

EVALUACIÓN DE UNA FORMULACION QUIMICA PARA ELIMINAR DAÑOS DE LA FORMACIÓN, POR PRECIPITACIÓN DE ESCAMAS DE CARBONATO DE CALCIO

Lic. Freya González-Núñez, Ing. Blenda Ramírez-Pereda, Ing. Félix Echevarría Pestana 

freya@ceinpet.cupet.cu

Centro de Investigaciones del Petróleo, Ciudad Habana, Cuba

● Resumen

La aplicación de la innovadora química en los tratamientos de acidificación de la matriz, restablece la productividad en muchas formaciones dañadas de un modo eficaz desde el punto de vista de sus costos. Debido a esto, es importante disponer de una variedad de formulaciones ácidas, destinadas a la optimización de la eliminación del daño de la formación, minimizando la obtención de precipitados dañinos. Estudios de laboratorio y pruebas de campo, han confirmado que una de las causas primarias de daños de la formación que provocan una caída de presión, son las escamas de carbonatos de calcio, ya sea durante la perforación o en las formaciones cercanas al pozo. Los convencionales tratamientos con ácidos pueden disolver estas escamas pero la reprecipitación de las mismas a partir del ácido gastado podría causar nuevamente una rápida declinación de la productividad. El tratamiento de remoción de escamas con el ácido Na_2H_2 etilendiaminotetracético ha sido desarrollado por diferentes autores, mostrando gran efectividad en la disolución de las escamas y quelación de los iones metálicos disueltos. La quelación de las escamas disueltas previene la reprecipitación de las mismas. El presente trabajo tiene como objetivo fundamental: Diseñar una formulación química, para eliminar daños de la formación, por la precipitación de escamas de carbonato de calcio. Los estudios realizados en los laboratorios del Centro de Investigación del Petróleo, permitieron obtener una primera formulación, compatible con el resto de los aditivos que se emplean en las formulaciones ácidas tradicionales. Las técnicas analíticas confirmaron una formulación con valores de pH en el rango donde el agente quelatante tiene su mayor estabilidad. Estudios futuros permitirán optimizar la formulación propuesta para las primeras pruebas en campo.

Palabras clave: escamas, carbonato de calcio, formulación ácida, daños de la formación.

● Abstract

The application of innovative chemistry in the treatments of acidification of the womb, he reestablishes the productivity in many formations damaged of an efficacious mode from the point of view of his costs. It is due to this important having a wide range of acid formulations to the optimization of the elimination of the damage to the formation, minimizing the formation of precipitated harmful. Different studies of laboratory and farm tests, they have confirmed that I join of primary causes of damages the formation that they provoke a fall of pressure, they are due to the precipitation of scales of carbonates of calcium, either during the perforation or in close formations to the well. The conventional treatments with acids can dissolve these scales but the re-precipitation of the same as from the worn-out acid would be able to cause again a fast decline of productivity. The treatment of removal of scales with the acid Na_2H_2 ethylendiaminetetracetic has been developed by different authors, showing great effectiveness in the dissolution of scales and quelation of metallic dissolved ions. The quelation of dissolved scales prevents the re-precipitation of the same. The present work has like fundamental objective: A chemical host formulation's, in order to eliminate damages to the formation, for the precipitation of scales of calcium carbonate. Studies accomplished at the Center Oil Research laboratories, they permitted obtaining a first formulation, compatible with the rest of the additives that are used in acid traditional formulations. The analytical determinations confirmed a formulation with moral values of pH in the range in the than the agent the quelatante has its bigger stability. First tests at field will permit future studies optimizing the proposed formulation.

Keywords: scales, carbonates of calcium, acid formulations, formations damaged.

● Introducción

Teniendo en cuenta el aumento de la demanda de recursos energéticos en la actualidad y que el éxito de los trabajos exploratorios no es siempre el deseado, unido al lento aumento de nuevas reservas de hidrocarburos, que puedan satisfacer las necesidades crecientes del consumo de los mismos, constituye un reto la búsqueda de soluciones que permitan incrementar la producción de petróleo y gas de los yacimientos que actualmente se mantienen en explotación.

La aplicación de la innovadora química /1/ en los tratamientos de acidificación de la matriz restablece la productividad en muchas formaciones dañadas de un modo eficaz desde el punto de vista de sus costos.

