ppm)	9211	47.5
Cloruro (ppm)	3415	17.5

Fuente: autor.

Condiciones supercríticas y solubilidad del CO_2 :

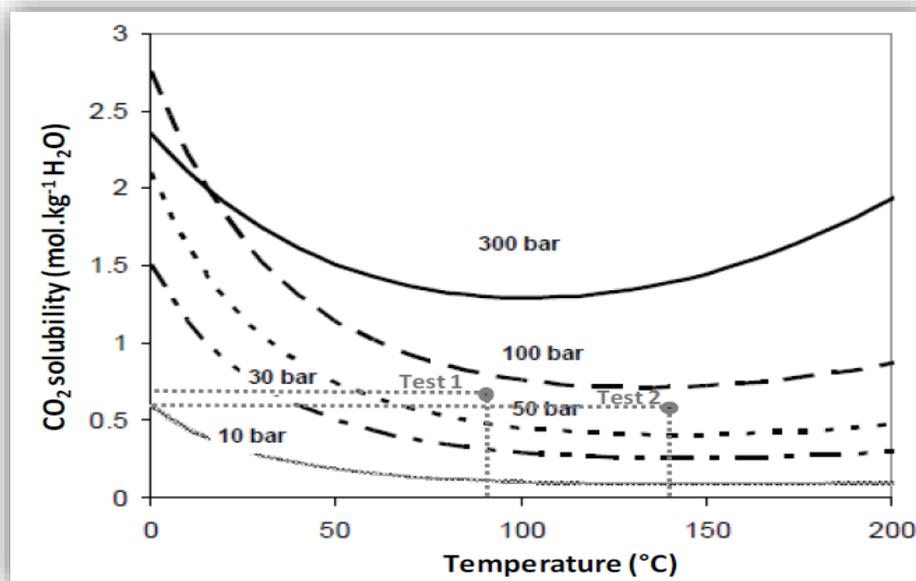
Según Crow et al (2001), el CO_2 supercrítico es más propenso a causar daños en el cemento. Las condiciones de presión y temperatura de estado supercrítico del CO_2 (31.1°C y 7.38 MPa), se presentan en la siguiente figura:

Figura 23. Diagrama de fases. Condiciones supercríticas del CO_2 .



Fuente: Crow et al (2001).

Figura 24. Solubilidad del CO_2 en agua en función de la presión y la temperatura.



Fuente: Crow et al (2001).

Las condiciones de los reactores se consideran más agresivas en cuanto mayor sea la solubilidad del CO_2 en la salmuera preparada. En las condiciones propuestas para el presente experimento se observa (figura-24) que la solubilidad aumenta en función de la temperatura y la presión. Por lo tanto, se puede decir que los reactores expuestos a mayor presión y temperatura son los reactores con las condiciones más agresivas.

4.2 CARBONATACIÓN ACELERADA: EXPERIMENTO-2

Los resultados obtenidos en el experimento-1 permitieron diseñar esta segunda fase del proyecto, la cual consistió de un experimento de carbonatación acelerada (experimento-2), en el cual las condiciones fueron ajustadas para investigar a profundidad el fenómeno de retrogresión.

El proceso de carbonatación acelerada es evidente en todas las probetas expuestas a la acción del CO_2 ; para saber si el proceso predominante es la carbonatación o la retrogresión, se realizó un análisis de sensibilidad del parámetro temperatura y se observó que en las probetas expuestas a temperaturas mayores a 230°F, el proceso predominante es la retrogresión.

Para la realización del experimento-2, se fabricaron 60 probetas de cemento con relación agua/cemento 0.441, 1.5 in de diámetro nominal y 3in de longitud, de composición química conocida (ver anexo-2), siguiendo estrictamente la norma API-10A. El proceso de preparación de la lechada y el fraguado de las probetas de cemento se realizó en las instalaciones del Laboratorio de Pruebas Especiales LAPE. Se diagnosticaron inicialmente las 60 probetas fabricadas con el fin de seleccionar las 24 probetas más adecuadas para la experimentación (4 probetas por cada reactor tipo Parr). Las probetas restantes sirvieron como probetas “blanco” para llevar a cabo mediciones de resistencia a la compresión y porosidad.

Se utilizaron 24 probetas de cemento, distribuidas en 6 reactores tipo Parr. Como se muestra en la tabla-6, se simularon intervalos de presión y temperatura más amplios que permitieron observar con más claridad el efecto de la temperatura sobre la alteración del cemento.

De acuerdo a la figura-24, las condiciones de los reactores se consideran más agresivas en cuanto mayor sea la solubilidad del CO_2 en la salmuera. En este sentido, con el fin de facilitar la interpretación de los resultados, las condiciones de los 6 reactores usados en el presente experimento se agruparon en 4 condiciones de agresividad, presentadas en la tabla-6.

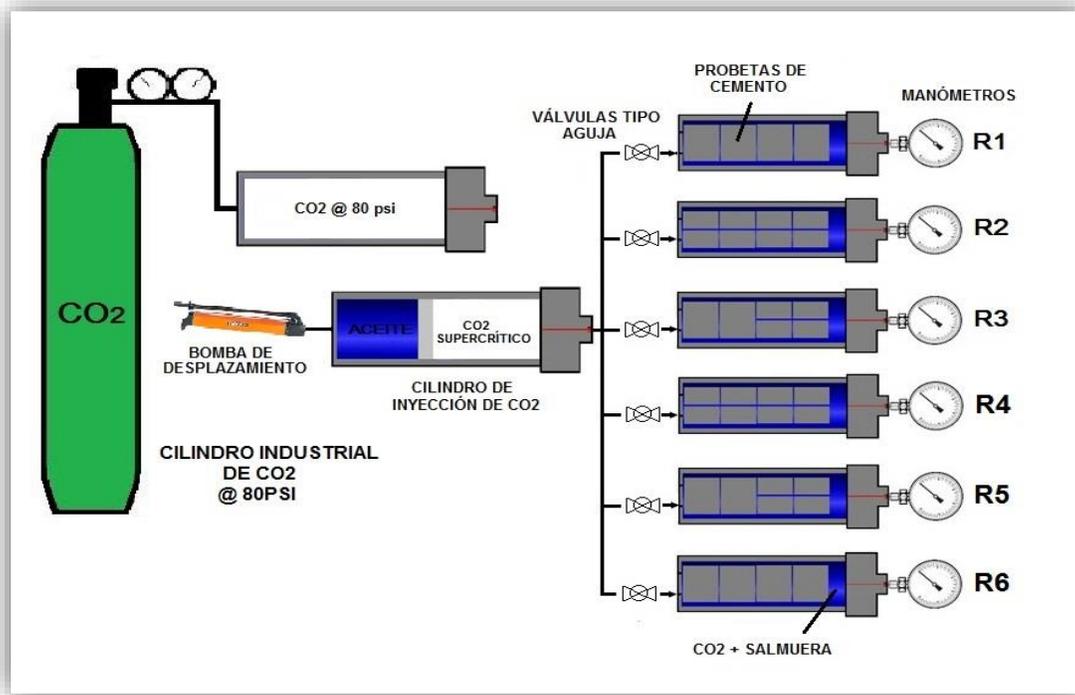
Tabla 6. Condiciones de Agresividad experimento-2.

CONDICIONES DE AGRESIVIDAD EXPERIMENTO-2		
REACTOR	PRESIÓN (psi)	TEMPERATURA (°F)
R1	2000	205
	2200	205
R2	2400	225
R3	2600	235
R4	2800	255
	3000	255

Fuente: Autor

La figura-25 ilustra la disposición de las veinticuatro probetas en los seis reactores tipo Parr utilizados. El procedimiento y las pruebas de caracterización llevadas a cabo en el presente experimento, fueron las mismas realizadas en el experimento-1 (ver anexos 3 y 4).

Figura 25. Disposición de las probetas de cemento dentro de los reactores tipo Parr. Experimento-2.



Fuente: autor.

Las probetas de cemento fueron expuestas durante 65 días a la acción de una salmuera rica en cloruro de sodio (10'000ppm NaCl de calidad analítica). Dicha composición no trató de simular las condiciones del subsuelo, sino que se formuló con base en la recopilación de información. Debido a que los estudios de referencia han usado esta concentración de salmuera, el experimento-2 es comparable con las investigaciones llevadas a cabo por otros investigadores.

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Durante la realización de los dos experimentos atrás mencionados, los parámetros se monitorearon mediante las técnicas de caracterización tabuladas a continuación. Las generalidades de cada una de las técnicas, se muestra en el anexo-3.

Tabla 7. Técnicas de caracterización.

TECNICA DE CARACTERIZACIÓN	PARÁMETRO MONITOREADO
Registro Fotográfico de Alta Definición.	Sólidos precipitados en la superficie externa de las probetas
Indicador de pH disolución de fenolftaleína.	Profundidad de carbonatación
Difracción de rayos X (DRX).	Mineralogía de carbonatos
Porosimetría de intrusión de Helio y Porosimetría método de saturación.	Porosidad
Medición de pulso ultrasónico.	Tiempo de viaje
Medición destructiva de resistencia a la compresión.	Resistencia a la compresión
Medida de peso.	Peso y densidad
Determinación del ion Calcio, método de Absorción atómica y método EDTA.	Concentración de ion calcio.

Fuente: autor.

4.4 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS USADOS DURANTE LA PRUEBA

El buen estado de los equipos de laboratorio, y la precisión y exactitud de los mismos, otorga confiabilidad a las mediciones tomadas a lo largo del experimento, por ello es necesario describir brevemente cada uno de ellos.

Al analizar las mediciones y las cifras significativas con las cuales fue necesario trabajar, se hizo necesario aclarar el grado de exactitud y el grado de precisión de los equipos usados. La exactitud indica que tan cercana es una medición del valor real medido, mientras que la precisión se refiere a cuanto concuerdan dos o más mediciones de una misma variable.

Los laboratorios externos contratados, cuentan con certificados de calibración de los equipos, y el respectivo certificado de calidad del mismo y de las mediciones realizadas.

En el anexo-1, se encuentra la descripción de los equipos de usados en el laboratorio de pruebas especiales LAPE, para el desarrollo del experimento.

4.5 PROCEDIMIENTO PARA PUESTA EN MARCHA DEL EXPERIMENTO

Con el fin de tener bases para futuros experimentos que busquen profundizar en las variables estudiadas en el presente proyecto, se sintetizó el paso a paso de cada uno de los dos experimentos realizados en el anexo-4.

En el paso a paso se incluye la preparación de los medios agresivos usados en la experimentación, y el montaje realizado durante la realización del experimento.

5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Este numeral muestra los resultados del monitoreo de cada uno de los parámetros claves en forma de gráficas que relacionan el parámetro evaluado en porcentaje de cambio acumulado, el tiempo de exposición y las condiciones de agresividad a la que fueron expuestas las probetas de cemento. Cada parámetro se analizó estadísticamente, centrándose en indicar los cambios significativos del cemento, resultado de su exposición al CO_2 en estado supercrítico.

5.1 FASE-1 DEL PROYECTO

Con base en la literatura consultada y en la interpretación de los resultados obtenidos, se identificaron tres diferentes comportamientos a lo largo del experimento, cada uno con distintos grados de alteración del cemento. Estos tres comportamientos, representados en función del tiempo de exposición como “FRENTE DE ALTERACIÓN” (ver figura-5), permitieron analizar los resultados de manera más sistemática.

El FRENTE DE ALTERACIÓN-1 se distinguió entre los cero y treinta días de exposición. En dicho frente de alteración existe lixiviación de calcio de la pasta hacia el medio externo (disolución de la portlandita), y simultáneamente, el calcio de la salmuera precipita en forma de $CaCO_3$ en la superficie de las probetas y dentro de la red poral a una profundidad promedio de 1.5 milímetros.

El FRENTE DE ALTERACIÓN-2 se distinguió entre los treinta y cincuenta días de exposición. En dicho frente de alteración la tasa de precipitación de $CaCO_3$ es mayor que la tasa de lixiviación de calcio (portlandita). La densidad del cemento aumenta y la porosidad disminuye drásticamente.

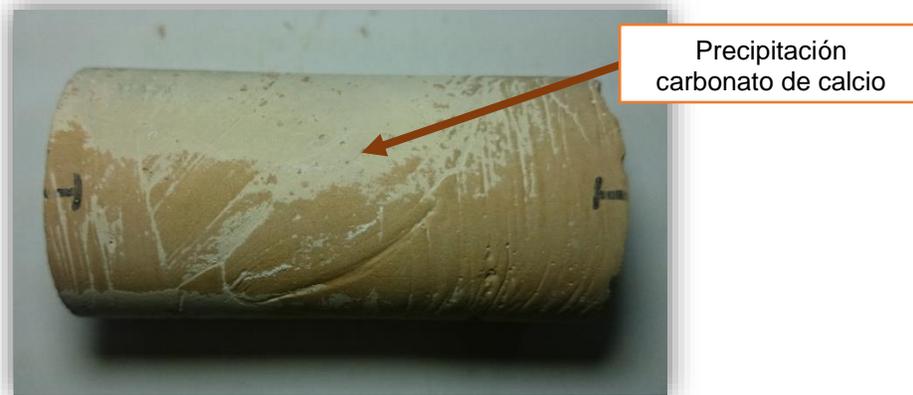
El FRENTE DE ALTERACIÓN-3 se distinguió entre los cincuenta y sesenta días de exposición. Existe simultáneamente lixiviación de calcio de la pasta, precipitación de $CaCO_3$ (carbonatación) y disolución del $CaCO_3$ ya precipitado (bicarbonatación).

En términos generales, se observó que la carbonatación aumentó la resistencia del cemento y la retrogresión la disminuyó. Sin embargo, aunque no se evidenció en este experimento debido al corto tiempo de observación de 60 días, la bicarbonatación es la causante del deterioro del cemento a largo plazo en condiciones de baja concentración de calcio; esta situación puede presentarse en otros pozos del área de estudio que no se tuvieron en cuenta para el presente estudio.

5.1.1 Alteraciones visuales durante el experimento

La exposición de las probetas de cemento a las condiciones de agresividad mencionadas, produjo cambios muy notorios en su superficie externa, entre ellos su coloración y la presencia de precipitados de diferente color y textura. La foto-3 muestra el precipitado de una de las probetas expuestas a la acción del CO_2 .

Foto 3. $CaCO_3$ Precipitado en la superficie de las probetas de cemento. Experimento-1.

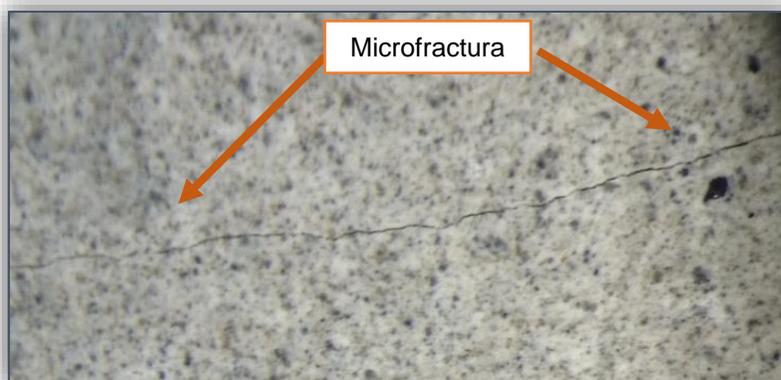


Fuente: autor

Se observó precipitado de $CaCO_3$ de color blanco en la superficie externa de las probetas, para todas las condiciones de agresividad. (Ver anexo-5).

Por otro lado, las probetas de cemento expuestas a temperaturas mayores a la temperatura de retrogresión ($> 230^\circ F$), presentaron microfracturación leve, como se observa en la foto-4.

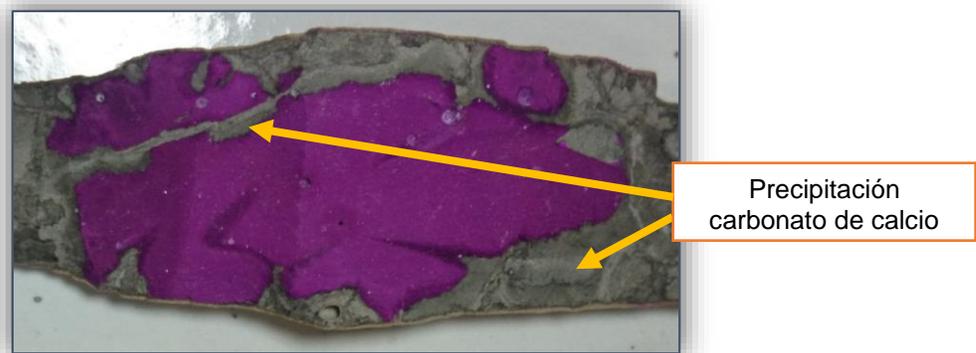
Foto 4. Microfracturación del cemento previa a la acción del CO_2 . Experimento-1.



Fuente: autor.

Las microfracturas fueron registradas solamente al usar aumento de 10x. Se observó para todos los casos, que las microfracturas facilitaron la difusión del CO_2 a través de la red poral, tal y como se observa en la foto-5, donde se ilustra la microfracturación detectada con la prueba de fenolftaleína.

Foto 5. Microfracturación detectada mediante prueba de fenolftaleína. Experimento-1.

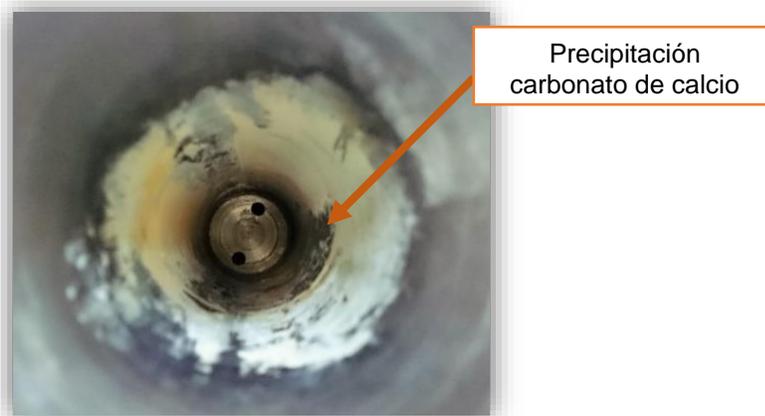


Fuente: autor.

Cabe resaltar que el estado inicial de las probetas (ver apartado 4.1) muestra microfracturamiento inicial, y es posible que gran parte de las fracturas se hayan creado durante el proceso de fraguado, previamente a la experimentación.

Otro cambio visual notorio durante la experimentación, fue la precipitación de $CaCO_3$ en las paredes de los reactores; este precipitado se conoce comúnmente como "scale", y es el causante del taponamiento de las tuberías de producción. La foto-6 ilustra el precipitado en las paredes del Reactor-4.

Foto 6. $CaCO_3$ Precipitado en las paredes de los reactores tipo Parr. Experimento-1.



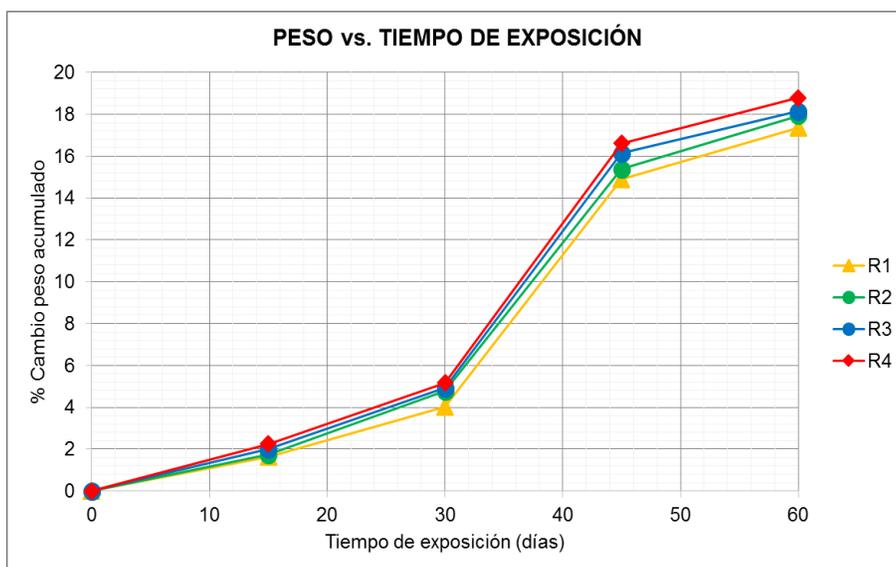
Fuente: autor.

5.1.2 Alteración del peso

Con base en la literatura de referencia, se espera que el mineral precipitado durante el proceso de carbonatación corresponda al $CaCO_3$; el ion carbonato puede producirse a partir de cualquiera de las dos siguientes fuentes: (1) calcio contenido en la salmuera y (2) calcio contenido en la pasta de cemento (Portlandita – $CaOH_2$; Silicatos de Calcio Hidratados – CSH ; Calcio libre – CaO).

