

COMPUESTOS DE AZUFRE EN CRUDOS, AGUAS Y GASES: ORIGEN, MEDICIÓN E IMPORTANCIA

Autores: Eduardo Curci
(Repsol-YPF)
Adriana Cavallaro
(Repsol- YPF)
Gustavo Galliano
(Repsol-YPF)
Pablo Gerrard
(Towers SA)

Abstract

Los compuestos de azufre son una preocupación constante para el Ingeniero de Producción. El contenido de azufre definirá el valor recibido por el crudo entregado.

La eventual presencia de H₂S en el gas de separador origina preocupaciones por su elevada toxicidad, así como la necesidad de diseñar cañerías mas resistentes y onerosas.

Los sulfuros en el agua de inyección son un verdadero dolor de cabeza para los responsables de recuperación secundaria. Ante el peligro cierto de generar taponamientos en pozos inyectoros, grandes sumas de dinero se invierten en tratar de prevenir o reducir su presencia en el sistema. Por otra parte, se ha afirmado que en los yacimientos en recuperacion secundaria se produce un paulatino agriamiento (souring) del reservorio, aunque las causas de este fenómeno no se han establecido con precisión.

Sin embargo, a pesar de lo antedicho, muy poca atención se ha dedicado y se dedica a examinar y optimizar las técnicas de medición de estos compuestos en cada etapa de la explotación. A menudo se observa que se utilizan técnicas inadecuadas o se desconoce por completo su precisión.

El presente trabajo analiza las técnicas disponibles para determinar sulfuros, sulfhídrico y azufre , discute sus ventajas y desventajas y sugiere las más adecuadas.

Se otorga especial atención a un tema poco conocido : la relación entre sulfuros solubles e insolubles, ya que la presencia de los primeros no ocasiona inconvenientes operativos.

Resultados experimentales obtenidos de distintas campañas de medición son utilizados para ilustrar los temas analizados

Se presentan ademas casos reales donde estudios de laboratorio comprobaron la presencia de sulfuro de hierro, el que contribuye significativamente a la pérdida inyektividad de los pozos inyectoros.

Origen de los compuestos de azufre

Es una creencia casi generalizada en la industria del petróleo que el origen de los compuestos de azufre es bacteriano. Sin embargo, un relevamiento bibliográfico sobre el tema detectó un artículo reciente de sumo interés¹. Se presenta a continuación un resumen de los principales puntos.

Los autores, analizan en dicho artículo los diferentes mecanismos posibles de agriamiento de reservorios, así como intentan determinar los factores que serían causantes de dicho fenómeno. También proponen desarrollar una metodología para predecir la magnitud de la generación de H_2S .

A lo largo del trabajo, utilizan como base, datos de 12 proyectos de recuperación secundaria realizados por la empresa Shell en todo el mundo. En siete de los casos el agua de inyección era agua de mar, mientras que en los restantes mezclas de agua dulce, de producción y de formación.

Mecanismos posibles de agriamiento del reservorio

Los autores discuten cinco posibles mecanismos que podrían explicar el fenómeno de agriamiento.

1. Reducción de $SO_4^{=}$ o S por acción microbiana

Las bacterias sulfato reductoras (B.S.R.) pueden reducir el sulfato a sulfuro cuando están en presencia de ácidos grasos volátiles. Según los autores estos ácidos están presentes en numerosas aguas de producción

Se han aislado bacterias SR de pozos productores que producían gas agrio a partir de reservorios dulces. También se han aislado bacterias SR a temperaturas entre 77 y 105 °C.

Se indica que en 1996 se demostró experimentalmente que las SR pueden migrar a través de una roca porosa desde pozos inyectoras hasta productores en un lapso de tres años².

2. Reducción del $SO_4^{=}$ o S por reducción termoquímica provocada por hidrocarburos

Este fenómeno se produciría a altas temperaturas (> 175 °C). Sin embargo, ensayos de laboratorio muestran que la reducción de azufre elemental puede llevarse a cabo a 80 °C.

3. Hidrólisis térmica de sulfuros orgánicos

Algunos componentes de crudos pesados que contengan 2-5% de azufre pueden generar H_2S a temperaturas mayores de 200 °C. El mecanismo podría ocurrir también en presencia de la roca reservorio (carbonatos, arenas,)

4. Hidrólisis de sulfuros metálicos

Se señala que los sulfuros metálicos (FeS , FeS_2) pueden hidrolizarse bajo ciertas condiciones para dar H_2S . Reservorios que contengan pirita podrían generar cantidades significativas de H_2S . Sin embargo, el artículo no indica los valores mínimos de pirita que pueden ocasionar este mecanismo.

5. Desorción de H_2S a partir de sedimentos de la formación

Según análisis geoquímicos el H_2S puede absorberse en sedimentos de la formación. Si estos niveles son altos el H_2S puede desorberse al acceder a la etapa de recuperación secundaria.

Conclusiones de Kathib et al

Los autores concluyen que

- Todos los proyectos de recuperación secundaria analizados basados en agua de mar y la mayoría de los que utilizan agua de producción han generado agriamiento del reservorio
- Los factores que más pesan en el agriamiento son la concentración del ión sulfato, la presencia de ácidos orgánicos y la salinidad del agua de producción.
- Los reservorios agrios analizados pueden agruparse en dos categorías: aquellos que tienen niveles de H_2S en el gas inferiores a 50 ppm y los que tienen valores superiores a 100 ppm.
- En los primeros, se especula que la fuente de H_2S debe estar relacionada con la actividad bacteriana. En los segundos se plantea que existiría mas de un mecanismo presente.
- Se registró una duplicación del nivel de H_2S en productores convertidos en inyectores.

Mediciones de H_2S y compuestos que contienen azufre

Existen gran cantidad de técnicas que utilizan normas estandarizadas (ASTM , API , UOP , etc.) para medir los distintos compuestos que contienen azufre presentes en muestras sólidas , líquidas y gaseosas.

En este trabajo nos ocuparemos de los sistemas líquidos y gaseosos.

Determinaciones de H_2S en gases.

Algunas técnicas normalizadas miden compuestos azufrados sin diferenciar las distintas especies presentes. Algunas son tecnicas de laboratorio mientras que otras se han desarrollado para mediciones in situ.

Entre las más utilizadas se pueden mencionar ASTM D1072 , que es aplicable a gases naturales , gases manufactufados y es aplicable en el rango de concentraciones entre 25 a 700 mg/m^3 de azufre total.

Se basa en quemar una mezcla gaseosa en un sistema cerrado y los óxidos de azufre son absorbidos en una solución de carbonato de sodio donde son oxidados a sulfato para luego titularse con solución de cloruro de bario empleando tetrahidroquinona como indicador.

También merece mencionarse la norma ASTM D3246 que determina gases de petróleo empleando microcolumbimetría.

Existen diversas técnicas que emplean cromatografía como las normas ASTM D 5504 y ASTM D 5623 donde se detectan compuestos volátiles con concentraciones de azufre en el rango 0,01-1000 mg/m^3 de S.

Las técnicas cromatográficas poseen la desventaja de tener que realizarse la determinación en un laboratorio y los equipos cuestan decenas de miles de dólares. También hay que tener en cuenta que las muestras para ser analizadas por cromatografía deben ser captadas en botellones compuestos de aleaciones especiales (para que el H_2S no los ataque).

También son usualmente empleadas las normas UOP 9-85 y UOP 212 . La primera se utiliza para determinar H₂S en mezclas gaseosas. Consiste en burbujear el gas en una bureta Tutwiler y realizar la determinación iodométrica.

Es un método especialmente de campo y en caso de haber presentes mercaptanos son determinados como H₂S. Si se requiere mayor precisión puede realizarse el UOP 212 que se basa en una titulación potenciométrica.

El método empleado en las mediciones realizadas por los autores de este trabajo es el ASTM D2385. Consiste en burbujear un volumen medido de gas en una solución neutra de sulfato de cadmio donde es retenido el H₂S y luego es cuantificado con una titulación iodométrica.

La norma ASTM D2385 presenta la ventaja de poder realizarse la medición "in situ" (por ejemplo en un separador de campo) y de no requerir equipamiento sofisticado y caro.

Merece especial atención el empleo de técnicas no normalizadas que están difundidas en varios yacimientos argentinos .

Estas técnicas emplean equipos que fueron concebidos para medir H₂S en un ambiente determinado y son recomendadas para mediciones relacionadas con Seguridad e Higiene Industrial cuando quiere medirse la concentración de H₂S en un ambiente. A menudo se mal emplean tratando de medir H₂S presente en una corriente de gas.

