

4. APLICACIONES DE LA FORMULACIÓN DE TRANSPORTE REACTIVO

4.1. INTRODUCCIÓN

Este capítulo trata de la aplicación de la formulación de transporte reactivo descrita en los capítulos anteriores e implementada en CODE_BRIGHT. Esta formulación ha sido verificada a través de la comparación con soluciones analíticas para el problema de transporte y con otros programas de transporte reactivo en medio poroso saturado. En particular, se han verificado las soluciones analíticas presentadas en Bear (1972) para problemas unidimensionales y bidimensionales de transporte conservativo y transporte con decaimiento radiactivo y adsorción lineal. Se han comparado soluciones de problemas unidimensionales dadas en Xu *et al.* (1995) para el programa computacional de transporte reactivo TRANQUI (Ayora *et al.*, 1995; Samper *et al.*, 1995a; Samper *et al.*, 1995b). Estas aplicaciones están relacionadas con los procesos geoquímicos de disolución/precipitación de minerales, intercambio de cationes y reacciones químicas homogéneas del tipo ácido/base, redox y formación de complejos acuosos (Xu *et al.*, 1995).

La principal aplicación para la cual esta herramienta numérica ha sido desarrollada es el estudio del campo próximo para el almacenamiento de residuos radiactivos. Relacionado con este tipo de problema, se ha realizado un ejercicio de calibración en ensayos de celdas termohidráulicas (calentamiento e hidratación de una bentonita) que permitió la determinación de parámetros geoquímicos (coeficientes de selectividad) y de transporte (coeficiente de difusión molecular) para el material en consistencia con la formulación propuesta. Se presentan los resultados de la modelación THM y de transporte reactivo en la celda de calentador plano CT18 (Cuevas *et al.*, 1996; FEBEX, 1997a).

Iniciando una nueva línea de investigación relacionada con la ingeniería de petróleo, se estudia el problema de deposición masiva de minerales en las inmediaciones del pozo de producción cuando se estimula la producción de petróleo inyectando en el yacimiento un tipo de agua (generalmente agua del mar) químicamente incompatible con el agua original de la formación. En la aplicación se utiliza CODE_BRIGHT para determinar la existencia de zonas de daño en el yacimiento y el tipo de agua producida en el pozo, ilustrando su utilidad como herramientas de diseño en la prevención y reparación de los problemas causados por este fenómeno.

En las aplicaciones presentadas en este capítulo, se utilizó el esquema de acoplamiento débil de la figura 3.1 (sección 3.6 del capítulo 3). Por tanto, se considera que el problema de transporte reactivo no tiene influencia sobre el problema THM.

4.2. ENSAYO DE LA CELDA TERMOHIDRÁULICA

En el concepto de referencia español de almacenamiento de residuos radiactivos en roca cristalina, las cápsulas que contienen los residuos radiactivos de alta actividad se colocan en galerías horizontales rodeadas por una barrera de arcilla formada por bloques fabricados con bentonita densamente compactada (FEBEX, 2000). La barrera de arcilla tiene el propósito múltiple de proporcionar estabilidad mecánica a la cápsula, retardar la llegada del agua y retener/retardar la migración de radionucleidos liberados por el deterioro de la cápsula. La integridad y buen funcionamiento de esta barrera dependen de la influencia de las condiciones térmicas, hidráulicas, mecánicas y físico-químicas en los materiales que la componen. Por ello, la modelación numérica de los fenómenos acoplados THMG (termo-hidro-mecánico-geoquímicos) en medios porosos no saturados constituye una importante herramienta de diseño, seguimiento y predicción a largo plazo de este tipo de sistema de aislamiento.

Dentro del Proyecto FEBEX ("Full-scale Engineered Barriers Experiment"), el Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) realizó una serie de ensayos de laboratorio en los cuales bloques de arcilla densamente compactada son sometidos simultáneamente a calentamiento e hidratación con el objetivo de inducir los mismos procesos físicos y químicos que ocurren en la barrera de ingeniería. La bentonita utilizada se trata de una arcilla montmorillonítica natural, originaria de la zona de Serrata de Níjar (Almería, España). Se caracteriza por su alta plasticidad ($I_p=50\%$), alta presión de hinchamiento (entre 3 y 7MPa para una densidad seca de $1,60\text{g/cm}^3$) y baja permeabilidad. Está compuesta básicamente por esmectita (92%), cuarzo (2%), plagioclasa (2%) y cristobalita (2%). Los principales cationes intercambiables son calcio, magnesio, sodio y potasio. Los minerales accesorios presentes (y que dominan la química del agua de los poros) son los carbonatos (calcita), los sulfatos (yeso y anhidrita) y la halita.

4.2.1. Descripción del ensayo de la celda termohidráulica CT18

En uno de los ensayos realizados (Cuevas *et. al.*, 1996; FEBEX, 1997a), la bentonita fue uniaxialmente compactada en una celda de acero indeformable, denominada celda termohidráulica, y sometida a calentamiento e hidratación por dos frentes paralelos y opuestos (figura 4.1). Las dimensiones internas de la celda son 15cm de diámetro y 13.01cm de altura.

En la parte inferior hay dos puertas de hidratación en contacto con una piedra porosa que inyectan agua destilada a una presión de 1MPa. En la parte superior se encuentra un calentador plano que mantiene la superficie superior de la muestra de bentonita a una temperatura de 100°C durante prácticamente todo ensayo.

Termopares instalados en el interior de la muestra (figura 4.1) miden la distribución de temperatura en el transcurso del ensayo. Finalizado el ensayo, se trocea la muestra y se analiza la bentonita, determinándose la distribución del grado de saturación, porosidad, concentraciones acuosas, pH y concentraciones de los cationes absorbidos en la arcilla, que servirán para validar el modelo teórico.

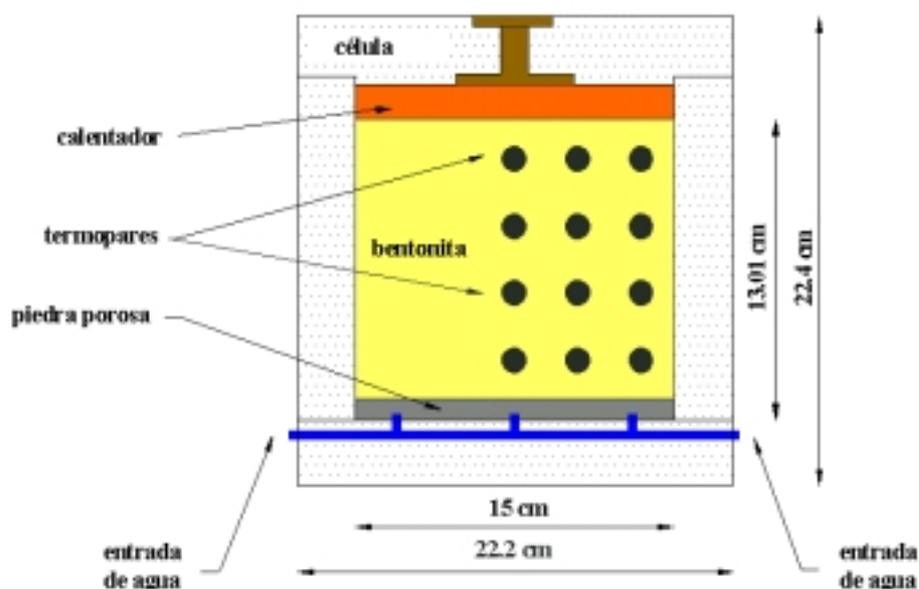


Figura 4.1. Representación esquemática de la celda termohidráulica de calentador plano CT18.