El daño puede ser natural, una transformación artificial de los fluidos producidos del yacimiento que atraviesan una formación, o puede ser inducidos por los fluidos utilizados en las operaciones de pozos, tales como perforación, terminaciones y reparaciones, o estimulaciones. En este sentido se pueden utilizar tratamientos de limpieza de pozos, estimulaciones de la matriz y fracturamientos hidráulicos con ácido para eliminar o sortear el daño en la región vecina al pozo.

Los tratamientos ácidos para las areniscas /2/ difieren considerablemente de los tratamientos destinados a rocas carbonatadas. A diferencia de las reacciones de acidificación en las rocas carbonatadas, las reacciones químicas en las rocas silíceas son sumamente complejas.

El conocimiento de la mineralogía de la formación y de la naturaleza del daño es crítico para el diseño de un tratamiento ácido adecuado. Un tratamiento de este tipo, incorrectamente formulado puede hacer que precipiten productos de reacción en la formación, reduciendo la permeabilidad de la roca.

Debido a esto es sumamente importante disponer de una amplia variedad de formulaciones ácidas, destinadas a la optimización de la eliminación del daño, minimizando la formación de precipitados dañinos.

Diferentes estudios de laboratorio y pruebas de campo, han confirmado que una de las causas primarias de daños a la formación que provocan una caída de

la presión, se deben a la precipitación de escamas de carbonatos de calcio, ya sea durante la perforación o en las formaciones cercanas al pozo. Los convencionales tratamientos con ácidos pueden disolver estas escamas pero la reprecipitación de las mismas a partir del ácido gastado podría causar nuevamente una rápida declinación de la productividad.

El tratamiento de remoción de escamas con el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) ha sido desarrollado por diferentes autores, mostrando gran efectividad en la disolución de las escamas y quelación de los iones metálicos disueltos. La quelación de las escamas disueltas previene la reprecipitación de las mismas. Por lo que el presente trabajo tiene como objetivo fundamental: El diseño de una formulación química base EDTA, para eliminar daños a la formación, por la precipitación de escamas de carbonato de calcio (CaCO_3). Los estudios realizados en los laboratorios del CEINPET, permitieron obtener una primera formulación, que será optimizada para las primeras pruebas en campo.

Estimulación de los yacimientos carbonatados

Los yacimientos carbonatados contienen aproximadamente un 60 % de las reservas mundiales de petróleo y alojan enormes volúmenes de reservas de gas /3/. Aún así, los especialistas consideran que más del 60 % del petróleo atrapado en las rocas carbonatadas no se recupera debido a factores relacionados con la heterogeneidad del yacimiento, el tipo de fluido producido, los mecanismos de drenaje y el manejo del yacimiento.

La cantidad de petróleo atrapado es aún mayor en los yacimientos carbonatados que producen petróleo pesado, densidades inferiores a 22p API, donde las reservas sin explotar superan el 70 % /4/. Actualmente, no se puede acceder a un porcentaje importante de estos recursos debido a la interposición de barreras económicas y tecnológicas.

Los yacimientos de calizas y dolomitas plantean enormes desafíos en lo que respecta a terminación, estimulación y producción de pozos porque normalmente contienen intervalos de terminación de gran espesor con rangos de permeabilidad extremos; por lo que el objetivo de la estimulación de yacimientos

carbonatados es tratar, de forma efectiva, todas las zonas productivas potenciales, reduciendo el daño a la formación y mejorando la productividad o inyectividad de los pozos /5/.

Los tratamientos de estimulación ácida en rocas carbonatadas implican una reacción del ácido clorhídrico con los minerales calcita y dolomía (CaCO_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, respectivamente, produciendo cloruro de calcio (CaCl_2), dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O), en el caso de la calcita y una mezcla de cloruro de magnesio (MgCl_2) y cloruro de calcio, en el caso de las dolomías. Al introducir ácido vivo, se disuelve más CaCO_3 , creándose pequeños canales conductores, denominados agujeros de gusanos /6/, que con el tiempo forman una compleja red de alta permeabilidad (figura 1).



Fig. 1 Agujeros de gusanos conductores, la acidificación de la matriz con CaCO_3 muestra una intrincada red de agujeros creada cuando el ácido disuelve la roca.

