



Agriamiento de Reservorio durante la Recuperación Secundaria : un caso de estudio con baja concentración de sulfato en aguas de formación e inyección

Adriana Cavallaro , Maria Gracia (Repsol YPF)

Hector Ostera , Hector Panarello, Roberto Cordero (INGEIS)

8-9 Septiembre 2005

Contenido

- ✓ Ubicación del yacimiento
- ✓ Introducción /Antecedentes
- ✓ Historia de Producción/ Inyección
- ✓ Evolución de H₂S
- ✓ Objetivos y etapas
- ✓ Mecanismos de agriamiento analizados
- ✓ Resultados y discusiones
- ✓ Monitoreo
- ✓ Tratamiento, prevención y control del agriamiento del reservorio
- ✓ Conclusiones / Recomendaciones

Introducción

- ✓ Las Heras –Cerro Grande fue inicialmente dulce.
- ✓ Posterior al waterflooding un incremento en la concentración de H_2S se detectó en el gas de varios pozos productores.
- ✓ Las aguas de formación e inyección tienen baja salinidad y no son ricas en concentración de ión sulfato, siendo mucho menor al contenido de sulfato en el agua de mar.
- ✓ La concentración de ión sulfato esta entre 5.6 y 32.8mg/l.

“Puede el reservorio convertirse en agrio por la actividad biológica?”

Historia de Producción / Inyección

- ✓ La producción de petróleo proviene de la Fm. Bajo Barreal (prof.: 1,300 m).
- ✓ La temperatura inicial de reservorio es 42 °C .
- ✓ La inyección de agua comenzó en 1997.
- ✓ El proyecto inicial se fue expandiendo, cuenta con 175 pozos productores asociados .

Historia de Producción / Inyección

- ✓ El agua producida es mezclada con agua producida desde otros campos. La mezcla se trata y reinyecta.
- ✓ La actividad bacteriana se controla mediante tratamientos con biocidas en instalaciones de superficie.
- ✓ En algunos pozos se detectó H_2S en el gas. Estos fueron cerrados con el propósito de prevenir riesgos.
- ✓ Actualmente el gas se diluye con el gas de los pozos nuevos que ingresan a las mismas baterías que la producción de los pozos de secundaria conteniendo H_2S .

Columna Estratigráfica

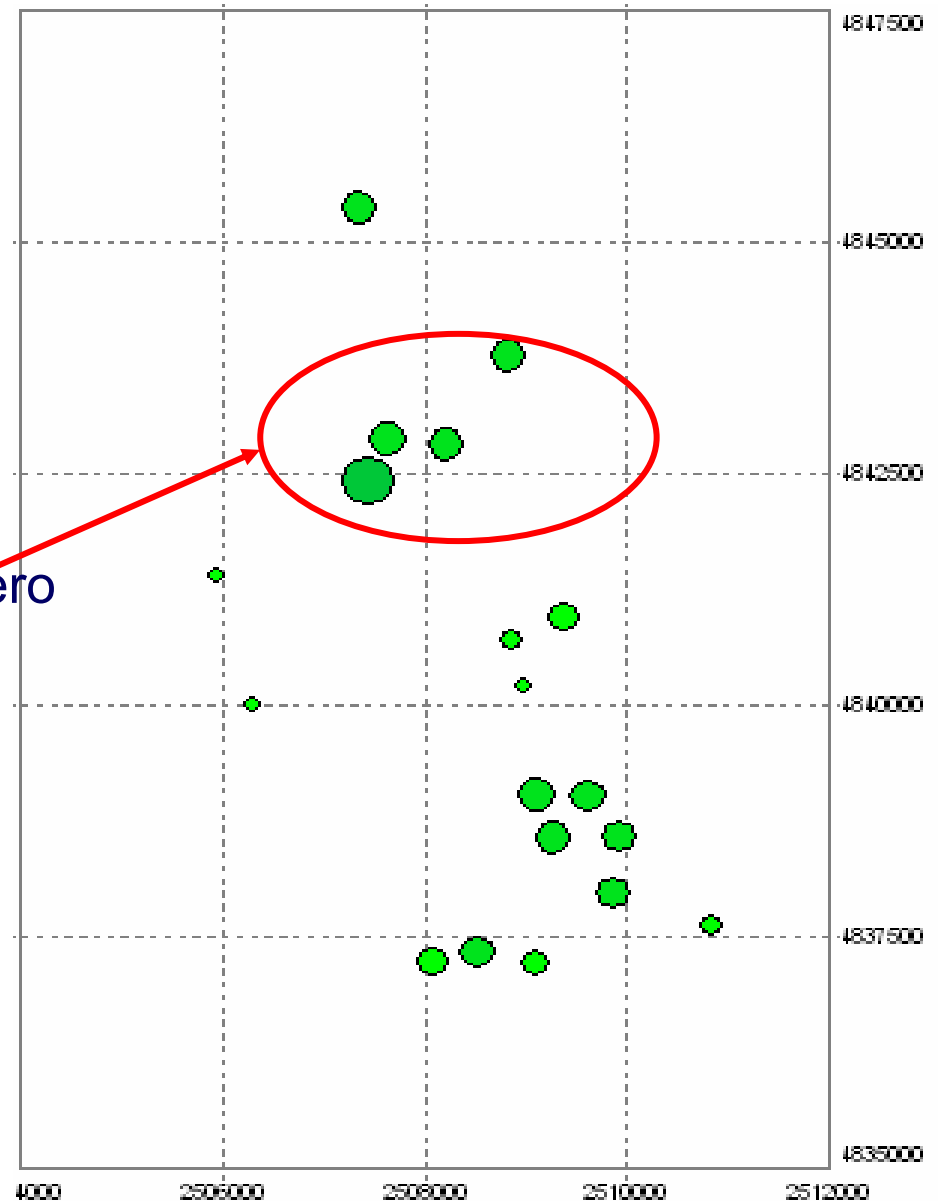
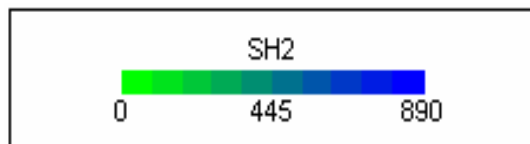
CUENCA DEL GOLFO SAN JORGE					
EDAD	UNIDADES LITOESTRATIGRAFICAS		SISTEMA PETROLERO		EVOLUCIÓN
TERCIARIO	PLEISTOC.	RODADOS TEHUELCHES Fm. SANTA CRUZ	PROGLACIAL FLUVIAL Y EÓLICO		COMPRESIÓN E INVERSIÓN TECTÓNICA
	OLIGOC.	Fm. CHENQUE	MARINO SOMERO-ESTUÁRICO		SAG MARGINAL EN PLANICIE COSTERA
	EOCENO	Gr. SARMIENTO	LLANURAS (PALEOLÉS)		
	PALEOC.	Fm. RÍO CHICO	FLUVIAL ALTA SINUOSIDAD		
		Fm. SALAMANCA	MARINO SOMERO-ALBUFERAS		
CRET. SUP.	MAAS- TRICH- TIANO	Fm. LAG. PALACIOS	SISTEMAS FLUVIALES	DEGRADACIÓN	SAG TARDÍO DE INTRAPLACA
	SANTO- NIANO	Fm. BAJO BARREAL sup. = Fm. Espinosa El Trébol		2ª GEN. TRAMPAS (COMPRESIÓN)	SIST. ALUMALES POCO JERARQUIZADOS
CRETÁSICO MEDIO	TURON- NIANO	Fm. BAJO BARREAL inf. = Fm. Cañadón Seco = Fm. Cro. Rivadavia	SISTEMAS FLUVIALES Y LACUSTRES	RESERVORIOS	SUMINISTRO PIROCLASTICO VARIABLE RECICLAJE DE MAT. VOLCÁNICO
	ALBIANO SUP.	"SECCIÓN TOBÁCEA"			
	ALBIANO APTIANO	Fm. CASTILLO Fm. Mina el Carmen	PLANICIES FLUVIALES LACUSTRE Y LLUVIAS DE CENIZAS	1ª GENERACIÓN TRAMPAS (EXTENSIÓN)	ACOMODACIÓN POR SUBSIDENCIA TECTÓNICA EN HEMIGRÁBENES
NEOCOMIANO/CRET. INF.	BARREM. HAUTER.	Fm. D129 + Fm. MATASIETE	FLUVIAL ENTRELAZADO LACUSTRE	DEPOSICIÓN DE M.O.	TRANSICIÓN RIFT-SAG
	CRET. BASAL	Fm. CERRO GUADAL	LACUSTRE	ROCA MADRE R. MADRE POTENCIAL	SUBSIDENCIA TERMAL AMB. LACUSTRE ALCALINO Y PERENNE RICO EN M.O.
	JURAS. SUP.	Fm. AGUADA BANDERA	LACUSTRE		VULCANISMO LOCAL RIFT TARDÍO
JURÁSICO MEDIO		Gr. LONCO TRAPIAL = Gr. BAHÍA LAURA	COMPLEJO VOLCÁNICO-PIROCLÁSTICO	COMIENZO DE SUBSIDENCIA	RIFT TEMPRANO CON VULCANISMO BIMODAL

