



DETERMINACIÓN DE ANHIDRITA EN ROCA DE RESERVORIOS CANDIDATOS A EOR QUÍMICO

M. Leticia Legarto, YTEC, maria.legarto@ypftecnologia.com; Veronica Lopez, YTEC, veronica.lopez@ypftecnologia.com; Ruben Nicolas Santillan, YTEC, ruben.n.santillan@ypftecnologia.com; Simon Marco, YTEC, simon.marco@ypftecnologia.com; María Isabel Hernandez, YTEC, m.isabel.hernandez@ypftecnologia.com; Luis Martino, YPF, luis.martino@ypf.com.

Palabras claves

Anhidrita, medio poroso, barrido, ICP.

Resumen

El propósito de este trabajo es evaluar varios métodos analíticos para determinar la presencia de yeso o anhidrita (CaSO_4) en muestras de roca real. Para este estudio, se utilizaron diferentes herramientas para predecir la presencia de anhidrita en una formación.

La anhidrita puede reducir la permeabilidad de medio, al precipitar como carbonato de calcio, como así también puede afectar la eficiencia del proceso ASP.

Se utilizaron diferentes procedimientos analíticos para encontrar el mejor método en la determinación de anhidrita.

Se realizó un barrido de flujo en medio poroso para determinar la composición elemental. El efluente del núcleo fue analizado por:

- Cromatografía iónica para determinar las concentraciones de calcio y sulfato.
- ICP (plasma inductivo acoplado) para determinar calcio, azufre y otros iones

El método ICP también se usó para evaluar la composición de la roca. La muestra se digirió primero. Las muestras se usaron directamente con Raman para evaluar la presencia de anhidrita. Como análisis complementario se utilizaron las siguientes herramientas:

- XRD y SEM / EDS para identificar y cuantificar fases cristalinas
- FXR (fluorescencia de rayos X) para identificar la composición.

Los resultados obtenidos revelan que: 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 SO_4 y Ca^{++} permitió estimar el contenido de anhidrita fue evidenciada por IC.

La presencia de los siguientes elementos fue identificada por ICP: S, Fe, Ca, Mg, Na, K.

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.

Abstract

The purpose of this work is to evaluate several analytical methods to determine the presence of gypsum or anhydrite (CaSO_4) in a reservoir core. For this study different tools were used to predict the presence of anhydrite in a formation.

The anhydrite can reduce permeability by precipitate as calcium carbonate and effectiveness of an ASP process.

Different analytical procedures were used to find the best method to determined anhydrite.

A composite core flood was performed. The effluent from the core was analyzed by:

- Ion chromatography to determine calcium and sulfate concentrations
- ICP (inductively couple plasma) to determine calcium, sulfur and other ions

ICP was also used to evaluate rock composition. The sample was first digested.

The sample were used directly with Raman to evaluate the presence of anhydrite. As a complementary analysis the following tools were used:

- XRD and SEM/EDS to Identify and quantify crystalline phases
- FXR (X-ray fluorescence) to identify composition.

X-ray powder diffraction (XRD) can detect anhydrite when it is abundant but will not be able to detect the low amounts that can be critical for chemical EOR.

The presence of $\text{SO}_4 =$ and Ca^{++} that allowed to estimate the anhydrite content was evidenced by IC.

The presence of the following elements was identified by ICP: S, Fe, Ca, Mg, Na, K.

The presence of iron possibly from pyrite, but also from oxides was identified.

The amount of S obtain for ICP cannot be used to estimate the presences of anhydrite because there is also pyrite in the rock evaluated.

Analytical procedures as: Raman, SEM/EDS and FXR can also detect anhydrite in higher concentrations like XRD technic. These tools are not enough when the concentration is low.

Introducción

Las formulaciones del tipo ASP (Álcali – Surfactante – Polímeros), utilizadas en procesos de EOR (Enhance Oil Recovery), son muy útiles debido a que cubren dos grandes aspectos del proceso. Los surfactantes permiten reducir la tensión interfacial entre el agua y el crudo, reduciendo así la saturación de crudo residual. El agregado de polímero a la formulación ayuda a mejorar el empuje, por ende, mejor la relación de movilidad entre el fluido de inyección y el crudo, lo que mejora y magnifica el recupero.