Esta red mejora sustancialmente la permeabilidad en torno del pozo, proveyendo la estimulación necesaria en muchos yacimientos carbonatados. Los tratamientos de matrices habituales a menudo requieren bajas velocidades de inyección; en consecuencia, no puede utilizarse ácido clorhídrico puro porque la rápida reacción neutralización o consumo del ácido limita severamente su penetración en la formación. Esto produce la disolución del frente e impide que se forme una red de agujeros de gusanos lo suficientemente larga para atravesar efectivamente la zona dañada alrededor del pozo. Por este motivo,

los sistemas ácidos a menudo incluyen aditivos que demoran, o retardan, la reacción del ácido con el CaCO_3 , prolongando así el tiempo de reacción.

Por otra parte, el sistema ácido debe atravesar la zona dañada para comunicar al yacimiento con el pozo, pero también debe minimizar el daño producido a los tubulares y realizar una buena limpieza después de agotado el ácido. Los aditivos desempeñan un rol clave porque limitan la pérdida de fluido, minimizan la generación de emulsiones y precipitados, regulan la viscosidad, reducen la corrosión y mejoran la limpieza. Ni siquiera un sistema de fluido ácido bien diseñado garantiza una estimulación exitosa de la matriz.

Si bien el ácido clorhídrico /7/, es por lo general, la primera opción como tratamiento de las incrustaciones de carbonato de calcio, la reacción rápida del ácido puede esconder un problema: las soluciones de ácido agotado de subproductos de las incrustaciones constituyen excelentes agentes iniciadores para la formación de nuevos depósitos minerales.

Diferentes estudios realizados en campo, confirman que la reprecipitación de carbonatos en los empaques de grava constituía el mecanismo primario de daño que provocaba pérdidas de producción recurrentes en los pozos.

Los químicos que disuelven y quelatan el carbonato de calcio son capaces de romper este ciclo de reprecipitación. El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) fue uno de los primeros agentes utilizados para mejorar la remoción química de las incrustaciones y hoy en día se continúa utilizando en diversas formas.

Empleo de la EDTA para tratamientos de remoción de escamas de CaCO_3

Principales características de la EDTA

La EDTA es un aminopolicarboxilato, los cuales son fuertes agentes quelatantes. La quelatación /8/ es la habilidad de un compuesto químico para formar una estructura en anillo con un ión metálico, resultando en un compuesto con propiedades químicas diferentes a las del metal original el quelatante impide que el metal siga sus reacciones químicas normales.

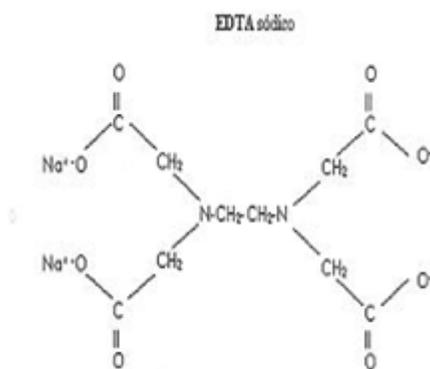


Fig. 2 Estructura química de la sal tetrasódica de la EDTA

Las sales de sodio de EDTA parcialmente neutralizadas son las más comerciales. La EDTA es comercialmente disponible en varios grados de neutralización, se vende en su forma ácida o como su sal sódica y constituye uno de los primeros agentes utilizados para mejorar la remoción química de las incrustaciones, hoy en día se utiliza en diversas formas.

Principales ventajas de la EDTA

Los fluidos de remoción de escamas compuestos por $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ disueltos en agua han tenido las

- Los productos de disolución de escamas, por la acción de la $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, comúnmente llamados ligandos de CaEDTA^{2-} y FeEDTA^{2-} , son altamente solubles.
- La cinética de la dilución de escamas por la acción de la $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, se plantea en la literatura como que reacciona después que fluye dentro de 6 pulgadas (15 cm) de roca.