Los hidrocarburos se alojan en la Fm. Bajo Barreal-Grupo Chubut. Son areniscas.

Perfil de H_2S

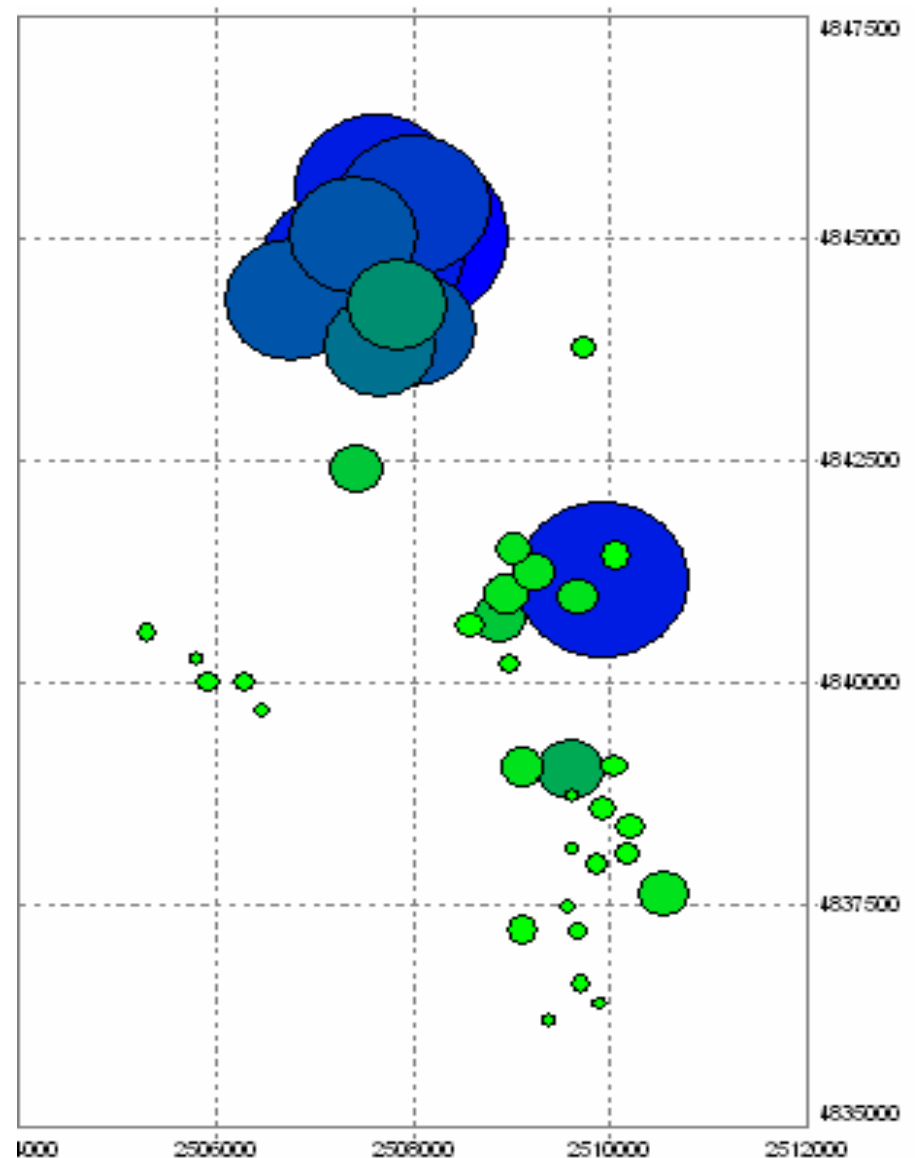
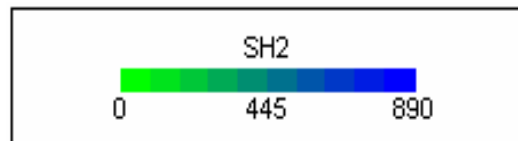
Primeras mediciones : Marzo 2001