La duración del ensayo es de 2619h, pero se consideró una etapa posterior de enfriamiento en consistencia con el procedimiento de desmantelamiento de la celda y análisis de la bentonita. Por tanto, las fases consideradas en la modelación del ensayo son:

- **Calentamiento** - 0 a 5h: calentamiento de 20°C a 100°C e hidratación a 1MPa.
- **Fase a 100°C** - 5 a 2619h: se mantiene la temperatura a 100°C en el calentador y se mantiene la presión de hidratación de 1MPa.
- **Enfriamiento** - 2619 a 2777h: se apaga el calentador y se suspende la hidratación hasta que toda la muestra alcance los 20°C.

4.2.2. Modelación THM

Se compactó la bentonita (densidad sólida de $\rho_s=2,70\text{g/cm}^3$) a una densidad seca de $1,62\text{g/cm}^3$ y 11,2% de humedad, resultando en una porosidad inicial de $\phi=0,40$ y un grado de saturación inicial de $S_I=0,44$.

Las leyes y parámetros constitutivos utilizados en la modelación THM de la bentonita se encuentran descritas en el apéndice B y en Gens *et al.* (1998). En FEBEX (2000) se encuentra una detallada caracterización THM y geoquímica de este material. Con respecto a Gens *et al.* (1998), se actualizaron algunas ecuaciones y parámetros constitutivos en función de nuevos ensayos realizados, como la curva de retención y la ley de permeabilidad intrínseca en función de la porosidad.

Para que la validación o calibración del módulo de transporte reactivo de CODE_BRIGHT sea aceptable, la modelación THM de este ensayo debe representar lo mejor posible la fase de hidratación de la bentonita. Para ello, se ajustaron algunos parámetros de manera que los resultados calculados y medidos en la celda coincidieran lo mejor posible en términos de distribución de temperatura, porosidad y grado de saturación. Estos parámetros están relacionados con el modelo constitutivo mecánico para una densidad seca inicial de $1,62\text{g/cm}^3$ y la condición de contorno de disipación térmica. También con base en este criterio se estimó el tiempo de enfriamiento de la muestra en 158h ($= 2777\text{h} - 2619\text{h}$).

A continuación se comentan las actualizaciones y ajustes de las principales leyes constitutivas para el comportamiento THM de la bentonita. Las que no se comentan en este apartado, se encuentran descritas en el apéndice B.

La curva de retención es una de las ecuaciones constitutivas clave para la modelación THM. En este trabajo se utilizó una modificación de la expresión de van Genuchten (1980) más adecuada para valores elevados de succión (FEBEX, 2000), dada por la ecuación (B.8). Los parámetros adoptados para esta expresión, ajustados a partir de ensayos realizados a diferentes densidades secas (figura 4.2), son: $P_0=18\text{MPa}$, $\sigma_0=0,072$, $\chi=0,2$, $\chi_s=1,5$, $P_s=1000\text{MPa}$, $S_{Ir}=0,01$ y $S_{Is}=1$.

En el análisis se fijó la presión de gas a $P_g=0,1\text{MPa}$ (atmosférica) y a través de la curva de retención se obtuvo la presión de líquido inicial de $P_l=-165\text{MPa}$, correspondiente al grado de saturación inicial de $S_I=0,44$.

La permeabilidad intrínseca es fundamental en la modelación del proceso de hidratación. Se ajustó una ley exponencial (FEBEX, 2001), dada en la ecuación (B.20), basándose en datos experimentales (figura 4.3) cuyos parámetros resultaron en: $k_0=3,7 \times 10^{-21}\text{m}^2$, $a=25$ y $\phi_0=0,40$.

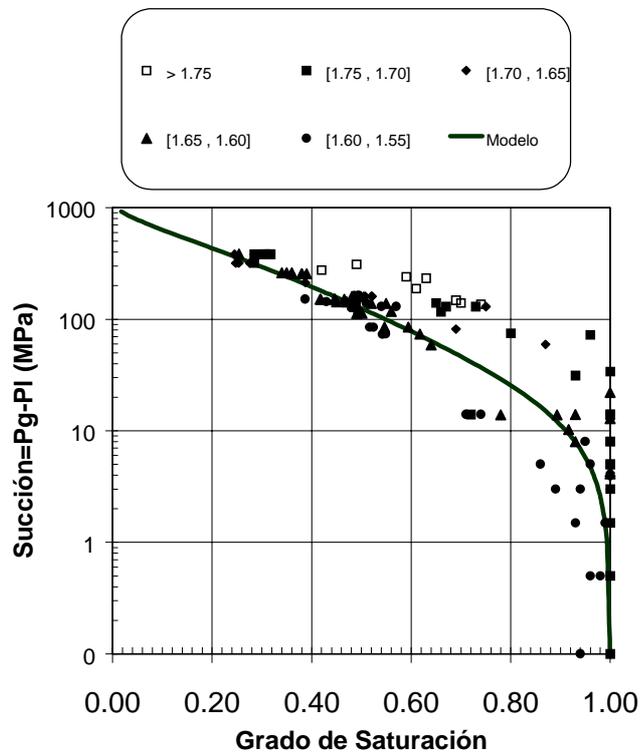


Figura 4.2. Curva de retención teórica (línea continua) y valores experimentales (símbolos) a diferentes densidades secas (en g/cm^3).

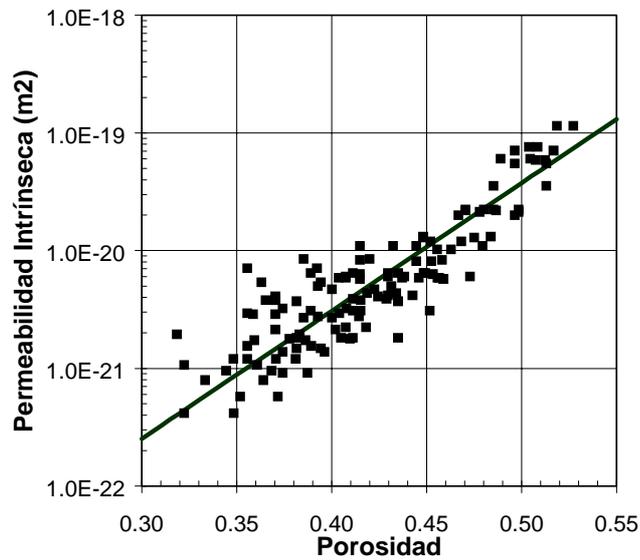


Figura 4.3. Permeabilidad intrínseca teórica (línea continua) y valores experimentales (símbolos).