Antecedentes de trabajos con la EDTA

Si bien los tratamientos con la EDTA son más costosos y más lentos comparados con el ácido clorhídrico, funcionan bien en incrustaciones que requieren un remedio químico. El EDTA, y sus distintas variantes en estructura química, también

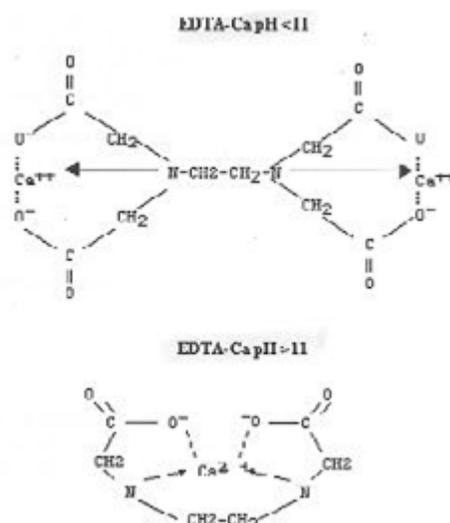
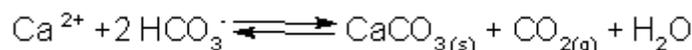


Fig. 3 Estructura química del quelato EDTA-Ca

propiedades deseadas para la acidificación, tales como:

- Provoca pequeños cambios en la composición de los fluidos de tratamientos cuando se expone a condiciones de reservorio.
- Las cantidades generadas del ión metálico durante la disolución de las escamas por el ácido quedan balanceadas por la capacidad quelatante de la EDTA.
- La EDTA tiene gran efectividad de quelación para prevenir reprecipitación de escamas por la presencia de los iones bicarbonatos HCO_3^- :



resultan efectivos en la remoción de incrustaciones distintas a los carbonatos y han mostrado resultados promisorios en la remoción de sedimentos de sulfato de calcio y compuestos de calcio y sulfato de bario.

Schlumberger llevó a cabo el desarrollo de un disolvente mejorado basado en la EDTA, denominado U105, como una alternativa económica para la estimulación de la matriz de carbonatos. Este disolvente fue diseñado específicamente para el carbonato de calcio, si bien resulta efectivo para eliminar incrustaciones de carbonatos de hierro y óxido de hierro, disuelve los carbonatos más lentamente que el HCl, y tiene una mayor capacidad de disolución que los ácidos orgánicos tradicionales, como el ácido fórmico y el ácido acético. Una vez que las

incrustaciones se disuelven por quelación, no se produce reprecipitación. Este disolvente de baja toxicidad, estable a temperaturas inferiores a 250 °C y no corrosivo sobre la mayoría de los aceros.

Otras literaturas /9/ manifiestan, que los fluidos de remoción de escamas compuestos por la sal disódica de la EDTA ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$) en agua han tenido las propiedades deseadas para las acidificaciones en campos, tales como:

- Provoca pequeños cambios en la composición de los fluidos de tratamientos cuando se expone a condiciones de reservorio.
- Las cantidades generadas del ión metálico durante la disolución de las escamas por el ácido quedan balanceadas por la capacidad quelatante de la EDTA.
- La EDTA tiene gran efectividad de quelación para prevenir reprecipitación de escamas por la presencia de los iones bicarbonatos.
- Los productos de disolución de escamas, por la acción de la $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, comúnmente llamados ligandos de CaEDTA^{2-} y FeEDTA^{2-} , son altamente solubles.
- La cinética de la dilución de escamas por la acción de la $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, se plantea en la literatura como que reacciona después que fluye dentro de 6 pulgadas (15 cm) de roca.

Los trabajos en campo, según los autores /9/, permitieron conocer las concentraciones óptimas para preparar soluciones con la $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$. Finalmente el estudio de compatibilidad con el resto de los aditivos empleados, fue evaluado y los test de laboratorio demostraron, según refieren sus autores, no haber interacciones no deseadas entre los aditivos y la $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$.