El álcali por su parte puede formar surfactantes en sitio cuando se pone en contacto con el crudo, lo que implica una reducción de la cantidad de surfactante inyectado para disminuir la tensión interfacial (IFT). El alto pH produce surfactantes naturales por medio de la saponificación de los ácidos naftenicos presentes en el crudo, para que esto ocurra, el valor del número de ácido (TAN) del crudo debe ser de 0,5 mg KOH/gr o mayor a ese valor (Shunhua Liu, Feng Li, & Hirasaki, 2008). Por otra parte, el uso de álcali disminuye la adsorción de surfactante, no siendo necesario tener un crudo ácido para que este segundo requisito se cumpla (Pandey, Beliveau, Corbishley, & Kumar, 2008); (Oyemade, et al, 2010). La probabilidad de ocurrencia de ambos efectos dependerá de la roca, los químicos y la característica de los fluidos que intervienen en el proceso. El polímero se adiciona para poder tener un control sobre la movilidad de la mezcla a inyectar.

La presencia de anhidrita o yeso en el medio poroso afecta a los surfactantes con baja tolerancia por iones divalentes al igual que los polímeros, que son desestabilizados pudiendo precipitar en sitio. En un proceso ASP, el álcali, puede secuestrar iones divalentes y reducir la adsorción de surfactantes.

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 niveles trazas son suficientes para generar un problema de precipitado. Por ejemplo, concentraciones de 0,1% de anhidrita o yeso, son suficientes para generar un retardo en el breakthrough de 1% en masa de carbonato de sodio (Liu, 2008). Ver *Figura 1*

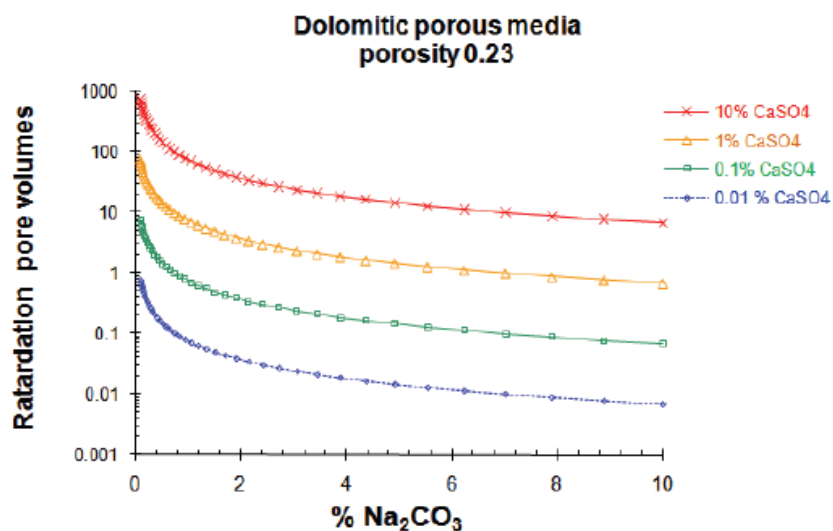


Figura 1: Tiempo de retardo y % en masa de CaSO_4 en dolomita

Por debajo de 1% de concentración del carbonato de sodio se puede ver un retardo de vario volúmenes porales, esto se acentúa si además se tiene una baja porosidad. Pequeñas cantidades de anhidrita van a tener un impacto en el diseño de una formulación del tipo ASP, aún más si se considera utilizar carbonato de sodio como álcali.

El objetivo de este trabajo fue, el de evaluar diferentes métodos para poder determinar la presencia de anhidrita 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). Tal fue el caso de las muestras utilizadas para este estudio.

Antecedentes

Cuando se realizaron los estudios de formulación para un campo específico de la compañía, se sospechó que los testigos utilizados para el análisis de laboratorio podían contener anhidrita por el tipo de formación.

Al estar en cantidades de trazas, los DRX (Difracción de Rayos X) no suelen detectarlos por lo que se tuvo que buscar un método alternativo para evaluar la presencia o no de la misma. Se decidió realizar un barrido y analizar los iones producidos en el efluente, de esta manera se logró evidenciar la presencia de anhidrita.