Otros parámetros para la modelación THM de la bentonita son la tortuosidad, estimada en $\tau=0,8$ (valor utilizado tanto para el vapor de agua como para los solutos), y las conductividades térmicas saturada y seca: $\lambda_{sat}=1,15\text{W/m/K}$ y $\lambda_{dry}=0,47\text{W/m/K}$ (FEBEX, 2000). La energía interna de la fase sólida se calcula a través de (B.13) donde $E_s^0=732,5\text{J/Kg}^\circ\text{C}$ y $c_p=1,38\text{J/Kg}^\circ\text{C}^2$ (FEBEX, 2000).

Para el modelo constitutivo mecánico, se utilizó un modelo termo-elasto-plástico para suelos no saturados (Gens, 1995), que es la extensión del Modelo Básico de Barcelona (BBM) (Alonso *et al.*, 1990) considerando el efecto de la temperatura. Los parámetros (para una densidad seca inicial de $1,62\text{ g/cm}^3$) se ajustaron de manera que el modelo coincidiera lo mejor posible con la distribución final de porosidad del ensayo. En el apéndice B se describen brevemente el modelo y los parámetros utilizados en la modelación mecánica del material.

En la modelación numérica se considera exclusivamente la muestra de bentonita, representada por una malla unidimensional de $12,9\text{cm}$ de longitud dividida en 50 elementos de igual tamaño, que garantiza un número de Peclet inferior a 2 para el problema de transporte. En el problema térmico se ajustó una condición de contorno de disipación del tipo:

$$Q^* = h_0(T - T_0) \quad (4.1)$$

donde Q^* representa la pérdida de calor lateral de la muestra de arcilla. En la figura 4.4 se comparan para varios tiempos las distribuciones de temperatura medidas en la muestra y las calculadas por el modelo considerando $h_0=204\text{W/m}^2/\text{K}$ y $T_0=293.15\text{K}$.

Se verifica que a las 5 horas de iniciado el ensayo, cuando el calentador alcanza los 100°C , la temperatura en toda muestra sube lentamente hasta llegar al estacionario, caracterizado por un gradiente térmico medio de 3.1°C/cm . También se verificó que a las 2777h (158h después de apagado el calentador) toda la celda se encuentra a 20°C .

En la figura 4.5 se presenta la distribución del grado de saturación en la muestra. Se puede apreciar como cerca de la piedra porosa hay hidratación y la bentonita se satura. En la zona del calentador inicialmente hay secado, verificándose también una pequeña hidratación en la parte central de la muestra (ver distribución a 5h) debido a la migración del vapor de agua en dirección contraria al gradiente térmico. Hasta el fin del ensayo no hay saturación total de la muestra. Intentando reproducir las condiciones del ensayo, se consideró un periodo de enfriamiento donde se aprecia como la distribución del grado de saturación calculada por el modelo se aproxima de las medidas efectuadas en la bentonita después del desmantelamiento de la celda.

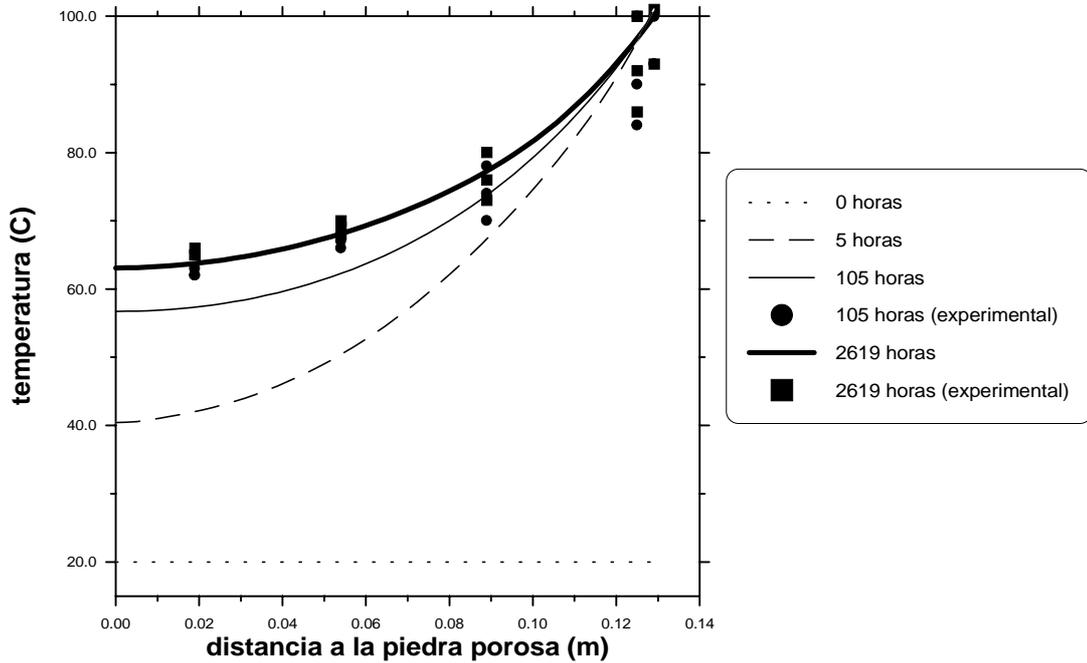


Figura 4.4. Distribución de temperatura en la muestra. Comparación entre los valores calculados por el modelo (líneas) y medidos (símbolos).

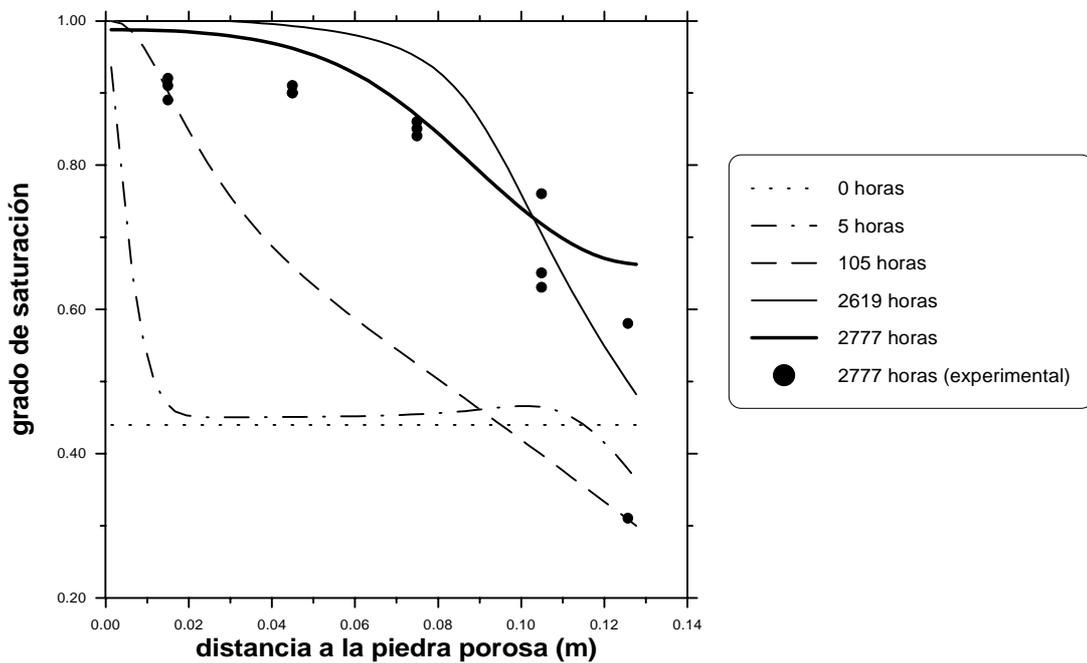


Figura 4.5. Distribución del grado de saturación en la muestra. Comparación entre los valores calculados por el modelo (líneas) y medidos (símbolos).