En general, se observó aumento de peso en todas las probetas de cemento evaluadas, como resultado del fenómeno de carbonatación. La gráfica-1 representa el cambio de peso en función del tiempo de exposición.

Gráfica 1. Alteración del peso vs tiempo de exposición. Experimento-1.



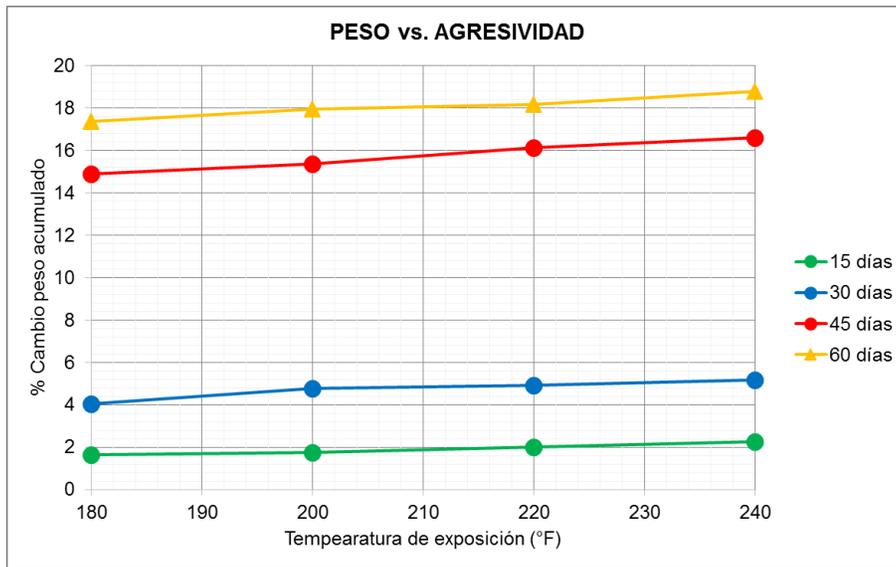
Fuente: Autor.

Durante los primeros 30 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN-1), la ganancia neta de peso de las probetas de cemento fue de 5%. El material lixiviado (portlandita 74 g/mol) tiene menor peso molecular que el material precipitado ($CaCO_3$ 100 g/mol), en consecuencia, el peso aumentó levemente.

Entre los 30 y 45 días (FRENTE DE ALTERACIÓN-2) la ganancia neta de peso fue del 15%. Debido a la activa carbonatación, el peso aumentó con mayor rapidez observándose una pendiente de aumento del 80%. Autores como T. Benedictus & van der Kuip, argumentan que el drástico aumento en el peso, está relacionado con la disminución de la porosidad a causa de la precipitación de $CaCO_3$, tal y como sucedió durante el periodo de tiempo de 30 a 45 días.

Después de los 45 días de exposición (FRETE DE ALTERACIÓN-3), el aumento en el peso de las probetas se atenuó. La rata de precipitación de $CaCO_3$ fue mucho mayor que la rata de lixiviación de portlandita; sin embargo, simultáneamente a la precipitación de $CaCO_3$, actuó la disolución de $CaCO_3$ en igual magnitud, regido por el proceso de bicarbonatación. Por esta razón, la densidad aumentó muy levemente. La gráfica-2 representa la variación del peso de las probetas, en función de la temperatura.

Gráfica 2. Alteración del peso vs agresividad. Experimento-1.



Fuente: Autor.

Se observó claramente que el incremento de la solubilidad del CO_2 , representado como aumento de la agresividad del sistema, aceleró el proceso de carbonatación; esto se tradujo en mayor cantidad de $CaCO_3$ precipitado.

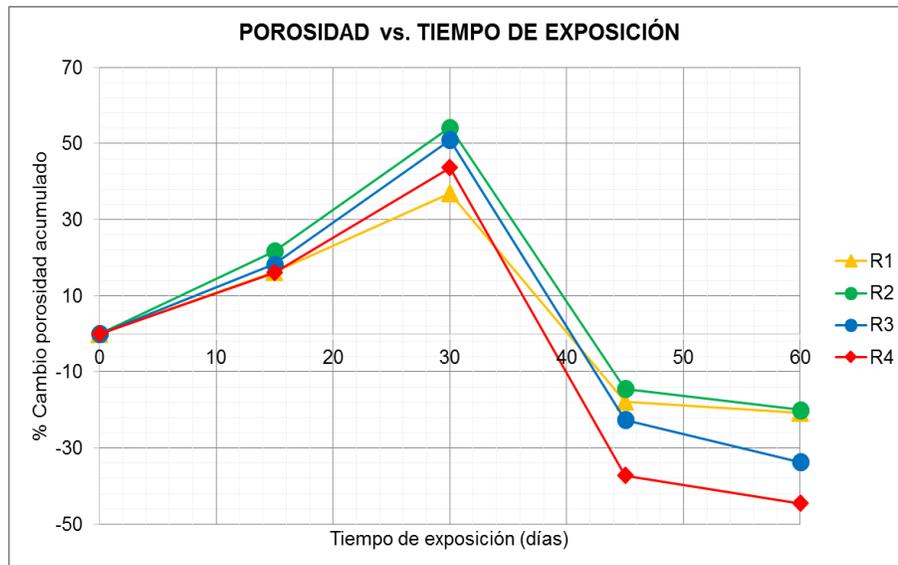
5.1.3 Alteración de la porosidad

Las moléculas de CO_2 se disuelven en la fase acuosa y posteriormente penetran el cemento a través de la red poral; es de vital importancia evaluar la porosidad porque provee la vía de difusión del CO_2 y la posterior carbonatación. En la gráfica-3 se representan los cambios de porosidad de las probetas de cemento, en función del tiempo de exposición.

Durante los primeros 30 días de exposición (FRETE DE ALTERACIÓN-1), el cemento fue lavado por la salmuera, creando una zona o frente de disolución y

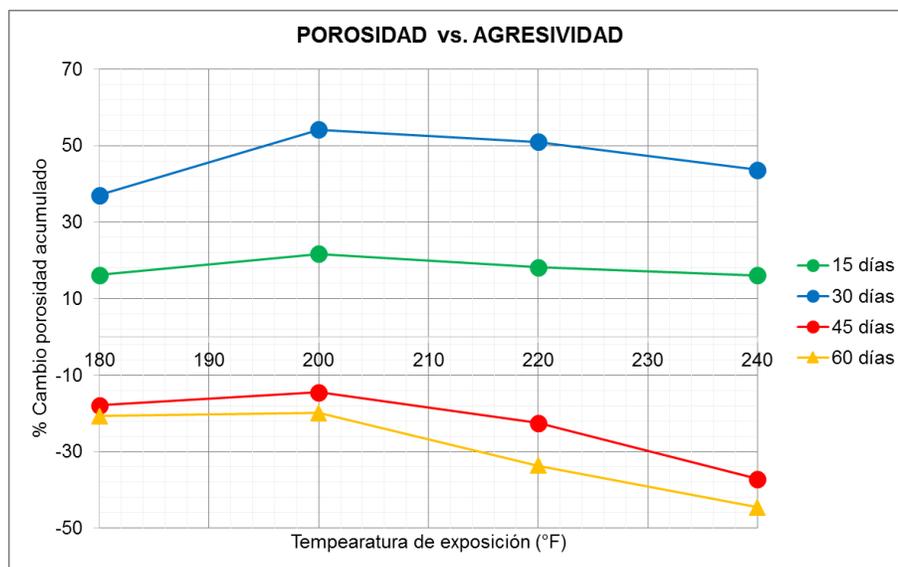
aumentando la porosidad total de la muestra alrededor de un 40%. Durante éste periodo de exposición, la rata de lixiviación de calcio de la pasta fue mayor a la rata de precipitación de $CaCO_3$; el Ca^{++} reaccionó con el CO_2 disuelto en la salmuera (CO_3^{2-}) dando lugar a la precipitación de $CaCO_3$ tanto en el interior de las probetas de cemento como en la superficie externa de las mismas, hecho que aumentó el peso de las probetas de cemento.

Gráfica 3. Alteración de la porosidad vs tiempo de exposición. Experimento-1.



Fuente: Autor.

Gráfica 4. Alteración de la porosidad vs agresividad. Experimento-1.



Fuente: autor.

Después de 30 días de exposición, el frente de disolución avanzó a través de la red poral y la red de microfracturas, y el proceso de carbonatación fue mucho más fuerte a causa del aumento de la difusión de la salmuera saturada de CO_2 . La intensa precipitación de $CaCO_3$ ocupó el espacio poroso creado por las microfracturas y por el frente de disolución, disminuyendo drásticamente la porosidad. Desde los 30 a los 45 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN-2) la porosidad disminuyó 40% con respecto a la porosidad inicial, y después de los 50 días (FRENTE DE ALTERACIÓN-3) la disminución de la porosidad se atenuó debido a que existió lixiviación del $CaCO_3$ previamente precipitado debido al proceso de bicarbonatación.

En la gráfica-4 se representan los cambios de porosidad de las probetas de cemento, en función de la temperatura. Se observa que las condiciones de temperatura mayores a $200^\circ F$ representan disminución de la porosidad debido a la precipitación más activa; esto debido a que el fenómeno de retrogresión creó la red de microfracturas a través de las cuales la precipitación de $CaCO_3$ fue más activa.

5.1.4 Tiempo de viaje por pulso ultrasónico

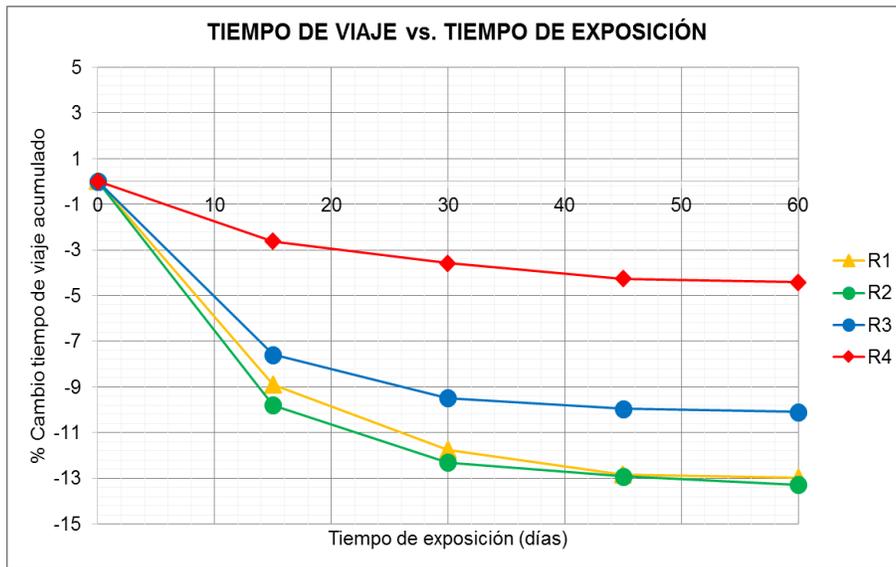
El $CaCO_3$ precipitado en la red poral y en la red de microfracturas, afectó de forma general la densidad de las probetas de cemento, y con ello otras propiedades como el tiempo de tránsito y la resistencia a la compresión. El tiempo de tránsito es medido enviando un pulso ultrasónico a lo largo de la probeta de cemento, como se explica en el anexo-3.

La gráfica-5 representa los cambios de tiempo de viaje de las probetas de cemento, en función del tiempo de exposición.

Se observó que el tiempo de viaje disminuyó en función del tiempo de exposición; durante los primeros 15 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN-1) el tiempo de viaje disminuyó con una pendiente que varía desde 15% ($>240^\circ F$) hasta 66% ($<220^\circ F$); después de los 30 días, el tiempo de viaje se atenuó y disminuyó con una pendiente de 4% para todos los reactores (FRENTE DE ALTERACIÓN 2 y 3). Esto se relaciona claramente con el aumento en la densidad de las probetas; el sonido encuentra un medio más denso y viaja a mayor velocidad (menor tiempo de viaje).

Dado que las ondas ultrasónicas viajan preferencialmente a través de las fracturas abiertas, las cuales le oponen menos resistencia, los resultados sugieren que las microfracturas creadas por las altas temperaturas fueron rellenas y selladas por el $CaCO_3$ precipitado.

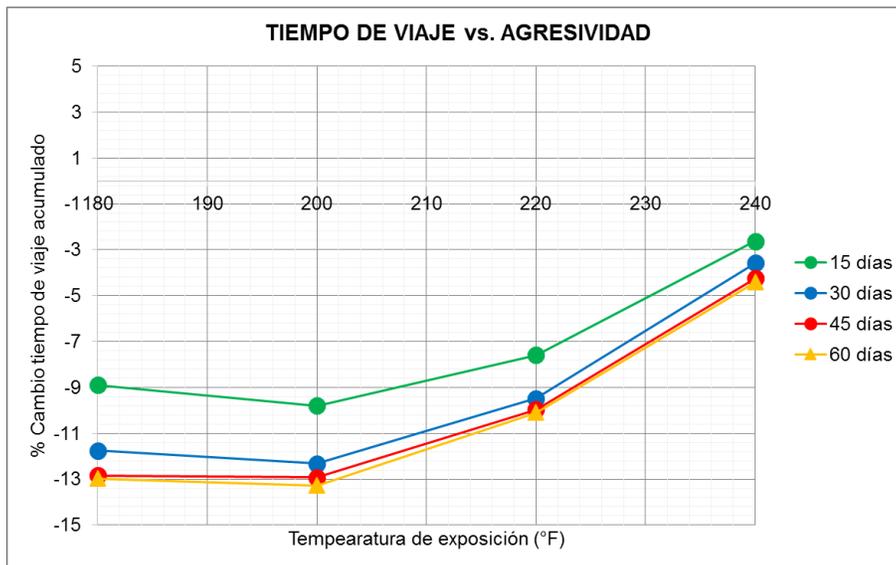
Gráfica 5. Alteración del tiempo de viaje vs tiempo de exposición. Experimento-1.



Fuente: autor.

En la gráfica-6 se representan los cambios de tiempo de viaje de las probetas de cemento, en función de la temperatura.

Gráfica 6. Alteración del tiempo de viaje vs agresividad. Experimento-1.



Fuente: autor.

Se observó disminución más drástica del tiempo de viaje en las probetas expuestas a menor temperatura. La alteración inicial (microfracturamiento), debida al efecto de

retrogresión, dio lugar a microfracturas abiertas que luego de la precipitación de calcita se convirtieron en microfracturas cerradas o selladas. En estas condiciones de alta temperatura, la rata de precipitación de $CaCO_3$ fue lo suficientemente alta como para sellar las microfracturas creadas, y afectar la respuesta en el tiempo de viaje.

Sin embargo, aunque en las probetas que sufrieron retrogresión el tiempo de viaje disminuyó (mayor densidad), la rigidez ya se había perdido y la resistencia a la compresión ya se encontraba afectada. Por lo tanto, no fue posible relacionar directamente la disminución del tiempo de viaje con la pérdida de resistencia a la compresión, tal y como se pretendía inicialmente.

5.1.5 Concentración de ion calcio en la salmuera

La concentración de los diferentes iones contenidos en la Salmuera (cloruro, sodio, bicarbonato y calcio) se mantuvo constante en los cuatro reactores y al término de cada periodo de 15 días se renovó con el fin de mantener constante la agresividad de la misma sobre las probetas de cemento.

La precipitación de $CaCO_3$ en las paredes de los reactores y de las probetas, y en el interior de la red poral sugiere que la concentración de calcio de la salmuera disminuya. Sin embargo, el cemento es un aportante activo de calcio, debido a la lixiviación de la portlandita. Los procesos de precipitación, lixiviación y disolución que se llevan a cabo dentro del sistema en general obligan a realizar balance de materia estricto dentro del sistema en general. Dichos procesos son bien explicados en la figura-5, donde se observan claramente 3 zonas de alteración, cada una con distinto equilibrio químico.

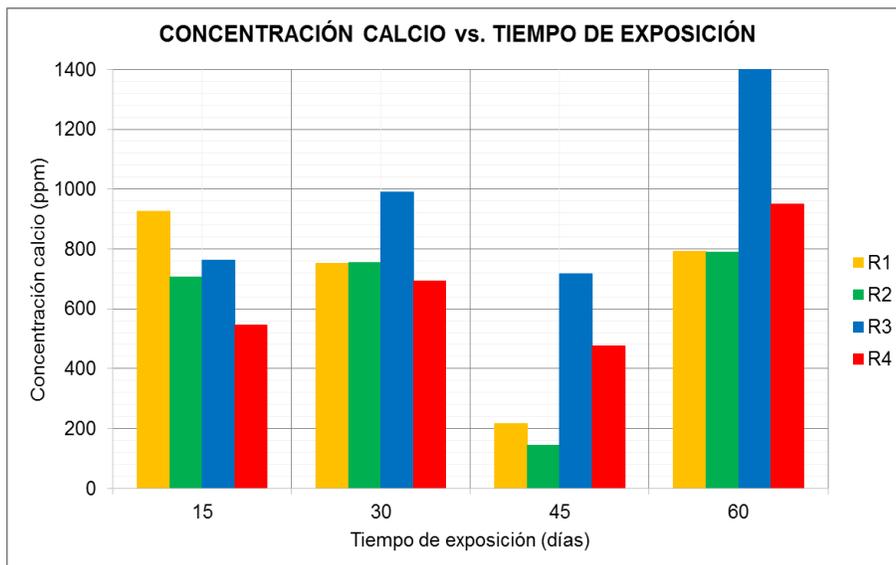
Los resultados obtenidos a través de la técnica de espectroscopía por absorción atómica (EAA), mostraron irregularidades en los cambios de la concentración de calcio. Se concluyó que los resultados no son representativos, por lo tanto, no se tuvieron en cuenta para el presente análisis, aunque se decidió presentarlos.

Para entender cuál de los procesos nombrados anteriormente es el más relevante para unas condiciones específicas, se debe estudiar en conjunto los resultados de concentración de calcio en la salmuera, profundidad de carbonatación, precipitación en las paredes de los reactores y difracción de rayos-x DRX.

Los datos presentados en las gráficas-7 y 8 no son representativos debido a fallas durante la realización de las pruebas de Espectroscopía por Absorción Atómica

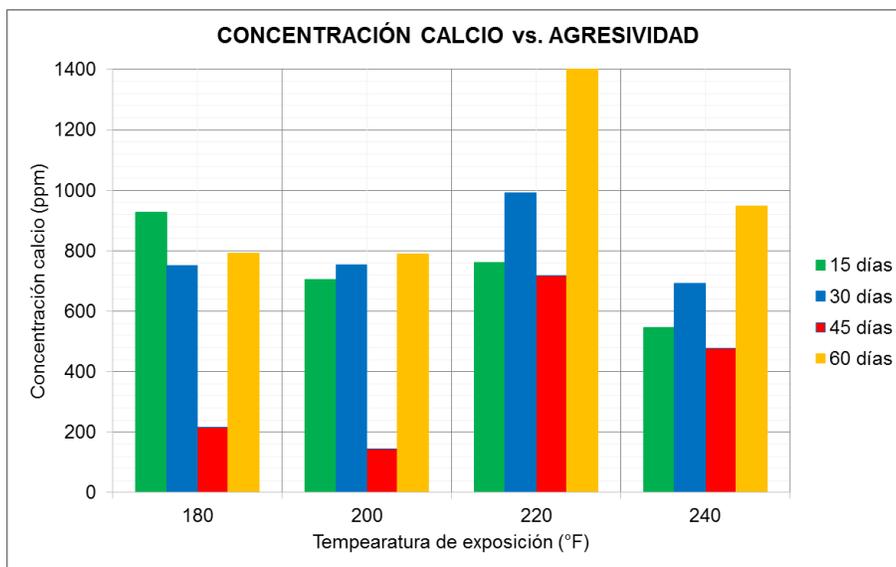
EAA, por parte del laboratorio geo-agro-ambiental LABGAA contratado. En la gráfica-7 se representa la variación de la concentración del ion calcio de la salmuera, en función del tiempo de exposición, y en la gráfica-8 se representan en función de la agresividad.

Gráfica 7. Concentración de ion calcio en la salmuera vs tiempo de exposición. Experimento-1.



Fuente: autor.

Gráfica 8. Concentración de ion calcio en la salmuera vs agresividad. Experimento-1.



Fuente: autor.

5.1.6 Profundidad de carbonatación

El ingreso de la salmuera a la red poral y a la red de microfisuras del cemento, se rige por el comportamiento de difusión; se puede estimar que el espesor de la capa carbonatada es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, según la ley de Fick.

La profundidad de carbonatación para cada una de las muestras analizadas, obtenida mediante la técnica de fenolftaleína (ver anexo-3), permitió calcular el valor de la constante K o constante de carbonatación la cual se puede usar para predecir la profundidad de carbonatación para distintos periodos de tiempo a las condiciones simuladas en laboratorio, y calcular el tiempo en el cual el cemento detrás del revestidor es alterado, y provoque pérdida del aislamiento hidráulico.

$$x = K\sqrt{t}$$

Ecuación 1. LEY DE FICK

x = Profundidad de Carbonatación (mm);
 K = coeficiente de carbonatación (mm/año^{0.5});
 t = tiempo (año)

Los coeficientes de carbonatación calculados se describen en la tabla-8.