Para ilustrar el nivel de inexactitud que pueden traer aparejado este tipo de mediciones se presenta un cuadro comparativo (tabla I) con los resultados obtenidos empleando esa técnica contra resultados obtenidos siguiendo la norma ASTM D2385. Los datos corresponden a un yacimiento de crudo de Repsol YPF en Argentina.

Se observa en esta tabla que las mediciones realizadas con equipos inadecuados (Higiene Industrial) presentan desviaciones considerables en uno u otro sentido que alcanzan en algunos casos el 100 % respecto a las mediciones ASTM 2385. En consecuencia, dichos metodos no deben emplearse en estudios técnicos.

Batería	Medición 1 (Hig.Industrial)	Medición 2 (Hig.Industrial)	Medición 1 ASTM D2385	Medición 2 ASTM D2385	Medición 3 ASTM D2385
A	100 p.p.m	100 p.p.m.	139 p.p.m.	150 p.p.m.	-----
B	80 p.p.m.	80 p.p.m.	201 p.p.m.	180 p.p.m.	210 p.p.m.
C	130 p.p.m.	130 p.p.m.	28 p.p.m.	45 p.p.m.	40 p.p.m.
D	120 p.p.m.	120 p.p.m.	79 p.p.m.	62 p.p.m.	70 p.p.m.

Tabla I- Comparación de contenido de H₂S por dos técnicas

Efecto en el diseño de cañerías e instalaciones

La presencia de H₂S en el gas genera inversiones adicionales en las instalaciones de producción. Las regulaciones norteamericanas establecen, por ejemplo, que si los valores de H₂S esperados

superan el límite fijado por la NACE de 0.05 psia (7 a 20 ppm en el gas) deben tomarse precauciones especiales en el diseño de cañerías.

Campañas de medición

En los últimos dos años, los autores han realizado varias mediciones empleando el método ASTM D2385 para conocer los niveles de H₂S en gas en distintos separadores de baterías de yacimientos argentinos. Las mediciones se realizaron regularmente para observar la evolución de los valores.

Los resultados son presentados en la tabla II

Batería	Medición 1 (p.p.m. v/v)	Medición 2 (p.p.m. v/v)	Medición 3 (p.p.m. v/v)
A	139	150	
B	201	180	210
C	28	45	40
D	79	62	70
E	226	283	249
I	26	28	36
J	19	19	22
K	40	33	35

Tabla II- Determinación de H₂S en gas (ASTM D2385)

Reinyección de gases ácidos

En los últimos años la creciente preocupación por el medio ambiente generó en algunos países del hemisferio norte algunos proyectos de reinyección a formación o sumideros de gases ácidos básicamente compuestos por CO₂ y H₂S. En algunos casos se utilizaron los gases residuales para proyectos de recuperación mejorada (EOR).

Habitualmente estos gases se originan en Plantas decarbonatadoras de gas que utilizan aminas o bien son gases de producción de yacimientos.

El diseño de sistemas de inyección para estos gases es complejo, en función de que a menudo las condiciones de inyección son cercanas al punto crítico de la mezcla.

Es necesario entonces contar con datos experimentales solventes sobre el comportamiento termodinámico del fluido. El uso inadecuado para el diseño de simuladores termodinámicos o de simuladores de redes de cañerías genera a menudo inconsistencias causadas principalmente por la incapacidad de los programas de contemplar adecuadamente la zona cercana al punto crítico ^{3,4}.

H₂S y sulfuros en aguas de inyección

Técnicas de medición.

Merece especial atención la determinación de los compuestos que contienen azufre en aguas de inyección.

Desde el punto de vista analítico hay que hacer una distinción en 3 categorías de sulfuro en agua.

- a) Sulfuro total , que incluye H_2S y HS^- , así como los sulfuros solubles en ácido , presentes en la materia en suspensión.
- b) Sulfuro disuelto , que permanece en solución luego de haber sido filtrada la muestra , eliminándose la materia en suspensión.
- c) Sulfuro de hidrógeno no ionizado que puede calcularse a partir de la concentración de sulfuro disuelto el pH de la muestra y la constante de ionización práctica de H_2S .

Lo primero que debe realizarse luego del muestreo es la filtración de la muestra a fin de diferenciar los sulfuros totales de los solubles.

Las dos técnicas más utilizadas para realizar la cuantificación de estas especies son

- 1) Método del azul de metileno⁵
- 2) Método yodométrico⁶

El primero se basa en una determinación colorimétrica por aparición de color azul del azul de metileno , en tanto que el segundo es la clásica titulación por retorno con tiosulfato de sodio empleando almidón como indicador.

Ambas técnicas son igualmente recomendables , pero la determinación volumétrica tiene la ventaja de poder realizarse en el campo , en tanto que el análisis empleando espectrofotometría es conveniente realizarlo en el laboratorio.

Prevención y remoción de sulfuros

En la mayoría de los sistemas de recuperación secundaria suelen emplearse distintos productos químicos para remover o reducir la cantidad de sulfuros totales o controlar la actividad bacteriana. El gasto mensual en estos productos influye significativamente en el costo del tratamiento químico del agua y por ende en el costo del m^3 inyectado.

Cuando los sulfuros son insolubles su presencia en el sistema se hace sumamente peligrosa, en función de su contribución al taponamiento de pozos inyectoros. Veamos por qué.

Pérdidas de inyectividad por taponamiento

En proyectos de recuperación secundaria la calidad de agua a inyectar es usualmente definida por la tendencia al taponamiento del reservorio

Los sólidos en suspensión más comunes presentes en la mayoría de los pozos inyectoros son Hidróxido Férrico , Sulfuro de Hierro , Carbonato de Calcio , Carbonato de Hierro , Sulfato de Calcio , bacterias , petróleo y sólidos de formación (arena, arcillas).

La figura 1 presenta un detalle de la composición de distintas incrustaciones determinada en laboratorio. Las muestras fueron obtenidas de instalaciones y rellenos de pozos inyectoros pertenecientes a un yacimiento de la cuenca cuyana. La metodología de análisis ha sido descrita en la referencia 7.

Se observa allí que el sulfuro de hierro es solo uno de los componentes detectados.

En análisis de Difracción por Rayos X (DRX) se detectaron las especies cristalinas Fe_9S_8 (mackinawita) , FeS_2 (marcasita) , FeS .

Requerimientos de calidad de agua

La calidad de agua requerida será principalmente una función de la permeabilidad del reservorio. Zonas de pequeño espesor y baja permeabilidad requieren mejor calidad de agua que la correspondiente a capas del alta permeabilidad.⁸

Equipos de flujo portables instalados en la locación y que permiten utilizar testigos corona para la formación en estudio se utilizan con éxito para establecer requerimientos de calidad de agua.⁹ Además resultan efectivos para evaluar el comportamiento de diferentes tratamientos químicos incluyendo bactericidas que contribuyan a minimizar el daño a la permeabilidad debido a la composición y concentración de sólidos en suspensión que puentean y ocluyen las gargantas porales.^{10,11,12}

Factores que afectan la calidad del agua

En esta categoría se incluyen:

- Sólidos en Suspensión.
- Corrosión.
- Formación de precipitados inorgánicos.
- Actividad bacteriana.
- Contenido de petróleo.

La generación de H_2S incrementa la velocidad de corrosión formando como producto FeS que por ser su solubilidad $0.00062 \text{ g/ } 100 \text{ cm}^3$, puede depositarse como una incrustación muy adherente sobre la superficie de las cañerías de instalaciones de superficie y pozos inyectoros . También el FeS en suspensión es transportado por el agua provocando graves taponamientos.

El petróleo presente en el agua es un poderoso aglutinante del Sulfuro de Hierro incrementando la tendencia al taponamiento.¹³

Mecanismo de declinacion de la inyektividad

El mecanismo y magnitud del taponamiento para un determinado período de tiempo depende de las características de la formación, tipo, concentración, composición , forma y distribución de tamaño de partículas en suspensión , velocidad de flujo y presión de inyección.

-Deposicion de particulas- formacion de revoque

La distribución del tamaño de partículas relativa a la distribución del tamaño de las gargantas porales, es un factor clave para establecer el mecanismo de deposición de partículas que ocurrirá en la formación.

Cuando las partículas son retenidas en las gargantas porales comienza a formarse un revoque sobre la cara de la formación .Cuando alcanza cierto espesor ,la permeabilidad del revoque gobierna la declinación de la inyektividad siendo la porosidad y permeabilidad del revoque sensitiva a la presión aplicada.

