

Metodología para la caracterización del agua de formación en pozos de gas en aguas profundas

Michelle Montiel Garza
Petróleos Mexicanos

Artículo recibido en marzo de 2019 y aceptado en mayo de 2019

Resumen

El campo en estudio corresponde a un yacimiento de gas y condensado ubicado en aguas profundas en el Golfo de México, en el cual en algún punto de su vida productiva producirá agua de formación compuesta de sales como carbonato de calcio (CaCO_3) y sulfato de bario (BaSO_4), lo que representa un problema potencial de incrustaciones y corrosión durante el proceso de producción de hidrocarburos. El presente trabajo tiene como objetivo realizar análisis de laboratorio para caracterizar el agua de formación y así determinar su tendencia incrustante y corrosiva para obtener mediante un análisis estadístico, un fluido característico del campo para las bases de diseño.

Parte importante en el estudio, es que se propone la medición y determinación *en sitio*, de todos aquellos parámetros susceptibles de sufrir alteración en su concentración o naturaleza, esto para medir el *efecto del tiempo* en los resultados, ya que dicha alteración surge durante el transporte o almacenamiento e impacta su representatividad.

Como consecuencia, se presenta una metodología que considera los aspectos más importantes en la toma de muestra de agua de formación, considerando su preservación y tiempos sugeridos de almacenaje previos al análisis para la determinación de sus propiedades físico-químicas, así como lecciones aprendidas durante el desarrollo del campo y campos análogos internacionales. Se determinó cualitativa y cuantitativamente la tendencia incrustante y corrosiva en cada una de las etapas del sistema de producción y vida productiva del campo. Por último, se incluyen los análisis de laboratorio que permitirán a los ingenieros de diseño, la selección del producto químico inhibidor ajustado a las necesidades del campo, contribuyendo en el control y prevención de corrosión e incrustaciones y por ende en la seguridad de las instalaciones y trabajadores.

Palabras clave: Muestreo, medición, caracterización, agua de formación, incrustaciones, corrosión y producto inhibidor.

Methodology for the characterization of formation water in deep-sea gas wells

Abstract

The field under study corresponds to the first gas field developed in Deep Water in Mexico, in which at some point in its productive life in addition to gas and condensate, it will produce water composed by calcium carbonate (CaCO_3) and barium sulfate (BaSO_4), which represents a potential problem of scales and corrosion during the hydrocarbon production process. This work aimed to carry out laboratory analyses to water characterization and thus determine its scale and corrosive tendency to obtain by statistical analysis, a field fluid characteristic for the design bases.

An important part of this analysis is that the measurement and determination on site is proposed, of all those parameters likely to suffer alteration in their concentration or nature, to determine the effect of time on the results since such alteration arises during transport or storage and impacts their representativeness.

Consequently, a methodology is presented that considers the most important aspects in the water sampling, considering its preservation and suggested storage times prior to the analysis for the determination of its properties as well as lessons learned during the development of the field and international similar fields. The scale and corrosive trend were determined qualitatively and quantitatively at each stage of the production system and productive life of the field. Finally, laboratory analyses are included that will allow design engineers, the selection of the chemical inhibitor to the needs of the field, this will contribute to the control and prevention of corrosion and scales and therefore in the safety of facilities and workers.

Keywords: Sampling, measurement, characterization, aquifer water, scale, corrosion.

Introducción

En todo diseño de proyecto es necesario caracterizar el fluido a producir, pero también es necesario considerar al fluido que, aunque no aporte valor económico es punto de atención dadas las posibles complicaciones que pudiera ocasionar, se trata del agua de formación.

Establecer una metodología fundamentada constituye una solución para prevenir problemas de aseguramiento de flujo, como lo son la depositación de incrustaciones y corrosión en pozos e instalaciones. No controlar o erradicar estos problemas le costaría a Pemex inversiones adicionales, como consecuencia de realizar reparaciones, limpiezas, sustitución de materiales y equipos, donde tan solo por concepto de logística se estiman alrededor de 500 millones de pesos, sin omitir las pérdidas de ingresos de \$40 millones de pesos por día de paro por producción diferida.

A medida que se producen los fluidos de yacimiento, la reducción de presión puede causar la liberación de gas a partir de la solución, precipitación y depositación de sólidos en los poros del yacimiento, sobre la tubería de producción y fondo de pozo. Por ejemplo, a medida que se reduce la presión, el agua de formación libera gas CO_2 , el pH del agua incrementa y la solución se satura con carbonato de calcio (CaCO_3), lo que puede producir la depositación de incrustaciones que eventualmente obstruyen el flujo, (Ramstad et al., 2004).

La precipitación puede pronosticarse mediante el modelado o la experimentación en el laboratorio si se conoce la química del agua de formación. La caracterización y evaluación de los componentes presentes en el agua es el primer paso para identificar o comprobar problemas potenciales de incrustaciones inorgánicas y corrosión debido al cambio

en los regímenes de producción en flujos multifásicos y/o cambios de presión y temperatura en el proceso de explotación. De acuerdo con las recomendaciones del Instituto Americano del Petróleo (1998), el análisis de agua es la base para predecir la ocurrencia, composición y ubicación de los depósitos minerales de incrustación. La recolección de muestra, preservación, etiquetado, rastreabilidad, métodos y equipos utilizados para el análisis, son parte fundamental para lograr un análisis y caracterización del agua de formación representativa, (API, 1998).

La formación de las incrustaciones comienza cuando se perturba el estado de cualquier fluido natural de forma tal que se excede el límite de solubilidad de uno, o más de sus componentes. Las solubilidades de los minerales en sí mismas tienen una complicada dependencia respecto de la temperatura y la presión. Por lo general, un incremento de la temperatura provoca el aumento de la solubilidad de un mineral en el agua: más iones se disuelven a temperaturas más elevadas. En forma similar, al descender la presión, la solubilidad tiende a disminuir. No todos los minerales se ajustan a la tendencia típica de la temperatura; por ejemplo, el carbonato de calcio presenta la tendencia inversa, es decir que la solubilidad en agua aumenta cuando las temperaturas disminuyen. Esta tendencia, a su vez, se ve influenciada por la salinidad de la salmuera del medio. Una complejidad adicional es la solubilidad de los minerales de carbonatos en presencia de gases ácidos, como el dióxido de carbono (CO_2) y el ácido sulfhídrico (H_2S). Dicho lo anterior, el punto de partida para la formación de las incrustaciones puede ser un cambio de temperatura o de presión, la liberación de gas, una modificación del pH o el contacto con agua incompatible. Los valores del pH y la salinidad del agua, utilizados en los cálculos metalúrgicos para la selección de los tubulares, deben de incluir los valores correspondientes a las condiciones de presión y temperatura de yacimiento, así como la composición del agua, (Wiliford et al., 1999).

Antes de seleccionar el material para la tubería de revestimiento o la tubería de producción, es vital evaluar la corrosividad del gas, el petróleo y agua a producir. El gas libre presente en la formación puede contener constituyentes corrosivos tales como H_2S y CO_2 , y estos mismos constituyentes pueden disolverse en el agua de formación. Los pozos que producen dichos fluidos en concentraciones que exceden ciertos límites, requieren tuberías de revestimiento con formulaciones metalúrgicas especiales resistentes a la corrosión o tratamientos con químicos inhibidores de corrosión, (Acuña et al., 2010).

Para mantener la productividad de los pozos se prefiere utilizar el método de inhibición química como medio para prevenir la formación de incrustaciones y corrosión. Las técnicas de inhibición pueden variar desde métodos básicos de dilución, a los más avanzados y efectivos inhibidores que actúan antes de que se inicie el proceso. El monitoreo o simulación del efecto del inhibidor en el campo es necesario estudiarlo en varios puntos del proceso de producción para garantizar que el inhibidor sea capaz de ser absorbido en cada una de las locaciones y lo más importante que reduzca los rangos de corrosión e incrustación. Es importante para el campo en desarrollo, un efectivo manejo de las incrustaciones, ya que tiene un impacto directo en la viabilidad de la producción, especialmente en campos económicamente marginales, (Graham y Collins, 2004).