Zona de inicio de la inyección (Febrero 1997)



Perfil de H_2S

Segunda campaña de
mediciones : Mayo 2002



Resumen

- ✓ Se detectó H_2S dentro del área bajo inyección de agua.
- ✓ Las mayores concentraciones de H_2S se dan en la zona donde comenzó la inyección de agua.
- ✓ La concentración de H_2S en el gas aumentó en un año.

Objetivos

- ✓ Investigar el origen de la presencia de H_2S .
- ✓ Seleccionar métodos para el control del agriamiento del reservorio (reservoir souring) para :
 - reducir riesgos ambientales .
 - crear condiciones seguras de trabajo.
 - minimizar emisiones.
 - disminuir la velocidad de corrosión.
 - evitar daño en pozos inyectoros e instalaciones.

Etapas del estudio:

- ✓ Chequear la calidad de las mediciones de H_2S realizadas con tubos Dragüer o similares.
- ✓ Tomar muestras de gas, agua, crudo, roca.
- ✓ Determinar ácidos grasos, azufre total en crudo, composición iónica del agua, STD(sólidos totales disueltos).
- ✓ Determinar isótopos de Azufre.
- ✓ Integrar resultados isotópicos con información del reservorio y fluidos.

Análisis de resultados

- ✓ Chequear la relación entre la aparición de H_2S y el agua de inyección.
- ✓ Discutir distintas alternativas de tratamiento del gas.
- ✓ Diseñar e implementar un piloto de inyección de nitratos si el origen fuera bacteriano.

Mecanismos de agriamiento analizados

- ✓ Reducción bacteriana de sulfatos (**BSR**).
- ✓ Reducción Termoquímica de sulfatos (**TSR**).
- ✓ Hidrólisis de sulfuros metálicos.
- ✓ Maduración térmica.

Relación isotópica

δ = ^{34}S Desviación isotópica (‰)

$$\delta = 1000 * (R_m - R_e) / R_e$$

R = relación isotópica = $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$

m = sample

e = international standard, V-CDT

$^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$ de cada muestra se compara con respecto a un patrón internacional (e).

Evidencias isotópicas

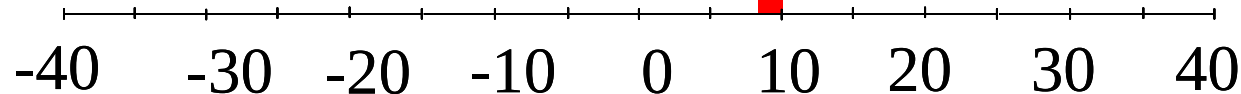
$\delta^{34}\text{S}$ en H_2S de la reducción termoquímica
de anhidritas (SO_4^{2-} reducción $>120^\circ\text{C}$)



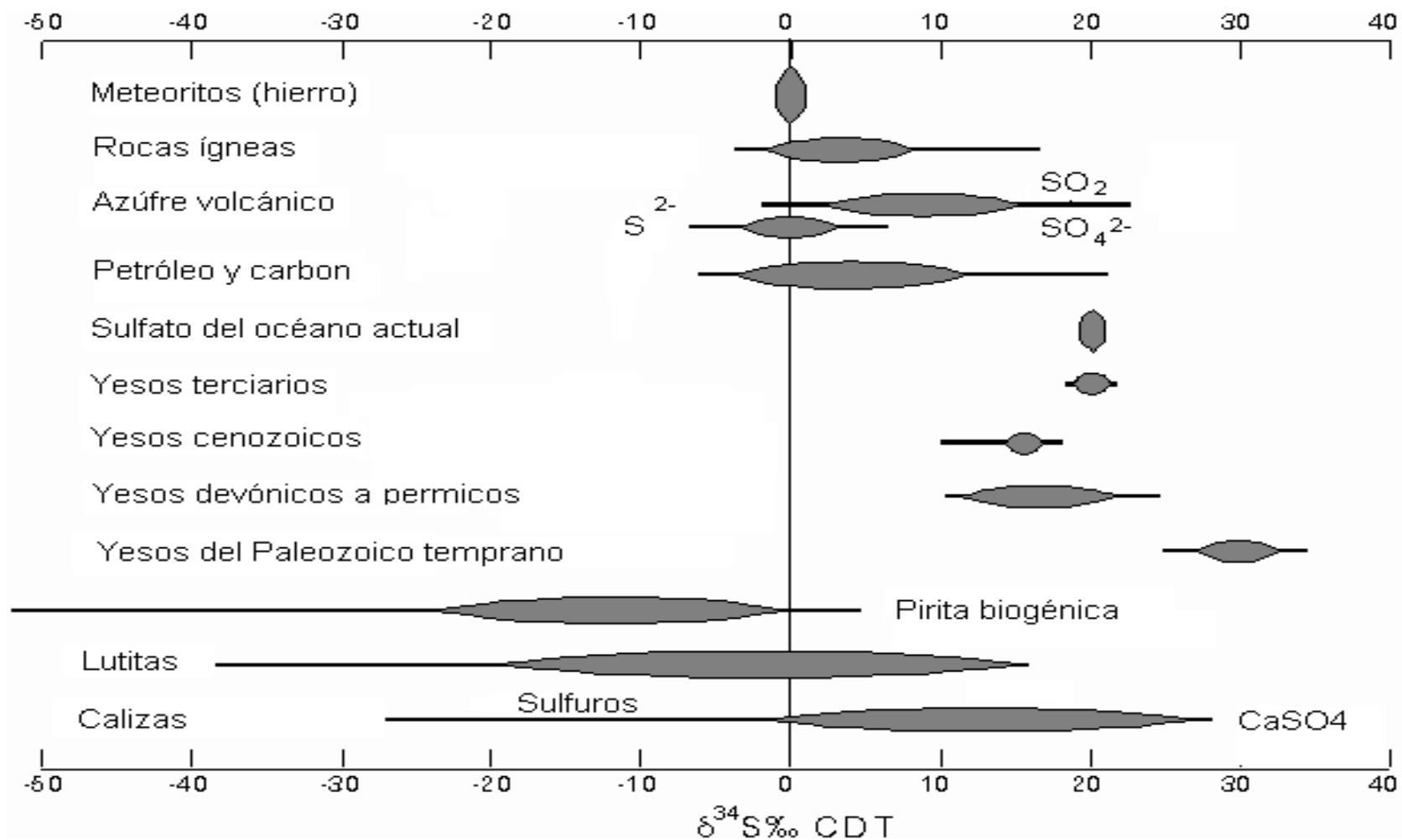
H_2S generado por bacterias sulfato reductoras



