

MODELO PARA LA DISPOSICIÓN FINAL DE AGUAS PRODUCIDAS TRATADAS DE YACIMIENTOS GASOPETROLÍFEROS CARBONATADOS EN ACUÍFEROS CÁRSICOS LITORALES SOMEROS SALINIZADOS. 1. ECUACIONES DE GOBIERNO.

Model for the final disposal of produced water from carbonate oil & gas fields in shallow coastal karst salinised aquifers 1. Governing equations

L.F. Molerio León
INVERSIONES GAMMA, S.A.,
PO Box 6246, CP 10600, Habana 6, Ciudad de La Habana, Cuba;
E-mail: especialistaprincipal@gmail.com

RESUMEN

Se presenta un resumen del modelo geoquímico de compatibilidad entre las aguas terrestres subterráneas de los acuíferos costeros someros salinizados del norte de Cuba y las aguas producidas de los yacimientos gasopetrolíferos carbonatados que permite mezclarlas para inyectarlas, previo tratamiento, a los acuíferos someros sin necesidad de devolverlas al horizonte productivo mediante costosos procesos de inyección. El modelo desarrollado por el autor se basa en los principios de la Teoría de Interacción Iónica de Pitzer, que es una profundización de la teoría de interacción específica propuesta por Bronsted, según el cual habrá interacción entre dos iones de signo opuesto y la interacción entre iones del mismo signo dependerá exclusivamente de la carga eléctrica y la composición y estructura de los iones principales, los cuales son sintetizado en el nomograma de Miembros Geoquímicos Terminales de las aguas terrestres cubanas de Molerio-León.

Palabras clave: acuífero cársico, aguas producidas, inyección de aguas de capa, petróleo, teoría de la interacción iónica

ABSTRACT

A geochemical model for the compatibility among salinised shallow coastal shallow karst aquifers from Northern Cuba and produced groundwaters from oil & gas fields of the Heavy Crude Oil Belt of Northern Cuba is summarized in this contribution. After the oil removing treatment, this geochemical compatibility allows for the disposal of produced waters with negligible or no pressure to the shallow aquifer avoiding the present techniques of high pressure injection to the productive horizon. Model is based on Pitzer's Theory of Ionic Interaction, a modification of Bronsted's Specific Interaction Theory which states that interaction will be produced between two ions of opposite sign and that interaction between same-sign ions will only depend on electric charge and the composition and structure of the major ions which are synthesized in the Molerio-Leon's nomogram of Terminal Geochemical Members of Cuban terrestrial waters.

Key words: injection of formation waters, karst aquifer, oil, produced waters, theory of ionic interaction

INTRODUCCIÓN

La producción de petróleo y gas va acompañada de la producción de agua. Esta, así llamada, *agua producida* está compuesta por el *agua de formación* o *de capa*, que es la que está presente naturalmente en el horizonte productivo, y del *agua de inundación* que, eventualmente, se inyecta a la formación para procesos de recuperación secundaria de petróleo. En tanto progresa la explotación del yacimiento, la cantidad de agua producida se incrementa. En consecuencia, su gestión requiere una aproximación estructurada e integral que considere un amplio rango de tecnologías y estrategias, como las de separación, por ejemplo, y a las que se integra la disposición en cualquiera de sus dos grandes variantes: descarga directa o inyección.

La selección de una de ellas viene definida por lo que se considera el punto clave de la disposición del agua producida; a saber, la gestión de su movimiento y destino final y la evaluación de los efectos en el ambiente que las recibe. A esto se le añade que el método que se seleccione como el adecuado deberá subordinarse a las regulaciones ambientales que apliquen en cada caso.

En yacimientos onshore y en ambientes sensibles próximos a la costa o a las riberas de los ríos, la inyección (o el vertimiento) es el método de disposición frecuentemente adoptado. En tales casos, uno de los puntos centrales a aclarar es el grado de confinamiento que puede exhibir un cierto estrato receptor a las aguas producidas inyectadas. Esto se conoce como aceptabilidad ambiental del proceso de disposición.