Desarrollo

La metodología para la caracterización se dividió en cuatro etapas que se describen de manera resumida:

ETAPA 1. Recolección de muestra

Para la toma de fluidos de formación, gas y agua congénita, se utilizaron los probadores de formación. Dicha herramienta incorpora innovaciones tales como cámaras múltiples, la capacidad para bombear fluido en el pozo antes de tomar una muestra, mejor precisión y resolución, una diversidad de estilos de probetas, arreglos de empacadores duales y el proceso de muestreo guiado para reducir significativamente la contaminación con filtrado de lodo para obtener una muestra representativa. El proceso de muestreo comienza cuando la herramienta se posiciona en el intervalo de interés, en este punto la herramienta extiende el elemento de sello para que haga contacto con la pared del pozo, el propósito de este empacador es el de aislar la presión de la columna hidrostática de la presión de la formación. Cuando la muestra alcanza valores menores al 5% en concentración

de filtrado, se activa el muestreo y se recuperan muestras mediante botellas compensadas a presión de formación, presurizando la muestra por encima de la presión de rocío del gas, para conservar la presión original de la muestra durante su camino hacia la superficie.

El muestreo es el primer paso para la caracterización del agua de formación, por lo que debe asegurarse que la muestra no se deteriore ni se contamine antes de llegar al laboratorio, ya que la calidad de los resultados depende de la integridad de las muestras que ingresan al mismo. La toma de muestra se realizó en el fondo, con la finalidad de obtener el fluido contenido en el yacimiento tal como existe en condiciones originales, es decir, antes de que el yacimiento sea explotado.

Los aspectos a considerar en la recolección y toma de muestra son los siguientes:

- **Parámetros de estudio**

Deben especificarse los parámetros físico-químicos objeto de estudio. Por otra parte, se debe de establecer cuáles de ellos serán determinado **sin situ** y cuales, en laboratorio, esto en función de los objetivos del estudio y las posibilidades técnicas en cada caso. Para este estudio se solicitó realizar un Stiff Davis para cada muestra solicitando que los parámetros de pH, resistividad, turbidez, alcalinidad F, alcalinidad M y carbonatos se realizaran en sitio justo en el momento de recolectar la muestra, ya que éstos cambian con respecto al tiempo. De igual forma se solicitó la determinación del contenido de ácidos orgánicos.

- **Acondicionamiento de pozo**

Antes de tomar las muestras de fondo es necesario acondicionar el pozo para lograr que el fluido del pozo tenga la misma composición o la más cercana posible al fluido original de yacimiento, fluyéndolo determinado tiempo para limpiar y obtener el menor porcentaje de contaminación posible en el intervalo de interés y hasta que se observen condiciones estables del pozo para tomar la muestra de agua. En caso de los pozos del campo, el acondicionamiento fue durante un periodo entre 3 y 5 horas para lograr un porcentaje de contaminación bajo. Dentro de las ventajas de la herramienta utilizada, es que se mide en tiempo real el porcentaje de contaminación de la muestra, donde el criterio de recolección fue por debajo del 3% de contaminación. Dicha herramienta lo calcula midiendo los componentes del lodo de perforación vs la composición esperada del agua de formación.

- **Volumen de la muestra**

La cantidad de muestra de agua a recoger, debe ser suficiente para llevar a cabo todos los análisis, así como la realización de repeticiones en caso necesario (control de calidad, eventualidades y reproducibilidad.). Es importante establecer comunicación con la compañía de servicios de análisis PVT para clarificar el volumen de muestra requerida. Para el Stiff se requieren mínimo 200 cm³ y para la determinación de ácidos orgánicos 300 cm³. Por lo que para un estudio completo de agua de formación 500 cm³ de agua es suficiente. Es conveniente tener al menos 200 cm³ adicionales por si se requiere corroborar alguna medición.

- **Número de muestras a determinar**

Uno de los aspectos principales de la planificación de los trabajos de campo es la elección adecuada del número de muestras para que el muestreo resulte estadísticamente representativo. Diversos parámetros varían con el tiempo, por lo que, se programó la toma de dos muestras de agua para cada intervalo, siendo una para el análisis en sitio y la otra para análisis extensivo en el laboratorio. Si no pueden evaluarse in situ, deben preservarse mediante aditivos. Los aditivos varían según el compuesto específico a determinar, por lo que se aconseja tomar varias muestras (una con aditivo y otra sin para estudiar el efecto). (AENOR, 1997 y USEPA, 1986).

- **Botellas/envase de preservación**

Para la toma de fluidos de formación, gas y agua congénita, se utilizan herramientas como los probadores de formación, pueden ser botellas compensadas o convencionales, eso depende si la botella es abierta en laboratorio o en sitio respectivamente. En este aspecto se considera la apertura de la botella convencional a bordo (no presurizada) por cuestiones de seguridad. Muestras que requieran ser analizadas días después, deben ser recolectadas con botellas compensadas para conservar las condiciones iniciales a las que se encuentra el fluido en el yacimiento. El material dependerá de la composición del fluido a producir.

- **Conservación y tiempo de análisis de la muestra**

La temperatura, el pH, resistividad/salinidad, turbidez, oxígeno disuelto (O₂), dióxido de carbono (CO₂), ácido sulfhídrico (H₂S), fierro disuelto (Fe₂₊ y Fe₃₊) y alcalinidad, deben determinarse inmediatamente en el lugar de muestreo de acuerdo con la norma API-RP-45-3 en un periodo no mayor a las 40 h.

- **Rastreabilidad**

El sistema de documentación es esencial para el rastreo, se sugiere la siguiente información en la etiqueta de identificación de la muestra:

- Campo, nombre del pozo y punto de muestreo (profundidad/yacimiento)
- Los análisis requeridos, especificar sitio o en laboratorio.
- Compañía y nombre quien recolectó la muestra.
- Fecha y hora del muestreo.
- Comentarios adicionales.

Cada contenedor debe de etiquetarse con marcador a prueba de agua y debe colocarse la etiqueta antes de la recolección de la muestra.

ETAPA 2. Análisis experimental

El programa para realizar el análisis en sitio en plataforma se planeó de tal manera que el personal de la compañía y personal de PEMEX estuvieran durante la recuperación de las muestras, esto con la finalidad de constatar el acondicionamiento del pozo y el porcentaje de contaminación de la muestra al ser recolectada. Un punto importante y práctica diferente en este trabajo, es la implementación del Sistema de Evaluación de la Medición (MSE, Measurement System Evaluation) el cual consiste en solicitar al mismo técnico analista (certificado) realizar todos los análisis con los mismos equipos, esto para disminuir el error de medición por criterio del analista, método o variación entre la calibración de un equipo a otro, realizando estudios previos de reproducibilidad y repetibilidad en el análisis de las muestras.

Ya recolectadas las muestras de agua de formación, el paso siguiente es determinar sus características, tanto físicas (color, olor, sabor, temperatura, sólidos, conductividad) como químicas (pH, dureza, acidez, alcalinidad, fosfatos, sulfatos, estroncio, bario, fierro, manganeso, cloruros, oxígeno disuelto, mercurio, plata, plomo, zinc, cromo, cobalto, boro, nitratos y ácidos orgánicos). Se determinaron *in situ* aquellos parámetros susceptibles de sufrir alteración, ya sea en su concentración o naturaleza (específicamente: pH, salinidad, temperatura, turbidez, oxígeno disuelto, dióxido de carbono, ácido sulfhídrico y alcalinidad), durante el transporte o almacenamiento de la muestra, en este caso

en particular y de mayor relevancia el pH y la salinidad. Se determinaron mediante instrumentos de campo como termómetro de vidrio, conductímetro, pH, turbidímetro, oxímetro y colorímetro, todos correctamente calibrados y contrastados con otros de laboratorios certificados. Mientras que el resto de las mediciones de aniones, cationes, metales y ácidos orgánicos se realizarán en el laboratorio bajo las recomendaciones de la práctica RP-45 3er edición (1998) basada en la recopilación de normas API, NACE y ASTM para cada método.