Cambios de temperatura, succión y tensiones inducen cambios de porosidad y es a través del modelo constitutivo mecánico que se logra relacionarlos. En la figura 4.6 se puede ver que cerca de la piedra porosa hay hinchamiento mientras que cerca del calentador hay retracción. En realidad, el hinchamiento y la retracción deben compensarse ya que la celda termohidráulica es prácticamente indeformable. Los principales cambios de porosidad ocurren en las primeras horas del ensayo (hasta las 105h), después la distribución de porosidad se mantiene prácticamente constante. Al igual que para el grado de saturación, los valores calculados de la porosidad después del enfriamiento (2777h) reproducen satisfactoriamente los resultados experimentales.

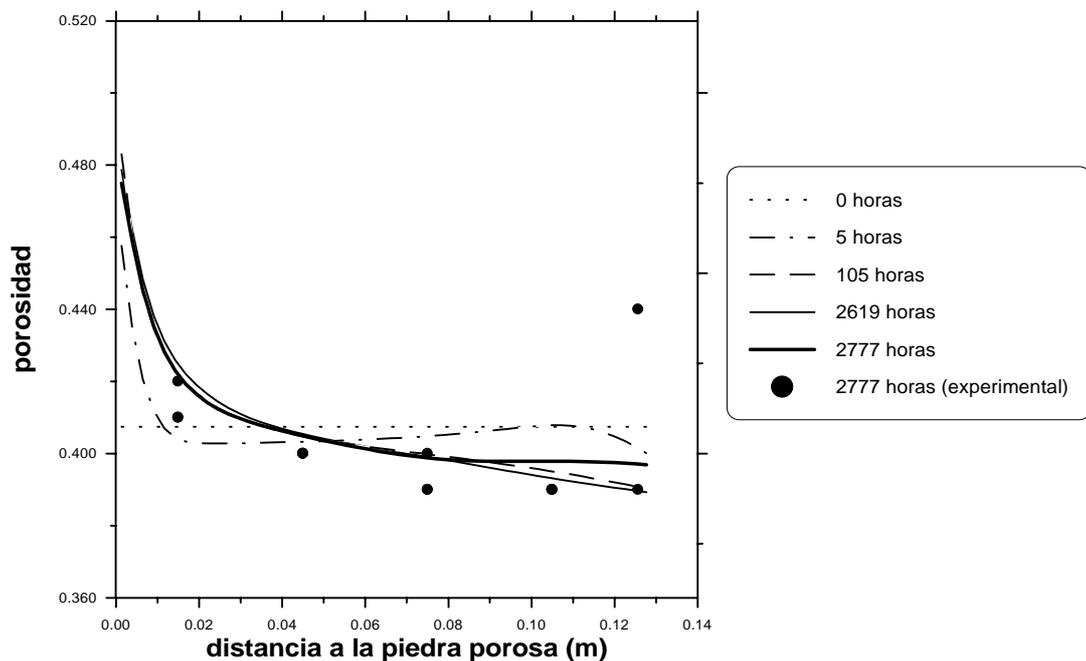


Figura 4.6. Distribución de la porosidad en la muestra. Comparación entre los valores calculados por el modelo (líneas) y medidos (símbolos).

4.2.3. Modelación del Transporte Reactivo

La humedad inicial de compactación de la bentonita en la barrera de ingeniería es inferior a la mínima requerida (20%) para la extracción del agua de los poros a través de la técnica de compactación a alta presión (60MPa). Por ello, a partir de las características físicas, mineralógicas y químicas de la bentonita se determinó a través de un procedimiento teórico-experimental la composición del agua de los poros de la arcilla en condiciones de humedad inicial (FEBEX, 2000). De acuerdo con los resultados de este estudio, los principales procesos que tienen lugar en el sistema agua-bentonita son la disolución/precipitación de carbonatos, sulfatos, halita y calcedonia y el intercambio de cationes. También se considera que el sistema

está en equilibrio con el $\text{CO}_2(\text{g})$ de la atmósfera a una presión parcial de $10^{-3.5}$ atm. Esta hipótesis es de difícil comprobación, pero como se verá, tiene gran influencia sobre la evolución de las principales variables geoquímicas del sistema.

Los principales cationes intercambiables son el calcio, el magnesio, el sodio y el potasio (respectivamente representados por CaX_2 , MgX_2 , NaX y KX , donde X^- representa la posición de cambio del mineral arcilloso). Se utilizó una formulación termodinámica aproximada (Gaines-Thomas) para los cationes intercambiables basada en los coeficientes de selectividad. Esta formulación, detallada en el apéndice D.1, permite incluir las reacciones de intercambio en el problema de equilibrio químico planteado en la sección 2.5.

En la tabla I se encuentran las condiciones iniciales del problema de transporte reactivo (FEBEX, 2000). Los valores de las concentraciones en mol/Kg de líquido representan las condiciones iniciales para una humedad de 11,2%. Para este material se consideró una capacidad de intercambio catiónico de $\text{CIC}=86,2\text{meq}/100\text{g}$ de sólido (Cuevas *et al.*, 1996).

Tabla I. Condiciones iniciales para la modelación geoquímica.

total de minerales (disueltos y precipitados) o cationes intercambiables	% de sólidos (para minerales) o % de <i>CIC</i> (para cationes intercambiables)	mol/Kg de líquido (a 11,2% de humedad)
CaSO_4	0,14	0,09178
NaCl	0,13	0,19841
CaCO_3	0,6	0,53518
SiO_2	0,038	0,056453
CaX_2	41	1,57777
MgX_2	31	1,19295
NaX	25	1,92411
KX	3	0,23089

En la tabla II se resume el modelo geoquímico adoptado (Fernández & Rivas, 1999). Todas las especies presentes en el sistema son escritas en función de las especies primarias a través de las reacciones químicas (2.8). Se utilizó el modelo B-dot (apéndice C.1) para el cálculo de los coeficientes de actividad de las especies acuosas en solución diluida y su base de datos para la obtención de las constantes de equilibrio de las reacciones químicas.