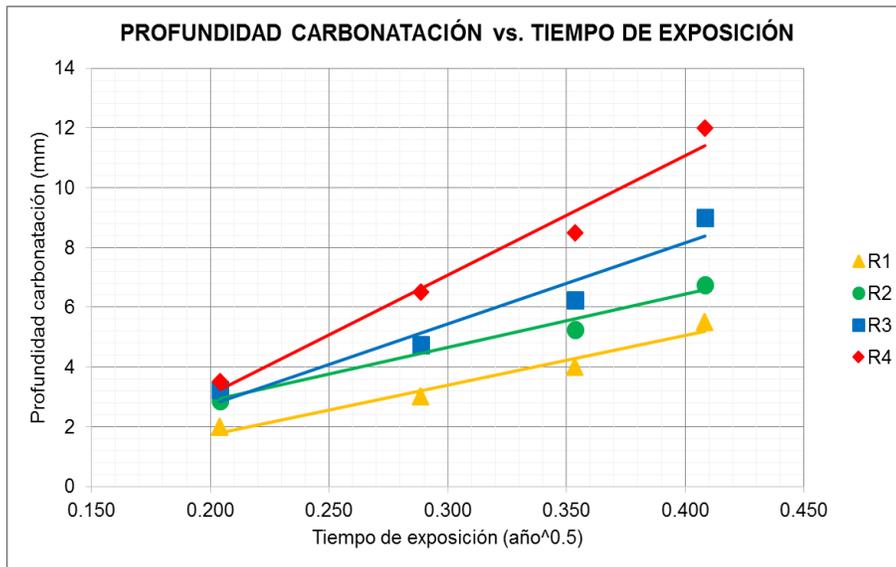
Tabla 8. Coeficientes de carbonatación K calculados. Experimento-1

COEFICIENTE DE CARBONATACIÓN (mm/año^{0.5})		
REACTOR	Coeficiente de Carbonatación	Correlación estadística (%)
R1	11.923	91.24
R2	15.877	91.93
R3	18.502	96.17
R4	25.362	98.13

Fuente: autor.

En la gráfica-9 se representa la profundidad promedio de carbonatación calculada para las cuatro condiciones estudiadas, a partir de las cuales se calculó el coeficiente K. El efecto conjunto de la retrogresión y la carbonatación, permitió que el avance en el frente de carbonatación fuera mucho más rápido debido a que las microfisuras creadas por efecto de la retrogresión aumentaron la difusividad de la salmuera saturada con CO_2 .

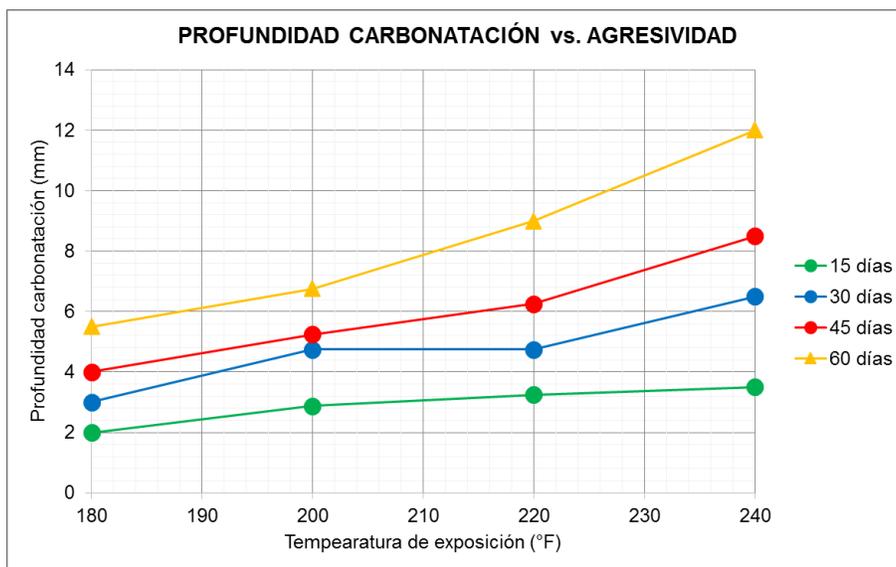
Gráfica 9. Profundidad de carbonatación vs tiempo de exposición. Experimento-1.



Fuente: autor.

Por otro lado, el proceso de carbonatación se aceleró en función de la temperatura; esto significa que a mayor temperatura de exposición, mayor el coeficiente de carbonatación. La gráfica-10 representa los cambios del coeficiente de carbonatación en función de la temperatura.

Gráfica 10. Coeficiente de carbonatación calculado vs agresividad. Experimento-1.



Fuente: autor.

5.1.7 Difracción de rayos x DRX – mineralogía

En la **Tabla-9** se representan los porcentajes de los minerales detectados usando la técnica de difracción de rayos x DRX, para dos (2) muestras expuestas a las condiciones más agresivas (reactor-4 3500psi & 240°F).

Tabla 9. Análisis por Difracción rayos x (DRX). Experimento-1.

ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)							
ID MUESTRA	Días exposición	% MINERALES					
		Portlandita	Calcita	Aragonita	Vaterita	Brown-millerita	Coesita
11-A	15	42.4	23.8	7.9	0	17.5	8.4
14-A	60	7.6	43.3	24.8	13.9	10.4	0

Fuente: Autor.

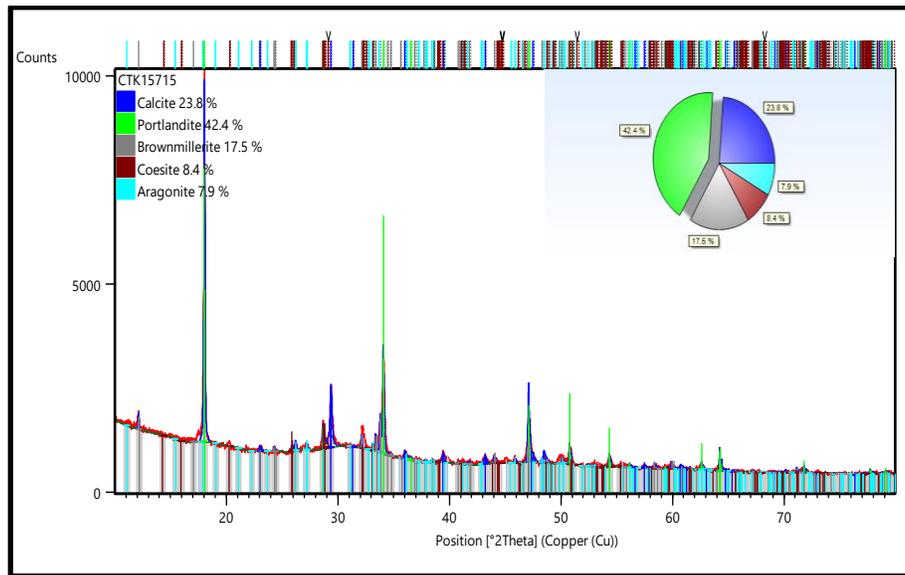
Los resultados de la tabla anterior indicaron que el ataque del CO_2 se produjo preferiblemente sobre la portlandita, observándose la generación de calcita, aragonita y vaterita. La alta cantidad de calcio presente inicialmente en la salmuera permitió una precipitación más activa de $CaCO_3$ que produjo alteraciones aparentemente favorables en la estructura del cemento. Sin embargo, como se verá más adelante, los resultados de resistencia a la compresión mostraron que la precipitación de $CaCO_3$ fue favorable solamente para el cemento expuesto a temperaturas menores a 220°F.

La acción del CO_2 sobre las probetas de cemento expuestas a 240°F y 3500psi, causó disminución en el pico de portlandita, e incremento considerable en los picos de la calcita y la aragonita, como se ilustra en el difractograma de la gráfica-11.

Después de los 45 días de exposición, como se observa en el difractograma de la gráfica-12, el pico de la vaterita se presentó en menor proporción. Se piensa que la rata de precipitación $CaCO_3$ es proporcional a la temperatura de exposición, lo que se comprueba con los datos de profundidad de carbonatación a través de la prueba de fenolftaleína, observando que a mayor temperatura mayor fue la invasión del frente de carbonatación.

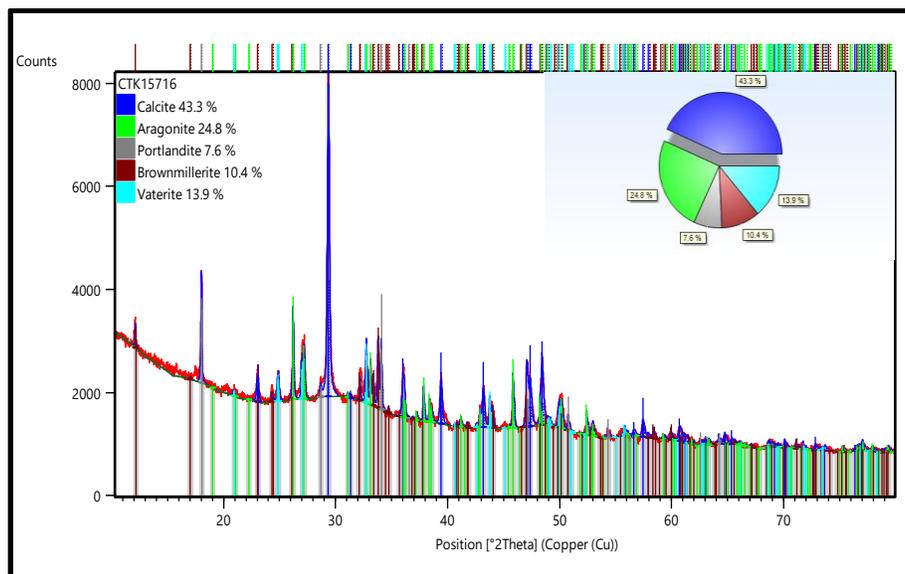
Las gráficas 11 y 12 presentan los difractogramas de las probetas 11-A y 14-A, expuestas a 240°F, 3500psi, y tiempo de exposición de 15 y 60 días respectivamente.

Gráfica 11. Difractograma, DRX. Experimento-1 (15 días exposición; REACTOR-4)



Fuente: Autor

Gráfica 12. Difractograma, DRX. Experimento-1 (60 días exposición; REACTOR-4)



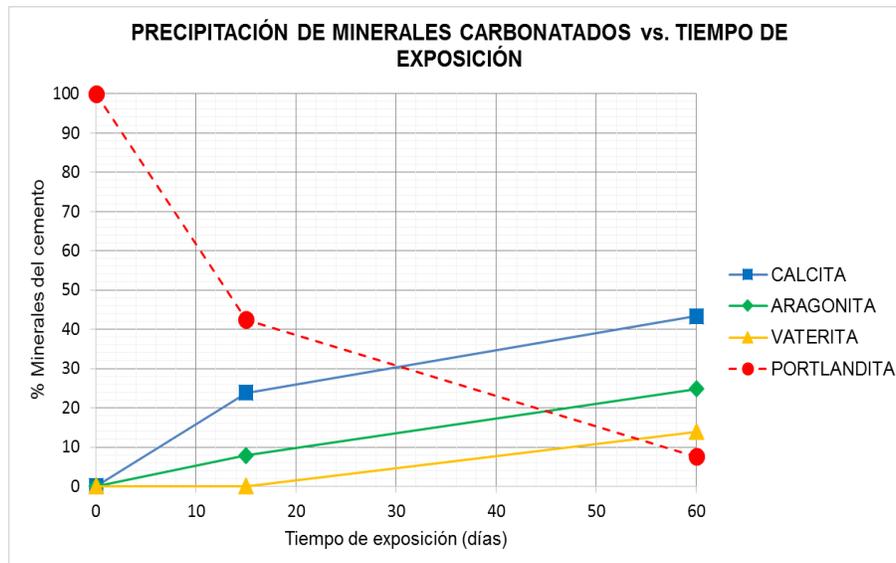
Fuente: Autor

La calcita es el mineral más estable que existe de $CaCO_3$ frente a los otros dos polimorfos con la misma fórmula química aunque distinta estructura cristalina: la aragonita y la vaterita, más inestables y solubles. Según Ming Ni et al (2014), la estabilidad y solubilidad de estos distintos minerales carbonatados juega un papel muy importante en la resistencia del cemento; la vaterita, por ejemplo, puede

transformarse rápidamente en aragonita y/o calcita si se encuentra en medio acuoso, tomando a 60°C tan solo 60min y 24 horas respectivamente. La disposición cristalina de estos minerales afecta fuertemente la resistencia a la compresión.

En la gráfica-13 se representan los porcentajes en volumen de los minerales carbonatados en función del tiempo de exposición.

Gráfica 13. Precipitación de minerales carbonatados vs tiempo de exposición. Experimento-1.



Fuente: autor.

Se observó que la pendiente de aumento (rata de precipitación) de los diferentes minerales carbonatados es muy similar. Por otro lado, la pendiente de disminución de la portlandita es muy alta: mientras la portlandita disminuyó en un 80%, los carbonatos precipitados aumentaron conjuntamente en un 80%, siendo la rata de precipitación de $CaCO_3$ igual a la rata de lixiviación de calcio de la pasta.

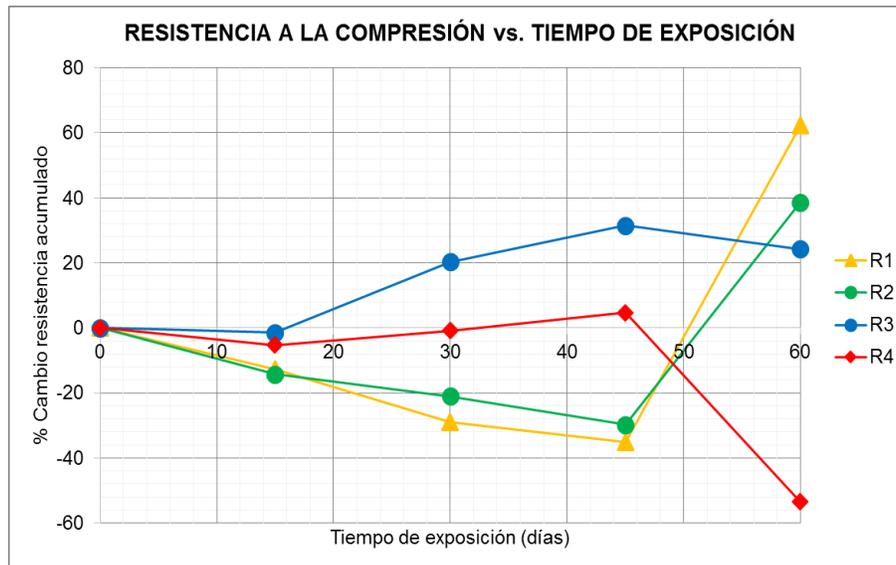
5.1.8 Alteración de la resistencia a la compresión

Según Western Atlas (1989), alta resistencia a la compresión del cemento es sinónimo de buen aislamiento hidráulico entre la zona productora y la zona acuífera. El aislamiento es representado convencionalmente como índice de adherencia en los perfiles de cementación CBL-VDL, pero es posible relacionarlo con la resistencia a la compresión usando la carta de Schlumberger ilustrada en la figura-10.

Para el presente experimento se utilizaron de manera aleatoria las muestras 1A, 2A y 13, como referencia al determinar los cambios en la resistencia a la compresión,

las cuales presentaron resistencia a la compresión promedio de 3500psi. En la gráfica-14 se representa el cambio en la resistencia a la compresión de las probetas de cemento en función del tiempo de exposición.

Gráfica 14. Resistencia a la compresión vs tiempo de exposición. Experimento-1.



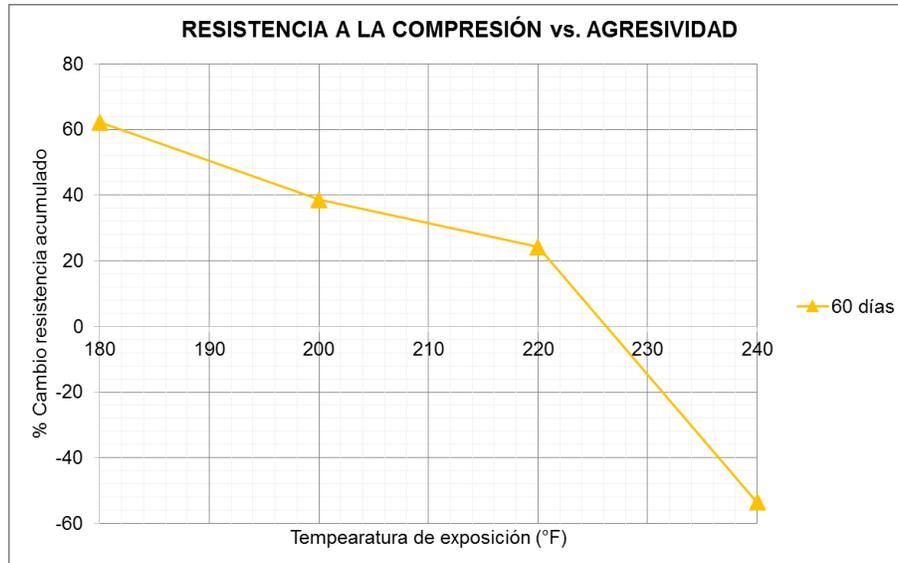
Fuente: autor.

Durante los primeros 30 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN-1) las probetas de cemento expuestas a temperaturas mayores a 220°F sufrieron de intenso microfracturamiento el cual fue contrarrestado por la precipitación activa de $CaCO_3$. Se registró aumento muy leve en la resistencia a la compresión, causado por la precipitación de $CaCO_3$ dentro de la red de fracturas y dentro de la red poral. Después de los 40 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN 2 y 3), el fracturamiento se hizo más intenso, y la precipitación de $CaCO_3$ creó fracturas selladas o cerradas que no lograron contrarrestar la pérdida de resistencia y rigidez que sufrió la muestra debido al microfracturamiento.

Por el contrario, las probetas que fueron expuestas a temperaturas por debajo de los 220°F, sufrieron únicamente el fenómeno de carbonatación. Durante los primeros 15 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN-1), su resistencia disminuyó por efecto de la lixiviación de material de la pasta, de solamente un 10%, pero después de los 30 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN 2 y 3), la activa precipitación de $CaCO_3$ aumentó la resistencia a la compresión del cemento; en consecuencia, las probetas de cemento registraron aumento en la resistencia a la compresión de hasta el 60% respecto a su valor inicial.

En la gráfica-15 se representan los cambios de resistencia a la compresión en función de la agresividad, al final de la experimentación.

Gráfica 15. Resistencia a la compresión vs agresividad. Experimento-1.



Fuente: autor.

Al final del experimento (60 días) el punto de corte en el eje-x es aproximadamente 225 °F, lo que indica que por encima de dicha temperatura, el cemento perdió resistencia a la compresión. En las condiciones más agresivas (240°F) la resistencia disminuyó con una pendiente cercana al 70%, y se registró al final del experimento disminución del 50% de la resistencia con respecto al valor de inicial.

Las condiciones de temperatura de 220°F presentaron comportamiento similar en cuanto a pérdida de resistencia a la compresión; la resistencia a la compresión disminuyó con una pendiente del 15%. Aunque al final de la experimentación la resistencia neta fue 20% mayor con respecto a la resistencia inicial, la extrapolación a tiempos de exposición más largos, permitió estimar que a partir de los 75 días de exposición, las probetas de cemento expuestas a las condiciones del Reactor-3 iniciarán a disminuir su resistencia a la compresión con respecto a su valor inicial.

5.2 FASE-2 DEL PROYECTO

Se identificaron dos (2) diferentes comportamientos a lo largo del experimento, cada uno con distintos grados de alteración del cemento. Estos dos (2) comportamientos son representados en función del tiempo de exposición como “FRENTE DE ALTERACIÓN” (ver figura-5).

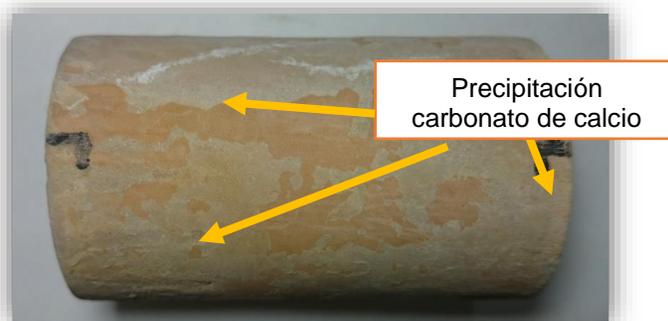
El *FRENTE DE ALTERACIÓN-1* se distinguió entre los 0 y 15 días de exposición y se caracteriza por pérdida de calcio de la pasta (lixiviación de portlandita). La rata de precipitación $CaCO_3$ fue muy baja, debido a que la salmuera es pobre en calcio.