La inyección se puede hacer en la matriz o en fracturas de las rocas y no es un secreto que resulta más compleja operacionalmente que cualquier otro método de disposición. En previsión de contingencias, la buena práctica indica que se deben considerar un grupo de métodos adicionales de disposición que, en el caso que nos ocupa, se reducen a:

- El uso de pozos de inyección alternativos (los llamados stand-bywells)
- Descarga en la superficie, en correspondencia con las regulaciones ambientales
- Descarga en cuerpos de agua dulce, en correspondencia con las regulaciones vigentes
- Almacenamiento en las instalaciones, comúnmente en tanques
- Confinamiento en pozos liquidados o abandonados

Una alternativa común es la inyección en el horizonte productivo de petróleo para contribuir a mantener la presión de campo en el yacimiento y contribuir a acelerar el flujo de petróleo a los pozos productores. Esta práctica, común en los campos petroleros, no se considera un método de disposición por entidades reguladoras tan importantes como la International Association of Oil & Gas Producers.

La primera de las alternativas es la que resulta más competitiva económicamente en términos de operación. Sobre todo cuando se supone que *sea posible inyectar en pozos someros donde la presión de inyección sea baja*. Pero en cualquier alternativa de inyección es imprescindible identificar una serie de propiedades contextuales entre las cuales, la más importante, es la compatibilidad geoquímica y física de las aguas producidas con el medio acuífero, especialmente la compatibilidad de tipo hidráulico (Laaksoharju, Degueldre y Skarman, 1995; Koretsky, 2000).

En cualquier caso, como aspecto fundamental es necesario tener en consideración que las aguas de capa son aguas altamente salinizadas que, en algunos casos pueden constituir verdaderas salmueras (las llamadas salmueras de petróleo, que pueden tener hasta 100 000 mg/L de Sales Solubles Totales). La salinidad varía en dependencia del origen del petróleo, la litología del horizonte productivo, incluyendo la cercanía a estructuras diapíricas y la profundidad de yacencia. El proceso de maduración y el tiempo de contacto agua – roca son también factores importantes. Adicionalmente, las aguas de capa o producidas pueden tener niveles elevados de metales traza, sulfuros, azufre elemental, hidrocarburos de petróleo y sustancias orgánicas parcialmente oxidadas. La mayor parte de ellas deben ser removidas para ser aceptadas ambientalmente en el entorno donde serán dispuestas (Fig. 1).