El perfil de presión a través del tiempo obtenido a partir de ensayos de flujo sobre testigos corona permite identificar el proceso de deposición de partículas y llenado de las gargantas porales más el proceso de formación de revoque. Por método gráfico se pueden obtener dos pendientes bien definidas, la primera corresponde a la etapa de puenteo y la segunda (mayor pendiente) representa el daño por formación de revoque externo.

Análisis de las propiedades de revoques de diferente composición química indican que con partículas compresibles como Sulfuro de Hierro para una porosidad de revoque del 80% la permeabilidad fue 0.17 mD mientras que para sólidos de formación no compresibles fue 12.5 mD.¹⁴ Estos resultados demuestran el alto poder taponante del Sulfuro de Hierro en suspensión.

Antecedentes publicados

La predicción del daño de formación ha sido estudiada y publicada por investigadores ^{15,16,17} pertenecientes a empresas que tienen yacimientos en Recuperación Secundaria en Mar del Norte, U.S.A. , Alaska , Argentina, etc.

Los ensayos de flujo sobre testigos corona han sido utilizados en la mayoría de los estudios mencionados, con el objetivo de desarrollar modelos para predecir el mecanismo y tiempo de taponamiento.

Uno de estos ensayos ha sido diseñado para yacimientos que la empresa tiene en Argentina ,corresponde a un método basado en resultados experimentales a partir de ensayos de flujo sobre testigos corona y fue desarrollado para predecir la velocidad de declinación de la inyectividad provocada por los sólidos en suspensión.

Los parámetros experimentales obtenidos a partir de los datos de filtración de los testigos, son utilizados en expresiones matemáticas de modelos existentes para construir la curva de Tiempo de Vida Media en función de diferentes concentraciones de sólidos.

El Tiempo de Vida Media es definido como el tiempo para que el caudal de inyección decrezca hasta el 50 % del valor inicial. Mediante Microscopía Electrónica se determina la profundidad de invasión y el tipo de revoque formado.

Los resultados obtenidos contribuyen a estimar como puede ser tratada el agua y determinar el grado de filtración requerido para lograr el mínimo costo de tratamiento que mantenga continuidad en la inyección asegurando máxima producción.

Este método evita frecuentes prácticas de sobredimensionamiento en el diseño de plantas de tratamiento.¹⁸

Veamos ahora un par de casos reales como ejemplo.

Ejemplo 1. Piloto de recuperacion secundaria en un yacimiento del sur argentino

El ejemplo que se presenta corresponde a los resultados de un estudio experimental para un Piloto de Recuperación Secundaria realizado para un yacimiento perteneciente a la Cuenca del Golfo San Jorge en la Regional Sur .

El agua de purga inyectada debida a la alta contaminación bacteriana contiene Sulfuro de Hierro en suspensión y aproximadamente el 50 % de los sólidos corresponden a petróleo. Por lo tanto todos

los cálculos se realizaron asumiendo que la composición química del revoque fue Sulfuro de Hierro con petróleo.

En la figura 2 se presenta el gráfico de Vida Media de un Pozo Inyector vs Concentración de Sólidos en Suspensión y en la figura 3 se muestra la foto del revoque formado sobre la cara de inyección del testigo compuesto por Sulfuro de Hierro y petróleo.¹⁹

Ejemplo 2. Sistema de recuperacion secundaria en la cuenca cuyana

Un seguimiento en campo y laboratorio fue realizado para identificar la causa de la rápida declinación de la inyektividad que requieren frecuentes limpiezas químicas y reparaciones en otro yacimiento de la empresa perteneciente a la Cuenca Cuyana .

El estudio consistió en realizar los siguientes análisis:

- Evolución de Sólidos Totales Suspendidos y Pérdidas de Inyektividad en el tiempo .
- Relación Sulfuros Solubles e Insolubles.
- Identificación de incrustaciones.
- Estudios de identificación de las causas de corrosión .

Estimacion del tiempo de inyección

En este ejemplo se presentan los cálculos realizados para estimar el tiempo de inyección hasta que un pozo necesita ser estimulado y se lo compara con el tiempo real. Este ejemplo es para un inyector de la Cuenca Cuyana.

Se eligió un pozo con instalación de inyección simple que tiene un tramo de 26 metros punzados. Un análisis de las incrustaciones obtenidas del tubing dio 61 % de Sulfuro de Hierro. Por lo tanto se asume que la composición química de los sólidos en suspensión es Sulfuro de Hierro.

Por ser la mediana de la distribución del tamaño de partículas relativa a la mediana de la distribución del tamaño de las gargantas porales mayor a 1/3 , se puede predecir que el mecanismo de daño es por formación de revoque externo.

El tiempo de inyección depende del caudal de inyección y de la concentración de sólidos suspendidos que irán tapando el 60 % del volumen de los punzados y el espacio poral existente en una zona de 1.27 cm (0.5 inch) alrededor de los punzados. De acuerdo a la información petrofísica la porosidad es 17 % y en todo el tramo hay 341 punzados .

El período analizado esta comprendido entre el 04/11/97 (Reparación) y el 12/01/99 (última limpieza química) . Los caudales y STS son valores promedios para los intervalos analizados.

Los resultados correspondientes al tiempo de inyección se presentan en la tabla III y en la tabla IV se informa la cantidad diaria de sólidos requerida en gramos / día de Sulfuro de Hierro para taponar un tramo de 26 metros punzados a los caudales y STS promedios analizados.

En la fig 4 se muestra la evolución de STS y Sulfuros totales a través el tiempo y en la fig 5 se puede apreciar la declinación de los caudales de inyección.

Conclusiones:

-El empeoramiento en la calidad del agua aumentó la frecuencia de limpiezas ácidas.

-Los incrementos bruscos de sólidos contribuyen a acelerar la pérdida de inyectividad más que cuando existe una concentración constante en el tiempo. Este fenómeno es debido a la mayor masa y cantidad de partículas que se amontonan y llenan los espacios porales al mismo tiempo.

-Con el aumento de STS también se produce un aumento en los Sulfuros Totales.

-Los caudales finales al momento de realizar las correspondientes limpiezas ácidas están comprendidos entre el 40 y 50 % del caudal inicial de inyección.

Qi prom. (m³/d)	Qi final (m³/d)	Tiempo Real (días)	Tiempo Calc. (días)	S.T.S. (ppm)	Diferencia (días)	Masa prom. de SFe (kg)
180	91	176	169	3	7	96
180	75	126	122	5	4	96
150	76	41	34	18	7	96
150	60	25	30	20	5	96

Tabla III- Estimacion del tiempo de inyección

Qi prom. (m³/d)	Tiempo Calc. (días)	S.T.S. (ppm)	SFe (gr/día)
180	169	3	540
180	122	5	900
150	34	18	2700
150	30	20	3000

Tabla IV- Gramos / día de sulfuro de hierro

Campañas de medición de sulfuros en distintos yacimientos

En los últimos tres años los autores realizaron mediciones sistemáticas de sulfuros totales y sulfuros solubles en dos yacimientos argentinos, tanto en las respectivas plantas de tratamiento de agua como en boca de pozos inyectoros. Uno de los motivos de la campaña fue tratar de establecer el verdadero peso de los sulfuros, historicamente considerados como principales causantes de los taponamientos de inyectoros.

Existen excelentes investigaciones realizadas en el exterior sobre la presencia y efecto de los sulfuros^{20, 21}. Estas investigaciones, muy similares en objetivos a la iniciada por los autores, contaron en todos los casos con un equipamiento experimental muy superior al que se disponía en el yacimiento y sus alrededores.

Como se ha señalado en un punto anterior el análisis en laboratorio de numerosas incrustaciones recogidas de instalaciones de pozos inyectoros revela que un alto porcentaje de los sólidos identificados no son sulfuro de hierro.

Características de los yacimientos

El yacimiento A lleva varios años en recuperación secundaria y presenta problemas regulares de taponamiento de inyectoros que requieren de estimulaciones continuadas. En el yacimiento B, en cambio, se lleva a cabo desde hace pocos años un piloto sobre cinco pozos inyectoros.

En ambos casos el agua inyectada es agua de formación tratada previamente. A pesar de las diferencias en envergadura de los proyectos, en ambos casos se emplean diversos bactericidas con el objeto de reducir en el sistema los sulfuros de origen bacteriano.