$\delta^{34}\text{S}$ en H_2S derivado del crudo



$\delta^{34}\text{S}$ - Distribution in Nature



Evidencias isotópicas

- ✓ La **SRB** puede ser diferenciada de la **TSR** por análisis de los isótopos de azufre.
- ✓ El desplazamiento negativo de ^{34}S to ^{32}S implica un incremento en la concentración de ^{32}S debido a la reacción y fraccionamiento por la actividad biológica.
- ✓ La **SRB** produce en el H_2S valores de $\delta^{34}\text{S}$ aproximadamente en $15 \pm 5 \text{ ‰}$ menores (isotópicamente más livianos) que en los sulfatos asociados.
- ✓ Los valores de $\delta^{34}\text{S}$ pueden ser positivos o negativos.

RESULTADOS Y DISCUSIONES DEL ESTUDIO

Resultados

- ✓ Ácidos grasos (acético, propiónico y butírico) están presentes en aguas de formación e inyección.
- ✓ El Azufre total en el crudo es 0.23 % p/p.
- ✓ La concentración de ión sulfato en las aguas es bajo y variable (5 to 33 mg/l).

Acidos grasos en agua

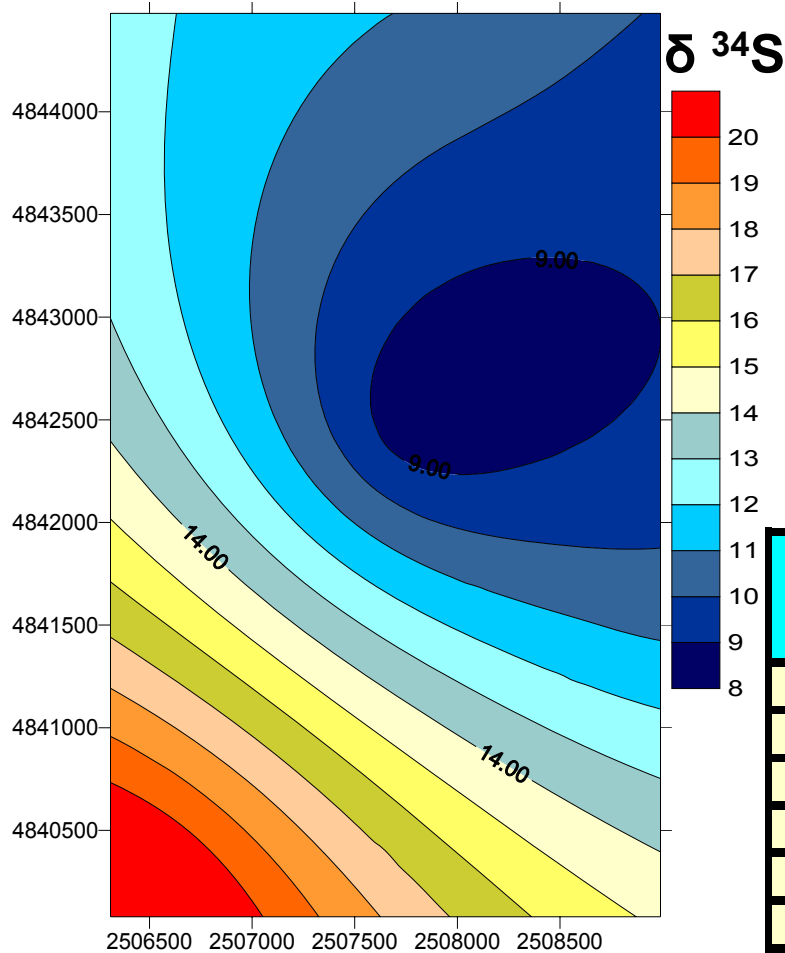
Fatty Acid (mg/l)	Well LH-175 (1377/81 m)	Well LH-143 (600/05 m)	Well LH-143 (796.5/98.5 m)	Free Water output	Storage TK output
<i>Acetic</i>	36.0	81.5	79.2	39.2	43.1
<i>Propionic</i>	38.4	8.1	7.2	4.15	3.47
<i>Butyric</i>	16.8	<2	<2	<2	<2

- LH- 175 y LH-173 no tienen respuesta de secundaria.
- Los resultados muestran que los ácidos grasos están presentes en aguas de producción /inyección.

Concentración de ión sulfato

Sample	SO ₄ ⁼ (mg/l)
LH 8	5.6
LH 14	6.8
LH 15	10.0
LH 17	2.6
LH 22	25.0
LH 23	11.8
Senguer River water	32.8
LH 3 Plant	21.2

Distribución de la composición isotópica de S en H_2S (gas)



Sample Number	Field number	$\delta^{34}S_{H_2S} \pm 2$ [‰]	$\delta^{34}S_{SO_4} \pm 2$ [‰]
AIE12357	LH636	14.9	
AIE12358	LH813	12.6	
AIE12353	LH023	8.1	
AIE12395	LH022	10.3	
AIE12344	LH008	10.9	
AIE12447	LH003		25.4

Análisis de mecanismos

✓ TSR (reducción termo- química de sulfato):

Las condiciones sugieren que este mecanismo no es posible :

- Temperatura: 42 °C.
- Concentración de H₂S menor al 10%.
- $\delta^{34}\text{S}$ variable y con fraccionamiento isotópico.
- Profundidad menor a 2,000 m.