El *FRENTE DE ALTERACIÓN-2* se distinguió después de los 15 días de exposición, y se caracteriza por la alta rata de precipitación de $CaCO_3$ que supera la lixiviación de portlandita. La rata de precipitación de $CaCO_3$ fue controlada por las condiciones de agresividad.

5.2.1 Alteraciones visuales durante el experimento

El proceso de carbonatación acelerada ocasionó precipitación de $CaCO_3$ en la superficie de las probetas de cemento, tal y como se ilustra en la foto-7.

Foto 7. $CaCO_3$ Precipitado en la superficie de las probetas de cemento. Experimento-2.

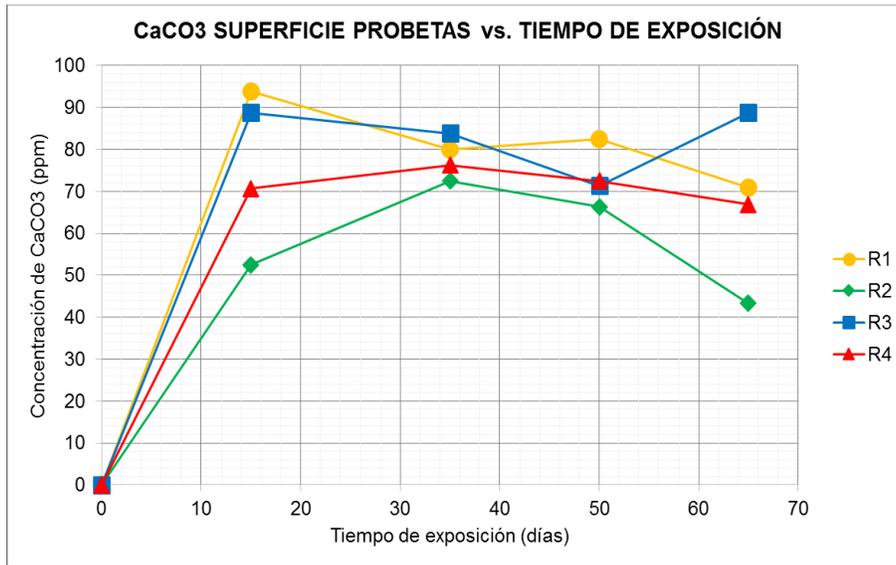


Fuente: autor.

El $CaCO_3$ precipitado en la superficie de cada probeta de cemento se recopiló y se pesó durante cada muestreo, y fue evaluado en el Laboratorio de Aguas de la Universidad Surcolombiana (LAUS) mediante el método volumétrico EDTA. Los resultados de distribución del $CaCO_3$ precipitado en la superficie de las probetas, a las diferentes condiciones de agresividad estudiadas se muestran en la gráfica-16.

Durante los primeros 15 días de exposición (*FRENTE DE CARBONATACIÓN-1*) se registró la mayor precipitación de $CaCO_3$ en la superficie exterior de las probetas de cemento.

Gráfica 16. Concentración de CaCO_3 precipitado en la superficie de las probetas. Experimento-2.

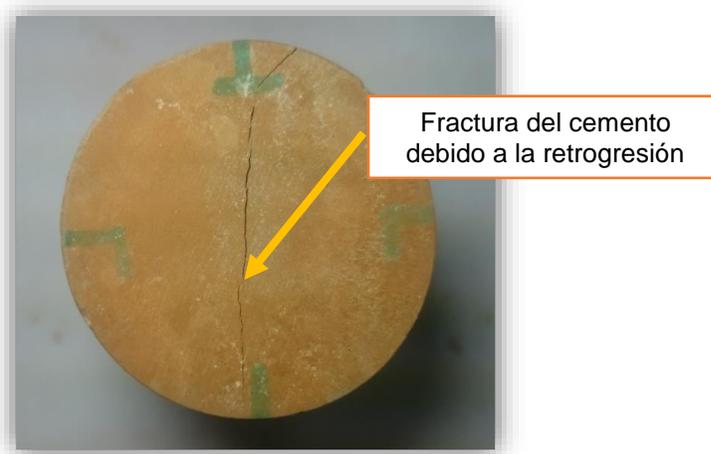


Fuente: autor.

Lo anterior sugiere que la lixiviación de Calcio de la pasta del cemento (portlandita) fue muy activa durante este periodo de tiempo, y que inmediatamente después de su lixiviación, se precipitó el CaCO_3 por efecto del fenómeno de carbonatación. Luego de los 15 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN-2) el CaCO_3 presente en la superficie de las probetas de cemento disminuyó en promedio 20% en función del tiempo.

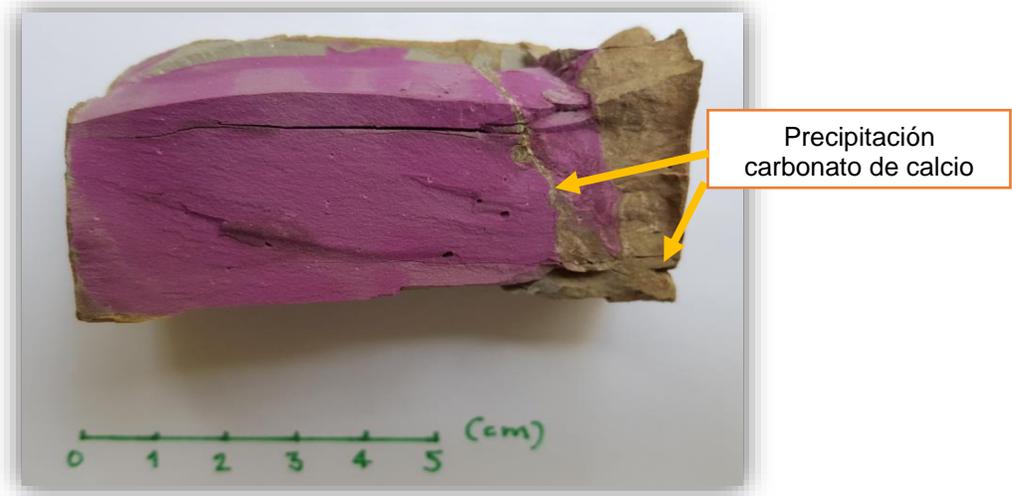
Por otro parte, las probetas de cemento sometidas al fenómeno de retrogresión, sufrieron de fuerte fracturamiento, tal y como se evidencia en la fotos-8 y 9.

Foto 8. Microfracturación del cemento posterior a la acción del CO_2 . Experimento-2.



Fuente: autor.

Foto 9. Microfracturación detectada mediante prueba de fenolftaleína. Experimento-2.



Fuente: autor.

En general se observó que las muestras expuestas a temperaturas mayores a 220°F sufrieron de fracturamiento intenso. Las fracturas creadas por efecto de la retrogresión, facilitaron la falla de las probetas de cemento durante las pruebas de resistencia a la compresión. Como se observa en la foto-10, el cemento tiene planos preferenciales de falla.

Foto 10. Medición de resistencia a la compresión. Experimento-2.



Fuente: autor.

El CaCO_3 precipitado en la superficie de las probetas, alrededor de las fracturas y dentro de la red poral, provino únicamente del calcio del cemento (portlandita) que fue lixiviado. Al igual que en la superficie de las probetas, el CaCO_3 también precipitó en la pared de los reactores, como observa en la foto-11; en términos de campo, esto se traduce en taponamiento de la tubería de producción.

Foto 11. CaCO_3 Precipitado en las paredes de los reactores tipo Parr. Experimento-2.



Fuente: autor.

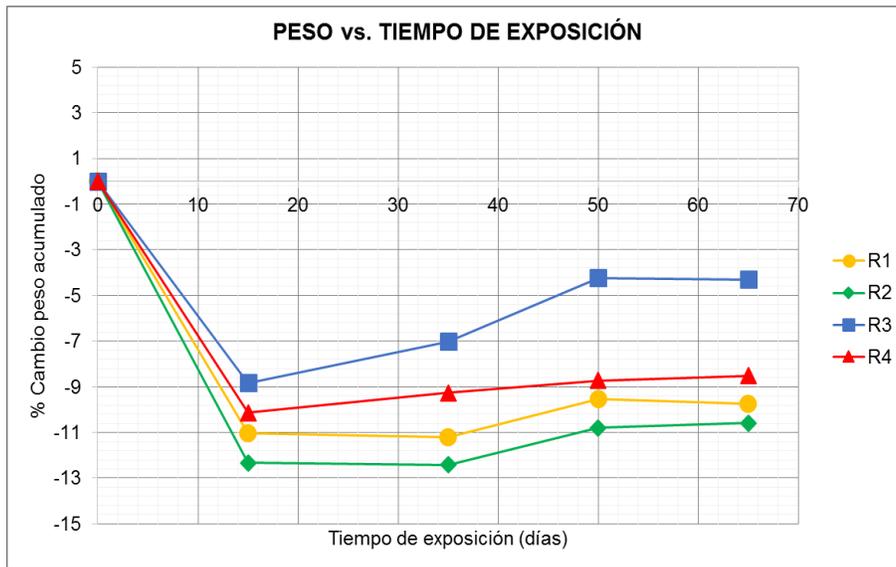
5.2.2 Alteración del peso

El comportamiento del peso es diferente al observado durante los primeros 15 días del experimento-1. Debido a que la salmuera es pobre en calcio, el sentido de precipitación de los diferentes materiales se invirtió. La gráfica-17 ilustra el porcentaje de cambio del peso de las probetas en función del tiempo de exposición.

Se observó, durante los primeros 15 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN-1), disminución de peso en todas las probetas de cemento evaluadas, debido a la lixiviación de calcio de la pasta; el peso disminuyó con una pendiente de 70%. Después de los 15 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN-2), el peso de las probetas aumentó entre 1% y 4%. El aumento de peso evidenció la precipitación de CaCO_3 en la red poral. Sin embargo, al final del experimento, la variación neta de peso fue de -10%, comparado con el peso inicial; esto sugiere pérdida de la durabilidad del cemento.

Se prevé que en tiempos de exposición más largos, cuando el calcio de la pasta se agote, la densidad global de la probeta disminuya drásticamente, debido a la lixiviación del CaCO_3 previamente precipitado; este proceso se conoce como bicarbonatación, y es la causa principal del deterioro del cemento.

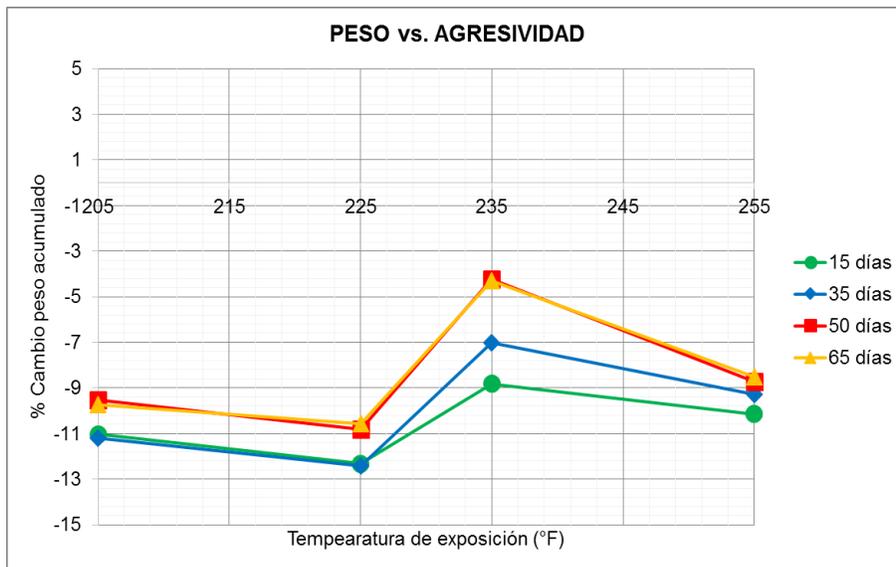
Gráfica 17. Alteración del peso vs tiempo de exposición. Experimento-2.



Fuente: Autor.

En la gráfica-18 se ilustra la variación del peso de las probetas en función de la agresividad del sistema.

Gráfica 18. Alteración del peso vs agresividad. Experimento-2.



Fuente: Autor.

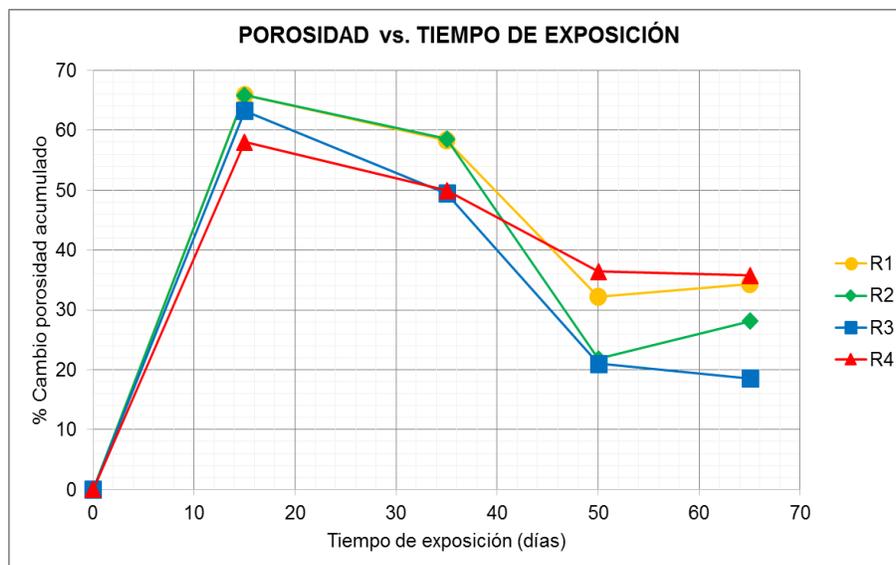
Se observa que la pérdida de peso se hizo más drástica en las condiciones de menor temperatura. Las microfraztas, consecuencia de la retrogresión, facilitaron la difusión del CO_2 ; la pérdida de peso causada por la lixiviación de calcio de la pasta

(portlandita) se equilibró con el aumento de peso causado por la precipitación de CaCO_3 . Por otro lado, las bajas temperaturas son sinónimo de baja rata de precipitación de CaCO_3 y alta rata de lixiviación de calcio de la pasta.

5.2.3 Alteración de la porosidad

El comportamiento de la porosidad es similar al observado en el experimento-1: aumentó debido a la lixiviación de calcio de la pasta (portlandita), y disminuyó como consecuencia de la precipitación de CaCO_3 . La gráfica-19 ilustra el porcentaje de cambio de la porosidad de las probetas en función del tiempo de exposición.

Gráfica 19. Alteración de la porosidad vs tiempo de exposición. Experimento-2.

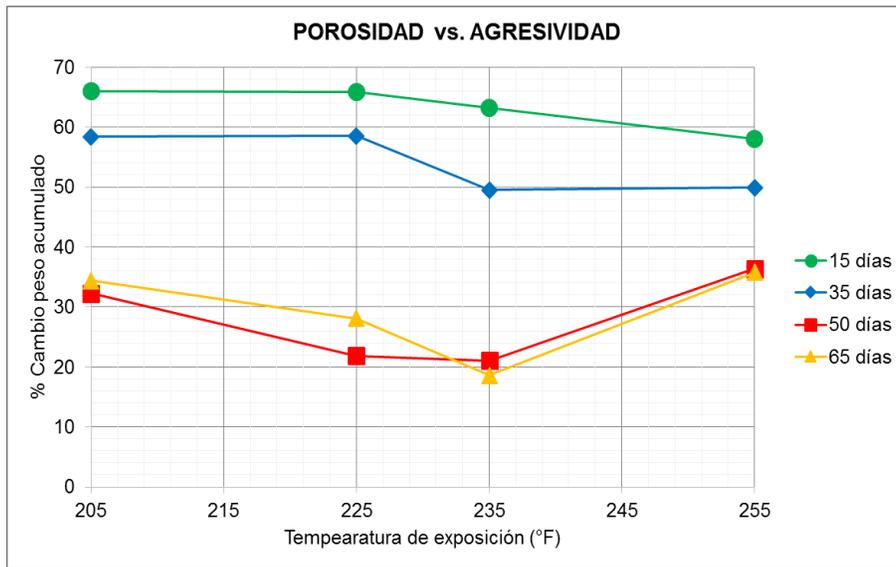


Fuente: Autor.

Durante los primeros 15 días de exposición (FRENTE DE ALTERACION-1), la porosidad aumentó con una pendiente del 70% debido a la lixiviación de calcio de la pasta. Después de los 15 días, (FRENTE DE ALTERACION-2) la precipitación de CaCO_3 disminuyó la porosidad entre 30 y 50%. A pesar de la precipitación de CaCO_3 , la variación neta de la porosidad fue de 30% por encima de su valor inicial.

Se prevé que en tiempos de exposición más largo, cuando el calcio de la pasta se agote, la porosidad de la probeta de cemento aumente drásticamente, debido a la bicarbonatación; esto implicaría pérdida de resistencia a la compresión y creación de conductos de flujo que disminuyen el aislamiento hidráulico. En general se observa (ver gráfica-20) que la pérdida de porosidad es más drástica en condiciones de mayor temperatura.

Gráfica 20. Alteración de la porosidad vs agresividad. Experimento-2.

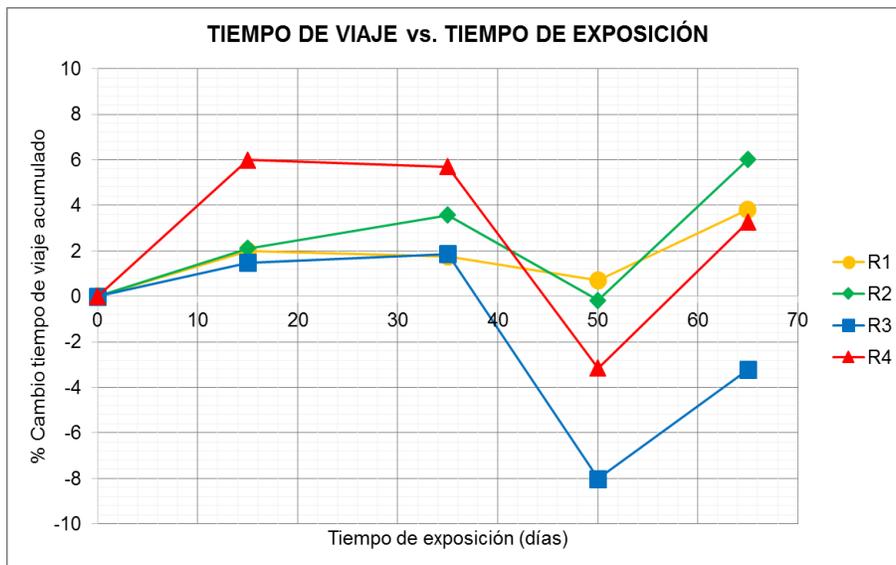


Fuente: Autor.

5.2.4 Tiempo de viaje por pulso ultrasónico

En la gráfica-21 se ilustra el porcentaje de cambio del tiempo de viaje en función del tiempo de exposición.

Gráfica 21. Alteración del tiempo de viaje vs tiempo de exposición. Experimento-2.

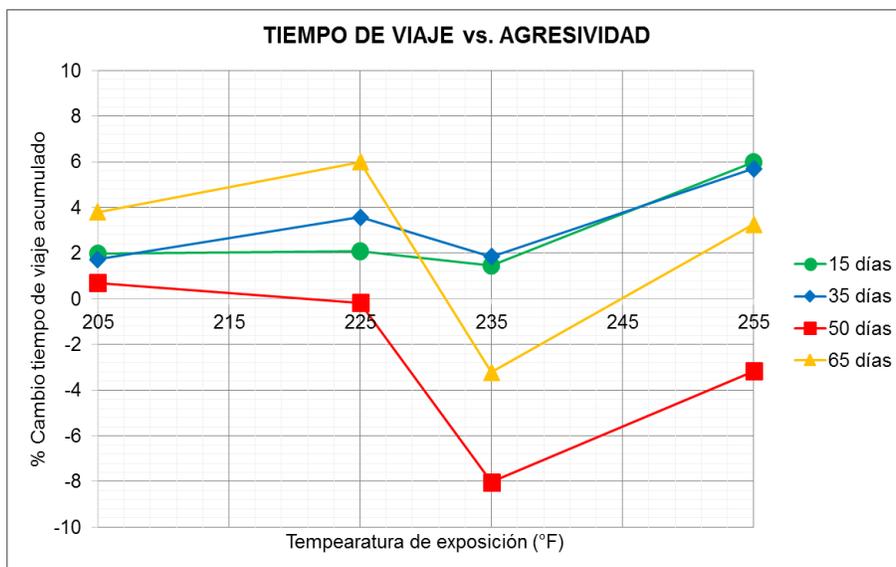


Fuente: Autor.