La determinación de los coeficientes de selectividad de las reacciones de intercambio mereció especial atención debido a su gran influencia en la química de la bentonita. Su determinación depende de las condiciones experimentales y en FEBEX (2000) se obtiene dos conjuntos de coeficientes de selectividad que definen dos condiciones iniciales para la bentonita a 14% de humedad. En la presente modelación se realizó un ejercicio de calibración del modelo geoquímico utilizando los resultados experimentales obtenidos al final de los

ensayos de las celdas CT18 de calentador plano y CT17 de calentador axial (FEBEX, 1997a). Este ejercicio de calibración utilizó como variables de ajuste los coeficientes de selectividad de las reacciones de intercambio de cationes y el coeficiente de difusión molecular para el transporte de solutos. Se intentó ajustar estas variables de acuerdo con los estudios realizados en la bentonita para las condiciones iniciales definidas en FEBEX (2000) y finales de los ensayos de celda (FEBEX, 1997a) y en consistencia con los valores medios encontrados en la literatura para este tipo de material.

De hecho, este ejercicio de calibración es análogo al procedimiento teórico-experimental para la determinación de las condiciones iniciales de la bentonita descrito en FEBEX (2000). Pero en este caso, además de los coeficientes de selectividad (y de las condiciones iniciales a una determinada humedad), también se determina el coeficiente de difusión molecular medio para los solutos, ya que se resuelve el problema no isoterma de hidratación de las muestras de bentonita como un problema de valor de contorno.

Los coeficientes de selectividad para la convención de Gaines-Thomas determinados en este estudio son: $K_{NaCa} = 0,293$, $K_{NaK} = 0,115$, $K_{NaMg} = 0,339$. Estos valores son consistentes con los encontrados en la literatura para este tipo reacción (Appelo & Postma, 1993).

Tabla II. Modelo geoquímico para la bentonita.

especies primarias	$H_2O, Ca^{2+}, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, HCO_3^-, H^+, SiO_2(aq), NaX$
especies secundarias acuosas	$OH^-, CO_3^{2-}, CO_2(aq), CaCO_3(aq), CaHCO_3^+, CaSO_4(aq), CaCl^+, MgSO_4(aq), MgHCO_3^+, MgCl^+, NaHCO_3(aq), NaSO_4^-, NaCl(aq), KSO_4^-, HSiO_3^-$
cationes intercambiables como especies secundarias	$CaX_2 = Ca^{2+} + 2NaX - 2Na^+$ $MgX_2 = Mg^{2+} + 2NaX - 2Na^+$ $KX = K^+ + NaX - Na^+$
fases en equilibrio	halita: $NaCl(s) = Na^+ + Cl^-$ calcita: $CaCO_3(s) = Ca^{2+} + HCO_3^- - H^+$ yeso: $CaSO_4 \cdot 2H_2O(s) = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$ anhidrita: $CaSO_4(s) = Ca^{2+} + SO_4^{2-}$ calcedonia: $SiO_2(s) = SiO_2(aq)$ gas carbónico a $10^{-3.5}$ atm: $CO_2(g) = HCO_3^- - H_2O + 2H^+$

Las condiciones iniciales del problema de transporte reactivo en concentraciones totales de las especies primarias se definen a partir de las concentraciones iniciales en la tabla I y de la estequiometría de las reacciones en la tabla II. Para el gas carbónico en equilibrio con el sistema a $10^{-3.5}$ atm, se considera una “masa libre” inicial de 1mol/Kg de líquido de manera que nunca se acabe en el medio (se trata el gas carbónico en equilibrio con la solución como un mineral puro). Las concentraciones totales iniciales de las especies primarias vienen dadas por:

$$\begin{aligned}
 U_{Ca} &= C_{CaCO_3} + C_{CaSO_4} + C_{CaX_2} = 2,20473 \text{ mol/Kg} \\
 U_K &= C_{KX} = 0,23089 \text{ mol/Kg} \\
 U_{Na} &= C_{NaCl} - 2C_{CaX_2} - 2C_{MgX_2} - C_{KX} = -5,57392 \text{ mol/Kg} \\
 U_{Mg} &= C_{MgX_2} = 1,19295 \text{ mol/Kg} \\
 U_{Cl} &= C_{NaCl} = 0,19841 \text{ mol/Kg} \\
 U_{SO_4} &= C_{CaSO_4} = 0,09178 \text{ mol/Kg} \\
 U_{HCO_3} &= C_{CaCO_3} + C_{CO_2(g)} = 1,53518 \text{ mol/Kg} \\
 U_H &= -C_{CaCO_3} + C_{CO_2(g)} = 0,46482 \text{ mol/Kg} \\
 U_{SiO_2} &= C_{SiO_2} = 0,056453 \text{ mol/Kg} \\
 U_{NaX} &= C_{NaX} + 2C_{CaX_2} + 2C_{MgX_2} + C_{KX} = 7,69644 \text{ mol/Kg}
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

En (4.2) se puede observar que la concentración total de NaX es justamente la capacidad de intercambio de cationes (CIC) expresada en mol/Kg de líquido. Realizando el equilibrio químico utilizando estos valores de concentraciones totales iniciales a la temperatura inicial de 20°C se obtiene en la tabla III la composición química la bentonita para una humedad de 11,2%.

Se observa que a la humedad de 11,2% toda halita se encuentra disuelta en la fase líquida y permanecerá así durante todo el ensayo. Inicialmente tampoco hay anhidrita, porque a 20°C el yeso es el mineral sulfato más estable.

En la hidratación de la celda se utilizó agua destilada, por tanto el agua de infiltración en la condición de contorno del problema transporte reactivo tiene concentración total acuosa igual a cero para todas las especies primarias, correspondiendo a un agua pura de pH=7. Esto significa que uno de los principales procesos que ocurrirá en la bentonita será la dilución del agua de los poros.

Los principales mecanismos de transporte de las especies disueltas considerados en la modelación de la celda termohidráulica son la advección y la difusión molecular. Se consideró que la dispersión mecánica tiene poca importancia en el transporte de los solutos. La importancia de la advección se verifica sobre todo en el inicio del ensayo, cuando la arcilla se encuentra todavía muy seca y la hidratación ocurre a mayor velocidad. A medida que se alcanza la saturación, la difusión molecular va ganando importancia y para tiempos largos básicamente sólo hay este mecanismo de transporte.