✓ Hidrólisis de sulfuros metálicos:

Este mecanismo ha sido descartado por las siguientes condiciones:

Pirita menor al (1%).

El valor isotópico de la pirita es 0 ‰ .

La pirita tiene estructura cristalina bien definida.

No se realizan tratamientos ácidos en el área.

Análisis de mecanismos

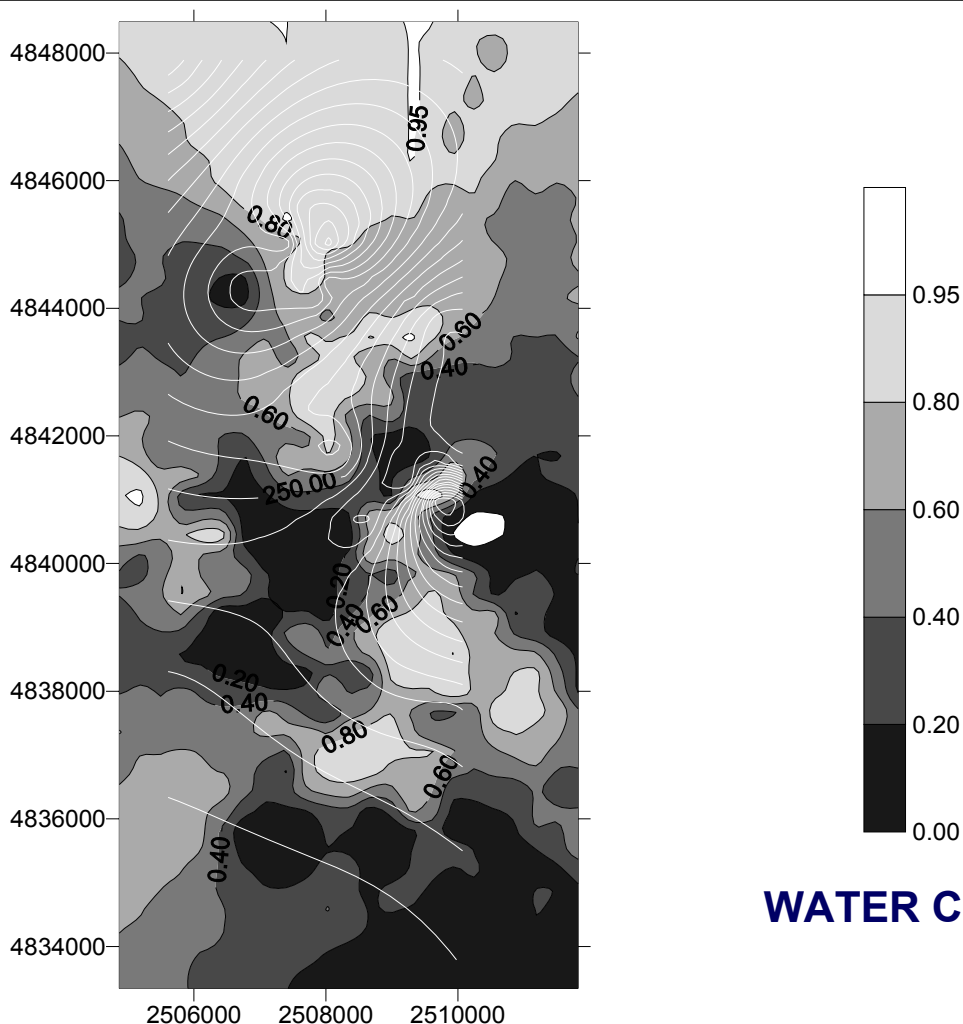
✓ **Maduración térmica:**

- El azufre total es 0.23 % p/p.
- Los valores isotópicos sugieren que este mecanismo no es probable.

✓ **BSR (reducción bacteriana de sulfato)**

- De acuerdo de los valores isotópicos el ***origen bacteriano es el mecanismo propuesto***
- La presencia de ácidos grasos, la temperatura soportan esta conclusión.
- Es una reacción reactivo limitada (sistema cerrado).
- La concentración de ión sulfato es el reactivo limitante .