El caudal de agua inyectada en el yacimiento A es varias veces superior al caudal inyectado en el yacimiento B.

En ambos casos se ha comprobado experimentalmente la presencia de bacterias sulfato reductoras en el sistema.

Si aplicamos a las aguas de inyección los criterios de los autores de la referencia 1 vemos que

- a) ambas aguas contienen sulfatos en una proporción similar a la de los yacimientos analizados. Los autores sostienen como necesaria la existencia de sulfatos para la existencia de H_2S en el sistema.
- b) la salinidad de ambas aguas se encuentra en el rango óptimo para la concentración máxima de H_2S .
- c) el contenido de H_2S en los gases de producción de los yacimientos oscila entre 30 y 200 ppm, lo que indicaría la existencia de más de un mecanismo de generación de H_2S .
- d) Las determinaciones de ácidos grasos por cromatografía HPLC para muestras de aguas obtenidas de los Yacimientos A y B comprobaron la presencia de Ácido Acético y Ácido Propiónico en cantidades superiores a las informadas en la referencia 1. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla V y figura 6.

Muestras	Acido Acético (mg/l)	Acido Propiónico (mg/l)
Salida Planta Reinyectora Yac. B	198.74	371.28
Salida Planta Tratamiento de Agua Yac. B	161.35	338.62
Salida Planta Agua Tratada Yac. A	95.39	184.98

Tabla V- Contendio de Acidos Grasos (mg/l)

Sulfuros solubles e insolubles

A diferencia de lo que se realizaba anteriormente en estos yacimientos (al igual que en la mayoría de los que se trabaja con recuperación secundaria), en este caso se prestó especial atención a la diferencia entre los sulfuros solubles y los insolubles presentes en nuestro sistema.

Algunas mediciones obtenidas para el Yacimiento B se presentan en la tabla VI y en las figura 7 . Los valores son promedios de numerosas determinaciones realizadas durante meses.

Lugar de medicion	Sulfuros totales (mg/l)	% Sulf. Insolubles en Sulf. Totales	% Sulf. Insolubles c/FeS en s.t.s.
Entrada Planta	4,3	43,3	24,4
Entrada filtros	7,6	29,8	42
Salida gral. Filtros	8,8	9,8	52,7
Asp. Bombas	11,4	15,3	67
Entrada Pta. Rebombeo	9,4	17,7	54,6
Sda. Pta. Rebombeo	10,2	13,6	34,3
Pozo inyector 1	11,3	14,2	40,6
Pozo inyector 2	11,3	13,2	37,1
Pozo inyector 3	10,1	12,2	29,6
Pozo inyector 4	11,6	9,2	27,5

Tabla VI - Determinaciones de sulfuros en yacimiento B

Análisis de los resultados para el yacimiento B

- Se observa un incremento de la cantidad de sulfuros totales a lo largo del sistema de recuperación secundaria.
- Respecto al porcentaje de sulfuros insolubles sobre sulfuros totales se puede observar que la proporción de aquellos comienza siendo de alrededor del 50 % en la entrada a la Planta y disminuye regularmente al acercarse a boca de pozo, especialmente a partir de los filtros , donde (como era de esperar) se retiene a un buen porcentaje de los sulfuros insolubles.
- Se observa también que en boca de pozo alrededor de 1 de cada 10 mg/l de sulfuro total es insoluble. Esta relación estaría sugiriendo que, si la proporción se mantuviera en fondo de pozo,

solo para valores de sólidos totales en suspensión considerables los sulfuros producirían problemas de taponamiento.

Los ensayos realizados en laboratorio indican que la mayor parte de sulfuro insoluble se encuentra como FeS , de modo que este compuesto se utilizará para relacionar a los sulfuros insolubles con los sólidos totales en suspensión.

Se puede apreciar que a la entrada de la planta sólo un cuarto de los sólidos en suspensión corresponden a FeS. Esta proporción aumenta hasta llegar a un máximo de 67 % en la aspiración , convirtiéndose de este modo el FeS en el componente mayoritario a la salida de la planta de tratamiento.

A partir de la entrada a la planta de rebombeo comienza a apreciarse una disminución en el porcentaje de FeS lo que indicaría que este compuesto podría precipitar y depositarse en las líneas.

Análisis de los resultados para el yacimiento A.

En la tabla VII y en la figura 8 se puede apreciar el comportamiento de los sulfuros en el Yacimiento A

Lugar de medición	Sulfuro totales (mg/l)	% Sulf. Insolubles en Sulf. Totales	% Sulf. insolubles c/FeS en s.t.s.
Entrada Celda de Flotación	3,8	73,6	65,4
Salida Celda de Flotacion	1,6	30,1	7,9
Salida gral. Filtros	2,9	24,1	21,7
Asp. Bombas	3,3	27,3	43,4
Satélite cercano	3,1	8,3	21,7
Pozo cercano	3	8,8	24,2
Planta rebombeo	4,2	9,3	17,6
Satélite intermedio	6,8	16,2	49,4
Pozo intermedio	19,1	5,6	38,1
Satélite lejano	40,4	8,4	96,1
Pozo lejano 1	42	5	82,3
Pozo lejano 2	47,2	4,9	44,2

Tabla VII - Determinaciones de sulfuros en yacimiento A

En este caso, a diferencia del yacimiento B, se observa que el incremento de sulfuro total se produce a partir del satélite intermedio , que está a continuación de la Planta de rebombeo.

En el porcentaje de sulfuros insolubles sobre sulfuros totales se observan dos grandes disminuciones. Primero, al atravesar la celda de flotación y luego a partir de la aspiración de bombas. Nuevamente la proporción de sulfuros insolubles en boca de pozos inyector es bajísima.

Podría especularse con que esta reduccion de sulfuros insolubles es producto del agregado de bactericidas en el agua que va a los pozos. De uno de los bactericidas usado en el yacimiento A se

ha sostenido que contribuye a disminuir los sulfuros totales. Este efecto se ha comprobado en algunas ocasiones al medir inmediatamente después de los bacheos.

Sin embargo, esta teoría no puede comprobarse, ya que las muestras se tomaron en tiempos alejados de los bacheos, y por otra parte en el yacimiento B se agrega un bactericida que no actúa sobre los sulfuros.

Curiosamente el pasaje por los filtros no presenta una disminución considerable de este porcentaje, notándose que la gran eliminación de los sulfuros insolubles la realizó la celda de flotación.

El porcentaje de FeS en los sólidos totales en suspensión varía de forma más heterogénea que en el caso del yacimiento anterior. Los valores máximos se observan en la aspiración y en los satélites y pozos inyectoros lejanos.

Conclusiones generales a ambos yacimientos

-Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en ambos yacimientos se deduce que hay un incremento notable de la cantidad de sulfuros totales a lo largo del sistema de recuperación secundaria en el yacimiento A mientras que en el caso del yacimiento B el incremento es menos marcado.

-En ambos casos el porcentaje de sulfuros insolubles va disminuyendo hasta alcanzar valores muy bajos en boca de pozos inyectoros.

-Esta situación nos genera dudas en cuanto al verdadero peso de los sulfuros como causantes principales de los taponamientos en estos sistemas.

Ahora bien, ¿qué ocurre en el sistema luego del último punto de muestreo (boca de pozo)? ¿Los sulfuros que son solubles en boca de pozo siguen siendo solubles en fondo de pozo o en alguna medida tienden a precipitar? ¿Cómo afectan los cambios de presión y temperatura y la eventual presencia de oxígeno a la relación sulfuros solubles/insolubles?

En lo que respecta a la posible presencia de oxígeno disuelto en el agua de inyección, una campaña realizada especialmente para este estudio determinó que los valores de oxígeno en boca de pozos inyectoros oscila entre 50 y 100 ppb. El efecto de estos tenores de oxígeno sobre sulfuros solubles e insolubles será analizado en un nuevo estudio ya programado.

Por otra parte, se ha diseñado un ensayo especial de laboratorio simulando las condiciones de presión, temperatura de fondo y distintas velocidades de flujo. Dicho ensayo se encontraba en marcha al momento de concluir la redacción de este trabajo.

Las respuestas a estas preguntas y el conocimiento de este comportamiento permitirían sin duda encarar más racionalmente los tratamientos de prevención y remediación de taponamientos de inyectoros.

Determinaciones de azufre en crudos y derivados del petróleo

La importancia de conocer el contenido de azufre en crudos radica en que el valor del petróleo sufre modificaciones en función del tenor de este elemento. En acuerdos entre las destilerías y los yacimientos existe un valor de azufre determinado debiéndose realizar una quita o agregado al precio ya sea estemos en una concentración mayor e menor que la de referencia.