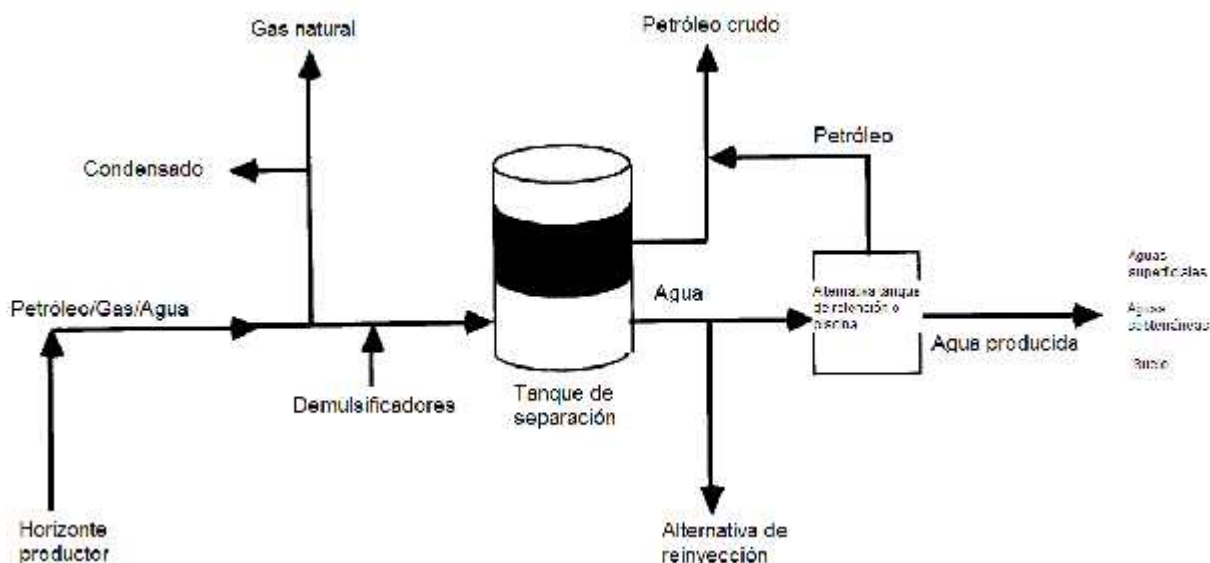


Fig. 1. Procedimientos de separación, tratamiento y disposición final de aguas producidas (Modificado de Boesch y Rabalais, 1989)

El agua debe ser eliminada totalmente del petróleo y el gas para permitir el transporte y uso del petróleo. Convencionalmente se emplean técnicas de despresurización y separación gravitacional para ello y, por lo común se aplican demulsificadores para acelerar el proceso. Una vez que el contenido de agua alcanza valores aceptables este efluente se devuelve al yacimiento, específicamente al horizonte productivo en caso que contribuya a mantener la presión de capa, a éste u otro horizonte donde ello no es posible o se descarga a las aguas superficiales, al terreno o a las aguas subterráneas. Este es el caso estudiado en nuestro modelo bajo la condición adicional que demuestre su compatibilidad geoquímica con horizontes acuíferos someros carsificados salinizados.

La aceptabilidad ambiental de la inyección somera, está definida como la capacidad del sistema hidrológico natural para asimilar –mediante mezcla o dilución- aguas externas con determinada composición física y química de manera que los compuestos resultantes no alteren la organización y dinámica del sistema de flujo en términos de la estructura del campo de propiedades físicas del acuífero, las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las aguas que afecten el flujo natural, el intercambio entre diferentes sistemas de flujo y otras masas de agua ni la biota asociada al ecosistema.

Ella se expresa en los siguientes indicadores:

- Compatibilidad entre las aguas producidas a inyectar y los fluidos del horizonte receptor
- Compatibilidad entre las aguas producidas a inyectar y la litología de las zonas de inyección y los sellos o capas confinantes
- La capacidad calorífica del agua producida a inyectar
- La concentración de los hidrocarburos dispersos y la distribución de los particulados y los sólidos suspendidos de las aguas a inyectar
- Capacidad del horizonte acuífero para asimilar los caudales y la carga química de las aguas producidas a inyectar
- La identificación de un tiempo de tránsito aceptable para las aguas de mezcla que garantice la protección que fijen las regulaciones ambientales
- Propiedades agresivas o incrustantes de la mezcla de agua resultante

Resueltos los problemas de tipo hidrodinámico y geoquímico antes descritos se pasa a la segunda fase, que es la construcción de los pozos de inyección. Esto se logra mediante el adecuado rimado (ampliación de diámetro), cementación, instalación de filtros y desarrollo de los pozos que se proyecten. Esto es tan importante como todo lo anterior porque resulta la solución ingeniera del problema de la disposición final.

Entre los parámetros de diseño, además de la profundidad de los pozos y la distribución de anillos, filtros, camisas ciegas y otro tipo de entubado, así como la cementación y los colchones eventuales de grava, tenemos los siguientes:

- Máxima tasa de inyección.
- Máxima presión prevista de inyección.
- Temperatura de inyección del fluido.
- Composición físico química y propiedades termo hidrodinámicas del fluido de inyección.
- Volúmenes de inyección.