Este dato fue de suma importancia, ya que la formulación de ASP se adecuó a la condición existente de la formación, cambiando el álcali a utilizar.

Por otra parte, analizamos otro trabajo (Lopez-Salinas, Hirasaki, Miller, 2011). El cual basan sus análisis de detección de anhidrita por medio del uso de ICP, como principal metodología de estudio en combinación con herramientas de simulación numérica. Decidimos incorporarlo a nuestro análisis, además de otras técnicas analítica como:

- Evaluación de los testigos por Raman
- Uso de pistola con rayos gama

Ensayos realizados

Los ensayos y metodologías de trabajo comprendieron:

- ✓ Barrido en roca real y análisis del efluente por IC (Cromatografía iónica). Por IC se determina la presencia de SO_4^{2-} y Ca^{++} que permiten estimar el contenido de anhidrita.
- ✓ Evaluación de testigos por Raman.
- ✓ Digestión de los 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.

Barrido en tren de testigos

Teniendo en cuenta las permeabilidades obtenidas luego de lavar y determinar la petrofísica básica de los testigos, se dispusieron en una celda para alta presión y temperatura, de mayor a menor permeabilidad (ver Figura 2)

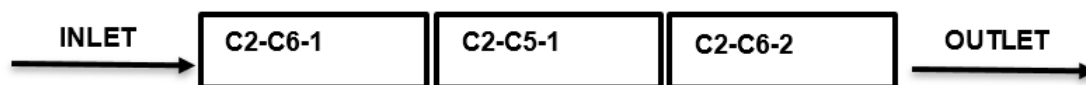


Figura 2: Set up del Barrido

El Volumen Poral (VP) calculado fue de 42,5 ml. Para obtener un estadio de gota de 2 días en el medio poroso se estimó que el caudal de barrido debía ser $Q=0.01\text{ ml/min}$. Se confinó toda la muestra a 1000 psi y a una temperatura de 53°C

Para el barrido se utilizó un agua sintética de 10.000ppm de KCl. Se tomaron muestra cada 4ml para ser evaluadas por IC. Los Iones analizados fueron Na^+ ; K^+ ; Ca^{+2} y Mg^{+2} Cl^- y SO_4^{2-} (ver Figuras 3 y 4)