● Materiales y métodos

Para la realización de los experimentos se:

- Secó previamente la EDTA y se caracterizó por Espectroscopía FTIR en un Espectrofotómetro FTIR de Perkins Elmer, utilizando las técnicas de entre pastilla de KBr. El procesamiento de los espectros se realizó con el software Omnic. Se utilizaron las librerías soportadas en OMNIC para su caracterización.
- Se trabajó, con un núcleo de la Formación (Fm) Cifuentes, del afloramiento Loma Bonachea, caracterizado en anteriores trabajos en el Laboratorio de Física de yacimientos y se le determinó el % de carbonaticidad (según métodos de cálculos establecidos).
- Para las formulaciones se utilizaron productos y aditivos comerciales, tales como:

TABLA 1. RELACIÓN DE LOS ADITIVOS USADOS EN LAS DIFERENTES FORMULACIONES TRABAJADAS

Productos	Tipo
Agua destilada	Solvente
Salmuera de cloruro de sodio al 15 %	Solvente
Acido clorhídrico (HCl) al 15 %	Ácido principal de la mezcla
EDTA	Ácido principal de la mezcla
Acido acético (HAc) al 2 %	Secuestrante de hierro
Protecor al 0,5 %	Inhibidor de corrosión
Solquisa al 0,1 %	Tensoactivo
Cayogua X4	Dispersante orgánico
D -limoneno al 1 %	Tensoactivo
Solquisa 131-B al 2 %	Tensoactivo

- Para las determinaciones de iones calcio, magnesio, cloruros, y por cientos de acidez se realizaron valoraciones analíticas, y para la determinación de iones hierro total, se determinó por espectrofotometría, realizado con fotocolorímetro Genesys 10 Vis. (Thermo Electron Corporation), empleando para eso:
 - Soluciones patrones de concentraciones establecidas.
 - Soluciones buffer.
 - Indicadores en solución y sólidos.
 - Formulaciones diseñadas en concentraciones de 1/10, 1/100, 1/1000.
 - Para las mediciones del pH de las formulaciones diseñadas y de las mezclas ácidas reaccionadas, se utilizó el equipo InoLab pH 730.
 - Las mediciones de densidad se realizaron con los densímetros ya referidos en informes anteriores.
 - Los cálculos de por ciento de acidez, cantidad de núcleo a pesar, contenido de calcio, magnesio, cloruros y hierro, se realizaron por métodos de cálculos establecidos en el laboratorio de física de yacimientos.
- Para el trabajo se prepararon formulaciones a base de los productos ya referidos en este acápite, que se hicieron reaccionar con el núcleo en estudio y combinaciones del núcleo con cantidades estequiometrias /9/ y excesos de carbonato de calcio (CaCO₃), como reactivo. A continuación se refleja una tabla solo con las mezclas ácidas preparadas.

TABLA 2. FORMULACIONES DISEÑADAS

No.	Formulación
	Mezcla ácida (HCl al 15 %, Hac al 2 %, Protecór al 0,5 %, solquisa al 0,1 %)
2	Mezcla ácida + EDTA (HCl al 15 %, Hac al 2 %, Protecór al 0,5 %, Solquisa al 0,1 %+EDTA)
3	Mezcla ácida + EDTA s/HCL (Hac al 2 %, Protecór al 0,5 %, solquisa al 0,1 %+EDTA)
4	Mezcla Ácida c/EDTA+Salmuera al 15% (Hac al 2%, Protecór al 0,5%, Solquisa al 0,1%+EDTA+Salmuera).
5	EDTA+Cay X4+salmuera
6	EDTA+Cay X4 al 4 % +D -limoneno al 1 % +salmuera
7	EDTA+Cay X4 al 4 % +solquisa 131-B al 2 % +salmuera

● Resultados y discusión

A partir de las diferentes formulaciones diseñadas y la determinación de los iones disueltos o no disueltos en solución, se analizaron los resultados:

TABLA 3. RESULTADOS DE LAS PRIMERAS FORMULACIONES

No. Muestra	Muestra	Análisis realizados					
		Acidez (%)	pH	Calcio (mg/L)	Magnesio (mg/L)	Cloruro (mg/L)	Hierro (mg/L)
1	Mezcla ácida (HCl al 15%, Hac al 2%, Protecort al 0,5%, Solquisa al 0,1%).	22		0	0	1 169 850	18,3
2	Acido gastado (Reaccionado solo con bonachea).	1,1		84 000	2 432	1 240 750	157,5
3	Mezcla ácida + EDTA (HCl al 15%, Hac al 2%, protecort al 0,5%, solquisa al 0,1%+EDTA).	23		0	0	1 169 850	18,3
4	Acido gastado c/EDTA+HCL (Reaccionado con bonachea+ exceso de CaCO ₃).	0,6		90 000	1 216	1 205 300	300
5	Mezcla ácida + EDTA s/HCL (Hac al 2%, Protecort al 0,5%, Solquisa al 0,1%+EDTA).	4,6		0	0	?	
6	Acido gastado c/EDTA s/HCL (Reaccionado con bonachea+ exceso de CaCO ₃).	0	9,5	320	0	4 254	2,5