Además, es necesario velar por conservar dentro de los límites aceptables, los siguientes temas que también hay que estudiar a partir de la data hidrogeológica:

- La corrosión que puede producir el fluido a inyectar.
- La reducción del colapso de las camisas debido a la tensión y compresión.
- La eficiencia de los sellos respecto a los efectos de expansión y contracción del entubado debido al eventual ciclo térmico que pudiera estar involucrado.
- La fracturación hidráulica de la capa confinante, que depende de la presión ejercida por el líquido de inyección.
- El radio de influencia del volumen inyectado.

ANTECEDENTES: DESARROLLO DEL MODELO

Los fundamentos teóricos que han sustentado el desarrollo del modelo teórico y luego, su ensayo en un sector de la Franja de Crudos Pesados del Norte de La Habana-Matanzas parten de la identificación de patrones de la composición química e isotópica de las aguas subterráneas de Cuba y la caracterización y desarrollo de la metodología para la caracterización de los miembros terminales de las mismas desarrollado por el autor en 1991 (Molerio, 1992). En 2001 se evaluó por primera vez la aplicación de la Teoría de las Interacciones Iónicas de Pitzer (1979 y ss) a la solución del problema de la disposición final de las aguas de sentina en la Base de Supertanqueros de Matanzas y en la modificación de la inyección de aguas de capa producidas en el yacimiento Boca de Jaruco, al oeste de La Habana, ambas en Cuba Occidental. En 2005 se evaluó como alternativa en Puerto Escondido simultaneada con la solución de conflicto de abasto con el Campismo Popular.

Entre 2004 y 2011 se desarrolló la aplicación de la Teoría de las Interacciones Iónicas de Pitzer a un caso particular de las aguas de capa cubanas y se tipificaron aquellos factores de control geológico e hidrodinámico de la inyección en aguas subterráneas salinizadas someras en acuíferos cársicos costeros, evaluándose las condiciones de borde para su aplicación. En este período, por ejemplo se identificó como una alternativa no viable para la solución de la disposición final de las aguas de capa tratadas en el Yacimiento Canasí y se presentó a la autoridad ambiental cubana (Centro de Inspección y Control Ambiental) una primera descripción del modelo como alternativa para la disposición de aguas de capa en algunos yacimientos. En 2013, el CICA dio su visto bueno a continuar las investigaciones de este tipo como alternativa a la práctica cubana usual de reinyectar al yacimiento las aguas de capa tratadas y desde entonces se han desarrollado un grupo importante de ensayos de banco, modelaciones bajo distintas condiciones iniciales y de borde y ensayos en tiempo y condiciones reales. El modelo fue inscrito en el Centro Nacional de Derecho de Autor en Abril del 2014 bajo el número de registro 1439-05-2014. Un resumen ha sido publicado recientemente (Molerio, 2015)

DESCRIPCIÓN SUMARIA DEL MODELO

El Modelo de compatibilidad de las aguas subterráneas de acuíferos cársicos litorales someros para la disposición final de aguas producidas tratadas de yacimientos gasopetrolíferos carbonatados desarrollado teóricamente por el autor de este artículo se basa, geoquímicamente, en el modelo de Pitzer o Teoría de Interacción Iónica (Pitzer, 1979, 1987, 1991) que es una profundización de la teoría de interacción específica propuesta por Bronsted, según el cual habrá interacción entre dos iones de signo opuesto y la interacción entre iones del mismo signo dependería exclusivamente de la carga eléctrica. El modelo de Pitzer, como un modelo de interacción, a diferencia de los modelos de asociación, es aplicable con gran éxito a solutos disociados, y las propiedades de las soluciones están descritas en términos de interacción entre iones libres, pero además, este modelo también considera las interacciones entre pares de iones del mismo signo y entre tripletas de iones (Amado y Blanco, 2010).