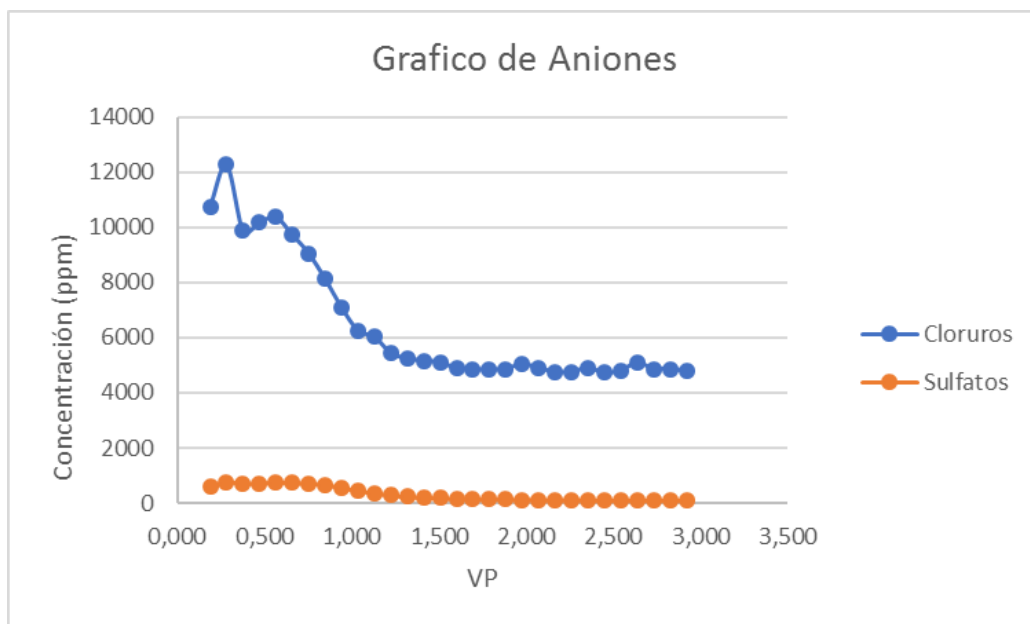


Figura 3: Concentración de aniones vs VP

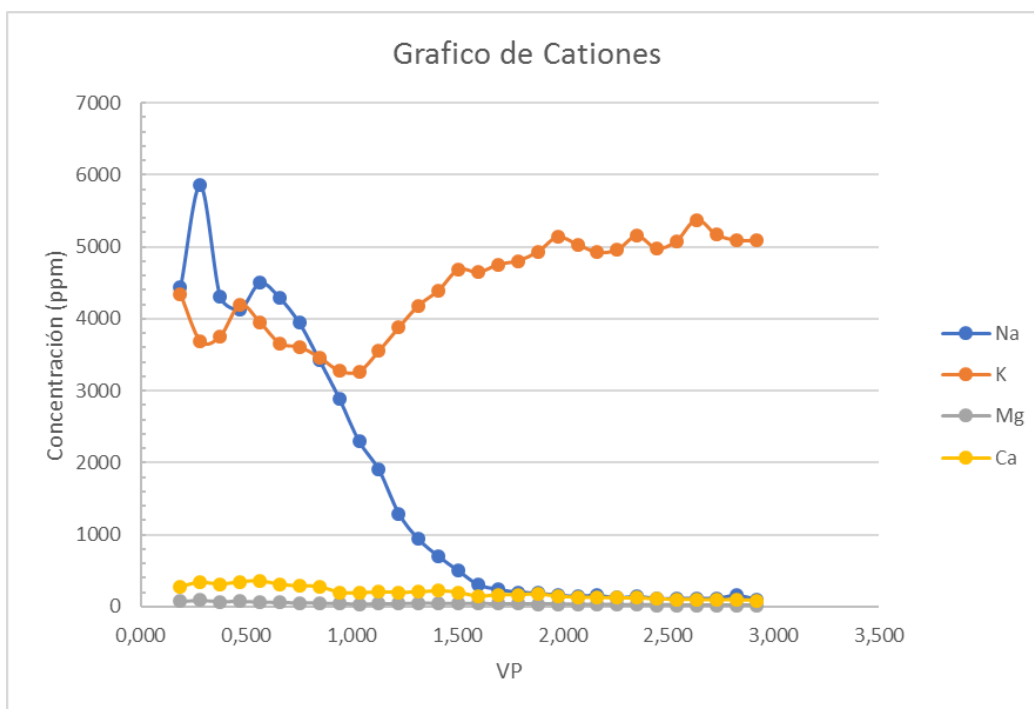


Figura 4: Concentración de cationes vs VP

En las figuras 3 y 4 se pueden ver las concentraciones comparadas de los iones analizados por IC. La concentración de Calcio y Sulfato fueron más elevadas al principio y después comenzaron a disminuir.

Utilizando como base las concentraciones obtenidas de Sulfato por IC y teniendo en cuenta la masa total de roca utilizada, para cada plug, en el barrido. Se estimo un valor de CaSO_4 (Sulfato de Calcio) disuelto de las muestras de 0,130mg de CaSO_4 por gr. de roca.

Esto representa un 0,013% de CaSO_4 disuelto, proveniente de los tres testigos analizados y se correlaciona bien con el grafico de la Figura 5, para la temperatura de 53°C en la cual fue realizado el barrido, ya que se encuentra por debajo de la curva de solubilidad máxima para anhidrita.