Correlación de concentración de H_2S con el Corte de Agua

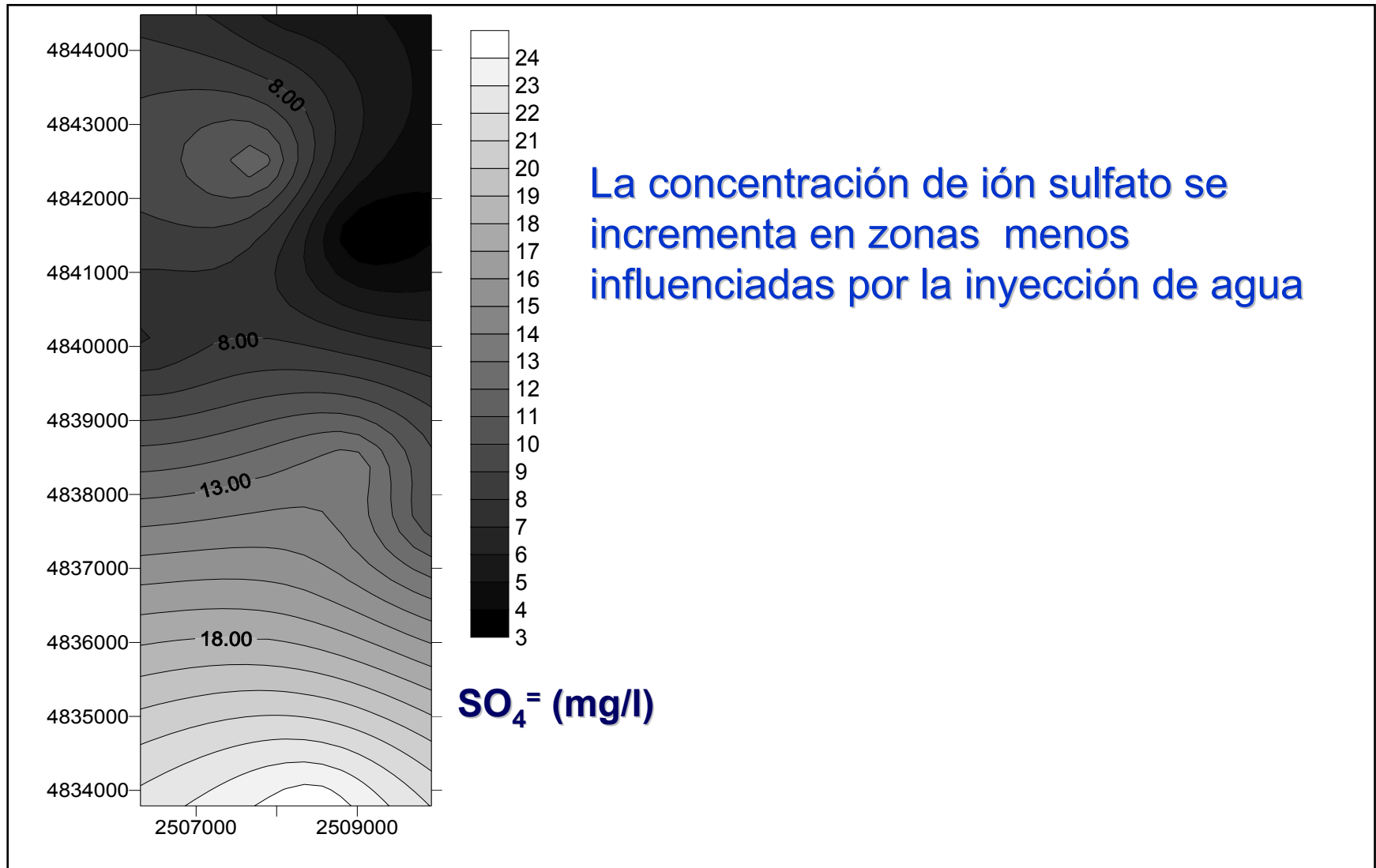


Sample	H_2S (ppmv)
LH 8	453
LH 14	83
LH 15	183
LH 17	102
LH 22	9
LH 23	286
LH24	243

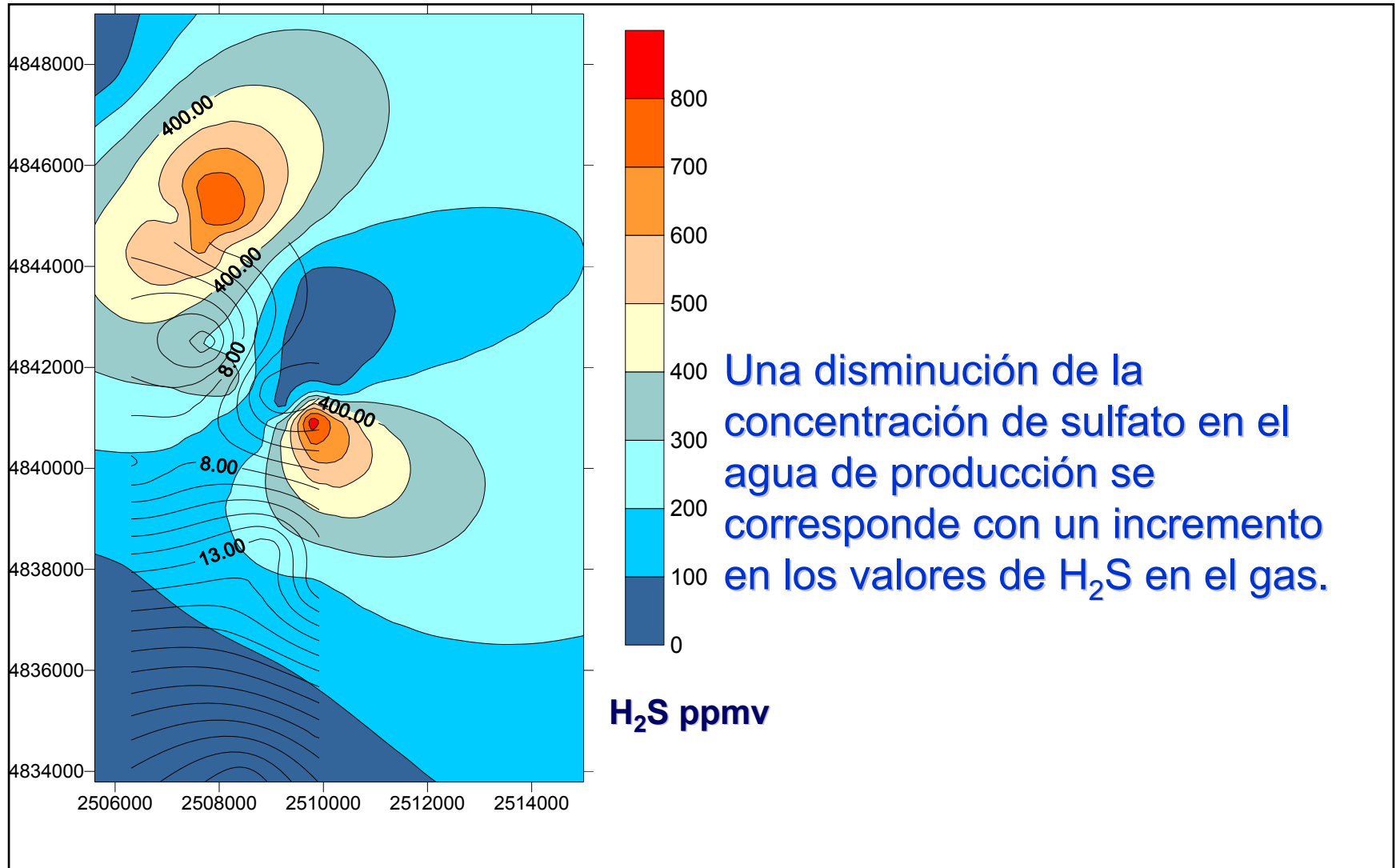
Las mayores concentraciones de H_2S ocurren donde el corte de agua es mayor.

WATER CUT

Perfil de concentraciones de sulfato en agua de producción



Correlación de H_2S con la concentración de $SO_4^{=}$



Balance de H_2S

- La temperatura del reservorio es de 42 °C.