La disminución en el peso de las probetas de cemento causó aumento en el tiempo de viaje durante los primeros 15 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN-1). Después de los 15 días de exposición (FRENTE DE ALTERACIÓN-2), como consecuencia de la carbonatación, la onda encontró un camino más denso por el cual transitar observándose disminución en el tiempo de viaje.

La agresividad del sistema muestra (ver gráfica-22) que el tiempo de viaje se afectó más en condiciones de mayor temperatura. A mayor temperatura, el CaCO_3 precipitado fue mayor, y la onda de ultrasonido encontró un medio por el cual transitar más fácilmente.

Gráfica 22. Alteración del tiempo de viaje vs agresividad. Experimento-2.

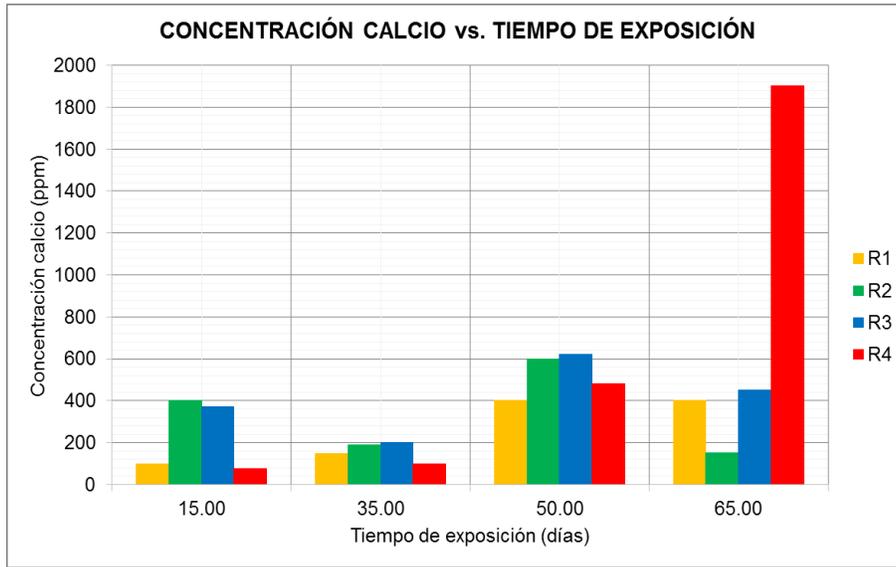


Fuente: Autor.

5.2.5 Concentración de ion calcio en la salmuera

La concentración de la salmuera (10.000 ppm NaCl) se mantuvo constante en los cuatro reactores y al término de cada periodo de muestreo se renovó con el fin de mantener constante la agresividad del sistema. En la gráfica-23 se ilustra el aumento en la concentración de calcio de la salmuera en función del tiempo de exposición, como indicador de la lixiviación del calcio del cemento. Se observó que la concentración de calcio aumentó en función del tiempo de exposición, llegando a presentar hasta 500ppm de Ca^{++} al término de 15 días de exposición. Sin embargo, en las condiciones de mayor agresividad (condiciones-4), la concentración de calcio fue más alta; esto sugiere que la bicarbonatación fue más activa.

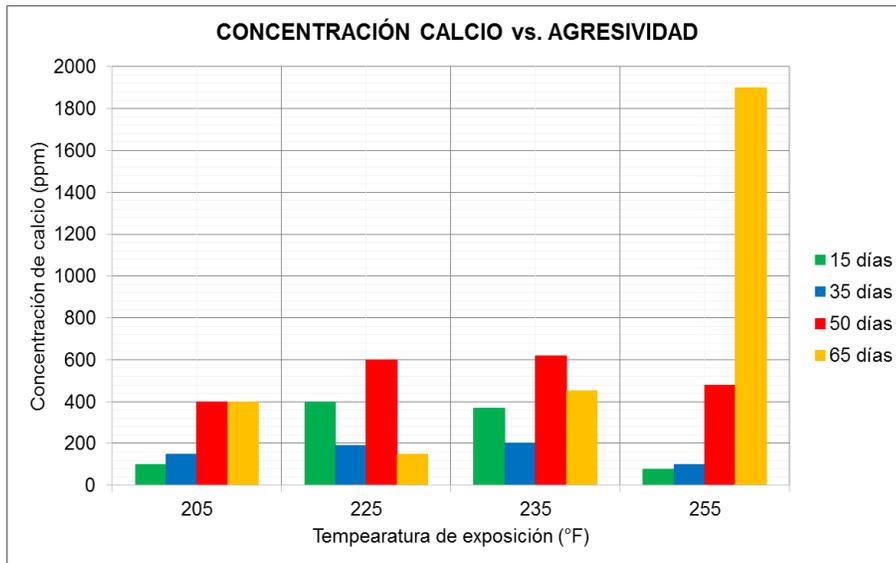
Gráfica 23. Concentración de ion calcio en la salmuera vs tiempo de exposición. Experimento-2.



Fuente: Autor.

En la gráfica-24 Se observa que a mayor temperatura, mayor fue la cantidad de calcio diluido por la salmuera. Lo anterior sugiere que en condiciones de campo, una salmuera con la concentración usada en el presente experimento, lavaría constantemente el cemento causando pérdida en la durabilidad del mismo, y la subsecuente pérdida de aislamiento hidráulico.

Gráfica 24. Concentración de ion calcio en la salmuera vs agresividad. Experimento-2.



Fuente: Autor.

5.2.6 Profundidad de carbonatación

En general, la profundidad de carbonatación observada en el presente experimento es mayor a la observada en el experimento de carbonatación de la fase-1. Los coeficientes de carbonatación calculados se describen en la tabla-10.

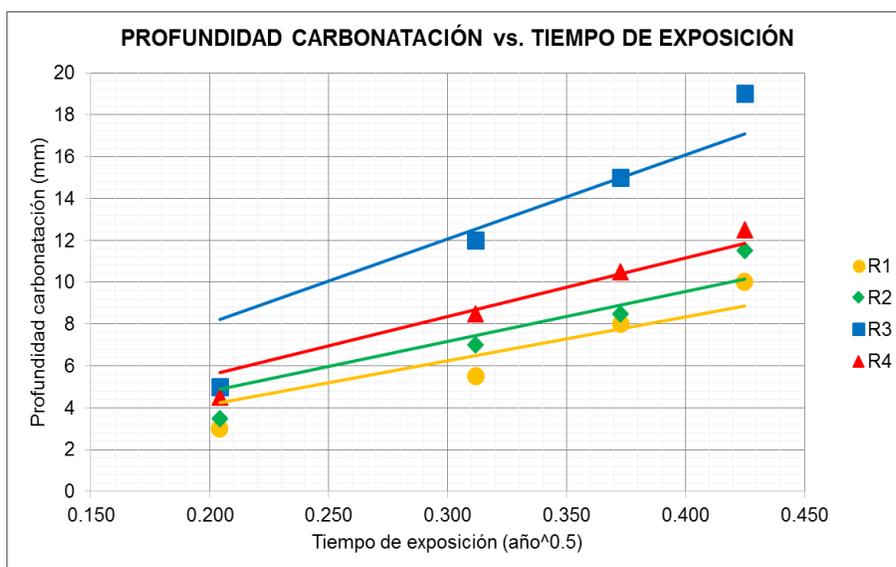
Tabla 10. Coeficientes de carbonatación K calculados. Experimento-2.

COEFICIENTE DE CARBONATACIÓN ($mm/año^{0.5}$)		
REACTOR	Coefficiente de Carbonatación	Correlación estadística (%)
R1	20.854	85.79
R2	23.894	87.71
R3	40.202	86.40
R4	27.913	94.59

Fuente: Autor.

En la gráfica-25 se representa la profundidad promedio de carbonatación para las cuatro condiciones estudiadas, a partir de las cuales se calculó el coeficiente de carbonatación K.

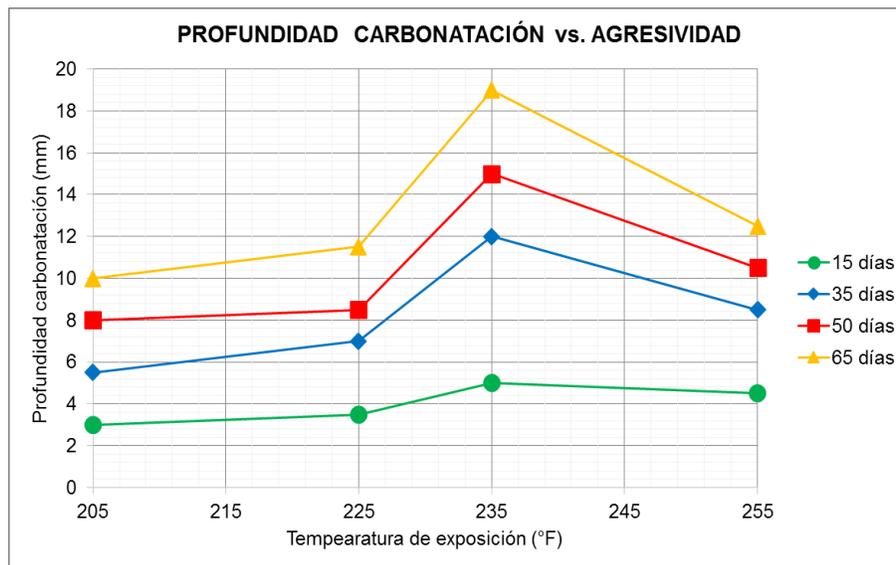
Gráfica 25. Profundidad de carbonatación vs tiempo de exposición. Experimento-2.



Fuente: autor.

Para las condiciones más agresivas, la carbonatación se desarrolló preferencialmente alrededor de las fracturas, y el avance del frente de carbonatación disminuyó, tal y como se observa en la foto-9 del apartado 5.2.1.1. La gráfica-26 representa los cambios del coeficiente de carbonatación en función de la agresividad. La red de microfracturas permitió que la precipitación de $CaCO_3$ fuera más activa, creando fracturas selladas o cerradas, que aunque significaron aumento en la densidad, no necesariamente implicaron aumento en la resistencia a la compresión.

Gráfica 26. Coeficiente de carbonatación calculado vs agresividad. Experimento-2.



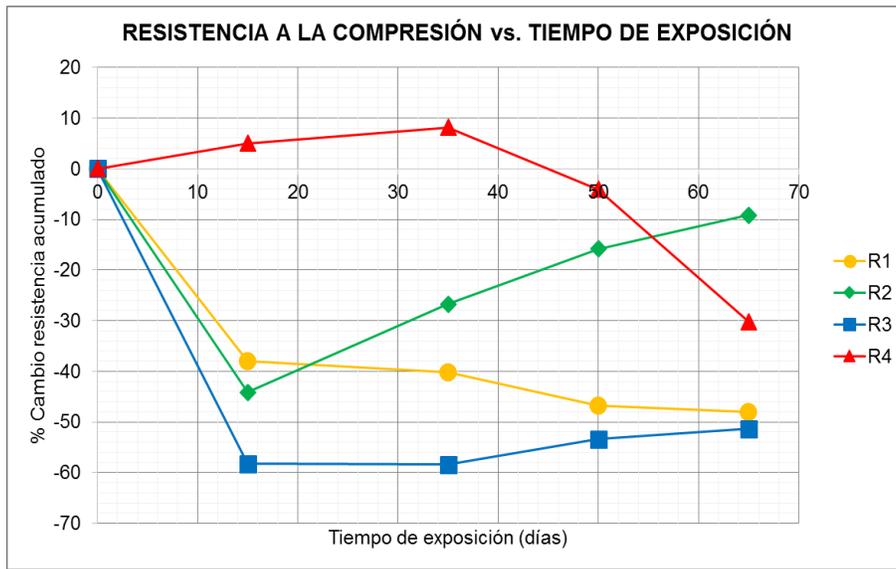
Fuente: autor.

5.2.7 Alteración de la resistencia a la compresión

El comportamiento de la resistencia fue similar al observado en el experimento-1. La gráfica-27 ilustra la alteración de la resistencia a la compresión del cemento en función del tiempo de exposición, para las diferentes condiciones de agresividad.

Las condiciones más agresivas (condiciones-4) presentaron aumento inicial de la resistencia seguido por una caída drástica de la misma, producto de la red de microfracturas creadas por la retrogresión. Las condiciones de baja agresividad presentaron caída de la resistencia durante los primeros 15 días; luego trataron de aumentar su resistencia, tal y como sucede en el experimento-1. Sin embargo, para estas condiciones experimentales, debido a que el contenido de calcio de la salmuera es bajo, la tasa de precipitación de calcita no fue lo suficientemente alta para que la resistencia aumentara por encima del valor inicial.

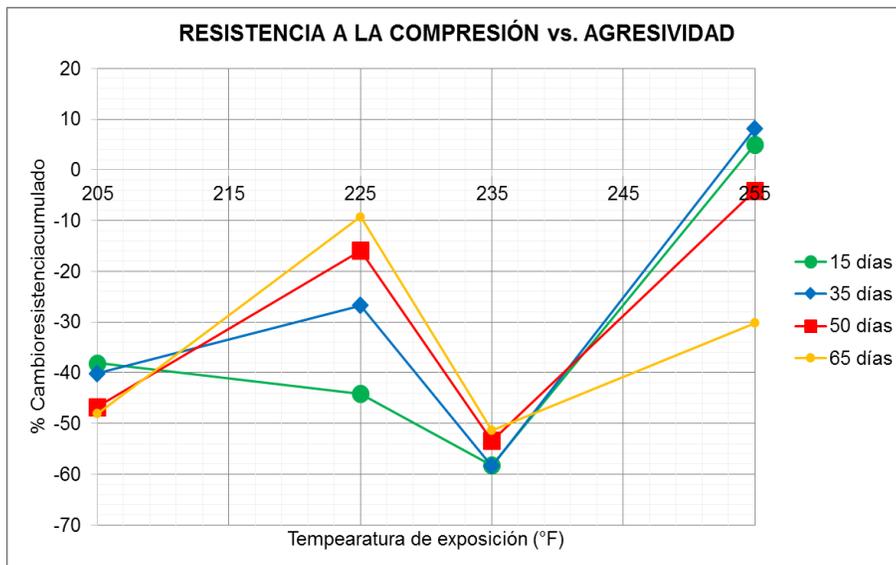
Gráfica 27. Resistencia a la compresión vs tiempo de exposición. Experimento-2.



Fuente: Autor.

La pérdida de resistencia a la compresión neta para las condiciones de alta temperatura, fue del 30%. Para las condiciones de baja y media temperatura, la pérdida de resistencia inicial fue del 60%, y se recuperó en función del tiempo; al final del experimento se perdió entre el 10 y 50% de resistencia a la compresión. Se observa que al término del experimento (figura-28), tanto la carbonatación como la retrogresión causaron pérdida de resistencia a la compresión de las probetas.

Gráfica 28. Resistencia a la compresión vs agresividad. Experimento-2.



Fuente: Autor.

5.3 DATOS OBTENIDOS EN LABORATORIO vs DATOS OBTENIDOS EN CAMPO

Con el objetivo de extrapolar los resultados obtenidos a las condiciones de campo, se intentó relacionar la pérdida de resistencia a la compresión vista en laboratorio, con la pérdida de la resistencia a la compresión calculada mediante los perfiles de cementación.

Se realizó un inventario de los perfiles de cementación registrados en el área de estudio, y se encontró que el pozo ACAE-6 es el único pozo del área de interés que cuenta con diferentes perfiles de cementación CBL-VDL en el mismo intervalo de profundidad, para diferentes periodos de tiempo.

Los valores de amplitud leídos de los perfiles CBL se convirtieron a valores de resistencia a la compresión usando la carta de interpretación de adherencia del cemento propuesta por Schlumberger, ilustrada en la figura-10. Los valores de resistencia a la compresión permitieron interpretar el estado de la cementación y el aislamiento hidráulico entre la zona de interés y la zona acuífera, y se observaron comparables con los resultados obtenidos en laboratorio.

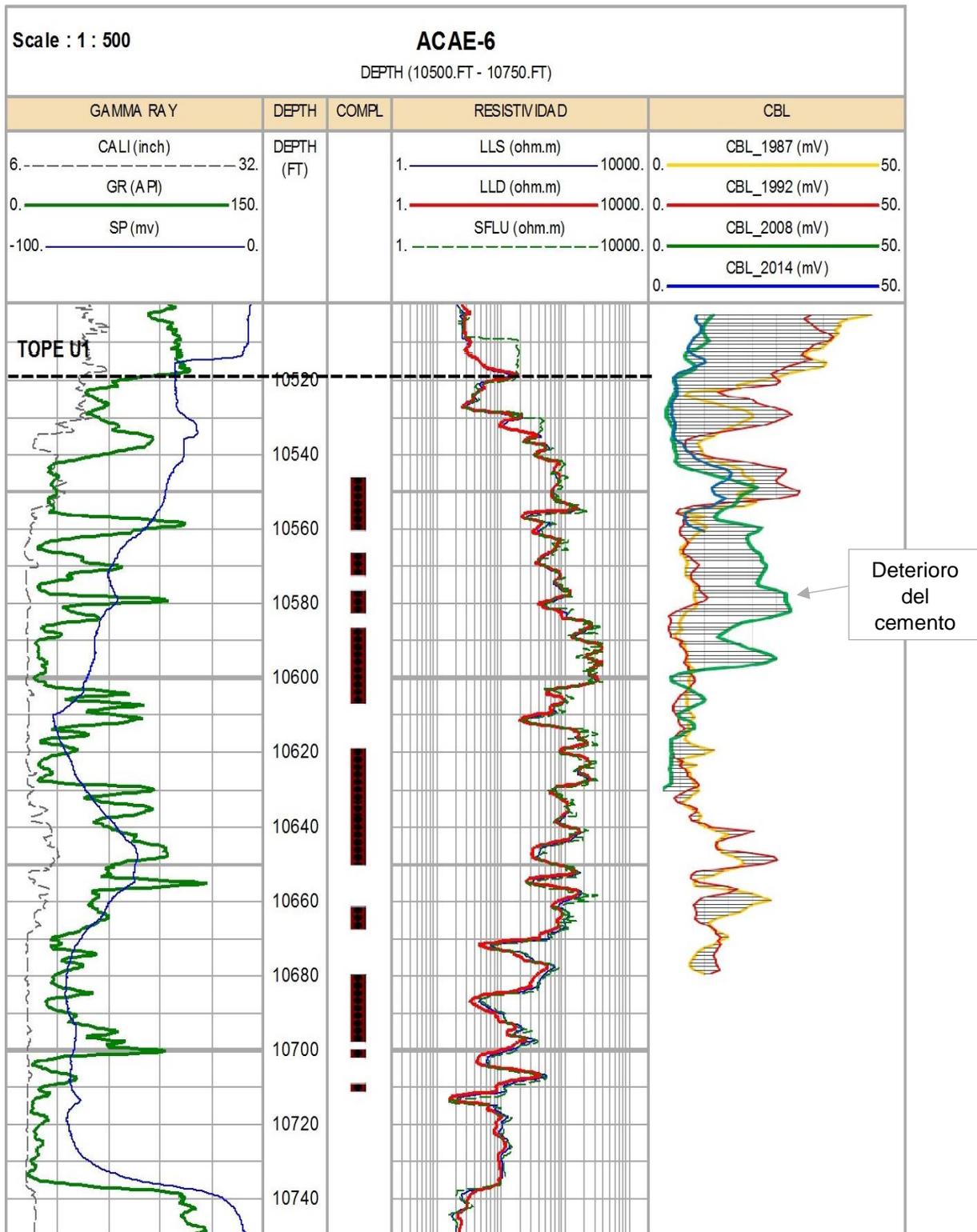
En la figura-24, donde se ilustra la medición de los 3 perfiles CBL registrados frente a la zona de interés del pozo ACAE-6, se observan variaciones en la amplitud de la señal en función del tiempo.

Frente al intervalo 10550 a 10600 pies, la amplitud aumentó en función del tiempo, observándose pérdida en la adherencia representada por aproximadamente 15 mV, que se tradujo en pérdida de adherencia de aproximadamente 80%, y en la subsecuente pérdida de resistencia a la compresión, el cual permitió concluir pérdida de aislamiento hidráulico entre las diferentes zonas completadas.

Por debajo del tope de la arena de interés (10520) hasta la profundidad de 10550 pies, se observan cambios muy leves en las respuestas del CLB que se traducen en baja alteración del cemento; esto sugiere que la retrogresión no afectó la cementación, pero si lo hizo el efecto agresivo del CO_2 .

Por debajo de la profundidad de 10600 pies, tan solo existen 20 pies registrados con la herramienta CBL-VDL, los cuales no son concluyentes a la hora de interpretar la alteración del cemento en función del tiempo.