La determinación del resto de los componentes del agua se realizó en el laboratorio en tierra en un lapso de 72 h, en donde previo a los análisis se recomienda restaurar la muestra en un periodo de 24 h con la finalidad de homogenizarla a condiciones originales. Para el análisis Stiff y la determinación de los metales se utilizó la norma

PROY-NMX-AA-131-SCFI- 2005, Determinación de metales por espectroscopía de emisión atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP); para el caso de los no metales se realizaron por métodos volumétricos y de colorimetría por UV. Cromatografía de gases por el método ASTM D-1945. Y se cuantifica la presencia de ácidos orgánicos presentes en el agua de formación con la técnica de infrarrojo (SPE 951376, 1951).

ETAPA 3. Caracterización fisicoquímica del agua de formación

Para el estudio e interpretación de datos se utilizaron una serie de diagramas como el de Piper y Schoeller Berkaloff y mapas de distribución de diagramas de Stiff, los cuales fueron de apoyo para tipificar el agua de formación del campo en estudio, ver **Figuras 1 y 2**.

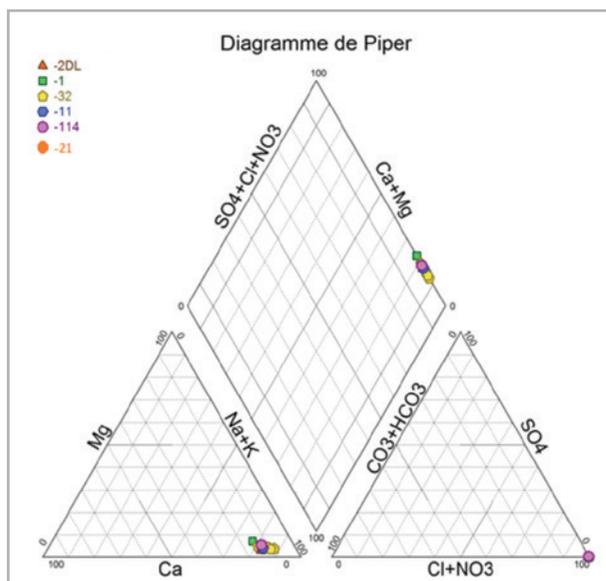


Figura 1. Diagrama de Piper.

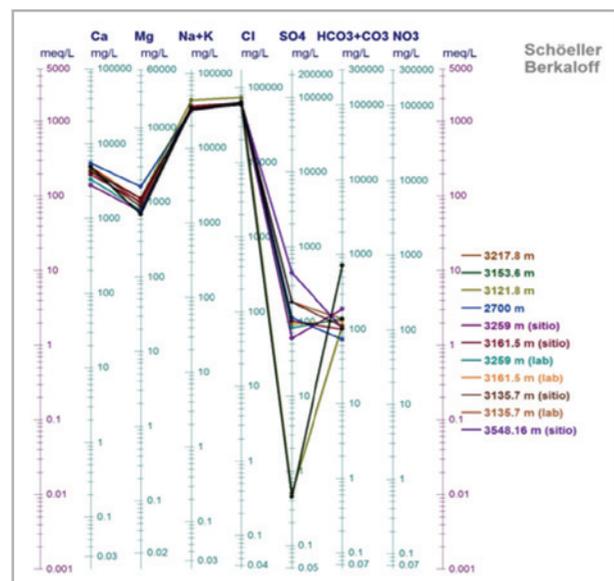


Figura 2. Diagrama de Schoeller Berkaloff.

Como se puede observar, el agua de formación corresponde al tipo clorada-sódica, tipo agua de mar o salmuera. Uno de los métodos más utilizados para describir la concentración iónica en el agua de formación es diagrama de Stiff-Davis, en el cual la concentración presenta una forma poligonal cuyas aristas miden la concentración de aniones y cationes.

$$\text{Concentración equivalente} = (\text{masa} \cdot \text{carga iónica}) / \text{peso molecular} \quad (\text{Ec. 1})$$

Estas gráficas están compuestas por tres ejes horizontales, cada uno de ellos uniendo un catión y un anión. Todos los cationes se disponen al costado izquierdo del diagrama, y los aniones al derecho. Dos características sobresalen en este tipo de

diagrama: por un lado, permite visualizar claramente diferentes tipos de agua (cada una con una configuración particular) y en forma simultánea, permite dar idea del grado de mineralización (ancho de la gráfica).

De los siete pozos del campo, como se puede observar en la **Figura 3**, la mayoría de las muestras exhiben el mismo

patrón a excepción de las muestras correspondientes al pozo-2 (*muestra 3137 m sitio*) que presentan muy bajo contenido de sulfato y carbonato en comparación con el resto de las muestras; por el caso contrario del *Pozo-2DL* tiene alto contenido de carbonato con respecto a las demás. La muestra del pozo 21, representa la de menor grado de mineralización.

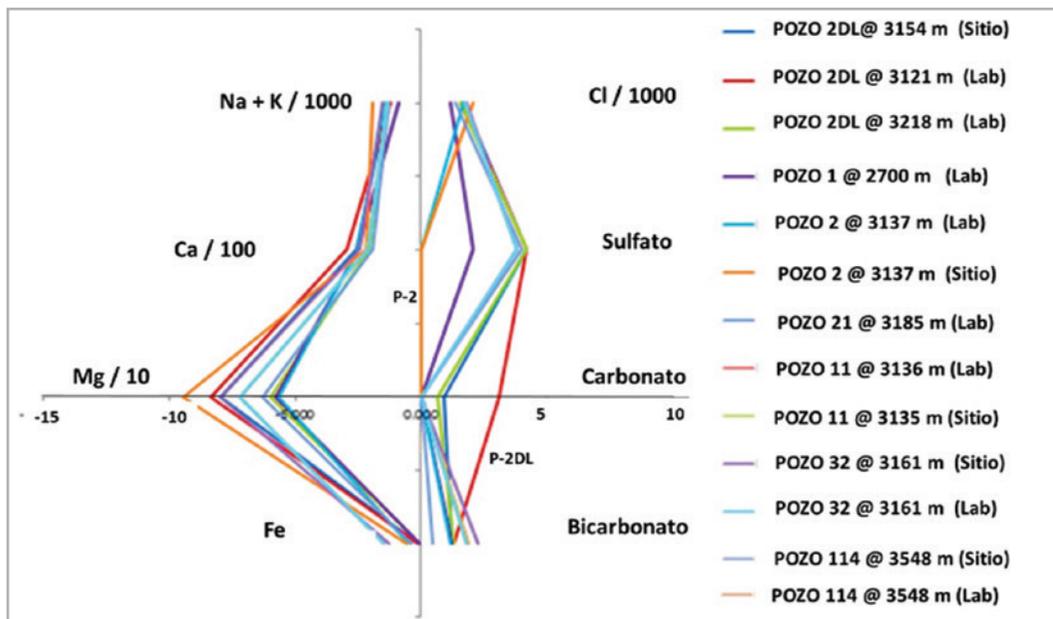


Figura 3. Concentraciones de aniones y cationes en muestras de agua de formación del campo en estudio.

Control de calidad: ¿Un análisis equilibrado?