También en este caso la bibliografía es muy generosa en métodos normalizados para determinar el azufre presente en muestras líquidas. Dependiendo los rangos de concentraciones y el tipo de muestra se deberá optar por alguna de las normas con que contamos.

Entre las más utilizadas por la industria petrolera se pueden mencionar a la ASTM D 129 (método de la bomba) que permite determinar S en derivados de petróleo , incluidos lubricantes y grasas. Es empleada siempre que la volatilidad de la muestra permita pesarla en una navecilla abierta y contenga un tenor de azufre de por lo menos 0,1 % .

También es frecuente emplear la norma ASTM D1266 (método de la lámpara) que cubre el rango de concentraciones desde 0,01-0,4 % en derivados líquidos de petróleo tales como naftas , kerosene y otros líquidos que puedan ser incinerados completamente utilizando la lámpara.

Una vez quemada la muestra se oxida a ácido sulfúrico con agua oxigenada para luego realizar una determinación gravimétrica o una titulación acidimétrica.

También puede utilizarse espectroscopía de fluorescencia de rayos X (ASTM D4294) , que permite cuantificar naftas , destilados , residuos , bases de lubricantes , siempre que no haya plomo que interfiere en la determinación. Se utiliza para concentraciones entre 0,05 a 5 % de azufre.

Otra alternativa para determinar azufre en hidrocarburos líquidos es la norma UOP 163-89. Permite determinar compuestos que contengan azufre en naftas , hidrocarburos cíclicos livianos y destilados que a T y P ambiente sean líquidos.

Consiste en una titulación potenciométrica en un medio de alcohol isopropílico con amoníaco , utilizando nitrato de plata.

El método empleado en nuestro yacimiento , al igual que en algunas destilerías es el denominado método de Yamamura .Consiste en quemar la muestra en una atmósfera rica en oxígeno donde los gases de anhídrido sulfúrico son absorbidos en agua y luego titulados con perclorato de bario.

Este método fue comparado con el de la bomba para muestras con contenidos de S desde 0,2 % hasta 9 % obteniéndose diferencias inferiores a 0,02 % para muestras de bajo contenido y de 0,5 % para las que tenían una concentración de S mayor al 5 %.

Esta técnica tiene la ventaja de su simplicidad , así como la de no necesitar una gran inversión en equipamiento.

La importancia de unas determinaciones exactas en el contenido de azufre radica en que en las transacciones comerciales entre el Downstream y el Upstream se fija un valor de referencia. En general, por cada 1 % de variación relativa en el contenido de azufre se aplica una corrección de 1\$/bbl siendo positiva cuando el valor de azufre es menor al de referencia y negativa cuando es mayor.

Conclusiones

- 1- Recientes investigaciones señalan al menos cinco mecanismos posibles de generación de H_2S en reservorios. Sólo uno de ellos contempla la presencia de bacterias sulfato reductoras.
- 2- Existen numerosas técnicas de laboratorio estandarizadas para la determinación de compuestos de azufre en gases, aguas y crudos. Algunas de ellas son suficientemente sencillas y precisas como para ser utilizadas in situ.
- 3- El uso para la cuantificación de H_2S en gases de equipos diseñados para mediciones de seguridad en ambientes específicos genera errores de magnitud y distinto signo, por lo que su empleo se desaconseja para todo tipo de estudio técnico.
- 4- La presencia de H_2S en sistemas de recuperación secundaria ha sido ligada por algunos investigadores a la existencia de ácidos grasos volátiles, sulfatos y un cierto rango óptimo de salinidad. Se aplicaron estos criterios a dos yacimientos argentinos con presencia comprobada de H_2S y se detectaron semejanzas con casos publicados
- 5- Si bien el sulfuro de hierro aparece como uno de los principales responsables de los taponamientos de pozos inyectoros, se ha comprobado en varios casos que la presencia de otros compuestos no debe ser subestimada en el diseño de tratamientos de prevención o remoción o en estudios de daño de formación.
- 6 – Campañas de medición realizadas en sistemas de recuperación secundaria determinaron que a medida que el agua de inyección se desplaza desde la entrada de la Planta de Tratamiento hasta boca de pozo inyector la relación entre sulfuros insolubles y solubles disminuye de manera significativa y en varios órdenes de magnitud. Si no se produjera este fenómeno, la masa de sulfuros en el agua de inyección se multiplicaría varias veces.
- 7- Resulta necesario profundizar la investigación en este tema a fin de comprobar experimentalmente si en el trayecto entre boca y fondo de pozo se producen modificaciones en la solubilidad que produzcan su precipitación.
- 8- Las determinaciones de azufre en crudo deben realizarse con extremo cuidado ya que pequeños errores pueden significar significativos impactos económicos en las empresas productoras.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a las autoridades de Repsol YPF por su autorización para la publicación del presente trabajo, así como también al señor Santiago Bertagna de la empresa Towers SA, al contador Sergio Perez de la Unidad Económica Mendoza y al Lic. Hector Menez del Departamento Ingeniería Ambiental del Centro de Tecnología Aplicada de Repsol YPF.

Referencias bibliograficas

1. Z. Khatib, J. Salanitro : " Reservoir souring: Analysis of surveys and experience in sour waterfloods", (SPE 38795, octubre 1997).

2. J.Beeder, R.Nilsen,T.Thorstenson,T.Torsvik: " Penetration of Sulfate reducers through a North Sea Oil resevoir", Applied Environmental Microbiology (1996) No 62, pags 3531.
3. J. Carroll: "Acid gas injection encounters diverse H₂S water phase changes", Oil and Gas Journal, Marzo de 1998 .
4. G.Galliano, G.Degiorgis : " El uso de simuladores en el diseño de cañerías monofasicas y multifasicas: algunas precauciones", Congreso de Produccion de Hidrocarburos, IAPG, mayo 2000.
5. Métodos Normalizados (American Public Health Association , American Water Works Association , Water Pollution Control Federation).4500-S.D
6. Métodos Normalizados (American Public Health Association , American Water Works Association , Water Pollution Control Federation).4500-S.E
7. E.Curci, G.Galliano, R.Zambruno, J.Riveros, F.Domanski: " An overall approach for preventing scale deposition in production wells: YPF Mendoza's experience", SPE 60203, Symposium of Scale in Petroleum Industry, Aberdeen, Enero 2000
8. Charles C. Patton : " Water Quality Control and Its Importance in Waterflooding Operations", J.P.T. (Septiembre , 1988).
9. McCune, C.C. : " On Site Testing to Define Injection- Water Quality Requeriments ", J.P.T. (Enero 1977) 17-24.
10. C.D. Hsi, J.E. Strassner, H.E. Tucker and MA. Townsend : " Prudhoe Bay Field, Alaska, Waterflood Injection Water Quality and Remedial Treatment Study " , SPE 20689 (1990).
11. Hsi, C.D. , D.S. Dudzik, R. H. Lane , J.W. Buettner, R.D. Neira : " Formation Inyectivity Damage Due to Produced Water Reinjection " SPE 27935 (Febrero 1994).
12. Ensayar en el Campo- Un Laboratorio para Recuperación Secundaria — Revista Temas N° 45- YPF S.A.-Febrero 1996.
13. Charles C. Patton : " Applied Water Technology " Segunda Edición, 1995 —Campbell Petroleum Series.
14. Z. Khatib : " Prediction of Formation Damage Due to Suspenden Solids : Modeling Approach of Filter Cake Buildup in Injectors " , SPE 28488 (Septiembre 1994)
- 15 . R. L. Rick and T.P. Finney : “ Formation Damage Fine Particulate Invasion : An Example from the Lost Soldier Tensleep Formation “ SPE 18886, (Marzo 1989).
- 16.J. F. Pautz, M.E. Crocker and C.G. Walton : “ Relating Water Quality and Formation Permeability to Loss of Injectivity “ SPE 18888 (Marzo 1989).
- 17 . J.F.G. van Velzen and Klaas Leerlooijer : “ Impairment of a Water Injection Well by Suspended Solids : Testing and Prediction “ SPE 23822 (Febrero 1992).

