



6ª Jornada de
**Recuperación Mejorada
de Petróleo - EOR**
6 y 7 de noviembre - Mar del Plata



INSTITUTO ARGENTINO
DEL PETRÓLEO Y DEL GAS



7º CONGRESO IAPG
**Producción
y Desarrollo
de Reservas**

YTEC - Pública

DETERMINACIÓN DE ANHIDRITA EN ROCA DE RESERVORIOS CANDIDATOS A EOR QUÍMICO

María Leticia Legarto
YTEC



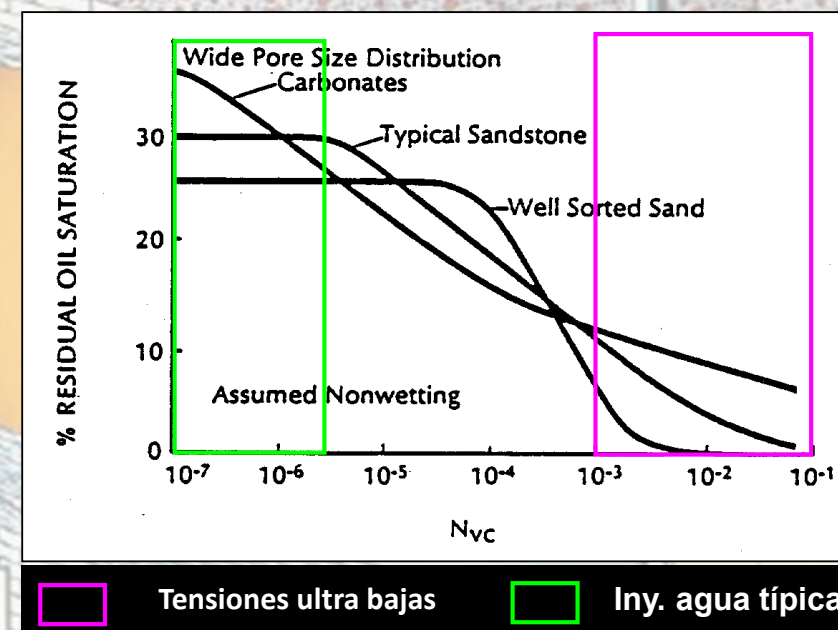
Introducción / Fundamento

- **Fundamento del proceso SP/ASP** Las fuerzas capilares son las principales responsables de la saturación residual de petróleo presente en zonas barridas por agua.

$$N_c \cong \frac{v \cdot \mu}{\sigma}$$

- Importancia de cada componente

- ✓ **Surfactantes:** Disminuyen la IFT
- ✓ **Polímero:** Modifica la relación de movilidad
- ✓ **Álcali:**
 - Disminuye la adsorción de los surfactantes
 - Genera surfactantes in situ por saponificación de ácidos nafténicos presentes en el crudo





Introducción / Fundamento

- La presencia de **anhidrita o yeso** en el medio poroso afecta a los surfactantes como a los polímeros que posean baja tolerancia por iones divalentes
- En un proceso ASP, el álcali, puede secuestrar iones divalentes
- Pero cuando el álcali es carbonato de sodio (Na_2CO_3), en presencia de la anhidrita o el yeso, puede formar un precipitado de carbonato de calcio, el cual genera daño a la formación.



- Concentraciones a nivel traza, pueden generar daño a la formación



Objetivo

- El objetivo de este trabajo fue, el de evaluar diferentes métodos para poder determinar la presencia de anhídrita en un medio poroso, cuando las concentraciones son muy bajas y las mismas no pueden ser detectadas por métodos tradicionales como DRX (Difracción de rayos X).

Ensayos realizados

- ✓ Barrido en roca real y análisis del efluente por IC (Cromatografía iónica). Por IC se determina la presencia de SO_4^- y Ca^{++} que permiten estimar el contenido de anhidrita.
- ✓ Evaluación de testigos por Raman.
- ✓ Digestión de testigos molidos y análisis del sobrenadante por ICP (Plasma de acoplamiento inductivo). El ICP puede determinar la presencia de los siguientes elementos: S, Fe, Ca, Mg, Na, K. La misma muestra de roca molida fue analizada por microscopía electrónica (SEM-EDAX), complementando el análisis de los resultados obtenidos para ambos casos.
- ✓ Para completar el análisis elemental se analizaron los plugs por FRX y se observaron los plugs a la lupa para tener una mejor descripción.