Aunque la anterior premisa es esencialmente correcta, no explica completamente los resultados experimentales. La base teórica del modelo de Pitzer propone que los iones del mismo signo tienden a permanecer alejados entre sí y por lo tanto, las fuerzas de corto alcance entre ellos tendrían muy pocas consecuencias. Al contrario, los iones de signo contrario se acercarían lo máximo posible y en consecuencia estarían afectados por las fuerzas de corto alcance. Además las características de estas fuerzas de corto alcance serían específicas para cada par de iones. Entre los resultados más importantes está el reconocer la dependencia de la fuerza iónica del efecto de las fuerzas de corto alcance en interacciones binarias (Kim y Frederick, 1988a, 1988b).

La ecuación de Pitzer se basa en una analogía entre los gases imperfectos y las soluciones de electrolitos que había sido demostrada en 1945 por McMillan y Mayer (Weber, 2000). Esos autores demostraron que la relación entre la presión osmótica de la solución y los potenciales medios de los solutos en el solvente era igual que la relación entre la presión de un gas y los potenciales entre las partículas (Van de Weerd, Leijnse y van Riemsdijk, 1998). Aunque para calcular distintas propiedades a partir de la presión osmótica es necesario hacer algunas correcciones, no desaparece la semejanza entre las soluciones no ideales y los gases imperfectos en relación con los respectivos potenciales.

$$PV = RT + BP + C'P^2 + D'P^3 + \dots$$

Donde el primer coeficiente virial corresponde al gas perfecto. El segundo coeficiente, B, de acuerdo con la mecánica estadística corresponde a las fuerzas intermoleculares entre los pares de moléculas; el tercer coeficiente corresponde a la interacción entre tres moléculas, etc.

El Modelo de Pitzer es un modelo de interacción y, a diferencia de los modelos de asociación, es aplicable con gran éxito a solutos disociados ya que las propiedades de las soluciones están descritas en términos de interacción entre iones libres; pero además, este modelo también considera las interacciones entre pares de iones del mismo signo y entre tripletas de iones.

De acuerdo con Amado y Blanco (2010) si la fuerza intermolecular entre un par de moléculas depende solamente de la distancia r y el potencial es u(r), el segundo potencial o coeficiente está definido como:

$$B = 2fN_0 \int_0^{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) \right] r^2 dr$$

Donde N_0 es el número de Avogadro.

La ecuación de Pitzer tiene un parámetro electrostático (F), que es básicamente una modificación de la ley extendida de Debye-Hückel. El segundo coeficiente virial (B) corresponde a un coeficiente de interacción y su dependencia de la fuerza iónica (I) se ha derivado con base en los siguientes argumentos:

- B tiene un valor finito para $I=0$
- B varía de forma lineal con I a fuerzas iónicas pequeñas
- B es aproximadamente constante a fuerzas iónicas elevadas

El modelo de interacción de Pitzer está basado en la expresión de la energía libre de Gibbs de la solución de acuerdo con la ecuación de Debye-Hückel y en una expansión virial de las molalidades de las especies disueltas, que pueden ser iónicas o neutras. En la ecuación siguiente el coeficiente de actividad está dado como una sumatoria de una serie de potencias.

$$\ln x_{\pm} = -\frac{r m^2}{1 + S m \frac{1}{2}} + \sum_{i=1} B_i m_i$$

La ecuación de Debye-Hückel es una función de fuerza iónica mientras que la ecuación de Gibbs-Duhem es una función de la molalidad. La ecuación de Pitzer se propone como una consecuencia debida a la teoría de Debye-Hückel que es sólo aplicable a muy bajas concentraciones, por tanto, se adicionan una serie de términos *ad hoc* para tomar en cuenta las interacciones de corto alcance. Aunque Pitzer se basa en los parámetros teóricos aceptados por Debye-Hückel, su ecuación incluye términos de origen empírico. Es así como la representación general de la ecuación de Pitzer asume que la energía de exceso de Gibbs está dada por:

$$\frac{G^R}{RTw_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \{ \}_{xy}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{nk}$$