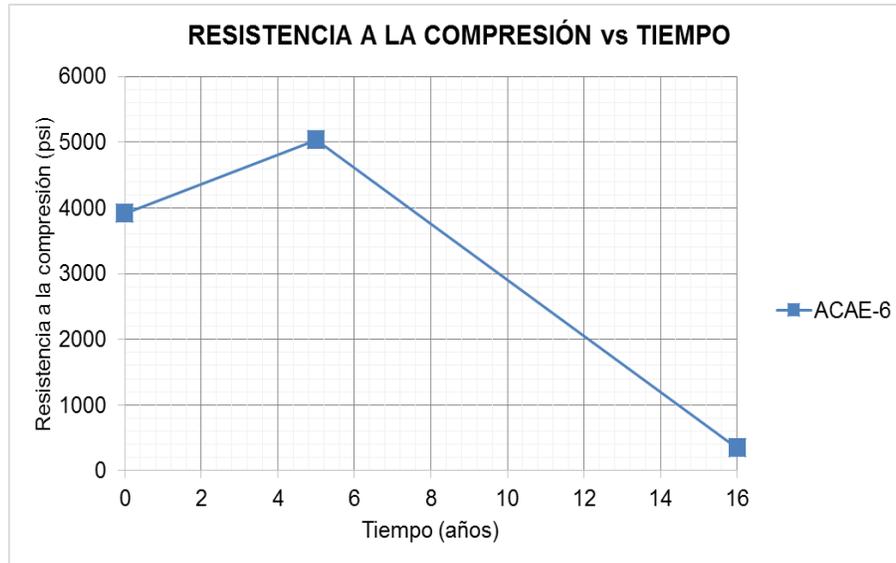
Figura 26. Curvas De Los Registro CBL – Pozo Acae-6. Software IP.



Fuente: Ecopetrol S.A.

La gráfica-29 muestra la alteración de la resistencia a la compresión promedio en función del tiempo, obtenida a través de la carta de Schlumberger (figura-10), para el intervalo 10550 a 10600 pies.

Gráfica 29. Resistencia a la compresión vs tiempo de exposición. Pozo Acae-6.



Fuente: autor.

Se observó que inicialmente aumentó la resistencia a la compresión, y luego de los 4 años disminuyó drásticamente. El comportamiento de la curva de alteración de la resistencia a la compresión es similar al observado en las probetas de cemento expuestas a temperaturas mayores que la temperatura de retrogresión.

Los datos de campo y las pruebas de gradiente de temperatura, estiman para el pozo ACAE-6 temperatura de fondo de 228°F a 10600ft; esto sugiere que la pérdida de resistencia en el pozo ACAE-6 puede estar afectada simultáneamente por los fenómenos de retrogresión y carbonatación.

En términos de aislamiento hidráulico, para el caso específico del cemento del pozos ACAE-6 (tubería de revestimiento de 7in de diámetro externo (OD) y peso específico de 29lb/ft), el cut-off recomendado de la resistencia a la compresión es de 685 psi, lo que significa que cualquier cemento con un valor de resistencia por debajo de éste valor, se considera no apto y debe ser reemplazado o remediado.

6. CONCLUSIONES

- I. El cemento de las probetas sufre del proceso de carbonatación cuando es expuesto a la acción del CO_2 en altas concentraciones y en estado supercrítico.
- II. La velocidad de la carbonatación sufrida por el cemento de las probetas expuestas a la acción del CO_2 se rige por la ley de difusión de Fick. Los coeficientes calculados permiten predecir la profundidad de carbonatación del cemento en el subsuelo.
- III. La reacción entre la salmuera saturada con CO_2 y el calcio contenido en las probetas de cemento, produjo un frente de carbonatación irregular que se extendió hasta los 15mm desde el borde externo de la probeta, hasta su centro. El frente de carbonatación es de color más claro y se identificó incoloro a través de la prueba de fenolftaleína.
- IV. Las pruebas DRX realizadas sobre las probetas expuestas a las condiciones más agresivas (3500psi, 240°F) mostraron que la fase mineral que precipita durante el proceso de carbonatación corresponde a carbonato de calcio ($CaCO_3$) en forma de calcita principalmente y de aragonita en menor proporción.
- V. La primera alteración que sufrió el cemento expuesto a la acción del CO_2 en altas concentraciones y en estado supercrítico fue debido a la lixiviación de calcio. En consecuencia, la porosidad aumentó en promedio 60% y el peso disminuyó alrededor del 10%.
- VI. El análisis EDTA realizado sobre las salmueras a las que fue expuesto el cemento evidencia lixiviación de calcio de la pasta.
- VII. En salmueras ricas en calcio, el cemento de las probetas se afectó exclusivamente por el proceso de carbonatación y debido a la precipitación de $CaCO_3$ en la red poral y en la red de fracturas se aumentó la resistencia a la compresión.
- VIII. En salmueras pobres en calcio el cemento sufrió el proceso de bicarbonatación o disolución del $CaCO_3$ previamente precipitado en la red poral y la red de fracturas; en consecuencia disminuyó la resistencia a la compresión.

- IX. Con base en la literatura, y en los parámetros peso y porosidad evaluados durante ambos experimentos, se distinguieron cuatro zonas de alteración del cemento, descritas del núcleo de la probeta hacia su superficie: a) cemento inalterado, b) depleción de portlandita, c) zona de precipitación de $CaCO_3$ y d) zona de bicarbonatación o dilución del $CaCO_3$ precipitado.
- X. Las microfracturas generadas a causa de la retrogresión facilitaron la difusión del CO_2 . En consecuencia, la profundidad de carbonatación fue mayor en las probetas de cemento expuestas a mayor temperatura.
- XI. El cemento de las probetas que sufrieron de retrogresión perdió alrededor del 55% de su resistencia al cabo de 60 días, mientras que en el cemento de las probetas expuestas a temperaturas por debajo de 220°F la resistencia aumentó a causa del fenómeno de carbonatación.
- XII. No fue posible relacionar el tiempo de viaje de una onda compresional con la resistencia a la compresión, debido a la poca cantidad de muestras que se expusieron a las condiciones experimentales.
- XIII. En el pozo ACAE-6 la resistencia a la compresión disminuyó en función del tiempo, cerca del 75%. El ACAE-6 es el único pozo que cuenta con registros CBL-VDL tomados en un lapso de 21 años.
- XIV. En el pozo ACAE-6, el cemento colocado detrás del revestidor en el intervalo de interés (10520 a 10600 pies) está expuesto a una temperatura de 228°F razón por la cual se cree que la disminución en la resistencia es debido a la retrogresión y no al efecto del CO_2 .

7. RECOMENDACIONES

- I. Realizar análisis SEM (microscopía electrónica de barrido) en futuros trabajos de investigación relacionados. Esto permitirá confirmar las diferentes zonas de carbonatación que fueron identificadas por otros investigadores.
- II. En futuros trabajos de investigación relacionados, medir porosidad del cemento de las probetas con métodos más precisos.
- III. Dotar el equipo de ultrasonido del laboratorio con los sensores que midan onda P y onda S para calcular resistencia a la compresión en probetas de cemento.
- IV. En los campos del área de estudio con alto contenido de CO_2 , registrar perfiles CBL-VDL frente a las zonas productoras a diferentes lapsos, en otros pozos, con el fin de medir la alteración de la resistencia del cemento.
- V. Hacer estricto seguimiento a todos los trabajos de cementación y a las especificaciones de los cementos utilizados en pozos cuya temperatura alcance o sea mayor a la temperatura de retrogresión.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

André Garnier, al. (2010). *CO₂-induced changes in oilwell cements under downhole conditions, first experimental results (SPE 134473)*. Conferencia Técnica Annual SPE Florencia – Italia. Centre Scientifique et Technique Jean Feger, France.

ANH (2009, 1). Agencia Nacional de Hidrocarburos. *Información geológica y geofísica. Estudios integrados y modelamiento. Revistas ANH*. Tomado de: <http://www.anh.gov.co/Informacion-Geologica-y-Geofisica/Estudios-Integrados-y-Modelamientos/Paginas/default.aspx>

ANH (2009, 2). Agencia Nacional de Hidrocarburos. *Sistemas hidrocarburíferos y análisis de plays en la Cuenca Caguán Putumayo*. Tomado de: <http://oilproduction.net/files/cuencas%20petroleras%20de%20colombia-2009.pdf>

Antonio Céspedes (2003). *Resistencia a la compresión del cemento a partir de la velocidad del pulso ultrasónico. Tesis de Pregrado*. Universidad de Piura. 2003.

Arina Binki & Sonny Irawan (2010). *Effects of Pressure and Temperature on Well Cement Degradation by Supercritical CO₂*. Geoscience and Petroleum Engineering Department, Universiti Teknologi PETRONAS, Bandar Seri Iskandar, 31750 Tronoh, Perak, Malaysia.

ASTM (1990). Michel Michaux, Schlumberger Dowell. *Chemistry and characterization of Portland Cement*. Chapter-2.

ASTM C597 (2009). *ASTM International. Standard Test Method for Pulse Velocity through Concrete*.

Barbara G. Kutchko et al (2007). *Degradation of Well Cement by CO₂ under Geologic Sequestration Conditions*. Environmental science & Technology. Vol. 41, No.13. Pittsburgh, Pennsylvania.

Celia et al (2004). *Quantitative estimation of CO₂ leakage from geological storage: Analytical models, numerical models, and data needs, In, E.S.Rubin, D.W.Keith and C.F.Gilboy (Eds.)*, Proceedings of 7th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies. Volume 1: Peer-Reviewed Papers and Plenary Presentations, IEA Greenhouse Gas Programme, Cheltenham, UK.

Demetrio Gaspar y Miguel Muñoz (1997). *Acción del CO₂ sobre un cemento portland, influencia sobre las características químicas y fisicomecánicas (revista*

materiales de construcción). Instituto de Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja IETcc. Madrid, España.

Erick B. Nelson (1990). *Well cementing*. Schlumberger. Sugar Land, Texas.

Francisco Blanco (2013, 1). *Lección 8, tecnología de fabricación del cemento. Introducción*. Universidad de Oviedo, Escuela de minas, laboratorio de cementos. España. Tomado de: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/>

Francisco Blanco (2013, 2). *Lección 7, Hidratación del Cemento Portland*. Universidad de Oviedo, Escuela de minas, laboratorio de cementos. España. Tomado de: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/>

G. Márquez, y F.J. Alejandr . (2011). *Ataque del anhídrido carbónico y el ácido sulfhídrico sobre pastas de cemento API clase H expuestas a aguas de formación salina (Revistas-CSIC)*. Universidad de Huelva, Palos de la Frontera. Huelva, España.

G. Rimmelé & V. Barlet-Gouédard (2008). *Accelerated degradation method for cement under CO₂-rich environment (Elsevier)*. Schlumberger Riboud Product Center, Well Integrity Technologies. Clamart, France.

García Isabel (2011). *Carbonatación del Hormigón: combinación del CO₂ con las fases hidratadas del cemento y frente de cambio de pH. Tesis Doctoral*. Universidad Complutense de Madrid, facultad de ciencias químicas. Madrid, España.

Hinkelmann, & Kempthorne, 1994. *Design and Analysis of Experiments Volumen I*. – John Wiley and Sons, INC.

Holcim Colombia S.A (2015). Especificaciones técnicas del cemento Portland. Tomado de: <http://www.holcim.com.co>.

Huet B, Tasoti V, & Khalfallah I (2011). *A review of Portland Cement carbonation in CO₂ rich environment (Elsevier)*. 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Schlumberger. Amsterdam, The Netherlands.

Hun Jun & Wooyong Um (2012). *Experimental study of potential wellbore cement carbonation by various phases of carbon dioxide during geologic carbon sequestration (Elsevier)*. Pacific Northwest National Laboratory. Richland, WA 99354, United States

Instituto Americano del Petróleo API (2002), *Specification for Cements and Materials for Well Cementing. API specification 10A*. Octubre del 2002.

Jesús Martin del Rio (2004). *Estudio del comportamiento durable de pastas de cemento en condiciones de agresividad, capitulo-3*. Universidad de Sevilla, facultad de química. Sevilla, Septiembre del 2004. Tomado de: http://fondosdigitales.us.es/media/thesis/1758/I_T-1040.pdf

Mendoza, H, Bautista, G. (2002). *Diseño Experimental. Universidad Nacional de Colombia, Curso Online*. Colombia.

Michel Michaux (1990). *Cement Additives and mechanics of action, chapter-3*. Schlumberger Dowell. Saint-Etienne, France.

Min Zhang & Stefan Bachu (2010). *Review of integrity of existing wells in relation to CO₂ geological storage - What do we know (Elsevier)*. Alberta Innovates – Technology Futures, 250 Karl Clark Road NW, Edmonton, AB, T6N 1E4, Canada.

Ming Ni et al (2014), *Differentiation of Calcium Carbonate Polymorphs by Surface Analysis Techniques – An XPS and TOF-SIMS study*. US National Library of Medicine. United States.

Neil B. Milestone et al (2012). *Effects of CO₂ on Geothermal Cements*. GRC Transactions, Vol. 36, 2012. Industrial Research Ltd., Lower Hutt, New Zealand.

OilField Review (2004). *Captación y almacenamiento de Dióxido de Carbono: Una solución al alcance de la mano*. Schlumberger. Invierno de 2004.

OilField Review (2006). *Una observación más detallada de la geometría de los poros*. Schlumberger. Schlumberger. Verano del 2006.

OilField Review (2013). *Medición de la corrosión en las tuberías de revestimiento para prolongar la vida de los activos*. Schlumberger. Vol.25 No3. Otoño del 2013.

Paul Buisine (1990). *Cementig Equipment and Casing Hardware. Chapter10*. Schlumberger Dowell Saint-Etienne, France.

Rafael Bolívar C., Mersha Campos S. & Carmen Ramírez (2008). *Efectos de gases agrios sobre cementos petroleros (Interciencia Volumen 33 N°9)*. Universidad Simón Bolívar, Venezuela.

Revista Colombia-Energía (2014). *Node 68*. 2014.
Tomado de: <http://colombiaenergia.com/>

Schlumberger (1993). J. P. Maason. *CBL Evaluation Of Foam-Cemented Casings Using Standard techniques*. Dowell Division of Dow Chemical U.S.A.

Schlumberger (2008). *Aseguramiento del aislamiento zonal más allá de la vida productiva del pozo. OilField Review*. Vol.25 No3. Verano del 2008.

Schlumberger (2014). *Retrogresión de la resistencia*. Tomado de: http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/s/strength_retrogression.aspx

Shen, J.C & Pye, D.S. (1989). *Effects of CO₂ attack on cement in high-temperature, applications (SPE-18618-MS)*. SPE/IADC Drilling Conference. New Orleans, Louisiana.

T. Benedictus et al. (2009). *Long-term integrity of CO₂ storage; well abandonment (Technical Study)*. 5th Meeting of the IEA GHG International Research Network on Wellbore Integrity. Greenhouse Gas Control Technologies. Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek TNO. Utrecht, The Netherlands

Volumen 16 de Earth Sciences Research Journal (2011). Revista científica de la Universidad Nacional de Colombia. Tomado de: <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/esrj>

Western Atlas (1989). Mathew G. Schmidt. *The Micro CBL – A Second Generation Radial Cement Evaluation Instrument*. Atlas Wireline Services. Western Atlas International, Inc. Houston, Texas. SPWLA Thirtieth Annual Logging Symposium.

Efectos del CO₂ sobre el cemento API Clase G a condiciones de yacimiento

Effects of CO₂ on API Class G cement at reservoir conditions

Jorge Arturo Camargo P.¹ y Jesús Ernesto Coqueco V.²

Resumen

En los pozos de la región occidental de la Cuenca Caguán-Putumayo operados por Ecopetrol S.A., se conoce que además de agua de formación, petróleo y gas natural, existe dióxido de carbono (CO₂) disuelto en el yacimiento en altas concentraciones, cuyo efecto sobre la durabilidad del cemento colocado detrás del revestidor se desconoce y se constituye como objeto del presente trabajo de investigación. Este trabajo consistió en diseñar dos experimentos de laboratorio que permitieron evaluar el efecto del CO₂ sobre 48 probetas de cemento API Clase G las cuales estuvieron inmersas en salmuera sobresaturada de CO₂ a condiciones de alta presión y temperatura, en estado supercrítico, dentro de reactores tipo Parr de 1 litro de capacidad.

Los resultados obtenidos permitieron concluir que a las condiciones de presión y temperatura estudiadas se presentan simultáneamente los fenómenos de carbonatación y retrogresión, los cuales afectan de diferente manera la durabilidad del cemento. La retrogresión implica microfracturamiento del cemento que se traduce en la creación de canales de flujo y pérdida de resistencia a la compresión, mientras que la carbonatación implica, inicialmente aumento de la resistencia a la compresión, seguida de pérdida de la resistencia debido a la lixiviación y disolución del calcio del cemento. El resultado neto es pérdida de resistencia a la compresión de alrededor 50%; esto se traduce en pérdida de durabilidad del cemento, la cual es una de las posibles causas de la canalización del agua durante la etapa de producción en campos ricos en CO₂.

Palabras Clave: Carbonatación, DRX Difracción de rayos X, Retrogresión, Resistencia a la compresión, Aislamiento hidráulico.

Abstract

In the Caguán-Putumayo Basin wells handled by Ecopetrol S.A, it is known that in addition to formation brine, oil and natural gas, exists dissolved carbon dioxide (CO₂) at high concentrations, whose effect on the durability of the cement placed behind casing is unknown and is the object of the present investigation. This project consisted of the design and develop of two laboratory experiments that

¹ Magister en geología aplicada. Investigador independiente (Neiva, Huila). E-mail: jomargo1412@hotmail.com

² Ingeniero de Petróleos, Universidad Surcolombiana (Neiva, Huila). E-mail: jesusccvargas@gmail.com

allowed evaluating the effect of CO_2 on 48 API Class G cement plugs, which were immersed into CO_2 saturated Brine in high pressure and temperature conditions, in supercritical state, within stainless Parr reactors of capacity 1 liter.

The results allowed concluding that under the studied pressure and temperature conditions simultaneously occur carbonation and retrogression, which affect differently the durability of the cement placed behind the casing. Retrogression involves cement microfracturing that results in loss of compressive strength and in the creation of pathways, while carbonation involves initially increased on compressive strength followed by loss of strength due to the leaching and dissolution of cement calcium. The net effect is loss of resistance in about 50%; this results in loss of durability of cement, which is one of the possible causes of channeling water in rich CO_2 fields.

Key words: Carbonation, X ray diffraction, Cement retrogression, Compressive strength, Hydraulic isolation.

1. Introducción

Se sabe que en los yacimientos del sector occidental de la Cuenca Caguán-Putumayo (Colombia) existen altas concentraciones de CO_2 a elevada presión y temperatura, disuelto en agua de formación rica en cloruros, bicarbonatos, calcio y sodio, que alteran la durabilidad del cemento colocado detrás del revestidor y que provocan importantes cambios fisicoquímicos en el mismo, los cuales alteran su resistencia a la compresión.

A nivel regional, la principal consecuencia del deterioro del cemento es el aumento del corte de agua causado por la pérdida de aislamiento hidráulico entre las zonas productoras y acuíferas, la cual ha obligado a los ingenieros a mejorar los diseños de completamiento y a buscar nuevas alternativas de manejo de los fluidos de producción tanto en superficie como en el subsuelo.

En el ámbito mundial, los proyectos de captación y almacenamiento de CO_2 en el subsuelo, que están siendo estudiados por grupos de investigación interesados en mitigar el cambio climático, plantean como principal problema la pérdida de aislamiento hidráulico producido por el deterioro del cemento colocado detrás del revestidor a causa de CO_2 . Esta pérdida de aislamiento provocaría la contaminación de acuíferos localizados por encima de las estructuras geológicas de almacenamiento.

Las publicaciones consultadas muestran que se han llevado a cabo diversos estudios de laboratorio, los cuales consideran cuatro ambientes generales de agresividad: CO_2 seco en estado supercrítico, CO_2 en

equilibrio con el agua de formación, agua sobresaturada con CO_2 y salmuera sobresaturada con CO_2 . Esto ha permitido entender el comportamiento del cemento en pozos de petróleo bajo diferentes condiciones agresivas que involucran al CO_2 en los diferentes ambientes mencionados.

En dichos estudios, se ha concluido que los dos procesos de deterioro del cemento evidenciados en condiciones de alta presión y temperatura son la carbonatación y la retrogresión. La carbonatación implica precipitación de $CaCO_3$ en la red poral y de fracturas debido a la disolución de CO_2 en la salmuera, y está condicionada por la temperatura, la presión y la composición de la salmuera, mientras que la retrogresión depende únicamente de la temperatura.

(Kutchko *et al.*, 2007) identificaron mediante análisis DRX tres zonas de alteración mineral con diferentes contenido de calcio y sílice. La precipitación de calcita en las zonas de carbonatación aumentó la dureza del cemento e incrementó la resistencia a la compresión, debido a la pérdida de porosidad y permeabilidad. En contraste, en la zona de disolución aumenta la porosidad lo cual implica degradación del cemento.