Una manera de corroborar la calidad de un análisis Stiff es haciendo un balance entre aniones y cationes, por lo que su masa no es útil para el cálculo. Entonces, se tienen que convertir las concentraciones de estos iones en unidades "equivalentes".

El agua natural es eléctricamente neutra, aun cuando contiene grandes cantidades de iones, como el agua de mar. Eso significa que el número de cargas aniónicas es exactamente igual al número de cargas catiónicas. Por

consiguiente, una vez convertidos los elementos de un análisis de agua en meq/L, **la suma de los aniones debe ser igual a la suma de los cationes** para considerar un análisis representativo.

Del total de análisis Stiff realizados en el campo, el análisis del Pozo-21 a 3185.6 m (lab) se descarta, ya que no cumple con el balance de aniones y cationes dentro del porcentaje de aceptación, una diferencia por arriba del 5% indica la presencia de agua no neutralizada y por ende se determinan los resultados y métodos analítico como no representativos.

Análisis estadístico para determinar la composición representativa del campo

Dada que la naturaleza no es homogénea, la composición del agua de formación varía de un pozo a otro, por lo que para fines de la elaboración de las bases de diseño del campo en estudio, fue necesario determinar el análisis de agua de formación más representativo para las necesidades específicas de cada área (yacimientos, aseguramiento de flujo, productividad y diseño de instalaciones), esto a través de un análisis estadístico, el cual ayuda a modelar patrones en los datos y extraer inferencias acerca de la población bajo estudio y así obtener el agua de formación tipo. Para esto se requiere descartar el o los pozos que no cumplan con los criterios de calidad.

Haciendo un recuento de lo expuesto anteriormente, de la población total de análisis, se descartó el pozo-2 por

obtener la diferencia tan marcada en el diagrama Stiff en sitio y días después en laboratorio, aunado a que a la huella tenía diferente tendencia con respecto a las demás, lo anterior por contaminación del lodo de perforación; de igual forma se descartaron los análisis de los pozos 21 y 1, por su bajo grado de mineralización y por obtener valores muy alejados de la media obtenida del total de la población y el pozo-21 a 3185.6 m (lab) por no cumplir el balance de aniones y cationes.

Con la finalidad de obtener un fluido característico para el campo en estudio, se realizó un análisis estadístico de la composición del agua de formación, donde se utilizará como patrón; sin embargo, con la intención de tener un análisis de laboratorio real que representara al fluido del campo, se comparó el fluido caracterizado estadísticamente con cada uno de los análisis, buscando el de menor diferencia por parámetro.

	FLUIDO ESTADISTICO	POZO-11 @ 3135.7 M (SITIO)	% error
Densidad (g/cm ³)	1.07	1.063	0.36
pH	7.15	6.41	11.53
Resistividad (Mohm/cm)	0.02	0.15	85.68
Turbidez (NFTU)	209	311	32.61
Color (0-500 Pt-Co)	111.7	81	37.94
Sólidos Totales (ppm)	94,198.15	101,975.6	9.49
Óxido férrico (ppm)	25.58	58.8	56.49
Dureza total (ppm)	17,381.36	18,272.8	4.88
Dureza de calcio (ppm)	15,711.16	16,566.0	5.16
Alcalinidad F (ppm)	19.36	0.0	-
Alcalinidad (ppm)	113.27	108.5	4.41
Salinidad (NaCl) (ppm)	99,849.28	101,975.6	2.09
Sodio (mg/L)	32,146.16	31,360.0	2.51
Potasio (mg/L)	560.15	753.6	25.67
Calcio (mg/L)	4,306.82	4,252.0	1.29
Magnesio (mg/L)	935.33	875.6	6.82
Fierro (mg/L)	17.91	41.2	56.53
Cloruros (mg/L)	60,449.94	61,878.4	2.31
Bicarbonato (mg/L)	113.36	108.5	4.48
Sulfatos (mg/L)	164.12	183.70	10.66
Carbonato (mg/L)	13.92	0.0	-
Bario (mg/L)	5	5	0
Estroncio (mg/L)	101	208	51

Tabla 1. Fluido estadístico vs el análisis representativo del campo.

De lo anterior se obtuvo que el análisis del Pozo-11 a 3135.7 m **analizado en sitio** es el que presenta la desviación menor respecto al promedio estadístico y se selecciona como el más representativo del campo.

Efecto del tiempo en los resultados: Salinidad y pH

La concentración de sales y el pH son factores que permiten evidenciar la interacción entre el agua de formación y la roca. Las salinidades se reportan en términos de concentración y puede medirse mediante conductividad eléctrica o por peso residual al evaporar y filtrar la muestra. El interés de buscar la salinidad y pH medidos en sitio es detectar o rastrear el inicio de la formación de las incrustaciones a condiciones originales.

Salinidad

El primer pozo donde se aplicó el análisis en sitio fue el pozo-2, donde se obtuvo una diferencia a la baja de 46,733 ppm entre los resultados de salinidad de los análisis realizados en sitio y el análisis en laboratorio realizado días después. Esta tendencia conllevó a aplicar esta práctica a los demás pozos a perforar y así contar con más información para analizar y medir si existía alguna correlación de salinidad con respecto al tiempo. La tendencia de resultados obtenidos se muestra en la **Figura 4**.

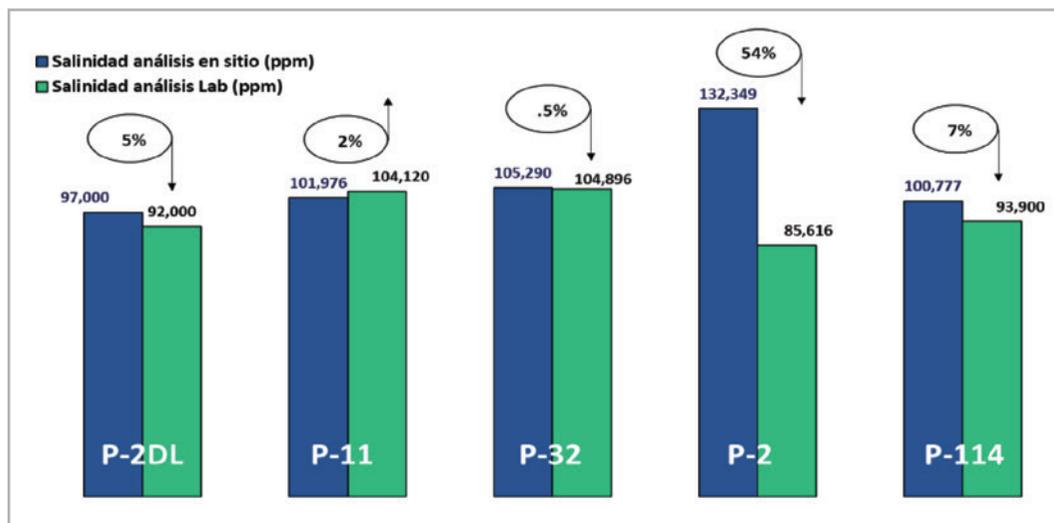


Figura 4. Tendencia de salinidad en análisis realizados a bordo vs laboratorio.

Como se observa en la Figura 4, cuatro de cinco pozos tienen tendencia a disminuir la salinidad con respecto al tiempo en el que se realiza el análisis; en cuanto al comportamiento del pozo 2.

Debido a que parte de los insumos principales para interpretar los registros petrofísicos es la salinidad el impacto de la diferencia entre la salinidad medida en sitio vs

la medida en laboratorio días después es muy significativo para el área de yacimientos, ya que puede condenar zonas con oportunidad de explotación de hidrocarburos o subestimar las mismas al interpretar los registros petrofísicos hasta en un 17% en volumen neto impregnado, ver la **Figura 5**, impacto de la salinidad sobre los registros petrofísicos y zonas con oportunidad.