Ensayos realizados

- ✓ Barrido en roca real y análisis del efluente por IC (Cromatografía iónica). Por IC se determina la presencia de SO_4^- y Ca^{++} que permiten estimar el contenido de anhidrita.
- ✓ Evaluación de testigos por Raman.
- ✓ Digestión de testigos molidos y análisis del sobrenadante por ICP (Plasma de acoplamiento inductivo). El ICP puede determinar la presencia de los siguientes elementos: S, Fe, Ca, Mg, Na, K. La misma muestra de roca molida fue analizada por microscopía electrónica (SEM-EDAX), complementando el análisis de los resultados obtenidos para ambos casos.
- ✓ Para completar el análisis elemental se analizaron los plugs por FRX y se observaron los plugs a la lupa para tener una mejor descripción.

Parte experimental – Resultados

➤ Raman

Solo se pudieron observar las mineralogías más comunes como dolomita, pero no se pudo observar la presencia de anhidrita por este método en los testigos analizados

➤ Análisis por ICP

- Las muestras molidas fueron digeridas en medio ácido (pretratamiento)
- Elementos determinados Ca, Mg, Na, K, Fe, S.
- Se obtuvieron altas concentraciones de Fe en algunos de los testigos analizados
- El valor del azufre puede provenir de otras fuentes minerales no solo de anhidrita.

Parte experimental – Resultados

Análisis complementarios al ICP

➤ **DRX** Identificación y cuantificación de fases cristalinas - Roca Total

Cuarzo	Filosilicatos	Plagioclasas	Feldespatos potásicos	Calcita	Dolomita	Pirita
57	7	11	10	1	14	<0,5

➤ **Análisis de FRX (Fluorescencia de Rayos X)**

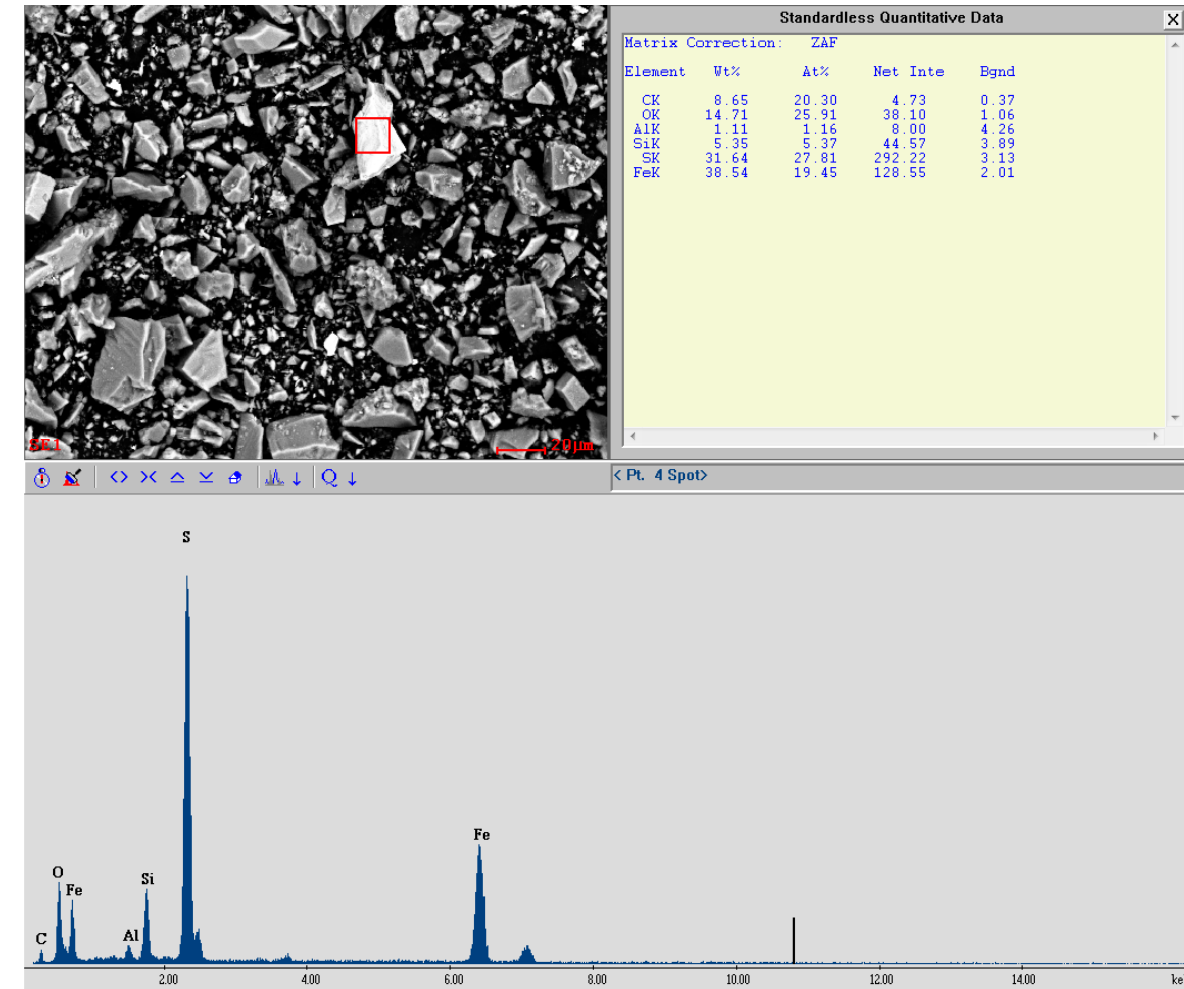
- Se evidencio la presencia de los siguientes iones Ca, Mg, Cl, S, Fe, K, Ba.
- Las concentraciones fueron consistentes con los valores obtenidos por ICP
- **Esto no nos da la pauta de presencia de anhidrita.** El S y Ca pueden estar proviniendo de otras fuentes que no sean necesariamente CaSO_4