				Mass Frac.	ppm(w)	Kg/d H2S
Actual	Gas	GOR 137	0,0006	600,0	21,831	
	Crudo	280 m3/d	7,1573E-05	71,6	15,441	
	Agua	2520 m3/d	6,3318E-06	6,3	16,006	
						53,278
1997	Gas	GOR 137	9,933E-06	9,9	0,361	
	Crudo	280 m3/d	1,1846E-06	1,2	0,256	
	Agua	70 m3/d	1,0483E-07	0,1	0,007	
						0,624

Modelo de biofilm

Agua de
inyección

$\text{SO}_4^{=}$

**Fuente de
carbono**

**(Ácidos grasos,
biomasa)**

Trazas de elementos
(P,N)

(Nitrate)

(Agua de formación)

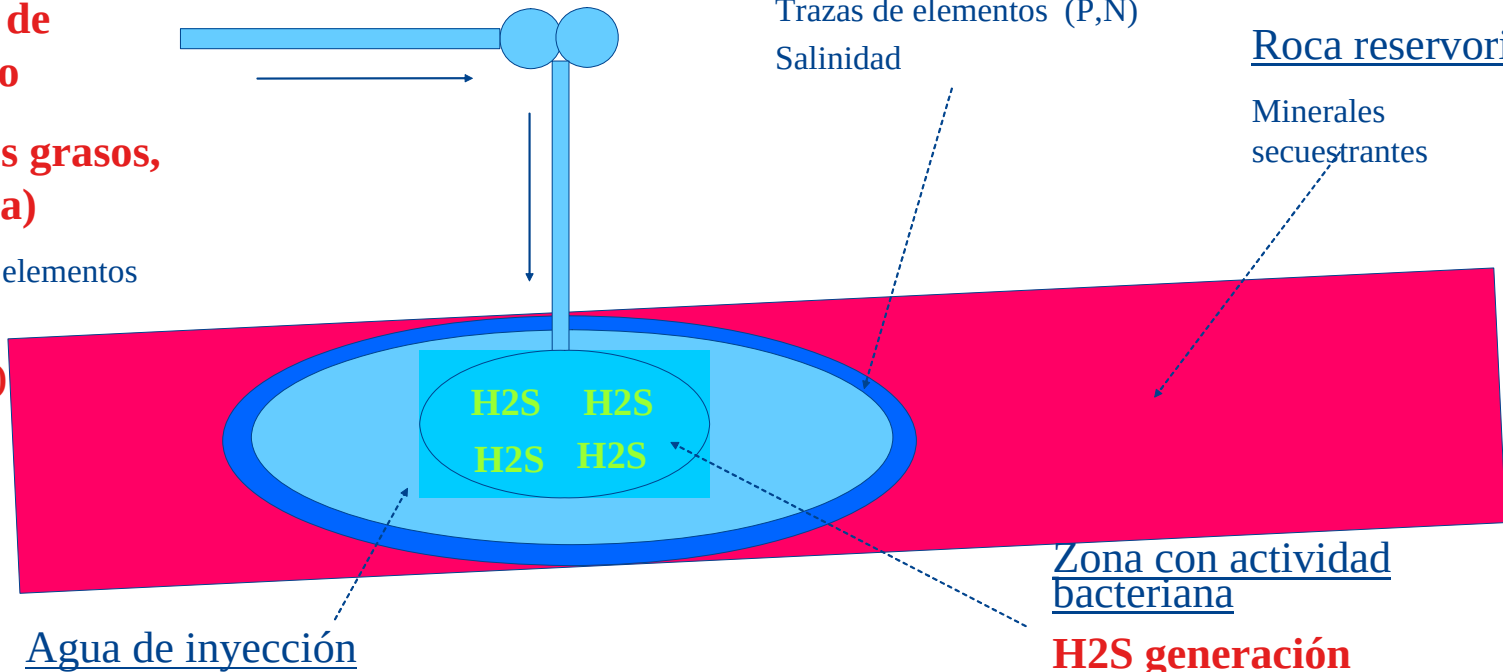
Ácidos grasos

Trazas de elementos (P,N)

Salinidad

Roca reservorio

Minerales
secuestrantes



Zona con actividad
bacteriana

H2S generación

hidrocarburos

Temperatura

Modelo de mezclado

Agua de Inyección

SO₄=

Acidos grasos

Trazas de elementos
(P,N)

(Nitratos)

Agua de formación

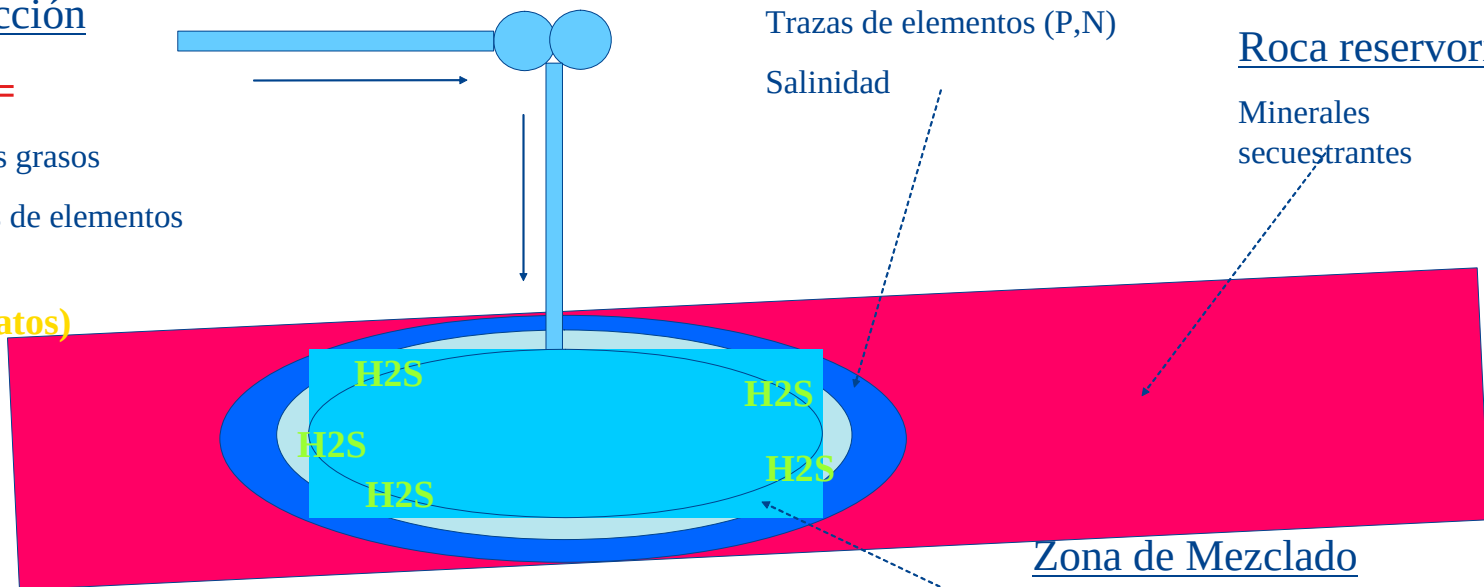
Acidos grasos

Trazas de elementos (P,N)