Para el estudio de una variante de formulación idónea, a base de la EDTA, se comenzaron los trabajos:

Partiendo de la preparación y caracterización de la mezcla ácida inicial (muestra 1), mezcla patrón, se analizó la compatibilidad de los aditivos, y se determinó el por ciento de acidez, y el contenido de calcio, magnesio cloruro y hierro en solución. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Dicha mezcla se hizo reaccionar solamente con bonachea; y partir de los resultados obtenidos (muestra 2), se idearon las variantes de formulaciones a base de la EDTA, para lo cual fue necesario previamente estudiar a partir de las

bibliografías en estudio /9/, la concentración de la EDTA, volumen de tratamiento y compatibilidad con los aditivos de la muestra 1.

Del estudio resultó la variante de formulación (muestra 3), la cual se caracterizó previamente y los por ciento de calcio y magnesio disueltos fueron nulos, el por ciento de cloruros y el por ciento de hierro están dados por la calidad del HCl empleado. De esta manera se hizo reaccionar la muestra 3 con bonachea (formación escogida) y un exceso de carbonato de calcio, como reactivo, este tipo de reacción en la que el HCl está presente y por consiguiente el pH del medio suele ser más ácido, son rápidas.

Transcurrido el tiempo de reacción, se filtra la mezcla resultante y nuevamente se analizan los fluidos de retorno, o productos de la reacción, quedando como resultado los que se evidencian en la tabla para la muestra 4.

Los por ciento de cloruro y de hierro en solución se incrementan, como es de esperar al ocurrir la reacción, la acidez disminuye producto de la interacción con la formación, pero los por ciento de calcio y magnesio se incrementan, lo cual habla desfavorablemente de que la quelación ocurrió en su mayoría.

Por estudios previos se pudo conocer que para que la quelación de la EDTA con metales divalentes, específicamente con el Ca^{2+} , se favorezca mayoritariamente, los rangos de pH donde el quelato adquiere su mayor estabilidad son entre aproximadamente 4 y hasta 12, como se evidencia en la figura 4.

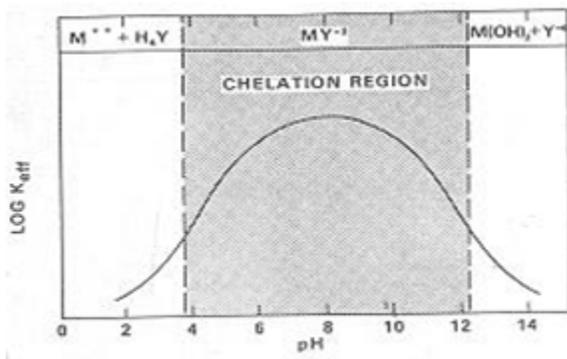


Fig.4 Rangos de pH donde la estabilidad del quelato formado es más estable.

Por lo que la próxima formulación (muestra 5), se preparó ya empleando como ácido fundamental La EDTA en agua (en igual concentración) y el resto de los aditivos, la misma se hizo reaccionar con bonachea (formación escogida) y un exceso de carbonato de calcio, como reactivo y con un tiempo de reacción superior al anterior, por ser este un ácido débil y propiciar condiciones de reacción menos violentas que cuando usamos el HCl.

Transcurrido el tiempo, igualmente se determinan los parámetros anteriores de los fluidos de retorno o fluidos resultantes de la reacción, resultando de la muestra 6 una disminución de los iones calcio disueltos bastante elevada, favoreciéndose de esta forma la cantidad de quelato, de esta manera se pudo sacar la diferencia de 90 000 mg/L (de la muestra 4 con HCl) a 320 mg/L (de la muestra 6 sin HCl), equivalen a 89 680 mg/L de calcio quelatado, para un 99,6 % quelatado y el magnesio si quedó totalmente quelatado.

Los pasos siguientes a partir de estos resultados, estuvieron encaminados en la optimización de la formulación, siguiendo el mismo esquema estudiado para la preparación de la muestra 5, pero variando la salinidad del agua usada como solvente.