La función f(I) depende de la fuerza iónica, la temperatura y las propiedades del solvente. Este término representa las fuerzas de largo alcance e incluye la ley límite de Debye-Hückel. El parámetro $\{ \}_{ij}(I)$ representa las interacciones de corto alcance entre dos partículas de soluto en el solvente; la dependencia de la fuerza iónica de este término permite la convergencia en la expansión virial. Este parámetro $\Lambda_{ijk}(I)$ contiene las interacciones de tipo triple y son importantes sólo para altas concentraciones de soluto. A concentraciones aún mayores se requieren de más de cuatro parámetros. El modelo de Pitzer para las ecuaciones de los coeficientes osmótico y de actividad contiene los parámetros de interacción catión-anión (ca) que son funciones de la presión y la temperatura:

$$S_{ca}^0, S_{ca}^1, S_{ca}^2, C_{ca}$$

Sin embargo, la ecuación de Pitzer puede utilizarse con los cuatro parámetros para una concentración alta, o con dos y tres parámetros para concentración baja. El tercer coeficiente virial (MXC), incluye las interacciones entre iones del mismo signo, que se consideraban nulas en la teoría de interacción específica. Sin embargo, este término es despreciable y solo se tiene en cuenta para valores altos de fuerza iónica. La ecuación general de Pitzer modificada de acuerdo a Clegg y Whitfield (Yigui, 2006) para el coeficiente de actividad para un catión M y un anión X y del coeficiente osmótico es:

$$\ln x_{\pm} = |z_+ z_-| F + m_c \left(\frac{2\epsilon_+ \epsilon_-}{\epsilon} \right) B_{cx}^x + m_c^2 \left(\frac{2(\epsilon_+ \epsilon_-)^{3/2}}{\epsilon} \right) C_{cx}^x$$

$$\ln x_{\pm} = z_{\pm}^2 F + \sum_c m_c (2B_{cx} + ZC_{cx}^x)$$

$$\ln x_m = z_m^2 F + \sum_a m_a (2B_{am} + ZC_{am}^x)$$

Donde:

$$F = -A_m \left[\frac{I^{1/2}}{1 + B_{ca} I^{1/2}} + \left(\frac{2}{B_{ca}} \right) \log_0 \left(1 + B_{ca} I^{1/2} \right) \right]$$

$$B_{ac}^x = 2S^0 + \left(\frac{2S^1}{r_1^2 I} \right) \left[1 - \left(1 + r_1 I^{1/2} - \frac{r_1^2 I}{2} \right) \exp \left(-r_1 I^{1/2} \right) \right] + \left(\frac{2S^1}{r_2^2 I} \right) \left[1 - \left(1 + r_2 I^{1/2} - \frac{r_2^2 I}{2} \right) \exp \left(-r_2 I^{1/2} \right) \right]$$

$$C_{ca}^x = \frac{3C_{ca}^w}{2}$$

Para el coeficiente osmótico:

$$w - 1 = \left(\frac{2}{\sum_i m_i} \right) \left[\frac{-A_{\pm} I^{3/2}}{(1 + 1.2\sqrt{I})} \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca} + ZC_{ca}^w)$$