Tabla III. Composición química de la bentonita (agua de los poros, cationes intercambiables y minerales) a una condición inicial de 11,2% de humedad y 20°C.

agua de los poros	(concentración total acuosa en mol/Kg de líquido)
Ca ²⁺	0,0271558
K ⁺	0,0022669
Na ⁺	0,1634601
Mg ²⁺	0,0268753
Cl ⁻	0,1984100
SO ₄ ²⁻	0,0374574
HCO ₃ ⁻	0,0004657
SiO ₂	0,0001375
pH	7,68
cationes intercambiables	(meq/100g de sólido)
CaX ₂	35,5779
KX	2,56057
NaX	21,9414
MgX ₂	26,1200
minerales	(% de sólido)
halita	0
calcita	0,59955
yeso	0,10473
anhidrita	0
calcedonia	0,03789

Se ajustó el coeficiente de difusión molecular utilizando la distribución de las especies acuosas en la bentonita obtenida al final del ensayo a través del análisis químico del agua extraída de los poros. Se dio especial atención al anion Cl⁻, pues en términos de concentraciones totales acuosas es un soluto conservativo (puesto que la halita no llega a precipitar en la muestra). Las figuras 4.7 y 4.8 muestran que los valores calculados para las concentraciones totales acuosas se ajustan satisfactoriamente a los valores experimentales obtenidos al final del ensayo. En el modelo, los parámetros de difusión molecular en (B16) son $(D_m)^0 = 5 \times 10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ y $q = 24530 \text{J/mol}$. Se considera que los valores de coeficiente de difusión molecular resultantes de este ajuste para el rango de temperaturas del ensayo son consistentes con los valores experimentales obtenidos para este material (Martín *et al.*, 2000; FEBEX, 2000). Es importante observar que este coeficiente de difusión molecular representa un valor medio aproximado para todas las especies y está relacionado con los valores ajustados para los coeficientes de selectividad de las reacciones de intercambio de cationes.

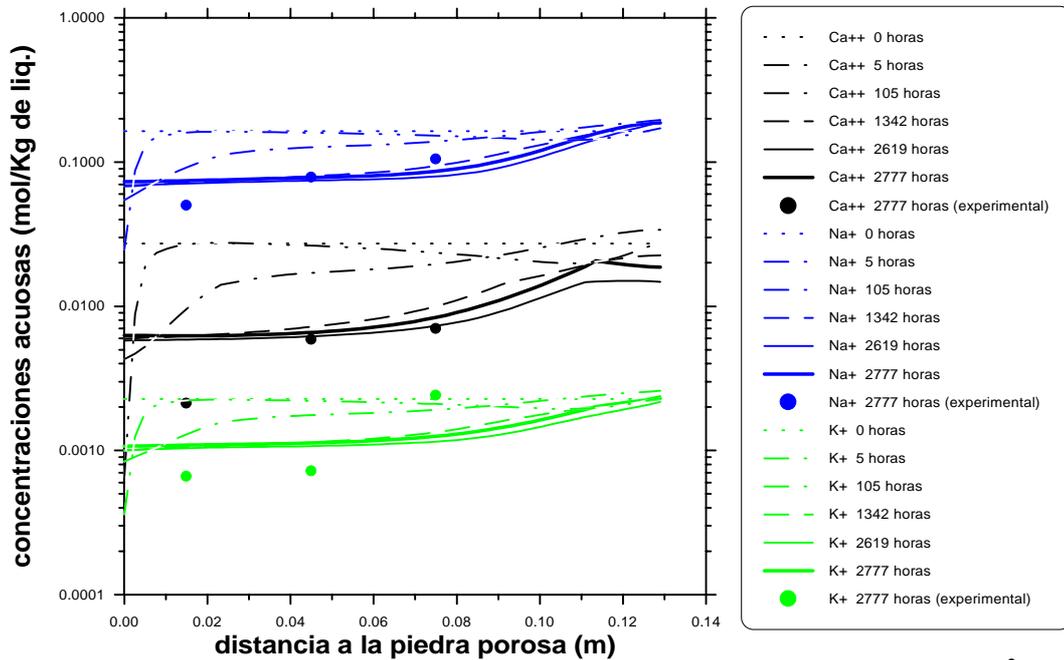


Figura 4.7. Distribución de las concentraciones totales acuosas de las especies Ca^{2+} , Na^+ y K^+ en la muestra. Comparación entre los valores calculados por el modelo (líneas) y medidos (símbolos).

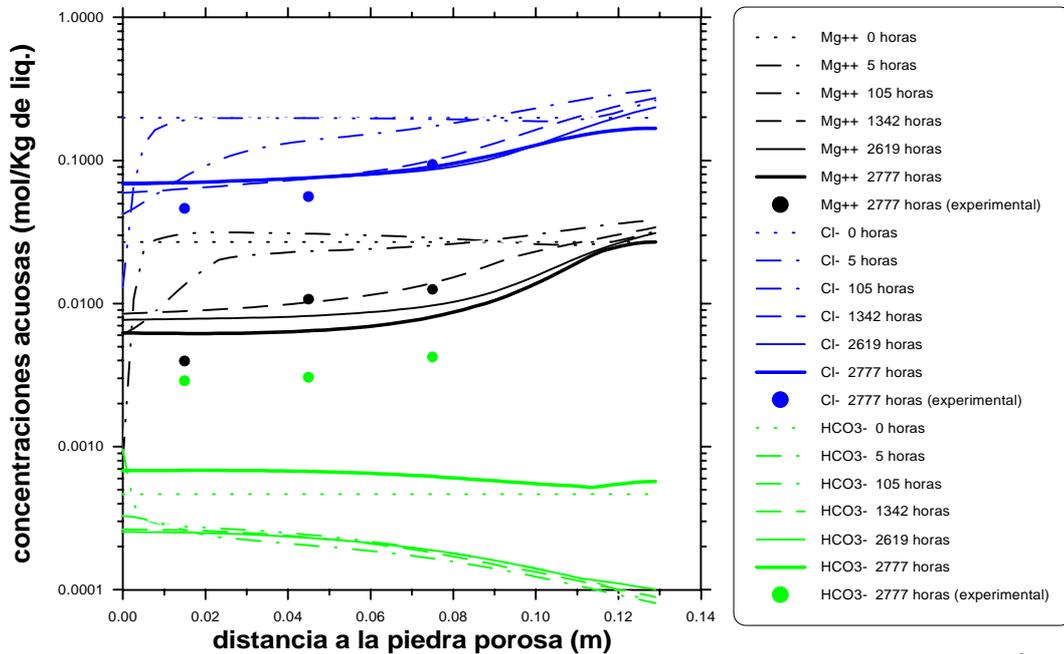


Figura 4.8. Distribución de las concentraciones totales acuosas de las especies Mg^{2+} , Cl^- y HCO_3^- en la muestra. Comparación entre los valores calculados por el modelo (líneas) y medidos (símbolos).

Según indica el modelo, inicialmente hay dilución de todas las especies acuosas cerca de la piedra porosa, pero con la progresión del ensayo se verifica una tendencia a la uniformidad de las concentraciones debido básicamente a la difusión molecular. En la figura 4.9 se observa de nuevo el efecto de dilución en las proximidades de la piedra porosa, pero también se nota que cerca del calentador la fuerza iónica aumenta indicando una mayor concentración de sales debido a la evaporación inicial del agua. Los resultados experimentales y calculados se aproximan satisfactoriamente. La fuerza iónica casi siempre por debajo de 0.3 molal es una indicación de que la aplicación del modelo B-dot para el cálculo de los coeficientes de actividad de las especies acuosas en solución diluida es adecuada (Bethke, 1996).