(Rimmelé *et al.*, 2008) concluyeron que la difusión del CO_2 dio lugar, en inicio, a una zona de precipitación relacionada a la pérdida de porosidad, seguida de una zona de disolución caracterizada por aumento significativo en la porosidad. Sus resultados muestran deterioro rápido y extensivo del cemento portland en presencia del CO_2 .

(Benedictus *et al.*, 2009) observaron que la degradación del cemento por acción del CO_2 se

presenta en dos etapas: La carbonatación, que reduce la porosidad debido a la formación de $CaCO_3$, seguida por la bicarbonatación, que causa aumento de la porosidad debido a la disolución del $CaCO_3$ anteriormente precipitado.

(Garnier *et al.*, 2010) demostraron: a) que las variaciones en algunas propiedades claves del cemento como la densidad y la porosidad alteran drásticamente la resistencia a la compresión del mismo; b) que la adición de elementos puzolanicos bajo condiciones de laboratorio que proveen resistencia a la compresión, actúan eficientemente bajo condiciones de yacimiento; y c) que la formación de $CaCO_3$ es mucho más rápida a altas temperaturas.

(Zhang y Bachu., 2010) realizaron una exhaustiva investigación sobre el proceso de carbonatación. Presentan el estado del arte a cerca de las fallas existentes en el pozo, con especial atención a los experimentos de laboratorio, investigaciones de campo y simulaciones numéricas llevadas a cabo en los últimos años con el fin de aclarar el comportamiento del cemento en presencia de CO_2 .

(Binti y Irawan., 2010) observaron que el cemento tiende a degradarse y pierde resistencia a la compresión una vez expuesto al CO_2 en estado supercrítico, y que la pérdida de resistencia a la compresión es mucho mayor a altas temperaturas, debido a la retrogresión. Indican que la carbonatación provee una resistencia temporal pero no puede ser garantizada para largos periodos de exposición.

(Márquez *et al.*, 2011) concluyeron que el efecto del CO_2 de manera individual es la formación de carbonato de calcio ($CaCO_3$), y su respuesta en conjunto con el H_2S es la lixiviación de algunos componentes que se traducen en pérdida de peso y pérdida de resistencia del cemento.

(Tasoti *et al.*, 2011) evidenciaron cuatro zonas de alteración por efecto de la carbonatación. Las dos zonas más carbonatadas están compuesta por calcita y sílice amorfo, y las dos zonas menos carbonatadas están compuestas por los hidratos de cemento iniciales. Afirman, sin embargo, que los resultados experimentales son muy inconsistentes.

(Milestone *et al.*, 2012) concluyeron que la carbonatación anula cualquier reacción que haya sido diseñada para mejorar la integridad el cemento que

ocurra en fondo de pozo, incluida la adición de silica para evitar la retrogresión.

(Jung y Um., 2013) concluyeron que las interfaces cemento-revestimiento y cemento-formación en condiciones de yacimiento son muy vulnerables al ataque del CO_2 . Indican que en las condiciones estudiadas, el fenómeno dominante es la carbonatación, la cual da lugar a mejoramiento de la integridad del cemento debido a la reducción de la porosidad y la permeabilidad.

En resumen, se consideró que la bibliografía recopilada no fue exhaustiva y concluyente respecto al efecto de CO_2 sobre la durabilidad del cemento bajo las condiciones específicas del presente estudio. Por lo anterior, se planteó estudiar el efecto CO_2 sobre la durabilidad del cemento en rangos más amplios de presión y temperatura.

El análisis estadístico de los resultados de las publicaciones de referencia, permitieron establecer los valores óptimos de presión y temperatura para los experimentos diseñados en la presente investigación, la cual se enfoca en dos objetivos principales: evaluar el deterioro del cemento bajo las condiciones de presión, temperatura y sobresaturación de CO_2 presentes en el área de estudio, y hacer especial énfasis en el fenómeno de retrogresión del cemento. Para ello, se diseñaron dos fases experimentales: la fase inicial consistió de un experimento de carbonatación acelerada (experimento 1) en el cual se expusieron 24 probetas de cemento a la acción agresiva del CO_2 ; los resultados obtenidos permitieron diseñar la segunda fase, que consistió de un segundo experimento de carbonatación acelerada (experimento 2), en el cual las condiciones se ajustaron con el fin de investigar a profundidad el fenómeno de retrogresión del cemento.

Los resultados obtenidos en ambos experimentos permitieron caracterizar los mecanismos de deterioro del cemento bajo las condiciones de estudio, y predecir su alteración.

2. Materiales y métodos

Para el experimento 1, Ecopetrol S.A. hizo entrega de 28 probetas cilíndricas (diámetro: 3.8 cm, longitud: 7.6 cm) de cemento API Clase G, las cuales fueron distribuidas en 4 reactores de acero inoxidable tipo Parr de 1 litro de capacidad. La tabla 1 muestra la

composición química del cemento usado en la preparación de las probetas. La concentración de la salmuera alcanza los 20'000 ppm, y se preparó con base en la composición química del pozo Sucumbios5, representativo para el área de estudio.

Tabla 1. Compuestos mayoritarios del cemento, experimento 1.

Compuestos Mayoritarios del Cemento (%)				
	CaO	C3S	C2S	C3A
Ene-14	1.15	60.6	18.77	2.09
Feb-14	1.41	63.43	14.07	2.35
Mar-14	1.03	60.24	19.05	2.08

Fuente: Ecopetrol S.A., 2014.

Para el experimento 2, se fabricaron 60 probetas cilíndricas de cemento, de relación agua/cemento 0.441, (diámetro: 3.8 cm, longitud: 7.6 cm). La tabla 2 muestra la composición química del cemento usado en la preparación de las probetas, para lo cual se siguió estrictamente la norma API-10A. De las 60 probetas fabricadas se seleccionaron 24, las cuales fueron distribuidas en 6 reactores de acero inoxidable tipo Parr de 1 litro de capacidad. Se utilizaron reactivos analíticos para preparar la salmuera de concentración 10'000 mg/L de NaCl.

Tabla 2. Compuestos mayoritarios del cemento, experimento 2.

Composición Química del Cemento		
	Valores (%)	Requerimientos API SPEC 10A (%)
MgO	0.8	Máx. 6
SO3	2.4	Máx. 3
Residuos insolubles	0.7	Máx. 0.75
C3S	57	Min. 48 / Máx. 65
C3A	1.5	Máx. 3

Fuente: Halliburton Oilfield Services Corporation, 2015.

El sistema “salmuera + probetas de cemento” se sobresaturó con CO_2 en estado supercrítico. En ambos experimentos el equipo utilizado simuló las condiciones estáticas y dinámicas de yacimiento.

2.1 Análisis físico de la alteración del cemento

Mediante diversas técnicas de caracterización, mostradas en la tabla 3, se monitorearon al final de cada muestreo algunos parámetros de interés relacionados con la pérdida de resistencia a la compresión del cemento expuesto a la acción agresiva del CO_2 .

Tabla 3. Técnicas de caracterización del cemento.

Técnica de Caracterización	Parámetro Monitoreado
Registro Fotográfico	Sólidos precipitados en la superficie de las probetas
Medición del peso	Peso y densidad
Porosimetría método de saturación.	Porosidad
Medición de tiempo de viaje por pulso ultrasónico.	Tiempo de viaje
Indicador de pH, fenolftaleína.	Profundidad de carbonatación
Medición de resistencia a la compresión.	Resistencia a la compresión

Fuente: Autor, 2015.

2.2 Análisis químico de la alteración del cemento

Para afirmar los resultados de los análisis físicos, en el primer experimento se realizaron dos análisis DRX a diferentes muestras de cemento expuesto a la acción agresiva del CO_2 , los cuales permitieron corroborar la mineralogía de los carbonatos precipitados durante el proceso de carbonatación. En el experimento 2 se midió la concentración de calcio contenida en la salmuera que fue recuperada durante cada muestreo, y la concentración de calcio precipitado en la superficie de las probetas de cemento. Con los resultados obtenidos se realizó balance de materia del sistema.

2.3 Condiciones de alta presión y temperatura

En la construcción de pozos petroleros es de esperar que el cemento esté siempre en contacto con el agua de formación. Según (Bolívar *et al.*, 2008) el CO_2 en estado supercrítico disuelto en el agua de formación es responsable del deterioro del cemento.

El efecto del CO_2 a altas temperaturas y en presencia de agua, implica situaciones de alto riesgo

para los objetivos de la cementación. Con el fin de lograr las condiciones de sobresaturación de CO_2 en estado supercrítico, las condiciones de presión y temperatura de diseño se asemejaron a las condiciones de yacimiento. Las tablas 4 y 5 muestran las condiciones de agresividad en ambos experimentos.

Tabla 4. Condiciones de agresividad. Experimento 1.

Condiciones de Agresividad Experimento 1		
Reactor	Presión (MPa)	Temperatura (K)
R1	13.8	355.4
R2	17.2	366.5
R3	20.7	377.6
R4	24.1	388.7

Fuente: autor, 2015.

Tabla 5. Condiciones de agresividad. Experimento 2.

Condiciones de Agresividad Experimento 2		
Reactor	Presión (MPa)	Temperatura (K)
R1	13.8	369.2
	15.1	369.2
R2	16.5	380.4
R3	17.9	385.9
R4	19.3	397.0
	20.7	397.0

Fuente: autor, 2015.

2.4 Procedimiento experimental

Las probetas de cemento se sometieron a la acción del CO_2 luego de haber sido diagnosticado su estado inicial en términos de posibles microfracturas creadas durante el fraguado. Se determinaron los parámetros básicos en cada probeta con el fin de tener mediciones de referencia. Los periodos de muestreo se realizaron cada 15 días, estando el equipo en funcionamiento 24 horas durante el día.

Una vez acondicionados los reactores tipo Parr, se introdujeron el volumen de salmuera correspondiente y las probetas de cemento debidamente marcadas. Se realizó vacío a cada reactor antes de su presurización,

y luego, con la ayuda de una bomba manual se llevó el CO_2 desde su presión inicial (5.86 MPa dentro del cilindro industrial) hasta la presión de diseño. Las temperaturas de diseño se alcanzaron mediante conducción de calor con la ayuda de resistencias de 40 ohm.m, y fueron monitoreadas por el sistema de control de temperatura conformado por un interruptor y un controlador para cada resistencia.

Al término de cada periodo de muestreo, se recolectó una probeta de cemento por cada reactor, y se recolectó la totalidad de la salmuera alterada, en recipientes de vidrio que se refrigeraron para su posterior análisis químico. En cada muestreo, la salmuera se renovó con el fin de mantener constante la agresividad del sistema. Se midieron los parámetros básicos antes y después del secado de las probetas de cemento; la temperatura de secado (378.1 K) se alcanzó con una tasa de aumento de 0.5° K/min. Finalmente, se seleccionaron dos muestras de 20 gr, de dos probetas de cemento alteradas por diferentes condiciones, y se sometieron a análisis DRX con el fin de determinar la mineralogía de los carbonatos precipitados.

2.5 Ejemplos de aplicación

La constante K o constante de carbonatación, calculada a partir de los datos obtenidos en la prueba de fenoltaleína, permiten predecir la profundidad de carbonatación para distintos periodos de tiempo a las condiciones simuladas en laboratorio, y permite calcular el tiempo en el cual el cemento detrás del revestidor es alterado, y provoque pérdida del aislamiento hidráulico.

Por otro lado, los resultados de resistencia a la compresión obtenidos en laboratorio, pueden aplicarse a nivel de campo si se correlaciona con la data de resistencia a la compresión calculada a partir de las mediciones en campo de las herramientas de perfilaje CBL-VDL. Esto permitirá predecir la pérdida de aislamiento hidráulico de las diferentes zonas completadas.

En general, los resultados obtenidos en ambos experimentos permitieron caracterizar los mecanismos de deterioro del cemento y predecir la alteración del cemento en las condiciones estudiadas.

3. Resultados y discusión

A continuación se muestran los resultados del monitoreo realizado para ambos experimentos en forma de gráficas que relacionan cada parámetro evaluado en porcentaje de cambio acumulado con el tiempo de exposición. Cada parámetro se analizó estadísticamente, centrándose en indicar los cambios significativos que sufrió el cemento como resultado de su exposición al CO_2 en estado supercrítico.

3.1 Experimento de carbonatación acelerada #1

Propiedades físicas

La exposición de las probetas de cemento a las distintas condiciones de agresividad, produjo cambios visuales muy notorios, entre ellos la coloración y la presencia de precipitados de diferente textura en su superficie. La figura 1 muestra el material precipitado en la superficie de las probetas expuestas a la acción del CO_2 .

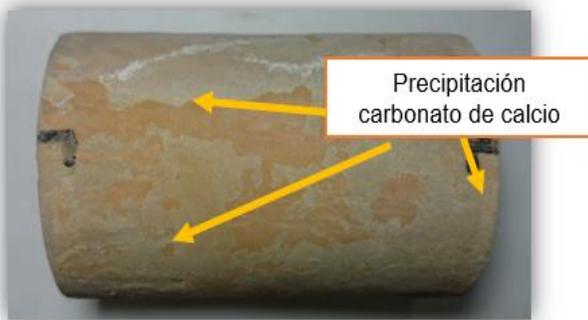


Figura 1. Precipitación $CaCO_3$. Exterior de las probetas.

Las probetas de cemento expuestas a temperaturas mayores a la temperatura de retrogresión (> 383 K), presentaron fracturamiento. La figura 2 ilustra la fracturación detectada con la prueba de fenoltaleína, la cual evidencia que las fracturas facilitaron la difusión del CO_2 a través de la red poral.

La carbonatación condujo a la precipitación de $CaCO_3$ en la pared de los reactores, como se observa en la figura 3. Este material precipitado es conocido en la industria en condiciones de campo como “scale”, y es la causa principal del taponamiento de las tuberías de producción.

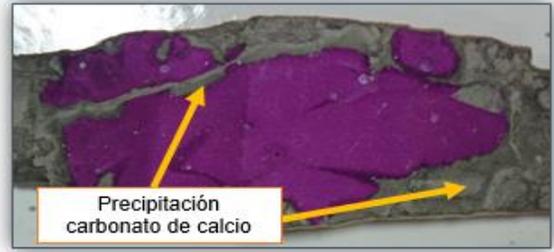


Figura 2. Fracturas detectadas con la prueba de fenoltaleína.

Es necesario aclarar que el estado inicial de las probetas entregadas por Ecopetrol S.A. evidencia fracturamiento, y es posible que la red de fracturas se haya creado durante el proceso de fraguado, previamente a la experimentación.

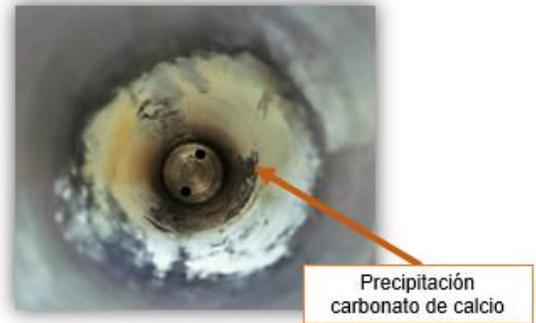


Figura 3. Scale. Superficie de los reactores Tipo Parr.

La figura 4 representa el cambio de peso en función del tiempo de exposición. En general, se observó aumento de peso en todas las probetas de cemento evaluadas, como resultado del fenómeno de carbonatación.

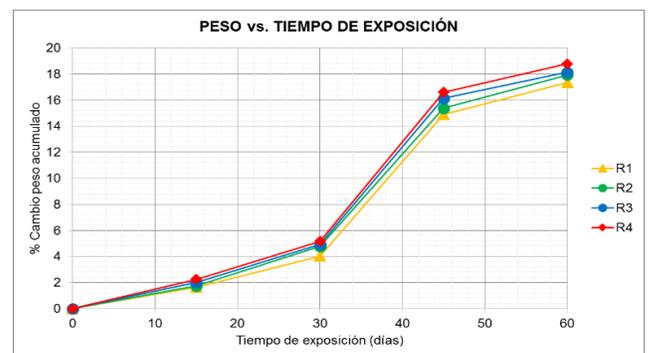


Figura 4. Peso vs tiempo de exposición.

La figura 5 representa el cambio de la porosidad en función del tiempo de exposición. Durante los primeros 30 días la porosidad disminuyó 40%, debido a que la rata de lixiviación de calcio del cemento fue mayor a la rata de precipitación de $CaCO_3$ dentro de la red poral. Sin embargo, el poco $CaCO_3$ precipitado en el interior de la red poral y en la superficie de las probetas durante este tiempo de exposición, aumentó significativamente el peso de las mismas. Después de 30 días de exposición, el frente de disolución avanzó a través de la red poral y la red de fracturas, y el proceso de carbonatación se hizo más fuerte; la intensa precipitación de $CaCO_3$ ocupó el espacio poroso, disminuyendo drásticamente la porosidad.

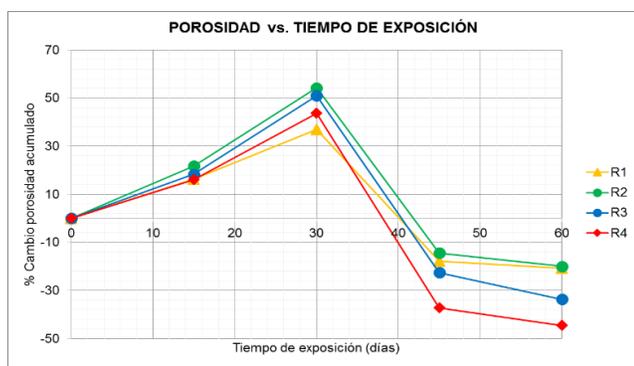


Figura 5. Porosidad vs tiempo de exposición.

En la figura 6 se observa el cambio del tiempo de viaje (dT), medido con el ensayo no destructivo de pulso ultrasónico, en función del tiempo de exposición. El tiempo de viaje disminuyó durante los primeros 15 días de exposición con una pendiente que varía desde 15% (> 388.7 K) hasta 66% (< 377.6 K); después de los 30 días, la disminución se atenuó y disminuyó con una pendiente de 4% para todos los reactores. Como se esperaba, existe estrecha relación con la densidad.

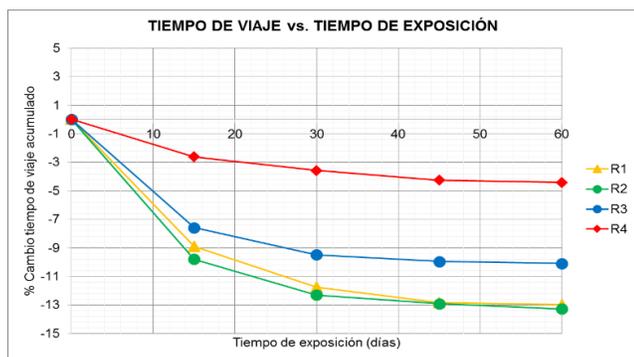


Figura 6. dT vs tiempo de exposición.

Tabla 6. Coeficientes de carbonatación.

Coeficiente de Carbonatación ($mm/año^{0.5}$)		
Reactor	Coeficiente de Carbonatación	Correlación Estadística (%)
R1	11.923	91.24
R2	15.877	91.93
R3	18.502	96.17
R4	25.362	98.13

Fuente: Autor, 2016.

Las constantes de carbonatación K de la tabla 6, se calcularon a partir de datos obtenidos en la prueba de fenolftaleína. La carbonatación se incrementó en función de la temperatura; esto significa que a mayor temperatura, mayor profundidad de alteración del cemento, como se observa en la figura 7.

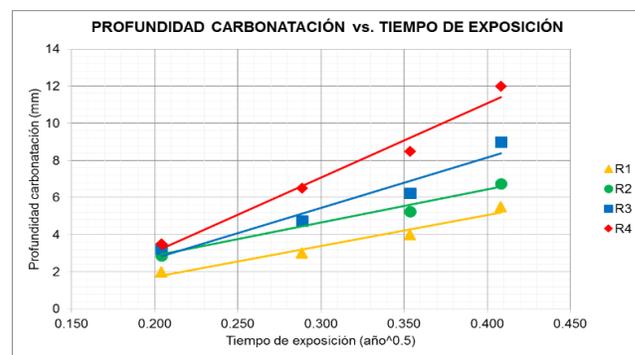


Figura 7. Coeficientes K vs tiempo de exposición.

En la figura 8 se observa que las probetas de cemento expuestas a retrogresión ($T > 377.6$ K) sufrieron simultáneamente de fracturamiento y precipitación de $CaCO_3$. Durante los primeros 30 días se registró leve aumento en la resistencia a la compresión; sin embargo, después de los 40 días de exposición, la pérdida de resistencia neta fue del 50%. El fracturamiento se hizo más intenso, y el $CaCO_3$ precipitado cerró las fracturas sin contrarrestar la pérdida de resistencia.