Las ecuaciones además contienen los siguientes términos:

$$Z = \sum_i m_i |z_i|$$

$$B_{ca} = S_{ca}^0 + S_{ca}^1 g(r_{ca} \sqrt{I})$$

$$B'_{ca} = \frac{S_{ca}^1 g(r_{ca} \sqrt{I})}{I}$$

El número de carga del ion es z_i y el número estequiométrico total es:

$$v = v_+ + v_-$$

Los valores empíricos calculados son para $b = 1.2$ y para $a = 2.0$. La función $g(x)$ se calcula de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$g(x) = \frac{2[1 - (1+x)\exp(-x)]}{x^2}$$

$$g'(x) = \exp(-x) - g(x)$$

NOTA FINAL

Se dispone al menos de 13 grupos de modelos para resolver el asunto de la termodinámica de soluciones electrolíticas que eventualmente pueden ser aplicados para la solución del problema de la interacción acuosa bajo diferentes condiciones de temperatura y presión así como de entorno geológico. Los experimentos de banco llevados a cabo desde 2013 y los resultados de la modelación y ensayo en situaciones reales han llevado a preferir el Modelo de Pitzer sobre otros (Awam y Saleem, 2011) como se discutirá en los siguientes artículos de esta serie.

REFERENCIAS

- Amado G., E. , L.H. Blanco.2010. Aplicación del Modelo de Interacción Iónica de Pitzer a coeficientes osmóticos de soluciones de KCl en función de la temperatura Revista BISTUA :31-46
- Awan, J.J., M. Saleem.2011. An overview of the thermodynamic models for acid gases in electrolyte solutions. Jour. Fac. Eng. Tech. Univ. Punjab, Pakistan:13-29
- Boesch, D.F., N.N. Rabalais (1989): Produced waters in sensitive coastal habitats. An analysis of impacts. Central Coast Gulf of Mexico. Louisiana Univ. Marine Consortium. Chauvin, Louisiana, 156:
- Kim, H. T., Frederick, W. J., .1988a. Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Electrolytes at 25°C. 1. Single Salt Parameters. J. Chem. Eng. Data 33 :177-184.
- Kim, H. T., Frederick, W. J., .1988b. Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Electrolytes at 25°C. 2. Ternary Mixing Parameters. J. Chem. Eng. Data 33, 278-283. Innovación, Año 20, N° 1 .2008) :21-31
- Koretsky, C.2000. The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems: a geochemist's perspective. Journal of Hydrology, 230:127-171.
- Laaksoharju, M.; Degueldre, C. and Skarman, C. .1995. Studies and their importance for repository performance assessment. SKB Technical Report 95-25. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm, Sweden, 68:
- Molerio León, L. F. 1992. Composición Química e Isotópica de las Aguas de Lluvia de Cuba. II Cong. Espel. Latinoamérica y el Caribe, Viñales, Pinar del Río, Cuba, :20-21
- Molerio León, L.F.2015. Disposición final de aguas producidas tratadas de yacimientos gasopetrolíferos carbonatados en acuíferos cársicos litorales someros salinizados. Ciencias de la Tierra y el Espacio, enero-junio, 2015, Vol.16, No.1, pp.75-87, ISSN 1729-3790
- Pitzer K. S.1979. Theory: ion interaction approach, en: Activity coefficients in electrolyte solutions, R. M. Pytkowitz .ed.), CRC Press, Boca Raton: 157-208.
- Pitzer K. S.1987. A thermodynamic model for aqueous solutions of liquid-like density, en: Thermodynamic modeling of geological materials: Minerals, fluids and melts. Reviews in Mineralogy, I. S. E. Carmichael y H. P. Eugster .eds.):97-142.
- Pitzer, K. S.1991. Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, 2nd ed.; Pitzer, K. S., Ed.; CRS Press.
- Van de Weerd, H.; Leijnse, A. and van Riemsdijk, W.H. 1998. Transport of reactive colloids and contaminants in groundwater: effect of nonlinear kinetic interactions. Journal of Contaminant Hydrology, 32:313-331.
- Weber, C.F. .2000. Calculation of Pitzer Parameters at High Ionic Strengths. Ind. Eng. Chem. Res. 39: 4422-4426.

Yigui, LI .2006. Recent Advances in Study on Thermodynamic Models for Real Systems Including Electrolytes. Tsinghua Science and Technology, 11 (2):181-187