Hasta el momento para los estudios realizados con las formulaciones (1-6) se empleó como solvente el agua destilada.

A partir de las experiencias anteriores se prepara nuevamente la formulación en iguales condiciones y extremando las precauciones en cada paso, de esta forma se preparó la formulación 7 (muestra 7) y se le determinó todos los parámetros iniciales.

La mezcla ácida inicial fue caracterizada, y reaccionada con bonachea más CaCO_3 estequiométrico, en las mismas condiciones de las reacciones anteriores en cuanto a temperatura y tiempo de reacción (muestra 8) y reaccionado solo con bonachea (muestra 9).

Los resultados son los que se muestran en la tabla 4, evidenciándose que la acidez del medio varió, con tendencia a la disminución, lo cual habla a favor de que la reacción ocurrió, los por ciento de cloruros aumentaron y el hierro disminuyó, sin grandes cambios, tendencia esta que era de esperar por la salmuera, la cual incorpora mas iones cloruros.

TABLA 4. RESULTADOS DE LA FORMULACIÓN FINAL EN SALMUERA

Muestra	Análisis realizados					
	Acidez (%)	pH	Calcio (mg/L)	Magnesio (mg/L)	Cloruro (mg/L)	Hierro (mg/L)
(7) Mezcla Acida c/EDTA+ Salmuera (Hac al 2 %, Protecór al 0,5 %, Solquisa al 0,1 % + EDTA+ Salmuera).	4,6		0	0	35 450	3,8
Acido Gastado c/EDTA+Salmuera+CaCO₃ (Reaccionado con <u>bonachea</u> + CaCO ₃ estequiométrico),	0,42		0	0	74 445	1,1
Acido Gastado c/EDTA+ Salmuera (Reaccionado solo con <u>bonachea</u>),	1,76		0	0	79 763	2,1
(8) Mezcla Acida c/EDTA+ Salmuera (Hac al 2 %, Protecór al 0,5 %, Solquisa al 0,1% + EDTA+ Salmuera),	4,9	5,9	0	0	70 900	57,5
Acido Gastado c/EDTA+Salmuera+CaCO₃ (Reaccionado con <u>bonachea</u> + CaCO ₃ estequiométrico),	0,56	6,7	0	0	85 080	1,1
Acido Gastado c/EDTA+ Salmuera (Reaccionado solo con <u>bonachea</u>),	1,75	6,3	0	0	81 535	2,25
(9) Mezcla Acida c/EDTA+ Salmuera (Hac al 2 %, Protecór al 0,5 %, Solquisa al 0,1% + EDTA+ Salmuera),	4,2	5,9	0	0	92 170	1,75
Acido Gastado c/EDTA+Salmuera+CaCO₃ (Reaccionado con <u>bonachea</u> + CaCO ₃ estequiométrico),	1,4	6,4	0	0	92 170	1,45
Acido Gastado c/EDTA+ Salmuera (Reaccionado solo con <u>bonachea</u>),	2,1	6,3	0	0	92 170	1,5

La cantidad de iones calcio y magnesio permanecieron nulas, lo cual habla a favor de que en esas condiciones de pH y donde la acidez disminuyó, producto de que hubo reacción todo el calcio presente, se encuentra quelatado con la EDTA.

Los siguientes experimentos que se evidencian en la tabla fueron reproducciones realizadas, para lo cual el comportamiento de todos los parámetros

determinados, mostraron ser reproducibles, el rango de pH en todos los casos osciló entre 5,9-6,4; demostrándose así la reacción positiva de quelatación de la EDTA con los iones calcio presentes en las reacciones.

De esta forma queda como resultado final de este primer estudio llevado a cabo para diseñar una variante química de formulación, la siguiente propuesta:

Hac al 2% + Protecór al 0,5% + Solquisa al 0,1% + EDTA + Salmuera al 15%

Dicha formulación tiene como objetivo remover escamas de carbonatos de calcio y disolver los iones metálicos para prevenir la reprecipitación de las mismas. Colateralmente se realizaron otros estudios con el dispersante orgánico Cayogua X-4, que se usa principalmente como agente emulgente en la

preparación de emulsiones con HCl, la cual se debe bombear a la formación con una penetración radial suficiente para eliminar el daño estudiado. Con este reactivo se tenía referencia previa de trabajos en el laboratorio. Estas formulaciones se llevaron a cabo preparando las siguientes mezclas:

EDTA+ Cay X4+ Salmuera	Separación en dos fases. La fase Cay X4 muy viscosa	
EDTA+Cay X4 al 4%+D -limoneno al 1%+Salmuera	Separación en dos fases. La fase Cay X4 disminuyó viscosidad	
EDTA+Cay X4 al 4%+Solquisa 131-B al 2%+Salmuera	Separación en dos fases. La fase Cay X4 disminuyó viscosidad	

En todos los casos las mezclas resultaron ser no compatibles con el resto de los aditivos formulados, por lo que se reformularon añadiendo dos tensoactivos diferentes también estudiados en trabajos anteriores del laboratorio de física de yacimientos y tuvieron los mismos resultados, este trabajo quedó descartado pero con recomendaciones de trabajos futuros cambiando algunos de los aditivos de la formulación.



Conclusiones

1. A partir de las diferentes variantes de formulación estudiadas en el laboratorio, se llegó a una propuesta final de formulación ácida:

HAc al 2 % + Protecort al 0,5 % + Solquisa al 0,1 % + EDTA + Salmuera al 15%

2. La formulación propuesta es capaz de quelatar todo el calcio disuelto en solución, en un rango de pH moderado, y compatible con el resto de los aditivos que se emplean.

3. La formulación propuesta para remover o evitar la precipitación de escamas de carbonato de calcio, demostró ser reproducible y mantenerse en el rango de pH, donde el quelato Ca-EDTA tiene su mayor estabilidad.

4. Continuar optimizando la formulación propuesta en aras de su aplicación en el campo.

5. Realizar el estudio de compatibilidad con un crudo típico de yacimientos carbonatados, a partir de la formulación final.

6. Repetir este estudio añadiendo un mayor exceso de carbonato de calcio para simular más el daño presente en nuestros yacimientos.

7. Retomar el trabajo con el dispersante orgánico Cayogua X-4, debido a que sus propiedades ameritan profundizar en el mismo pero variando algunos aditivos.



Bibliografía

1. SYED, Ali; Wayne W. FRENIER; Hans Kristian KOTLAR; Hisham A. NASR-EL-DIN; Olav VIKANE. "Pruebas virtuales: La clave de un proceso de estimulación". *Oilfield Review*. Pág. 62-72, 2004.
2. CROWE, C.; J. MASMONTTEIL; E. TOUBOUL; R. THOMAS. "Trends in Matrix Acidizing". *Oilfield Review* 4. No.4: páginas 24-40, octubre 1992.
3. AKBAR, M. *et al.* "Evaluación de yacimientos carbonatados". *Oilfield Review* 12. No. 4. Pág. 20-43, primavera de 2001.
4. SUN, S. Q.; R. SLOAN. "Quantification of Uncertainty in Recovery Efficiency Predictions: Lessons Learned from

- 250 Mature Carbonate Fields". *SPE 84459*, presentado en la Conferencia y Exhibición Técnica Annual de la SPE. Denver. Colorado. EUA, 5 al 8 de octubre de 2003.
5. AL-ANZI, Ealian; Nabil AL-HABIB; Hisham NASR-ELDIN. "Reacciones positivas en la estimulación de yacimientos carbonatados". *Oilfield Review*. Págs. 30-46, 2004.
 6. HILL, Donald G.; Oliver M. LIETARD, Bernard M. PIOT. Schlumberger Dowell George E. King, Bp Amoco. Formation Damage. Origin, Diagnosis and Treatment Strategy. Págs. 14-1 hasta 14-39, 2006.
 7. CRABTREE, Mike; David ESLINGER; Phil FLETCHER; Ashley JOHNSON; George KING. "La lucha contra las incrustaciones-Remoción y prevención". *Oilfield Review*. Págs. 31-48, 1999.
 8. LIBRO DE TEXTO. *Analytical Chemistry: An Introduction*. 7ed Skoog. West. Holler & Crouch. Pág. 365.
 9. SHAUGHNESSY, C. M.; W.E.KLINE. "EDTA Removes Formation Damage at Prudhoe Bay". SPE. Exxon Production Research Co. Págs. 101-109, 1983.