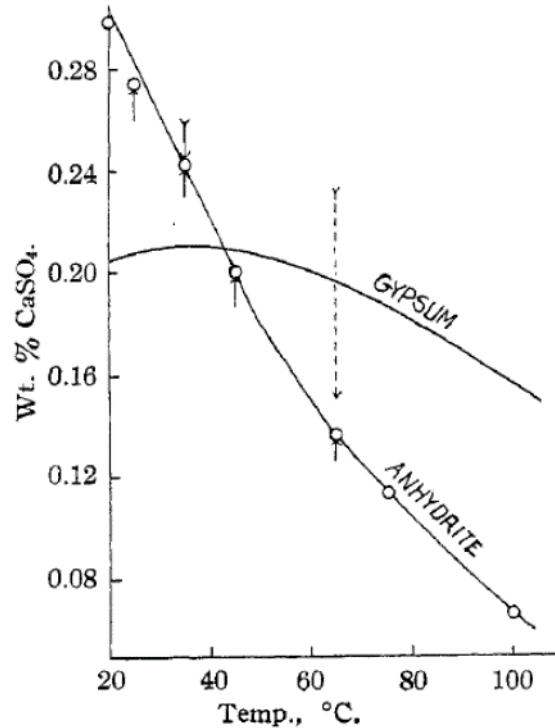


Figura 5: Curva de solubilidad para yeso y anhidrita de 20 a 100°C, Hills 1937

Para verificar si esta cantidad de anhidrita disuelta es importante a la hora de utilizar un álcali, las muestras de la N° 2 a la 10, obtenidas a la salida del barrido, se unieron y se agregó un 2% de Na_2CO_3 , observándose la presencia de turbidez a temperatura ambiente.

En la figura 6 se puede observar como la solución acuosa se encuentra transparente antes de adicionar el álcali y luego se pone opalescente evidenciando la presencia de un precipitado. Esto nos da la pauta de que es importante conocer si el medio poroso contiene o no anhidrita, para poder diseñar de manera correcta el coctel químico a inyectar en la zona.

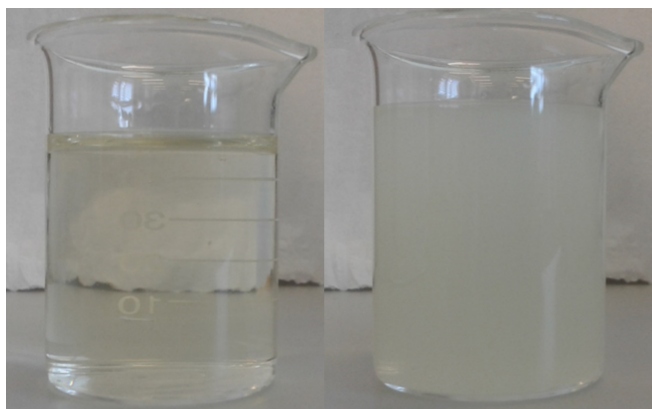


Figura 6: Adición de Na_2CO_3 al agua producida del barrido con KCl

Se analizaron muestras de manera alternada a la salida del barrido para determinar el pH a lo largo del barrido, el mismo se mantuvo constante alrededor de 7

Raman

Por 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

Digestión de muestras de roca para determinación de elementos por ICP: Las tres tapitas del frenteado de cada testigo fueron sometidas a un proceso de “digestión” con HCL 1N a temperatura ambiente, luego de 2 días se diluyeron con ácido nítrico al 2% para posteriormente determinar los elementos Ca, Mg, Na, K, Fe, S.

De los resultados obtenidos para los diferentes elementos se observa que, en cada una de las muestras tratadas de cada testigo, tanto el sodio como el potasio están en proporciones bajas comparadas a las del calcio. El testigo C2-C6-1, presenta considerablemente mayor proporción del Ca y Mg.

Llama la atención los niveles de hierro en particular para este mismo testigo (C2-C6-1), aunque también es alto el del C2-C5-1. Al observar los testigos con detenimiento, se puede apreciar con claridad la presencia de zonas rojizas, indicando la posible presencia de óxidos de hierro.

Debido a que se evidenció la presencia de hierro y de Azufre, tanto por ICP como por el microscopio electrónico, no se pudo asociar todo el azufre a la anhidrita ya que parte de éste puede estar asociado a pirita.