18. A. Cavallaro, R. Baigorria, R. Silva - Laboratorio de Análisis Especiales — Upstream — YPF S.A. : " Efecto de la Calidad del Agua sobre Testigos Corona — Yac. Chihuido de la Sierra Negra — Miembro Troncoso Inferior " (Junio 1996).
19. A.Cavallaro , R. Baigorria, M. Barreto, R. Silva, J. Fiol –Laboratorio de Análisis Especiales – Upstream - YPF S.A. : “ Estudio de Calidad de Agua de Purga y su Efecto sobre Testigos Corona Yac. Cañadón Seco – Fm.: Mina el Carmen “ (Noviembre 1996).
20. J.Fambrough, R. Lane , J. Braden : “ A comprehensive approach for stimulating produced water injection wells at Prudhoe Bay, Alaska ” , SPE 28976 (1995).
21. B. Kalpakci, N. Magri, P. Ravenscroft, M. Mc Teir y G. Arf: “ Mitigation of reservoir souring- decision process ” , SPE 28947 (1995) .

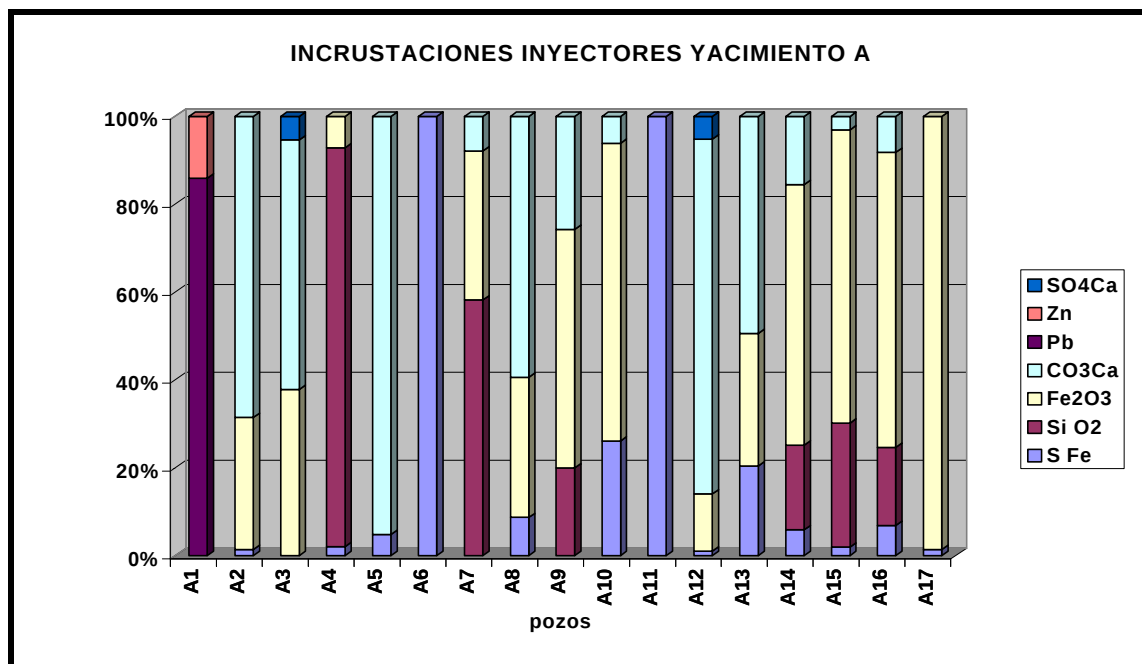


Figura 1 - Composición química de Incrustaciones - Yacimiento A

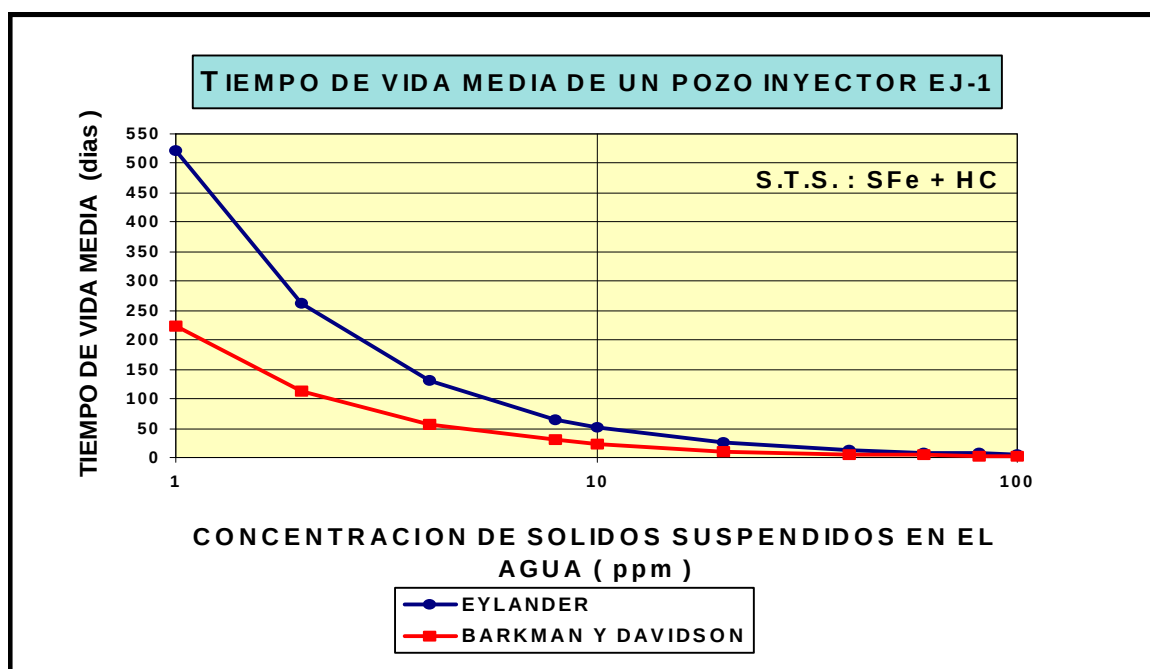


Figura 2 - Ejemplo 1 - Piloto de Recuperación Secundaria
Tiempo de Vida Media de un Pozo Inyector

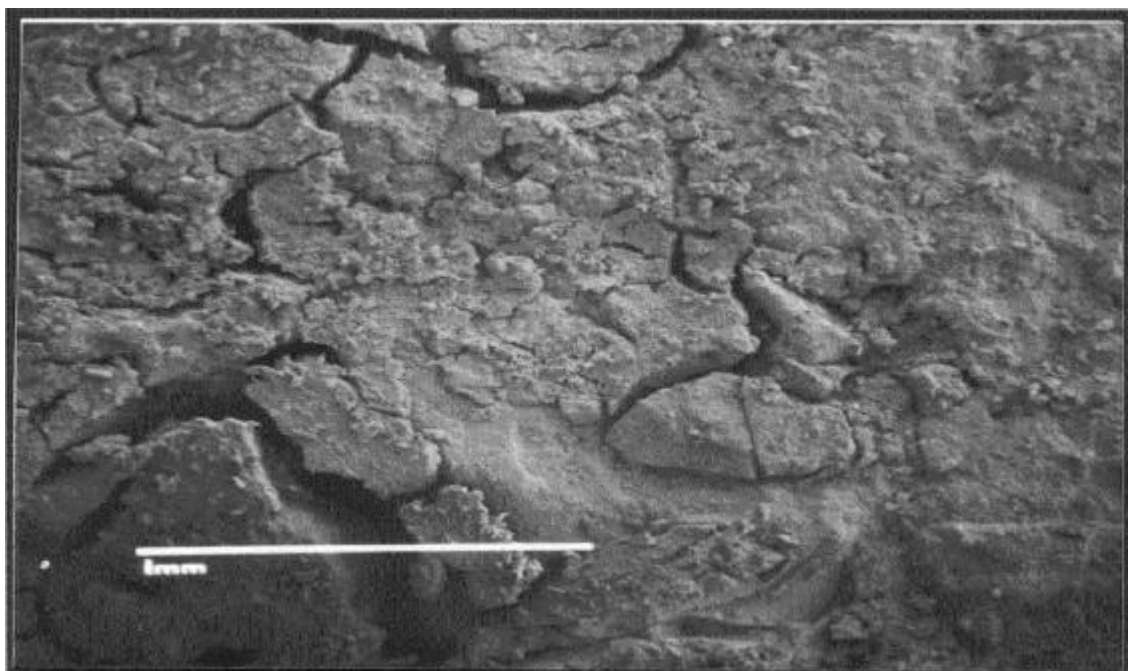


Figura 3 - Ejemplo 1 - Piloto de Recuperación Secundaria - Microscopía Electrónica
Cara de Inyección del testigo ensayado con formación de revoque - Aumento X 50