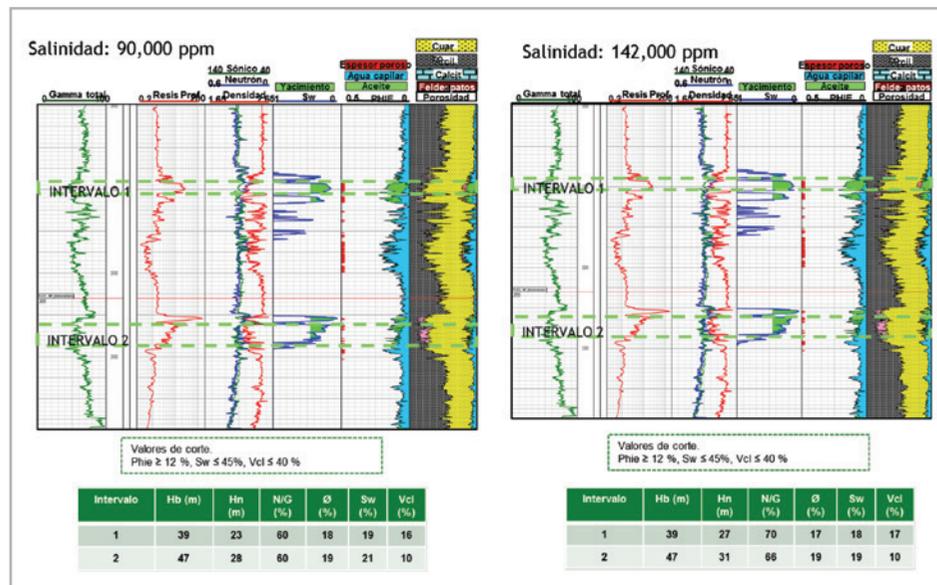


Figura 5. Impacto de la salinidad en los registros petrofísicos.

De igual forma el cálculo de la salinidad puede subestimar o sobrestimar el dimensionamiento de plantas para tratamiento y disposición de la sal. Esta variación de la salinidad, en el proyecto pudo haber impactado en el total de **toneladas diarias de sal** que se pronostican y por ende en el costo de la capacidad calculada, almacenamiento y disposición al mar.

pH

La calidad del agua y el pH son a menudo mencionados en la misma frase. El pH es un factor muy importante, porque

determinados procesos químicos solamente pueden tener lugar a un determinado pH. Los análisis realizados en sitio vs analizados en laboratorio días después de haber sido recolectada la muestra, obtuvieron una diferencia del 5% de unidades de pH por arriba del pH medido en sitio, **Figura 6**. Esta variación de la acidez del medio impacta en la referencia para la determinación de formación de incrustaciones y corrosión en fondo de pozo y en la efectividad del producto químico inhibidor a utilizar.

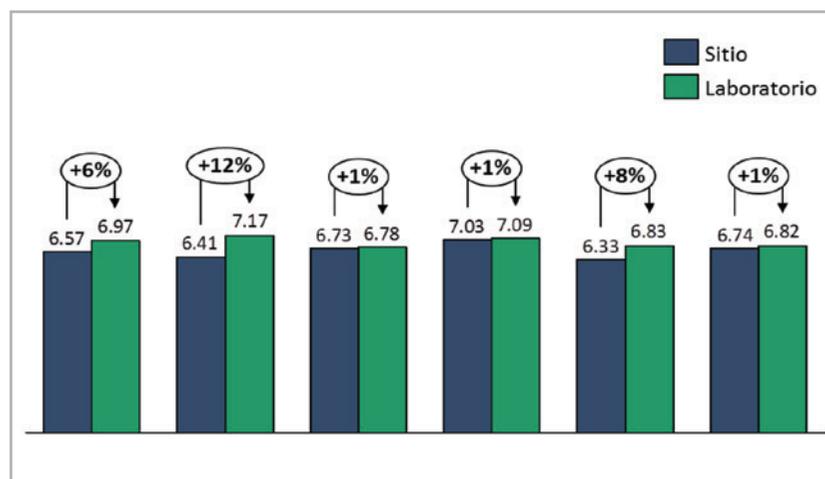


Figura 6. Comportamiento del pH con respecto al tiempo.

ETAPA 4. Estudio de incrustaciones y corrosión para selección de producto inhibidor

Análisis cualitativo

Obtenida la muestra representativa del campo, se analiza y predice su tendencia incrustante y corrosiva mediante la determinación del Índice de Langelier (ISL) (Langelier, 1936) y el Índice de Ryznar (ISR) (Ryznar, 1944). Analizando el comportamiento del inhibidor de corrosión bajo condiciones de operación de acuerdo con el estándar ASTM-G170-06 (2012), todo esto amparado con la norma API- 17A TR6 (2011), para confirmar que cada producto químico está calificado para implementarse en un sistema submarino. Otros componentes importantes en la caracterización del agua son el Bario y Estroncio (norma NMX-AA-051-SCFI-2001) los cuales se tienen que considerar para el diseño de las instalaciones y manejo de fluidos.

Uno de los métodos más sencillos y populares para determinar cualitativamente si el agua de formación es incrustante o corrosiva es el *Índice de Langelier (ISL)* e *Índice de Ryznar (ISR)*, en donde parte que la cantidad de sulfatos presentes en el agua puede estar formada como sulfatos de calcio, de bario, estroncio asumiendo que existen estos dos últimos metales pesados en la muestra. La cantidad de sólidos disueltos totales están dentro del rango para aguas de yacimiento y están representadas

en su mayoría por la concentración de sales como el cloruro de sodio (NaCl), de la cantidad total de cloruros encontrados (cloruros de calcio, de magnesio y potasio). Los parámetros como la concentración de alcalinidad al naranja de Metilo, la concentración de dureza de calcio todos expresados en mg/L, el pH y la temperatura sirven para conocer el *índice de Langelier (ISL)* y el *Índice de Ryznar (ISR)*. Estos índices indican si el agua contenida tendrá la tendencia a formar incrustaciones o tendencia a crear corrosión, (Ryznar, J.W., 1944).

Las seis variables necesarias para calcular el Índice de Saturación de Langelier son:

- pH
- Temperatura
- Concentración del calcio (ppm)
- Alcalinidad (ppm)
- Ácido cianúrico/estabilizador (en caso de ser aplicable, corrección basada en el pH)
- Sólidos disueltos totales (ppm)

La ecuación del ISL:

$$ISL = (pH) + (Temperatura \text{ } ^\circ F) + (Concentración \text{ del Calcio}) + \{(Alcalinidad \text{ Total}) - (ACy \text{ factor de corrección @ pH actual})\} - (SDT) \quad (Ec. 2)$$

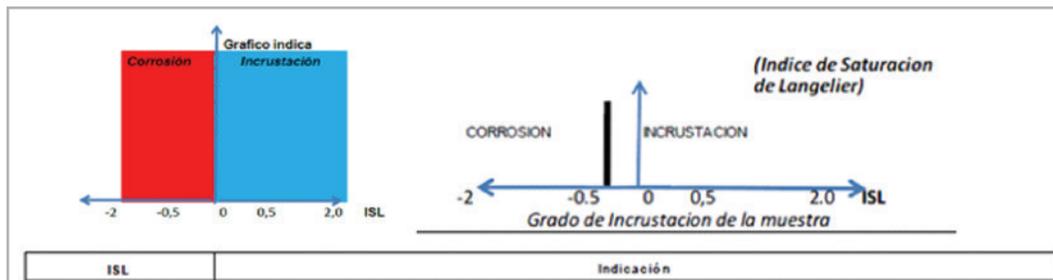


Figura 7. Gráfico esquemático del ISL, (SGS, 2015).