Salinidad

Roca reservorio

Minerales
secuestrantes



Zona de Mezclado

H₂S generación

Dispersión

Temperatura

Monitoreo

- ✓ Se implementó un programa de monitoreo de H₂S.
- ✓ Las últimas mediciones de H₂S evidencian que la tendencia es el aumento de concentración en áreas con más reciente historia de inyección.
- ✓ Mediciones de H₂S se están realizando en zonas similares (Fm. Bajo Barreal), con la finalidad de prevenir ó detectar la aparición de agriamiento.
- ✓ H₂S esta siendo detectado en nuevas zonas con inyección de agua.

Tratamiento, prevención y control

Cómo controlar H_2S ?

✓ Métodos convencionales : biocidas, secuestrantes, oxidantes, tratamiento químico del gas.

-Estas opciones controlan la situación pero no eliminan la generación de H_2S en el reservorio cuando el origen es bacteriano.

✓ La técnica de exclusión biocompetitiva mediante inyección de nitratos (BCX) , se considera una buena opción y novedosa para diseñar un piloto.

Se esta analizando implementar dos pruebas piloto:

1-Uno en la zona de estudio y con un tiempo de generación de H_2S .

2-El segundo como prevención en un nuevo proyecto de inyección de agua.

Conclusiones

- ✓ El agriamiento del reservorio es de origen bacteriano.
- ✓ Existe una fuerte relación entre el H_2S producido, el agua de inyección y el agriamiento del reservorio.
- ✓ A pesar de ser la concentración de sulfato muy inferior a la existente en el agua de mar, se produce el agriamiento durante la etapa de recuperación secundaria.

Conclusiones

- ✓ La generación de H_2S se ira incrementando a medida que el área en inyección de agua se expanda.
- ✓ La inyección de nitratos se considera la mejor opción analizada para controlar el agriamiento del reservorio.
- ✓ Programas de prevención están siendo aplicados en otras áreas con recuperación secundaria y en nuevos proyectos de inyección de agua.

Recomendaciones

De acuerdo a la evidencia y experiencias de varios casos analizados, se recomienda:

Incluir en en la evaluación de todo proyecto de recuperación secundaria un plan integral de caracterización del yacimiento, monitoreo, simulación y remediación, con un conocimiento preciso sobre del origen , ocurrencia y la distribución del H₂S con el objetivo de prevenir y controlar el agriamiento antes que aparezca.

Agradecimientos

-O. Cerrone, Luis Crnkovic, Mario Faibiscov, Pablo Chebli, Gustavo Galliano, Mirko Hernandez y Esteban Fernandez Righi

-Repsol YPF

- Paper SPE 92959

- **OILFIELD RESERVOIR SOURING DURING WATERFLOODING: A CASE STUDY WITH LOW SULPHATE CONCENTRATION IN FORMATION AND INJECTION WATERS**

This paper was prepared for presentation at the 2005 SPE International Symposium on Oilfield Chemistry held in Houston, Texas, U.S.A., 2 – 4 February 2005.

RESUMEN

Se presenta un caso de estudio sobre el origen del H_2S (sulfuro de hidrógeno) presente en el gas de producción en el Yacimiento Las Heras –Cerro Grande ubicado en la cuenca del Golfo de San Jorge.

El reservorio fue originalmente dulce. Sin embargo, después del inicio de la inyección de agua se detectó la aparición de H_2S en varios pozos productores. La concentración de H_2S es variable a través del yacimiento con los valores más altos encontrados en los pozos productores donde el corte de agua es más alto y coincidente con el área donde se inició el proyecto de recuperación secundaria.

Conocer la causa del origen de generación de H_2S contribuye a realizar un control efectivo con el objetivo de reducir riesgos ambientales , daño a las personas, minimizar emisiones, reducir la tasa de corrosión y mejorar la calidad del gas a venta.

RESUMEN

Las principales etapas seguidas en este estudio incluyen: medición del H₂S , identificación de la fuente de generación , caracterización del reservorio / litología, plan de monitoreo y tratamientos de remediación y control.

Los posibles mecanismos de agriamiento del reservorio han sido analizados por análisis isotópico. Estos resultados han sido integrados con factores geológicos y otros parámetros relacionados con la recuperación secundaria.

Sobre la base de casos históricos estudiados en yacimientos del Mar del Norte , Golfo de México y en Repsol YPF, el caso que se presenta es distinto a estudios previos publicados . Su diferencia radica fundamentalmente en la composición del agua .

El agua de formación e inyección presenta baja salinidad , no es rica en concentración de ión sulfato siendo muy diferente a la salinidad y composición del agua de mar. Nutrientes tales como ácidos grasos están presentes en la aguas de inyección y producción.

RESUMEN

El incremento en la concentración de H_2S es atribuido a la actividad de bacterias sulfato reductoras (SRB) presentes en el reservorio. El modelo propuesto para explicar el origen del H_2S , sugiere un sistema cerrado con una reacción reactivo limitada donde la generación de H_2S esta controlada por la baja concentración de sulfato presente en las aguas.

Un fuerte correlación ha sido demostrada entre el H_2S producido, la composición de las aguas y posterior agriamiento. Un decrecimiento en la concentración de sulfato presente en el agua de producción se corresponde con un incremento en la concentración de H_2S .

Actualmente, el gas producido esta siendo diluido con corrientes sin H_2S .

Finalmente, se presenta la alternativa de la selección de inyección de nitratos como un método de remediación y control del agriamiento y se aborda la complejidad de predecir la evolución temporal de H_2S en un yacimiento sometido a recuperación secundaria y las opciones tecnológicas disponibles para manejar la difícil tarea de prevención del agriamiento.