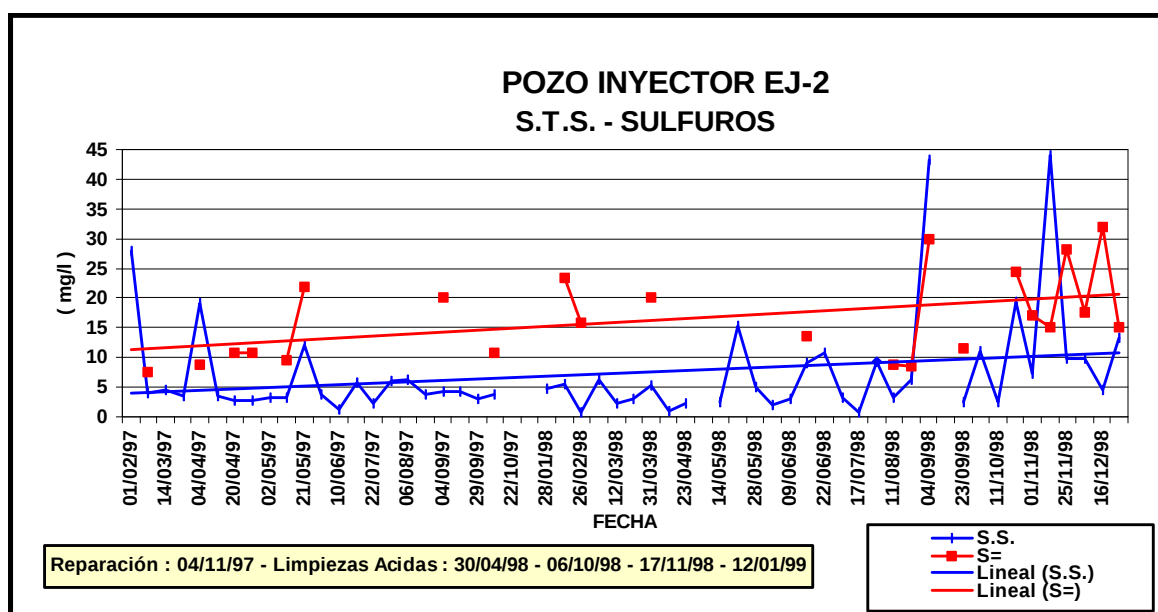


Figura 4 - Ejemplo 2 -Evolución de Sólidos Totales Suspendidos y Sulfuros Totales en el tiempo

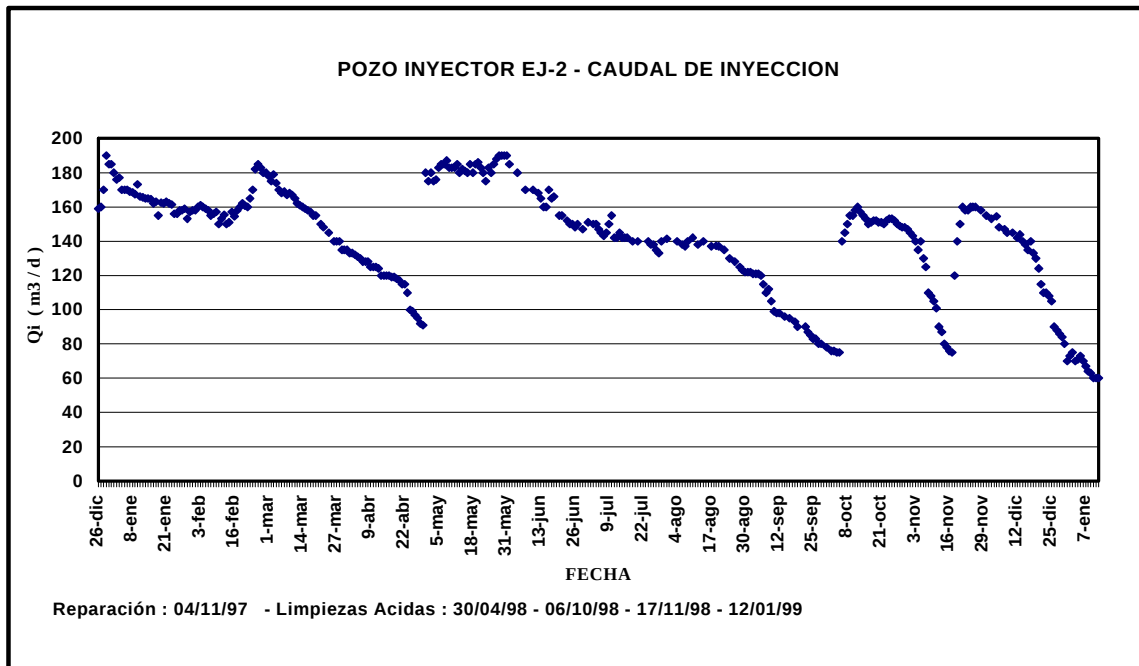


Figura 5 - Ejemplo 2 - Declinación del Caudal de Inyección en el tiempo

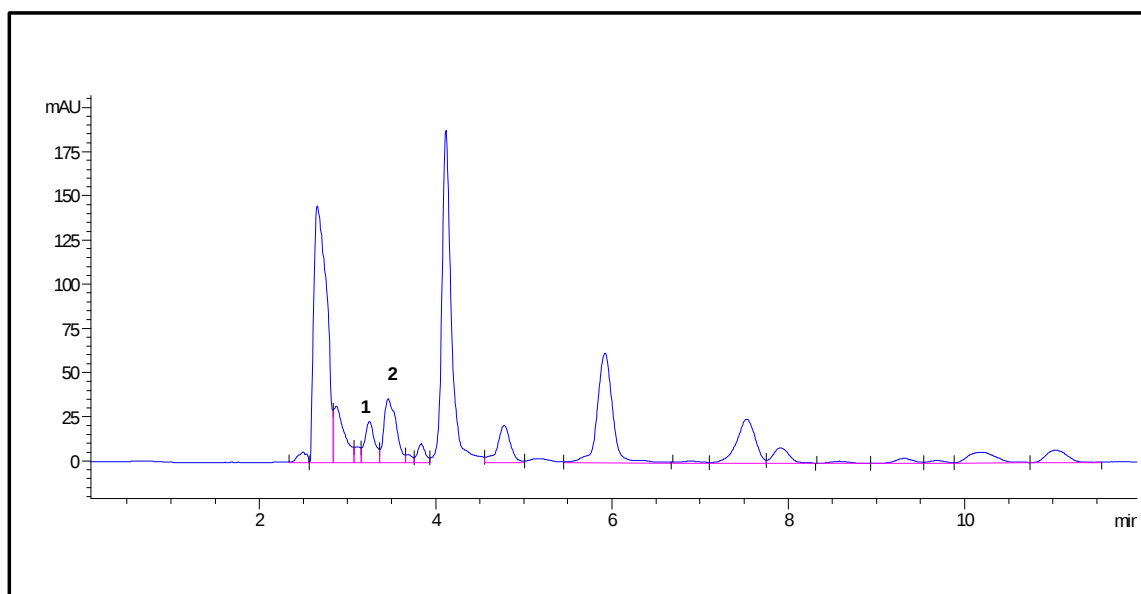


Figura 6. Contenido de Acidos Grasos (1-Ac. Acético , 2-Ac. Propiónico)
Salida Planta Reinyectora Yac. B