Análisis complementarios

Identificación y cuantificación de fases cristalinas - Roca Total

La difracción de rayos X se realizó en un equipo Bruker D8 Advance. El barrido se hizo a 40kV y 30mA entre 5 y $70^\circ 2\theta$ paso de $0,02^\circ 2\theta$ y 0,5seg /paso. La identificación de las fases cristalinas se realizó con el programa X'Pert HighScore y la base de datos PDF-2 de la ICDD.

La cuantificación se llevó a cabo utilizando el programa TOPAS de refinamiento estructural, aplicando el método de Rietveld.

Únicamente se cuantifican fases cristalinas y están expresadas en %.

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

Análisis elemental superficial (SEM-EDS)

Una fracción de la muestra molida fue soportada sobre cinta de carbono para la caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM), haciendo uso principalmente del espectrómetro de rayos X dispersivo en energía (EDS) que el mismo tiene acoplado.

El objetivo fue la detección de anhidrita (CaSO_4). Para ello se buscaron zonas que contuvieran el elemento azufre (S). Dado que este elemento también está presente en la pirita (FeS_2), una vez identificado, se analizaron los elementos que se detectaban en la misma zona (Ver figura 7).

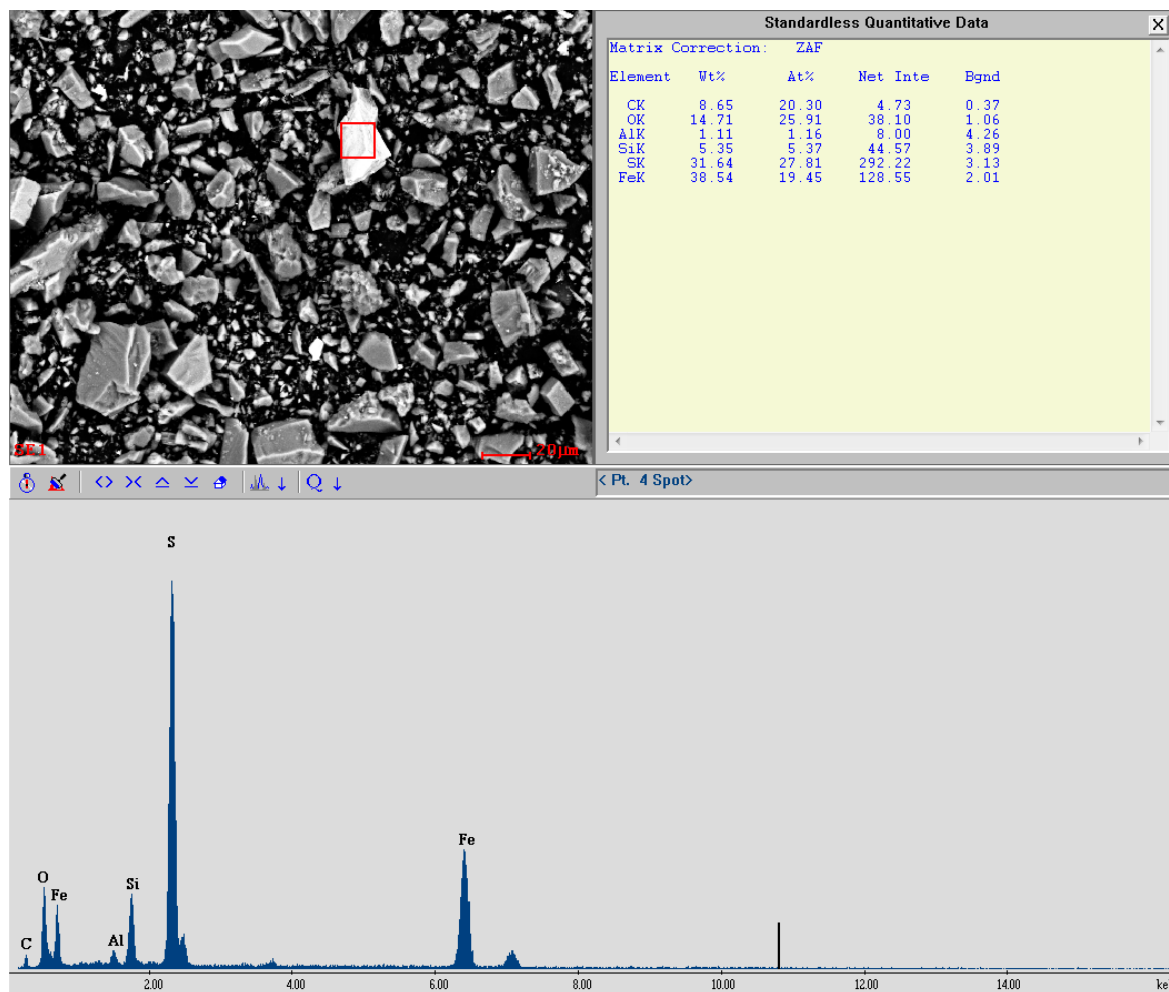


Figura 7: Imagen obtenida junto al análisis semicuantitativo

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, *pero esto no es concluyente ya que puede ocurrir que el método no legre identificar trazas de anhidrita*. Este análisis se realizó en varias zonas de la muestra y los resultados fueron análogos en cada punto.

Análisis de FRX (Fluorescencia de Rayos X)

Se realizó un análisis elemental evidenciando la presencia de los siguientes iones Ca, Mg, Cl, S, Fe, K, Ba.

Las concentraciones fueron consistentes con los valores obtenidos por ICP, pero esto no nos da la pauta de presencia de anhidrita que el S y Ca pueden estar proviniendo de otras fuentes que no sean necesariamente CaSO_4 , pero que existen con mayor concentración y por eso son detectadas.

Un análisis a la lupa, se puede observar la presencia de arenisca cuarzosa, con algo de feldespato, algunas micas y mucho cemento, pero dan negativo a una prueba con HCl.

Conclusiones