Parte experimental – Resultados

➤ Análisis elemental superficial (SEM-EDS)

- Fe y S se encuentran aproximadamente en la misma proporción en %, lo cual confirma la presencia de pirita.
- La ausencia de Ca ratifica que no se trata de anhidrita

➤ Del análisis a la lupa, se pueden observar la presencia de arenisca cuarzosa, con algo de feldespato, algunas micas y mucho cemento



Ensayos realizados

- ✓ Barrido en roca real y análisis del efluente por IC (Cromatografía iónica). Por IC se determina la presencia de SO_4^- y Ca^{++} que permiten estimar el contenido de anhidrita.
- ✓ Evaluación de testigos por Raman.
- ✓ Digestión de testigos molidos y análisis del sobrenadante por ICP (Plasma de acoplamiento inductivo). El ICP puede determinar la presencia de los siguientes elementos: S, Fe, Ca, Mg, Na, K. La misma muestra de roca molida fue analizada por microscopía electrónica (SEM-EDAX), complementando el análisis de los resultados obtenidos para ambos casos.
- ✓ Para completar el análisis elemental se analizaron los plugs por FRX y se observaron los plugs a la lupa para tener una mejor descripción.



Parte experimental – Resultados

INLET

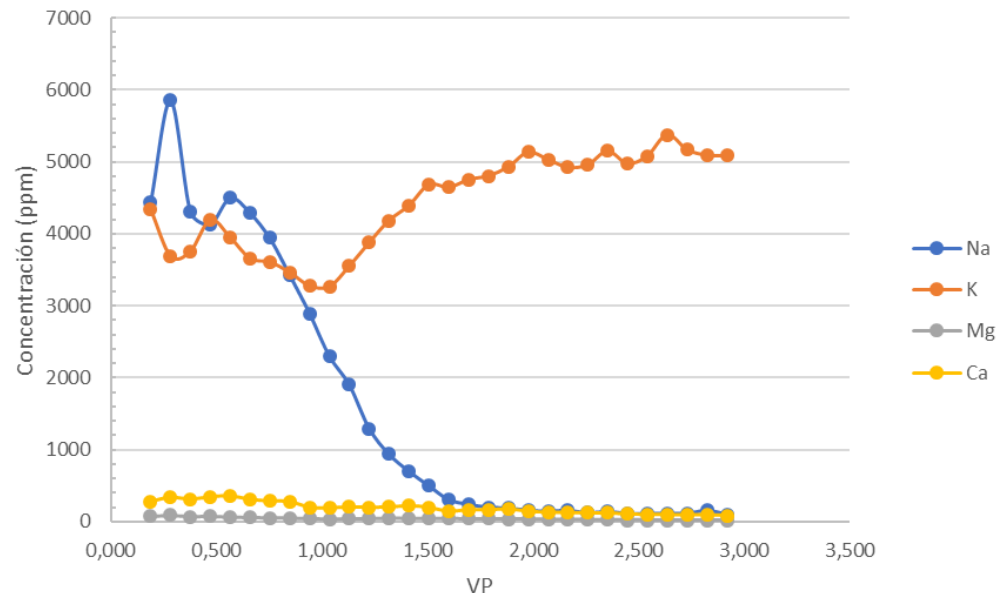
C2-C6-1

C2-C5-1

C2-C6-2

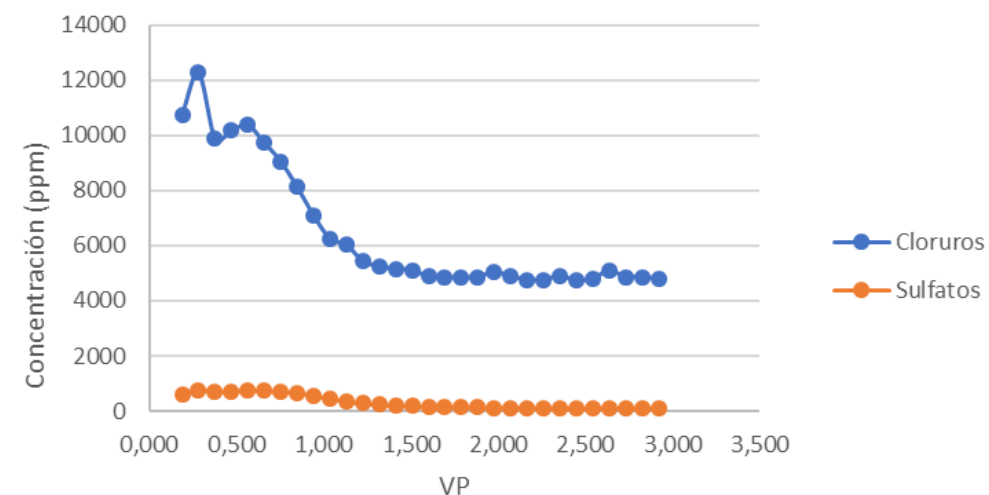
OUTLET

Grafico de Cationes



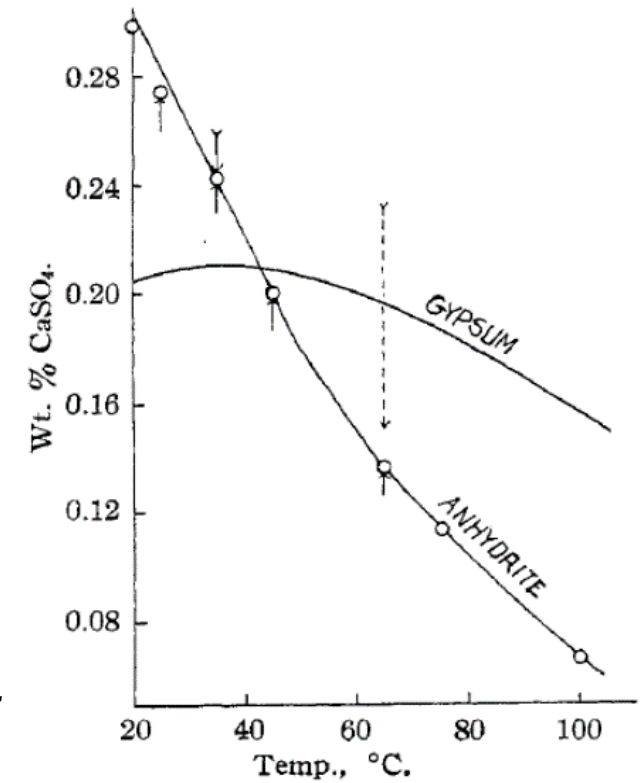
- **Caudal de barrido** muy bajo cercano a 1pie/día
- **Presión de confinamiento**
- Temperatura de reservorio
- Agua sintética de **10.000ppm de KCl**

Grafico de Aniones



Parte experimental – Resultados