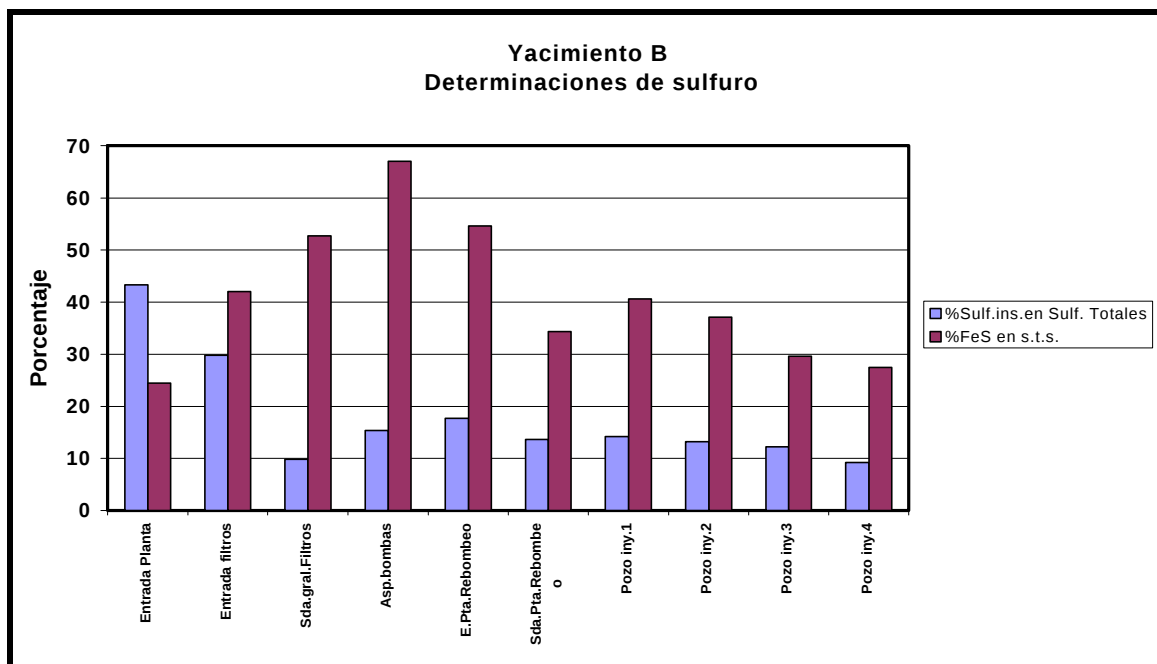


Figura 7.Determinaciones de sulfuros en el Yacimiento B

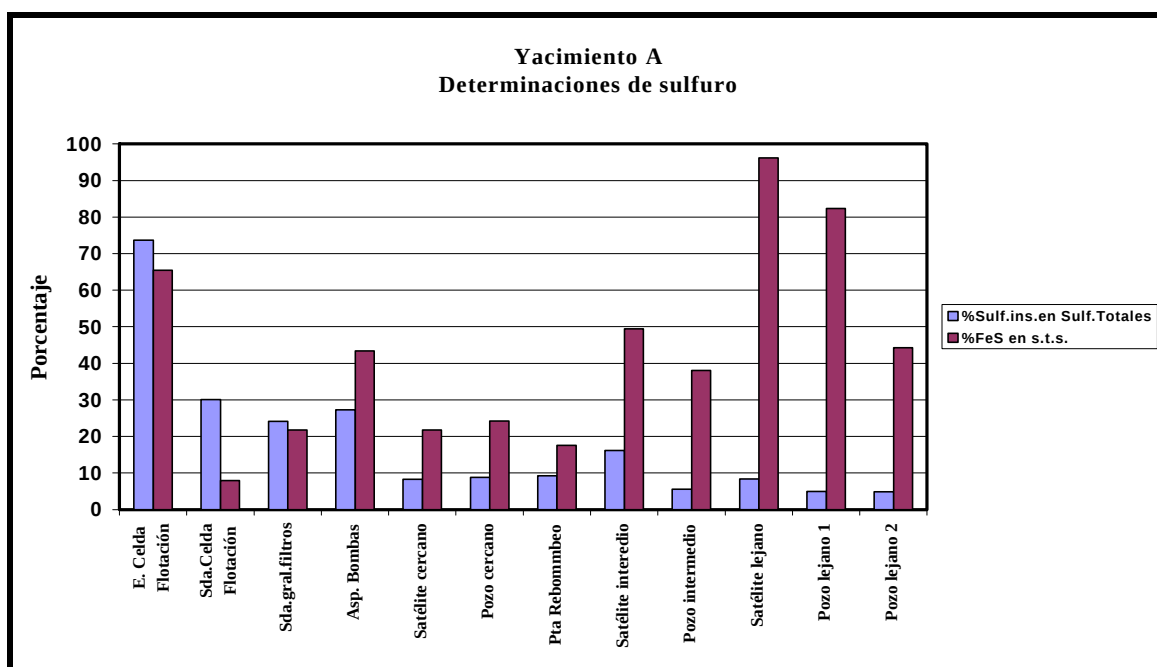


Figura 8.Determinaciones de sulfuros en el Yacimiento A

Eduardo Curci es Licenciado en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires en 1980.

Entre 1978 y 1989 se desempeñó como docente de Química Inorgánica y Analítica de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales de la UBA.

En 1982 ingresó a la Gerencia de Activos Tecnológicos de YPF desempeñándose en el Área de Química Analítica.

En 1987 fue becado por la Universidad de Praga (Charles University) en Checoslovaquia, especializándose en Polarografía.

Entre 1994 y 1996 se desempeña en el Centro de Tecnología Aplicada del Upstream de YPF en Luján de Cuyo, Mendoza.

En 1997 es designado en el Sector Tecnología de Producción del Área de Servicios de Ingeniería de la Unidad Económica Mendoza.

A partir de 1999 se desempeña en el Sector Producción en Barrancas, Mendoza.

Entre 1997 y 1999 realizó la carrera de post grado Especialista en Ingeniería Ambiental en la Universidad Nacional de Cuyo.

Adriana Cavallaro es Ingeniera Química de la Universidad Tecnológica Nacional –Facultad Regional Buenos Aires (1981) y Especializada en Explotación de Yacimientos – Ingeniería de Reservorios (1983).

Entre 1981 y 1993 se desempeñó como Ayudante de Trabajos Prácticos de Química Inorgánica en la Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional Buenos Aires.

En 1984 ingresó a la Gerencia de Investigación y Desarrollo de YPF para desempeñarse en el Área Tratamiento de Formaciones –Sector Estimulación y Daño de Formación.

En 1991 participo en el Instituto Francés del Petróleo de un estudio de laboratorio para un Piloto de Recuperación Asistida por Métodos Químicos para un yacimiento argentino.

En 1994 paso a desempeñarse en el Centro de Tecnología Aplicada del Upstream (Laboratorio de Análisis Especiales) para realizar estudios de Daño de Formación, Estimulación y Recuperación Secundaria.

En 1997 cumplió funciones en la Unidad Económica Mendoza – Área Reservorios del Yacimiento Barrancas – Recuperación Secundaria.

Desde 1999 cumple funciones en el Área Técnica de la Refinería Lujan de Cuyo.

Es instructora de la Empresa para el Plan Amanecer y ha publicado trabajos técnicos relacionados con temas de Recuperación Secundaria, Daño de Formación y Estimulación.

Gustavo Galliano es Ingeniero Químico (Universidad Nacional de Mar del Plata, 1982) y Especializado en explotación de yacimientos (Universidad de Buenos Aires, 1983)

En 1984 ingresó a la Gerencia de Investigación y Desarrollo de YPF donde se desempeñó hasta 1993. En ese lapso trabajó en el desarrollo de software de simulación y cañerías, análisis nodal y termodinámica aplicada.

Entre 1994 y 1996 dirigió el Centro de Tecnología Aplicada del Upstream (LAE) ubicado en Lujan de Cuyo, Mendoza.

Entre 1997 y 1999 comandó el Sector Tecnología de Producción del Area Servicios de Ingeniería de la Unidad Económica Mendoza.

Desde enero del 2000 está a cargo del departamento " Tecnologías para la recuperación de petróleo" del Centro de Tecnología Aplicada (CTA) de Repsol - YPF en La Plata.

Es instructor interno de la Empresa, profesor libre de la Universidad Nacional de Cuyo y ha publicado numerosos trabajos técnicos en Congresos Nacionales e Internacionales y en publicaciones petroleras del país y del exterior.

Pablo Gerrard es Técnico Químico recibido en 1993.

Entre 1993 y 1995 se desempeñó en la Terminal Lujan de Cuyo y Refinería Lujan de Cuyo en Mendoza.

Entre 1995 y 1996 cumplió funciones en el Centro de Tecnología Aplicada del Upstream (Laboratorio de Análisis Especiales) ubicado en Lujan de Cuyo, Mendoza . Participó como analista en los Sectores Química Analítica y Corrosión participando de estudios de aguas, bacteriología , recuperación secundaria. Es operador de equipo de Absorción Atómica . Ha participado en la implementación del Sistema de Aseguramiento de la Calidad – ISO 9002.

Desde 1997 trabaja en el laboratorio de la empresa Towers SA en el Yacimiento Barrancas perteneciente a la Unidad Económica Mendoza donde es analista de campo y laboratorio para monitoreo y control de pozos inyectoros y productores . También participa de estudios analíticos especiales.