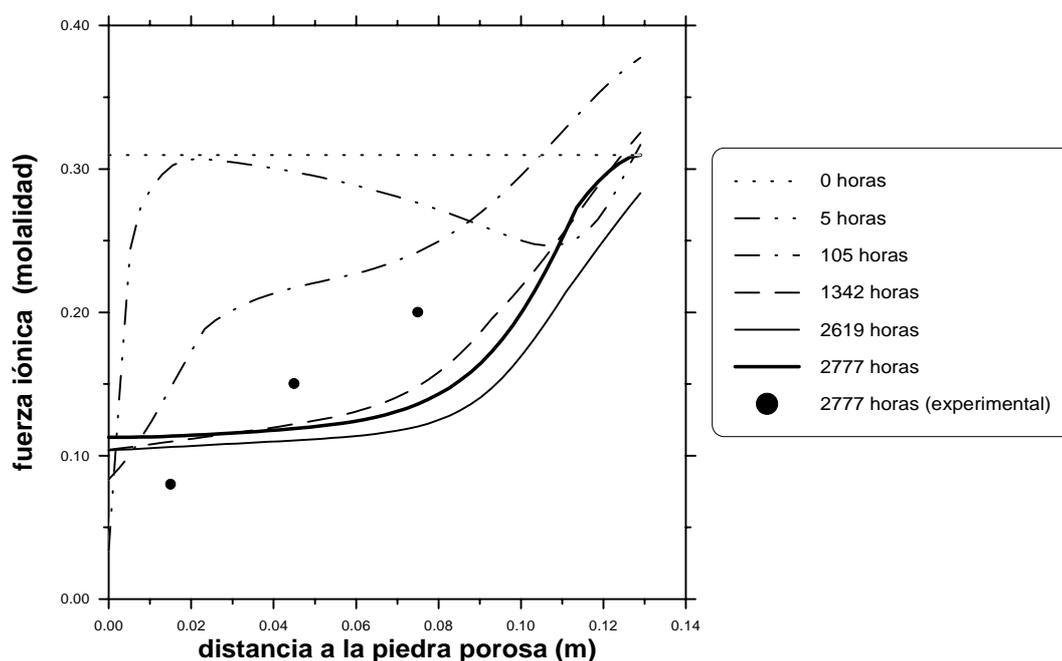
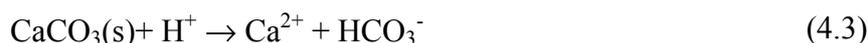


Figura 4.9. Distribución de la fuerza iónica en la muestra. Comparación entre los valores calculados por el modelo (líneas) y medidos (símbolos).

Excepto para el HCO_3^- , después de la fase de enfriamiento todas las especies acuosas presentan concentraciones más diluidas que antes del ensayo (figuras 4.7 y 4.8). La concentración del HCO_3^- y el pH están controlados directamente por el equilibrio con la calcita y el gas carbónico. En el enfriamiento, la solubilidad de la calcita aumenta cuando la temperatura baja, causando su disolución:



Esta disolución de calcita debido al enfriamiento explica el aumento del HCO_3^- observado en la figura 4.8, que no fue lo suficientemente grande para alcanzar los valores experimentales. Igualmente se debería esperar un aumento de la concentración del Ca^{2+} , pero

esta también se encuentra bajo la influencia de los procesos de intercambio de cationes de la arcilla. La disolución de calcita consume H^+ , lo que hace el pH aumentar con el enfriamiento de la celda, como se puede ver en la figura 4.10.

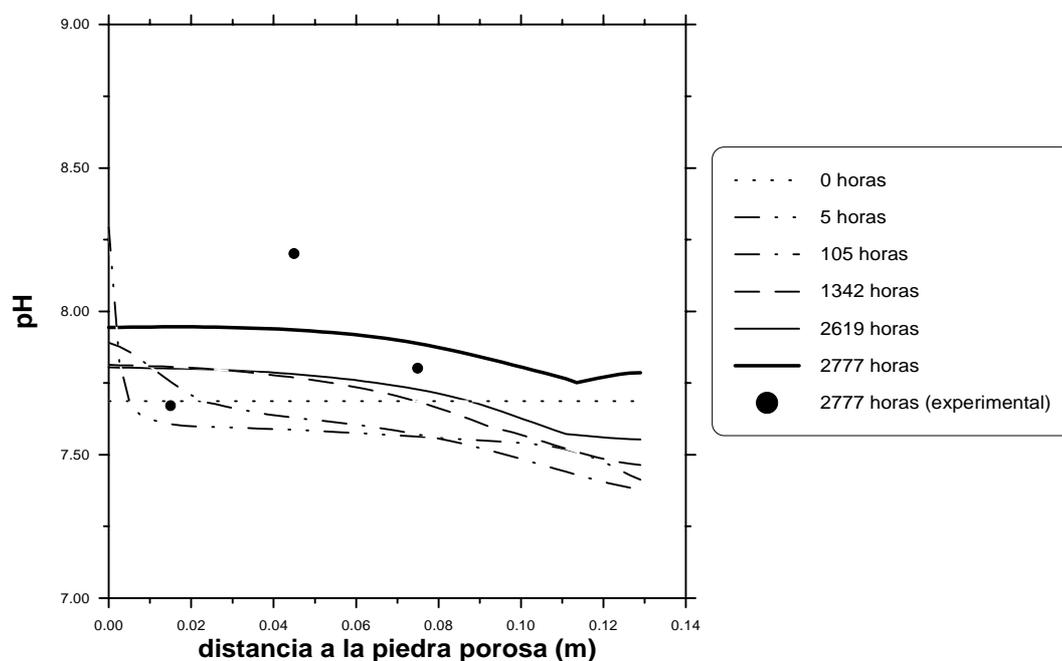


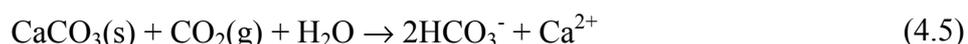
Figura 4.10. Distribución del pH en la muestra. Comparación entre los valores calculados por el modelo (líneas) y medidos (símbolos).

En la figura 4.10 se puede apreciar que el pH en toda la bentonita (valores medidos y calculados) varía muy poco durante el ensayo debido a la presencia de calcita y el equilibrio con el gas carbónico, estando casi siempre entre 7,5 y 8,5. Este es un resultado importante porque garantiza la estabilidad termodinámica de la fracción arcillosa (FEBEX, 2000).