- ISL es menor a cero indica que el agua se comporta de una manera no saturada con respecto al carbonato de calcio, este tipo de agua posee tendencia a eliminar las láminas de CaCO_3 presentes que protegen las tuberías y equipos, también tiene tendencia a corrosión ligera, pero sin formación de incrustaciones.
- ISL mayor a cero representa que el agua tiene considerables cantidades de sal, con presencia de sólidos disueltos y que es un agua con tendencia a incrustación con corrosión ligera.
- ISL igual a cero se considera agua neutral. No existe formación de incrustaciones ni eliminación de éstas.

ISL	Tendencia
$0.2, 0 < \text{ISL} < -0.5$	Corrosión severa
$0.5 < \text{ISL} < 0$	Corrosión leve, pero sin formación de incrustaciones
$\text{ISL} = 0$	Equilibrada pero posible corrosión leve
$0 < \text{ISL} < 0.5$	Formación leve de incrustaciones y corrosiva
$0.5 < \text{ISL} < 2$	Formación de incrustaciones, pero no corrosiva

Tabla 2. Rango de índice de saturación de Langelier, (SGS, 2015).

El Índice de Estabilidad de Ryznar (RSI) es una modificación al Índice de Saturación de Langelier (ISL) para proporcionar una mejor indicación en la tendencia a la formación de incrustaciones de carbonato de calcio. Ryznar detectó que aguas de baja dureza y alta dureza pudieran tener (ISL) similares. Por ello, modificó la fórmula a la siguiente expresión:

$$\text{RSI} = 2\text{pH}_s - \text{pH} \quad (\text{Ec. 3})$$

Los rangos para determinar con el Índice de Ryznar el grado de incrustaciones posibles se muestran en la **Tabla 3**.

Índice de Ryznar	Tendencia
4-5	Alta de incrustaciones
5-6	Ligera de incrustaciones
6-7	Equilibrio poca incrustación y corrosión
7-7.5	Ligeramente corrosiva
7.5-9.0	Altamente corrosiva

Tabla 3. Rango de Índice de Ryznar, (SGS, 2015).

Los resultados obtenidos de laboratorio se muestran en la **Tabla 4**.

Pozo	Profundidad (m)	ISL	Interpretación	ISR	Interpretación
P-11 (sitio)	3,135.70	0.55	Posible formación de incrustaciones	5.93	Ligera de incrustaciones
P-11 (lab)	3,135.70	0.56	Posible formación de incrustaciones	5.97	Ligera de incrustaciones
P-32 (sitio)	3,161.50	-0.1	Tendencia a corrosión ligera, pero sin formación de incrustaciones.	6.64	Equilibrio poca incrustación y corrosión

** Los sólidos totales obtenidos de los análisis del P-32 MI (lab) están por encima del promedio estadístico.

Tabla 4. Resultados de los ISL e ISR.

Cabe mencionar que en la Tabla 4, a pesar de que se usará el fluido del pozo 11 a 3135 m (sitio) como fluido tipo, se deja como referencia el mismo pozo a condiciones de medición en laboratorio y el pozo 32 (cuyo análisis fue descartado), esto con el fin de tener una referencia de la variación del ISL y el ISR con respecto al tiempo (sitio vs laboratorio del pozo 11).

Otros componentes importantes en la caracterización del agua según la Norma Mexicana Num.51 (NMX-AA-051,2016) son el bario y estroncio, los cuales se tienen que considerar para el diseño de las instalaciones y manejo de fluidos. Por cuestión de presupuesto, únicamente se le realizó el estudio de presencia de bario y estroncio a los pozos 11, 2 y 114. Aun no se ha logrado diferenciar en los análisis la concentración de bario por efectos de contaminación del lodo de perforación y por naturaleza misma del yacimiento, sin embargo, la presencia de este elemento es muy importante, ya que existen evidencias físicas de la presencia de incrustaciones con la presencia de este elemento en particular y las cuales se recomienda estudiar en el futuro.

Según Atkinson, G., K. Raju, & Howell R. D. (1991), la formación y depositación de incrustaciones inorgánicas no sólo dependen de la presencia de agua de formación, sino de las condiciones de presión y temperatura a la cual es sometida la corriente del fluido. Lo factores que afectan la depositación de incrustaciones y corrosión son:

- Efecto de la presión.** Para el caso del CaCO_3 , BaSO_4 , SrSO_4 y CaSO_4 , su solubilidad incrementa cuando la presión aumenta.
- Efecto de la presión parcial del CO_2 .** Para el caso del CaCO_3 donde se presente una caída de presión, la presión parcial del CO_2 en la fase gas disminuye, el dióxido de carbono sale de la solución y el pH del agua aumenta.
- Efecto de la temperatura.** Para el caso del CaCO_3 , es menos soluble a medida que la temperatura aumenta. El agua del yacimiento disminuirá su temperatura a medida que ésta ascienda hacia la superficie, esto ayuda a incrementar la solubilidad del carbonato de calcio; es decir, la disminución de la temperatura incrementa la solubilidad. En su defecto la solubilidad del CaSO_4 se incrementa a temperaturas menores de 100°F (38°C), a una temperatura mayor disminuye. En cuanto al SO_4Ba su solubilidad se incrementa con la temperatura hasta 212°F (100°C). El BaSO_4 es bastante insoluble incluso con altas temperaturas. La solubilidad del SrSO_4 disminuye con el aumento de la temperatura al igual que ocurre con el carbonato de calcio.
- Efecto del pH.** La cantidad de CO_2 presente en el agua, afecta el pH del agua y la solubilidad del CaCO_3 . Cuando el pH es más alto, hay mayor

probabilidad que la precipitación ocurra. Para el caso de la solubilidad del BaSO_4 , el pH tiene poco o ningún efecto sobre éste.

- e) **Efecto de las sales minerales.** La solubilidad del carbonato, sulfato de calcio y sulfato de bario aumenta a medida que el contenido de sales disueltas en el agua aumenta. La solubilidad del SrSO_4 se incrementa cuando el máximo contenido de NaCl en el agua es de hasta 175,000 mg/L cualquier incremento en la salinidad resulta en una disminución de la solubilidad. En salmueras que contienen calcio o magnesio, la solubilidad del SrSO_4 es mayor que en una salmuera de NaCl.

Análisis cuantitativo

Ya una vez detectado el tipo de agua de formación y haber realizado su caracterización apropiada es necesario detectar los puntos de riesgo en el sistema de producción. Se analizaron los nodos de yacimiento – fondo - profundidad media - estrangulador y separador y se dividió el proceso en cuatro etapas: vida inicial, temprana, media y tardía las cuales se diferencian por las condiciones operacionales de cada una en cuanto a presión, temperatura y flujos volumétricos.

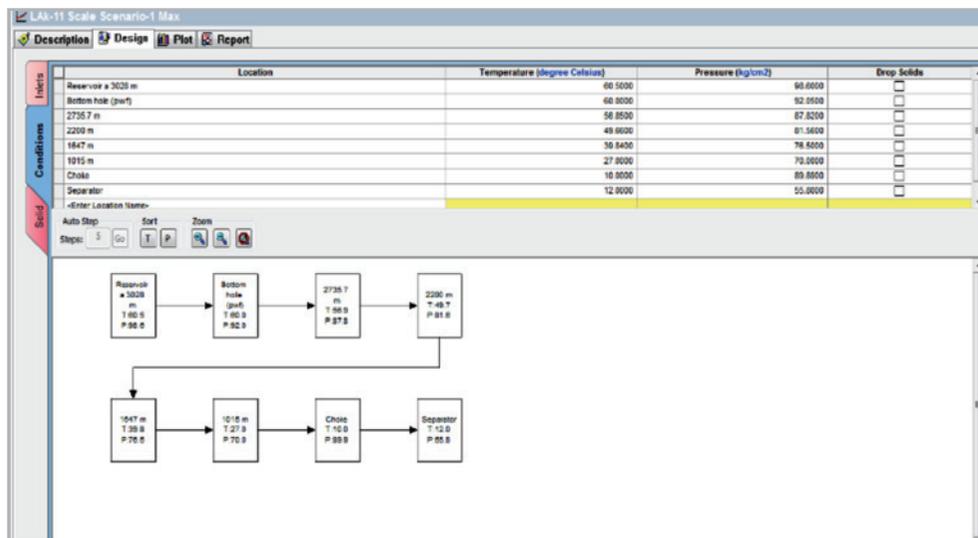


Figura 8. Figura esquemática de los nodos para la simulación.