- Utilizando como base las concentraciones obtenidas de Sulfato por IC y teniendo en cuenta la masa total de roca utilizada
- **Se estimo un valor de CaSO_4 (Sulfato de Calcio) disuelto de las muestras de 0,130mg de CaSO_4 por gr. de roca.**
- **Existe un 0,013% de CaSO_4 disuelto, proveniente de los tres testigos analizados**
- La temperatura realizada del análisis se encuentra por debajo de la curva de solubilidad máxima para anhidrita.



Hills 1937



Parte experimental – Resultados

- Para verificar si esta cantidad de anhídrita disuelta es importante a la hora de utilizar un álcali, se agrego un 2% de Na_2CO_3
- La solución acuosa se encuentra transparente antes de adicionar el álcali (Na_2CO_3) y luego se pone opalescente evidenciando la presencia de un precipitado



Conclusiones

- La difracción de rayos X en polvo (DRX) puede detectar anhidrita cuando está en concentraciones altas, pero no podrá detectar las cantidades bajas, tipo trazas, que pueden ser críticas para el EOR químico.
- La presencia de $\text{SO}_4^{=}$ y Ca^{++} permitió estimar el contenido de anhidrita fue evidenciada por IC.
- Se identificó la presencia de hierro posiblemente correspondiente a pirita, pero también a óxidos.
- La cantidad de S (azufre) obtenida por ICP no se puede usar para estimar la presencia de anhidrita porque también hay pirita en la roca evaluada, es decir el azufre tiene una doble procedencia.
- Procedimientos analíticos como: Raman, SEM / EDS y FXR también pueden detectar anhidrita en concentraciones más altas como la técnica XRD. Estas herramientas no son suficientes cuando la concentración es baja.