Por el contrario, en las probetas que sufrieron únicamente el fenómeno de carbonatación ($T < 377.6$ K), se observó disminución inicial de resistencia del 10 %, y después de los 30 días de exposición, la precipitación activa de $CaCO_3$ aumentó la resistencia a la compresión 60 % con respecto a su valor inicial.

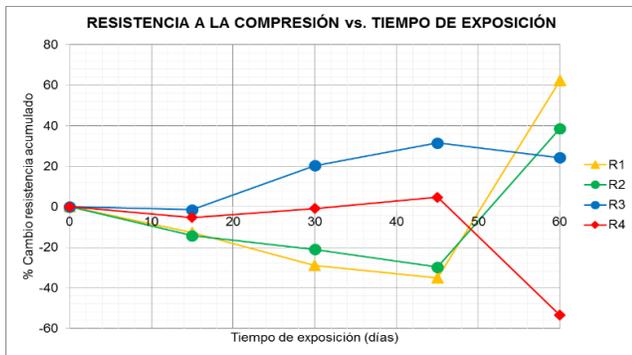


Figura 8. Resistencia vs tiempo de exposición.

Propiedades Químicas

Los resultados obtenidos de la técnica de espectroscopía por absorción atómica (EAA), mostraron irregularidades, por lo cual se decidió que los resultados no son representativos. Las pruebas DRX realizadas sobre las probetas expuestas a las condiciones más agresivas (24.1 MPa, 388.7 K) mostraron que la fase mineral que precipita durante el proceso de carbonatación corresponde a carbonato de calcio ($CaCO_3$) en forma de calcita principalmente y de aragonita en menor proporción. La acción del CO_2 sobre las probetas de cemento, causó disminución en el pico de portlandita, e incremento en los picos de la calcita y la aragonita.

En la figura 9 se observa que la pendiente de aumento (rata de precipitación) de los diferentes minerales carbonatados es muy similar, y la pendiente de disminución de la portlandita es muy alta: mientras la portlandita disminuyó en un 80%, los carbonatos precipitados aumentaron conjuntamente en un 80%, siendo la rata de precipitación de $CaCO_3$ igual a la rata de lixiviación de calcio de la pasta.

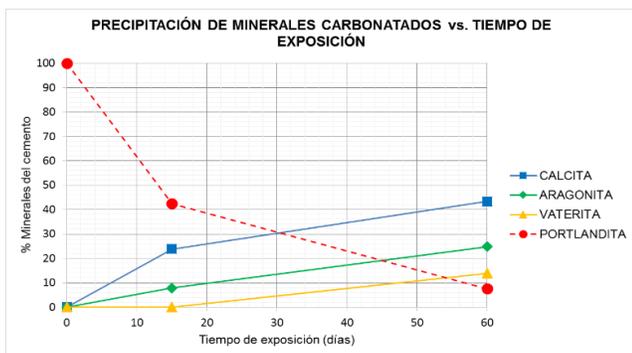


Figura 9. Precipitación de minerales carbonatados.

3.2 Experimento de carbonatación acelerada #2

Propiedades físicas

El $CaCO_3$ precipitado en la superficie de las probetas de cemento se recopiló y se pesó durante cada muestreo, y fue evaluado en el Laboratorio de Aguas de la Universidad Surcolombiana (LAUS). La figura 10 ilustra la concentración de $CaCO_3$ precipitado en función del tiempo de exposición.

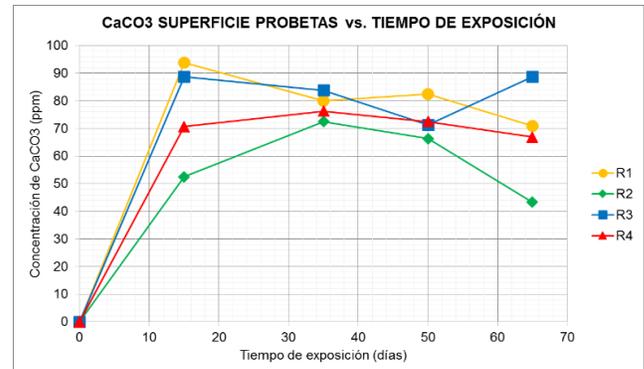


Figura 10. $CaCO_3$ precipitado, superficie de las probetas.

Durante los primeros 15 días de exposición se registró la mayor precipitación de $CaCO_3$. Esto sugiere que la lixiviación de calcio del cemento (portlandita) fue muy activa, y que inmediatamente después se precipitó el $CaCO_3$ debido al fenómeno de carbonatación. Luego de los 15 días de exposición el $CaCO_3$ presente en la superficie de las probetas de cemento disminuyó en promedio 20% en función del tiempo.



Figura 11. Fracturamiento del cemento.

Por otro parte, las probetas de cemento sometidas al fenómeno de retrogresión, sufrieron de fuerte fracturamiento, tal y como se evidencia en la figura 11.

En general se observó que las probetas expuestas a temperaturas mayores a 377.6 K sufrieron de fracturamiento intenso. Las fracturas creadas por efecto de la retrogresión, facilitaron la falla de las probetas de cemento durante la prueba de resistencia a la compresión.

El $CaCO_3$ precipitado en la superficie de las probetas, alrededor de las fracturas y dentro de la red poral, provino únicamente del calcio del cemento (portlandita) que fue lixiviado. Al igual que en la superficie de las probetas, el $CaCO_3$ también precipitó en la pared de los reactores; en campo, esto se traduce en taponamiento de la tubería de producción.

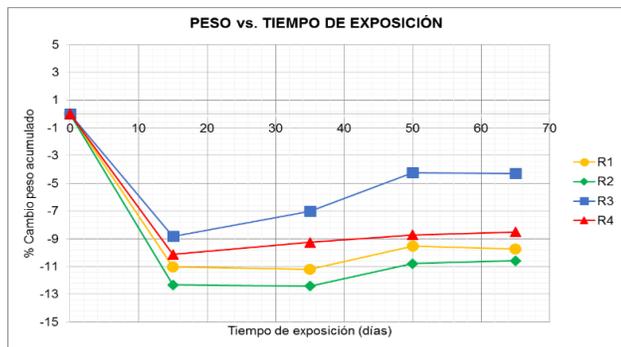


Figura 12. Peso vs tiempo de exposición.

En la figura 12 se ilustra la variación del peso de las probetas en función del tiempo de exposición. Se observa que a lixiviación de calcio del cemento produjo, durante los primeros 15 días de exposición, disminución de peso en promedio del 12% en todas las probetas de cemento evaluadas. Después de los 15 días de exposición, el peso de las probetas aumentó entre 1% y 3%. El aumento de peso evidenció la precipitación de $CaCO_3$ en la red poral. Sin embargo, al final del experimento, la variación neta de peso fue de -10%, comparado con el peso inicial; esto sugiere pérdida de la durabilidad del cemento. Se prevé que en tiempos de exposición más largos, cuando el calcio de la pasta se agote, la densidad disminuya drásticamente, debido a la bicarbonatación, que implica lixiviación del $CaCO_3$ precipitado durante la carbonatación.

En términos de porosidad, se observó el mismo comportamiento del experimento 1: aumentó la porosidad debido a la lixiviación de calcio, y disminuyó como consecuencia de la precipitación de $CaCO_3$, como se observa en la figura 13. Durante los primeros 15 días de exposición, la porosidad aumentó

hasta 60%; después de los 15 días, la precipitación de $CaCO_3$ disminuyó la porosidad entre 30 y 50%. La pérdida neta de porosidad fue de 30%. En general se observó que la pérdida de porosidad es más drástica en condiciones de mayor temperatura. Se prevé que en tiempos de exposición más largos, cuando el calcio de la pasta se agote, la porosidad aumente drásticamente, debido a la bicarbonatación; esto implicaría pérdida de resistencia a la compresión.

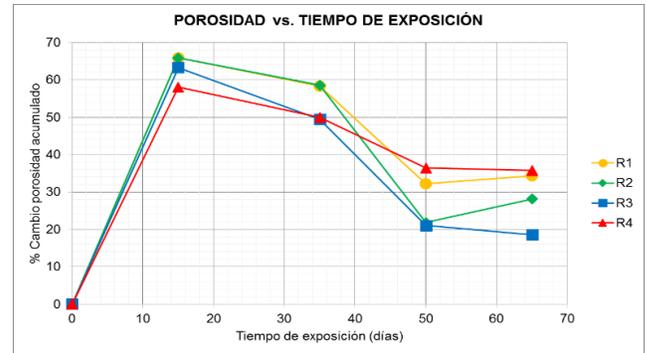


Figura 13. Porosidad vs tiempo de exposición.

La disminución del peso debido a la lixiviación de calcio durante los primeros 15 días, se tradujo en aumento del tiempo de viaje (dT), ilustrado en la figura 14. Entre los 15 y 50 días, la carbonatación, sinónimo de material más cohesivo, causó disminución del dT (figura 14); mientras que la bicarbonatación, sin observada luego de los 50 días, aumentó nuevamente el dT.

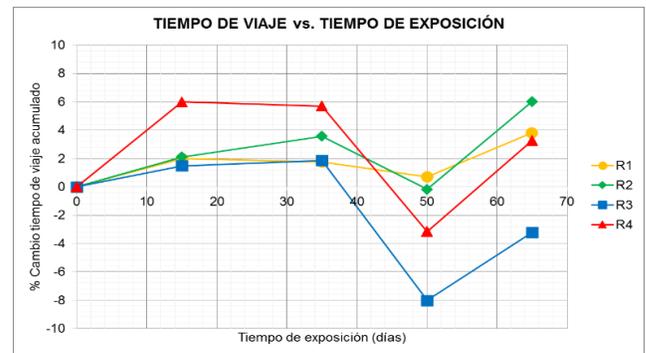


Figura 14. dT vs tiempo de exposición.

En la tabla 7 se muestran los coeficientes de carbonatación calculados para las cuatro condiciones estudiadas. La figura 15 muestra que la profundidad de carbonatación es directamente proporcional al tiempo de exposición y a la temperatura. Sin embargo, para

las condiciones más agresivas (397 K), la carbonatación se desarrolló preferencialmente alrededor de las fracturas, y el avance del frente de carbonatación disminuyó.

Tabla 7. Coeficientes de carbonatación.

Coeficiente de Carbonatación ($mm/año^{0.5}$)		
Reactor	Coeficiente de Carbonatación	Correlación Estadística (%)
R1	20.854	85.79
R2	23.894	87.71
R3	40.202	86.40
R4	27.913	94.59

Fuente: Autor, 2016.

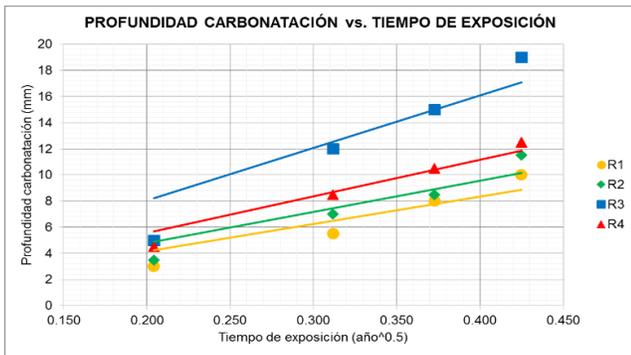


Figura 15. Coeficientes K vs tiempo de exposición.

Finalmente, como se observa en la figura 15, el comportamiento de la resistencia es similar al observado en el experimento 1.

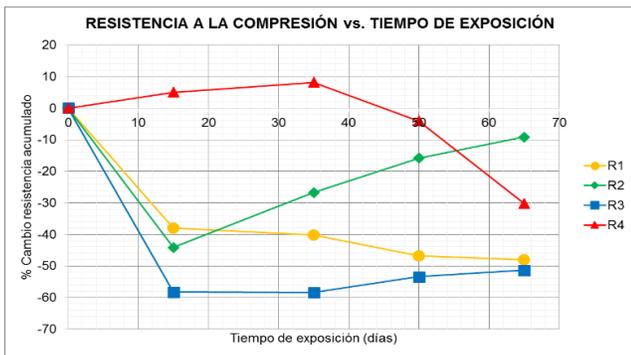


Figura 16. Resistencia vs tiempo de exposición.

En las condiciones más agresivas (397 K) se observó aumento inicial de la resistencia seguido por una caída drástica de la misma, producto de la red de microfracturas creadas por la retrogresión. Por el

contrario, las condiciones de baja agresividad presentaron caída de la resistencia durante los primeros 15 días; luego trataron de aumentar su resistencia pero debido a que el contenido de calcio de la salmuera es bajo, la rata de precipitación de calcita no fue lo suficientemente alta para que la resistencia aumentara por encima del valor inicial. La pérdida de resistencia a la compresión neta para las condiciones de alta temperatura, fue del 30%. Para las condiciones de baja y media temperatura, la pérdida de resistencia inicial fue del 60%, y se recuperó en función del tiempo; al final del experimento se perdió entre el 10 y 50% de resistencia a la compresión. Se observa que al término del experimento, tanto la carbonatación como la retrogresión implicaron pérdida de resistencia a la compresión de las probetas.

Propiedades Químicas

Para el presente experimento, aún no se han realizado los análisis DRX, pero una vez realizados, se espera que la respuesta sea similar a la del experimento 1.

Para evaluar el contenido de calcio en la salmuera que fue alterada por las distintas condiciones estudiadas, se optó por usar la prueba EDTA en lugar de la prueba EAA, usada en el experimento 1. La concentración de la salmuera (10.000 ppm NaCl) se mantuvo constante en los cuatro reactores y al término de cada periodo de muestreo se renovó con el fin de mantener constante la agresividad del sistema. En la figura 16 se ilustra la concentración de calcio de cada salmuera muestreada en función del tiempo de exposición, como indicador de la lixiviación del calcio del cemento.

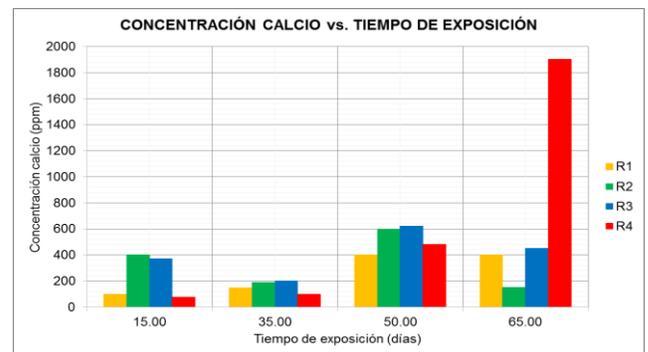


Figura 17. Concentración calcio vs tiempo de exposición.

La concentración de calcio aumentó en función del tiempo de exposición, presentando un máximo de

1900 ppm de Ca^{++} al final de la experimentación; esto sugiere que la disolución del $CaCO_3$ precipitado durante la carbonatación (bicarbonatación), se hizo más activa conforme avanzó el experimento. Esta pérdida de calcio del cemento se evidenció en el $CaCO_3$ precipitado en la pared de los reactores.

Por otro lado, se observó que a mayor temperatura, mayor fue la cantidad de calcio diluido por la salmuera. En condiciones de campo, salmueras con igual concentración que la del experimento lavarían constantemente el cemento, causando pérdida en la durabilidad del mismo, y la subsecuente pérdida de aislamiento hidráulico.

4. Conclusiones

El cemento de las probetas sufre del proceso de carbonatación cuando es expuesto a la acción del CO_2 en altas concentraciones y en estado supercrítico.

La velocidad de la carbonatación que sufre el cemento de las probetas expuestas a la acción del CO_2 se rige por la ley de difusión de Fick. Los coeficientes calculados permiten predecir la profundidad de carbonatación del cemento en el subsuelo.

La reacción entre la salmuera saturada con CO_2 y el calcio contenido en las probetas de cemento, produjo un frente de carbonatación irregular que se extendió hasta los 15mm desde el borde externo de la probeta, hasta su centro. El frente de carbonatación es de color más claro y se identificó incoloro a través de la prueba de fenolftaleína.

Las pruebas DRX realizadas sobre las probetas expuestas a las condiciones más agresivas (24.1 KPa, 388.7) mostraron que la fase mineral que precipita durante el proceso de carbonatación corresponde a carbonato de calcio ($CaCO_3$) en forma de calcita principalmente y de aragonita en menor proporción.

En análisis EDTA, realizado sobre las salmueras a las que fue expuesto el cemento, evidencia lixiviación de calcio de la pasta.

En salmueras ricas en calcio, el cemento de las probetas se afectó exclusivamente por el proceso de carbonatación y debido a la precipitación de $CaCO_3$ en la red poral y en la red de fracturas se aumentó la resistencia a la compresión.

En salmueras pobres en calcio el cemento sufrió el proceso de bicarbonatación o disolución del $CaCO_3$ previamente precipitado en la red poral y la red de fracturas; en consecuencia disminuyó la resistencia a la compresión.

Con base en la literatura, y en los parámetros peso y porosidad evaluados durante ambos experimentos, se distinguieron cuatro zonas de alteración del cemento, descritas del núcleo de la probeta hacia su superficie: a) cemento inalterado, b) depleción de portlandita, c) zona de precipitación de $CaCO_3$ y d) zona de bicarbonatación o dilución del $CaCO_3$ precipitado.

Las microfracturas generadas a causa de la retrogresión facilitaron la difusión del CO_2 . En consecuencia, la profundidad de carbonatación fue mayor en las probetas de cemento expuestas a mayor temperatura.

El cemento de las probetas que sufrieron de retrogresión perdió alrededor del 55% de su resistencia al cabo de 60 días, mientras que en el cemento de las probetas expuestas a temperaturas por debajo de 377.6 K la resistencia aumentó a causa del fenómeno de carbonatación.

5. Agradecimientos

The authors gratefully thank Ecopetrol, Universidad Surcolombiana and the Research Center for Sciences and GeoAgroEnvironmental Resources, CENIGAA, for funding and managing this project through the mutual agreement Number 5211532.

6. Referencias bibliográficas

Benedictus, T., Van der Kuip, M., Kronimus, R., Huilbregtse, J., & Remmelts, G. (2009). Long-term Integrity of CO_2 Storage.. *5th Meeting of the IEA GHG International Research Network on Wellbore Integrity.*, Greenhouse Gas Control Technologies. TNO. Utrecht, The Netherlands.

- Binti, A., & Irawan, S. (2010). Effects of Pressure and Temperature on Well Cement Degradation by Supercritical CO_2 . *Geoscience and Petroleum Engineering Department*, Universiti Teknologi PETRONAS, Bandar Seri Iskandar, 31750 Tronoh, Perak, Malaysia.
- Bolivar, R., Campos, M., & Ramírez, C. (2008). Efectos de Gases Agrios sobre Cementos Petroleros. *Interciencia*, Volumen 33 N°9. Universidad Simón Bolívar, Venezuela.
- Garnier, A., Laudet, J., Neuville, N., Le Guen, Y., Fourmaintraux, D., Rafai, N., . . . Shao, J. (2010). CO_2 -induced Changes in Oilwell Cements Under Downhole Conditions, First Experimental Results. *Conferencia Técnica Annual SPE Florencia – Italia.*, Centre Scientifique et Technique Jean Feger, France. SPE 134473.
- Jung, H., & Um, W. (2013). Experimental Study of Potential Wellbore Cement Carbonation by Various Phases of Carbon Dioxide During Geologic Carbon Sequestration. *Elsevier*, Pacific Northwest National Laboratory. Richland, WA 99354, United States.
- Kutchko, B., Strazisar, B., Dzombak, D., Lowry, G., & Thaulow, N. (2007). Degradation of Well Cement by CO_2 Under Geologic Sequestration Conditions. *Environmental science & Technology*, Vol. 41, No.13. Pittsburgh, Pennsylvania.
- Márquez, G., Alejandro, F., Marín del Río, J., Arribas, R., & Blasco, F. (2011). Ataque del Anhídrido Carbónico y el Ácido Sulhídrico Sobre Pastas de Cemento API Clase H Expuestas a Aguas de Formación Salina. *Revistas-CSIC*, Vol. 61, 303, 371-384. Universidad de Huelva, Palos de la Frontera. Huelva, España.
- Milestone, N., Bigley, C., Durant, A., & Sharp, M. (2012). Effects of CO_2 on Geothermal Cements. *GRC Transactions*, Vol. 36, 2012. Industrial Research Ltd., Lower Hutt, New Zealand.
- Rimmelé, G., & Barlet-Gouédard, V. (2008). Accelerated Degradation Method for Cement Under CO_2 -rich Environment. *Elsevier*, Schlumberger Riboud Product Center, Well Integrity Technologies. Clamart, France.
- Tasoti, V., Huet, B., & Khalfallah, I. (2011). A review of Portland Cement Carbonation in CO_2 Rich Environment. *Elsevier*, 10th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, Schlumberger. Amsterdam, The Netherlands.
- Zhang, M., & Bachu, S. (2010). Review of Integrity of Existing Wells in Relation to CO_2 Geological Storage - What Do We Know. *Elsevier*, Alberta Innovates – Technology Futures, 250 Karl Clark Road NW, Edmonton, AB, T6N 1E4, Canada.