El software Scalechem fue utilizado para realizar el análisis de riesgo de incrustaciones, el cual arroja consistentemente a través de la vida productiva del campo que los minerales con tendencia incrustante fueron calcita y barita. Para la calcita las condiciones más severas son a baja presión y alta temperatura. Para la barita, las condiciones más severas son dependientes de temperatura principalmente. Al reducir la temperatura se reduce la solubilidad de barita pero también reduce la cinética de reacción para formar barita.

En el gráfico de la **Figura 9** se puede observar las posibles especies que podrían estar precipitando con base al

perfil de temperatura y presión que se determinaron en las bases de diseño. De lado izquierdo de las abscisas se observa la tendencia incrustante, si éste es mayor a 1 es posible la precipitación, por lo que drásticamente se detecta que el carbonato de calcio (línea roja) su tendencia incrustante es mayor en yacimiento y fondo de pozo, mientras que por el caso contrario el sulfato de bario (línea verde) tiene mayor tendencia incrustante de los 1,647 m de profundidad hacia la superficie, siendo más crítico en el estrangulador y el separador.

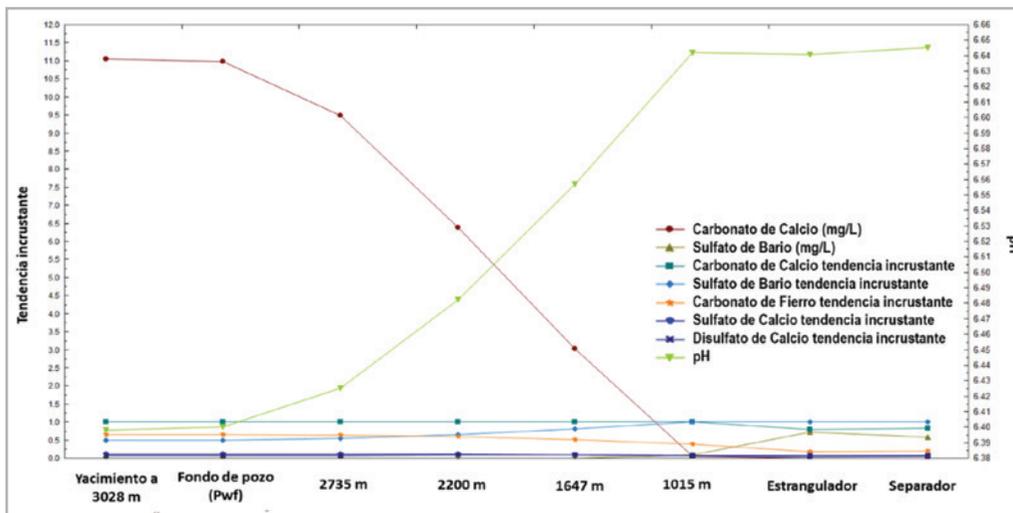


Figura 9. Tendencia incrustante vs nodo en el proceso.

Problemas que causan las incrustaciones y corrosión en pozos petroleros

Incrustaciones

Las incrustaciones en la industria del petróleo originan problemas técnicos y consecuentemente pueden impactar en temas de seguridad, tales como obstrucción de los disparos o cara de la formación provocando la disminución en la productividad de los pozos que impacta en términos económicos; provocan restricción del flujo en tuberías (taponamiento del aparejo de producción y las líneas de flujo), mal funcionamiento de bombas y válvulas de superficie y fondo. Pérdida de tiempo y dinero por mantenimiento de líneas, equipos, cambios totales o parciales de líneas y accesorios aunado a la producción diferida dado esos paros por mantenimiento. Costos adicionales para la recuperación de líneas y equipos mediante la utilización de métodos de remoción (métodos mecánicos y/o químicos), así como aumentos en los costos de producción debido a la implementación de control de incrustaciones como inhibidores químicos y consumo de los combustibles debido al aumento en la presión de las bombas de transferencia.

Corrosión

De acuerdo a la estadística reportada por el Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Centro de Estudios de Corrosión de la Universidad Nacional Experimental Politécnica

– UNEXPO, indican que de todas las fallas que ocurren en las operaciones de la industria, la más importante es la corrosión con el 33% de los casos, siendo la misma uno de los principales problemas que afecta la vida útil de los equipos e instalaciones de la industria petrolera, ocasionando el deterioro de materiales metálicos en cada etapa asociada a la industria petrolera como son exploración, perforación, producción y refinación. La industria petrolera utiliza materiales metálicos los cuales se ven afectados por los fenómenos de corrosión externa e interna. El CO₂ y el H₂S son las especies corrosivas más importantes, las cuales están en equilibrio con las tres fases petróleo, agua y gas.

La afectación directa de la corrosión es sobre el bolsillo de la industria, debido a reposición del equipo corroído, el costo por el diseño “especial” que soporte la corrosión, mantenimiento preventivo como la aplicación de recubrimientos, paros de producción debidos a fallas e incluso contaminación de productos. En cuanto a temas de seguridad, la corrosión puede provocar fallas violentas que pueden producir incendios, explosiones y liberación de productos tóxicos

Dado que la naturaleza del proyecto contempla el recorrido de la molecula aproximadamente a 98 Km a la costa y a 1000 m de tirante de agua con un perfil de temperatura de 4°C hasta temperatura ambiente, el campo tendrá que contar con dos líneas umbilicales de químicos disponibles para inyección a fondo de pozo y así prevenir el problema de las incrustaciones y corrosión.

Los resultados de simulación realizados muestran un riesgo ligero de formación de incrustación y un riesgo un poco más elevado para corrosión. Dicho lo anterior, es importante realizar análisis de laboratorio con equipos que simulen en estado dinámico para así reproducir el efecto de transporte y comportamiento de la corriente bajo condiciones termodinámicas variables. **Análisis para la selección de producto inhibidor**

1. Prueba de Circuito Dinámico de Incrustación, (DSL por sus siglas en inglés) para evaluar riesgo de formación de calcita a condiciones de fondo de pozo.
2. Desarrollar prueba estática de botella para evaluar riesgo de barita a condiciones de salida de línea de flujo y para evaluar el desempeño del producto inhibidor de corrosión.
3. Medición electroquímica para la tasa de corrosión mediante un potenciómetro. Prueba de Electrodo Cilíndrico Rotativo.

Conclusiones

Considerar el análisis en sitio, efecto del tiempo y preservación de las muestras es un plus del presente trabajo enfocado a la investigación y enriquecimiento de los procedimientos en la industria con el objetivo de obtener resultados más precisos y confiables. La medición de parámetros susceptibles a cambio con respecto al tiempo o sin preservación alguna, impactan sobre la magnitud del riesgo calculado en cuanto a la corrosión e incrustaciones en el pozo e instalaciones, por ende, existe la posibilidad de fallar en la determinación de la concentración del producto inhibidor.

Midiendo el impacto de los resultados obtenidos en la medición de los parámetros del agua de formación *en sitio* vs días después en laboratorio representó una variación hasta del 35% en las mediciones de salinidad, mientras que para el pH se tuvo una variación del 23%. Adicional a lo anterior, el impacto del cálculo de la salinidad desde el punto de vista de yacimientos puede condenar zonas con oportunidad de explotación de hidrocarburos o puede subestimar las mismas a la hora de interpretar los registros hasta en un 17% en volumen neto impregnado.