De todos los métodos utilizados, se reconoce que, para muestras de roca con concentraciones muy bajas de anhidrita, es necesario utilizar el Barrido por medio poroso en muestras del reservorio objetivo, ya que luego de evaluar varios métodos, este fue el único que permitió identificar las bajas cantidades presentes de anhidrita:

- ✓ Se evidenció por IC la presencia de $\text{SO}_4^{=}$ y Ca^{++} que permitió estimar el contenido de anhidrita. Se observó pequeñas cantidades de calcio por exceso, respecto al sulfato, lo que puede indicar que parte del Calcio sea proveniente de otro mineral.
- ✓ Se identificó por ICP la presencia de los siguientes elementos: S, Fe, Ca, Mg, Na, K, pero no es posible realizar una cuantificación debido a que el azufre elemental proveniente de este método puede corresponderse con Pirita que se encuentra en mucho mayor porcentaje que la anhidrita en el medio poroso.
- ✓ Se trató de identificar si el azufre proveniente de las muestras podía tener otra procedencia por medio del uso de SEM – EDS, pero se logró llegar a la misma conclusión, que solo se pueden visualizar minerales con concentraciones más altas, observándose solo la presencia de pirita. Esto no implica que no haya anhidrita en el medio, solo que por este método no se puede ver.
- ✓ La técnica de Raman y DRX no logra identificar la fase de anhidrita en ninguna de las muestras analizadas. Las concentraciones son demasiado bajas para ser identificadas por estos métodos.

Referencias

- Shunhua Liu, Miller, & Hirasaki “*ASP Process: Wide Range of Conditions for Good Recovery*”, SPE Conference Paper - 2008
- Pandey, Beliveau, Corbishley, & Kumar, “Design of an ASP Pilot for the Mangala Field: Laboratory Evaluations and Simulation Studies”, SPE Conference paper - 2008
- Oyemade, et al, “*Alkaline - Surfactant - Polymer Flood (ASP): Single Well Chemical Tracer Tests - Design, Implementation and Performance*”. SPE Conference paper - 2010
- Liu Shunhua “*Alkaline Surfactant Polymer Enhanced Oil Recovery Process*”, Rice University, Thesis, 2008
- Lopez-Salinas, Hirasaki, Miller, 2011, “*Determination of Anhydrite in Reservoirs for EOR*” paper presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held Woodlands, Texas, USA, 11 – 13 April 2011.