Como parte de los siguientes pasos está promover la medición de los parámetros susceptibles a sufrir alteración con el tiempo en otras regiones de Pemex Exploración

y Producción para enriquecer la población de datos e incluso determinar correlaciones que sirvan de apoyo en el desarrollo de campos en donde no se cuenta con mucha información y/o ajuste de mediciones en superficie para llevarlas a condiciones originales.

Agradecimientos

A Pemex Exploración y Producción, específicamente a la Subdirección de Desarrollo de Campos por apoyar el análisis de carácter científico y especializado en temas innovadores, buscando la mejora continua de los procesos. A mis superiores por permitirme asistir al CMP Puebla 2017 a presentar este trabajo y al Comité Organizador por darme la oportunidad de presentar este artículo en la revista.

A mi padre que fue, es y será mi fuente de inspiración por aportar y hacer la diferencia en el mundo petrolero.

Referencias

1. Acuña, I. A., Monsegue, A., Brill, T. M. et al. 2010. Detección de la Corrosión en el Fondo de Pozo. *Oil Field Review* **22** (1): 46-55.
2. *API RP 17A, Design and Operation of Subsea Production Systems-General Requirements and Recommendations, Includes Addendum 1*, fourth Edition. 2011. Washington, DC: API.
3. *API RP 45, Recommended Practice for Analysis of Oilfield Waters*, third edition. 1998. Washington: DC: API.
4. Asociación Española de Normalización y Certificación AENOR (1997) y United States Environmental Protection Agency (USEPA 1986 modificados).
5. *ASTM D-1945, Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Chromatography*. 1999. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM.
6. *ASTM- G184-06, Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage*. 2012. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM.
7. Atkinson, G., Raju, K. y Howell R. D. 1991. The Thermodynamics of Scale Prediction. Artículo presentado en SPE International Symposium on Oilfield

- Chemistry, Anaheim, California, EUA, febrero 20-22. SPE-21021-MS. <https://doi.org/10.2118/21021-MS>.
8. Creek, J, Cribbs, M., Dong, C. et al. 2009-2010. Downhole Fluids Laboratory. *Oilfield Review* **21** (4): 38-54.
 9. Drever, J. 1997. *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments*. 3rd ed. Upper Saddle River, New Jersey: Prentice Hall.
 10. Graham, G. M. y Collins, I. R. 2004. Assessing Scale Risks and Uncertainties for Subsea Marginal Field Developments. Artículo presentado en SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, Reino Unido. SPE-87460MS. <https://doi.org/10.2118/87460-MS>.
 11. Kharaka, Y. K., Hull, R. W. y Carothers, W. W. 1985. Water-Rock Interactions in Sedimentary Basins. En *Relationship of Organic Matter and Mineral Diagenesis*, eds. D. L. Gautier, Y. K. Kharaka, y R. C. Surdam, Cap. 2, 79-272. Tulsa, Oklahoma: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Short Course Notes 17. <https://doi.org/10.2110/scn.85.03.0079>
 12. Ladouche, B. y Weng, P. 2005. Hydrochemical Assessment of the Rochefort Marsh: Role of Surface and Groundwater in the Hydrological Functioning of the Wetland. *Journal of Hydrology* **314** (1-2): 22-42. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.03.018>.
 13. Langelier, W. F. 1936. The Analytical Control of Anti-Corrosion Water Treatment. *Journal American Water Works Association* **28** (10): 1500-1521. <https://www.jstor.org/stable/41226418>.
 14. Mackay, E. J., Jordan M. M., Feasey N. D. et al. 1990. Integrated Risk Analysis for Scale Management in Deepwater Developments. *SPE Prod & Fac* **20** (02): 138-154. SPE-87459-PA. <https://doi.org/10.2118/87459-PA>.
 15. Moghadasi, J., Jamialahmadi, M., Müller-Steinhagen, H. et al. 2003. Scale Formation in Oil Reservoir and Production Equipment During Water Injection (Kinetics of CaSO₄ and CaCO₃ Crystal Growth and Effect on Formation Damage. Artículo presentado en SPE European Formation Damage Conference, La Haya, Países Bajos, mayo 13-14. SPE-82233-MS. <https://doi.org/10.2118/82233-MS>.
 16. NMX-AA-051-SCFI-2016, Norma Mexicana, Análisis de Agua. - Medición de Metales por Absorción Atómica en Aguas Naturales, Potables, Residuales y Residuales Tratadas- Método de Prueba. 2016. México: Secretaría de Economía.
 17. Palandri, J. L. y Reed, M. H. 2001. Reconstruction of In Situ Composition of Sedimentary Formation Waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65** (11): 1741-1767.
 18. PROY-NMX-AA-131-SCFI-2005, Proyecto de Norma Mexicana, Análisis de Agua. - Determinación de Metales por Espectroscopía de Emisión Atómica de Plasma por Acoplamiento Inductivo (ICP), en Aguas Naturales, Potables y Residuales. 2005. México: Secretaría de Economía.
 19. Ramstad, K., Tydal, T., Askvik, K. M. et al. 2004. Predicting Carbonate Scale in Oil Producers from High Temperature Reservoirs. *SPE J.* **10** (04): 363- 373. SPE-87430-PA. <https://doi.org/10.2118/87430-PA>.
 20. Ryznar, J. W. 1944. A New Index for Determining Amount of Calcium Carbonate Scale Formed by a Water. *Journal American Water Works Association* **36** (4): 472-483. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1944.tb20016.x>.
 21. S.G.S. Laboratorio Contrato con Pemex para Análisis de Fluidos en la Subdirección de Desarrollo de Campos.
 22. Stiff, H. A. 1951. Interpretation of Chemical Water Analysis by Means of Patterns. *J Pet Technol* **3** (10): 15-17. 951376-G.
 23. Wiliford, J., Rice, P. y Ray, T. 1999. Selection of Metallurgy and Elastomers Used in Completion Products to Achieve Predicted Product Integrity for the HP/HT Oil and Gas Fields of Indonesia. Artículo presentado en SPE Asia Pacific Oil and Gas Conference and Exhibition, Jakarta, Indonesia, abril 20-22. SPE- 54291-MS. <https://doi.org/10.2118/54291-MS>.

Semblanza de la autora

Michelle Montiel Garza

Ingeniero Químico Administrador egresada en el 2006 del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Monterrey (ITESM), con mención honorífica en la Maestría en Ingeniería Petrolera de la Universidad Autónoma de Ciudad del Carmen.

Recién egresada trabajó en C&D technologies como Ingeniero de Proceso implementando un “sistema de cero fugas en baterías de telecomunicaciones a nivel internacional”. (2006-2009) (Lean Manufacturing / certificación de ISO TL 9000).

Forma parte de Pemex desde el 2009, desempeñando los siguientes cargos y responsabilidades:

Ayudantía técnico-administrativa de la Coordinación de Operación de Pozos en el Activo Integral Burgos. (COPIE, 2009-2010).

Ingeniera de yacimientos de los Campos Cuitláhuac, Sigma, Fundador, Comitas, entre otros del Activo Integral Burgos en la Coordinación de Diseño de Explotación de pozos. (CDE, 2010-2012).

Formó parte de la Subdirección de Desarrollo de Campos participando en el primer Proyecto de Gas en Aguas Profundas en las Áreas de Yacimientos, Aseguramiento de flujo y Diseño de Infraestructura, colaborando en el desarrollo de clusters de los campos del área de Perdido y Golfo de México Sur y participando en la documentación para la Solicitud de Migración para Farm Out del Campo Trion. (CDIP, 2012- 2017)

Actualmente labora en la Gerencia de Programación y Evaluación de la SPRMNE colaborando en la documentación de Planes de Desarrollo, Cartera de proyectos y Casos de Negocio.