Esta capacidad tampón del sistema en el control del pH es el punto de partida para establecer un mecanismo que explique la química de la arcilla en la principal fase del ensayo, que es el mantenimiento de la temperatura a $100^{\circ}C$ (de 5 a 2619h). En la figura 4.11 se puede ver que la tendencia general de la calcita es a disolverse y así, según (4.3), a consumir H^+ . Esto ocurre principalmente cerca de la piedra porosa debido a la hidratación. Cerca del calentador se observa una pequeña precipitación debido a la evaporación inicial del agua en esta zona. Para mantener una presión parcial constante de $10^{-3.5}$ atm, el $CO_2(g)$ contrarresta esta tendencia de aumento de pH (disolución de calcita) aumentando el consumo de $CO_2(g)$ y consecuentemente produciendo H^+ :



Por tanto, donde hay disolución de calcita (zona hidratada) se observa en la figura 4.12 un mayor consumo (valores negativos) de $\text{CO}_2(\text{g})$, mientras donde hay precipitación de calcita (cerca del calentador) se verifica producción de gas carbónico. El mecanismo de disolución de calcita y consumo de gas carbónico que principalmente se observa en la probeta se obtiene combinando las reacciones (4.3) y (4.4):



Este sencillo mecanismo propuesto en (4.5) también sirve para explicar la resistencia a la dilución que presenta el HCO_3^- , presentando mayores concentraciones donde más hidratada se encuentra la muestra (figura 4.8) - comportamiento no compartido por los demás solutos y potenciado por la mayor solubilidad de la calcita en la zona de menor temperatura. El H^+ producido en (4.4) se consume en (4.3), tamponando el pH del sistema agua-bentonita.

En la figura 4.13 se puede ver la distribución de los cationes intercambiables en la muestra de bentonita. Según el modelo, el Ca^{2+} producido en (4.5) es absorbido por la arcilla (convirtiéndose en CaX_2) reemplazando el NaX en el complejo de cambio. Según el modelo, la arcilla mantuvo el MgX_2 absorbido y liberó Na^+ en la solución, de acuerdo con su mayor afinidad por los cationes bivalentes.

Aunque hay cierta coincidencia entre los resultados experimentales y los calculados por el modelo en la mayor parte de la muestra, cerca del calentador el modelo es incapaz de predecir la clara tendencia verificada en el ensayo de sustitución del MgX_2 y CaX_2 por el NaX en la arcilla. En lugar de eso, en las zonas con temperatura más altas que 70°C , el modelo tiende a sustituir el NaX por el CaX_2 manteniendo el MgX_2 aproximadamente constante.

Este es un punto de la modelación geoquímica que debe ser mejorado. Hay que decir que estas diferentes tendencias entre el modelo y el ensayo se verifican para cualquiera de los conjuntos de coeficientes de selectividad (determinados aquí y en FEBEX (2000)) que los consideran como constantes.

Con respecto a esto, es interesante tener en cuenta algunas observaciones experimentales. Se observó en este y en otros ensayos semejantes (FEBEX, 1999) que la *CIC* determinada después del tratamiento termohidráulico disminuía cerca del calentador (3% respecto a la media). Esta disminución también se verificó en la superficie específica externa (BET) de la arcilla y en la proporción de poros pequeños registradas en porosimetrías. El cambio de tales propiedades de la arcilla se atribuyó a la agregación de las partículas de motmorillonita por efecto del calor y/o de la precipitación de sales. El modelo geoquímico no los considera, suponiendo la *CIC* y los coeficientes de selectividad constantes en toda la muestra e invariables con la temperatura.

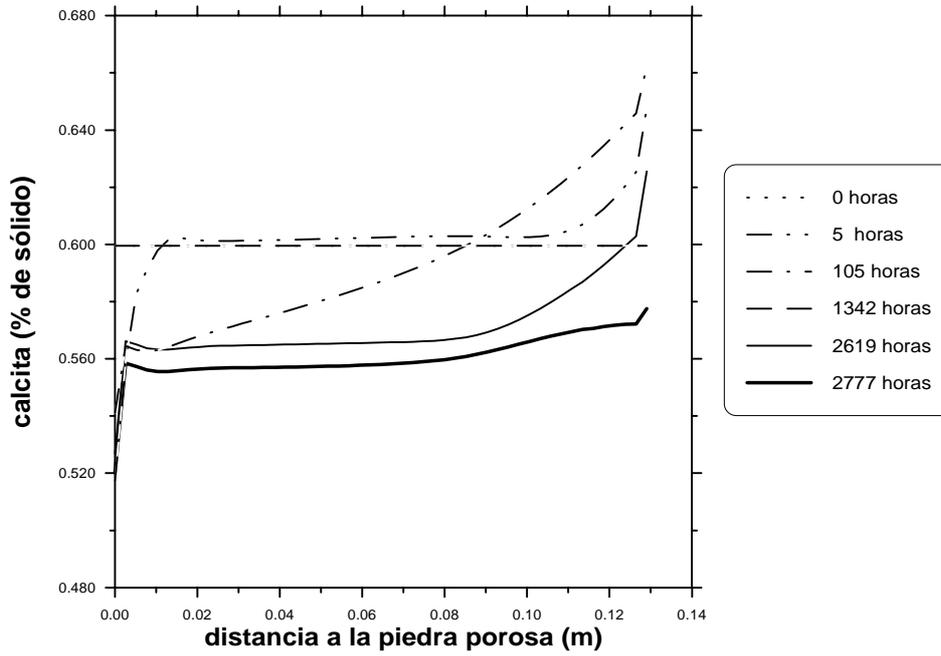


Figura 4.11. Distribución de calcita en la muestra.

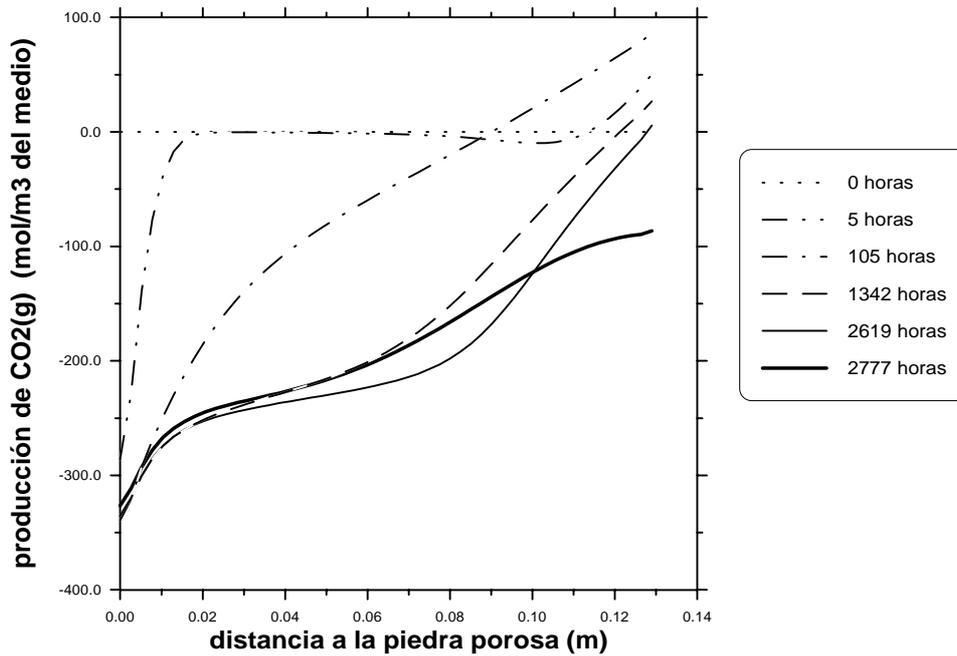


Figura 4.12. Producción (valores positivos) de gas carbónico en la muestra.

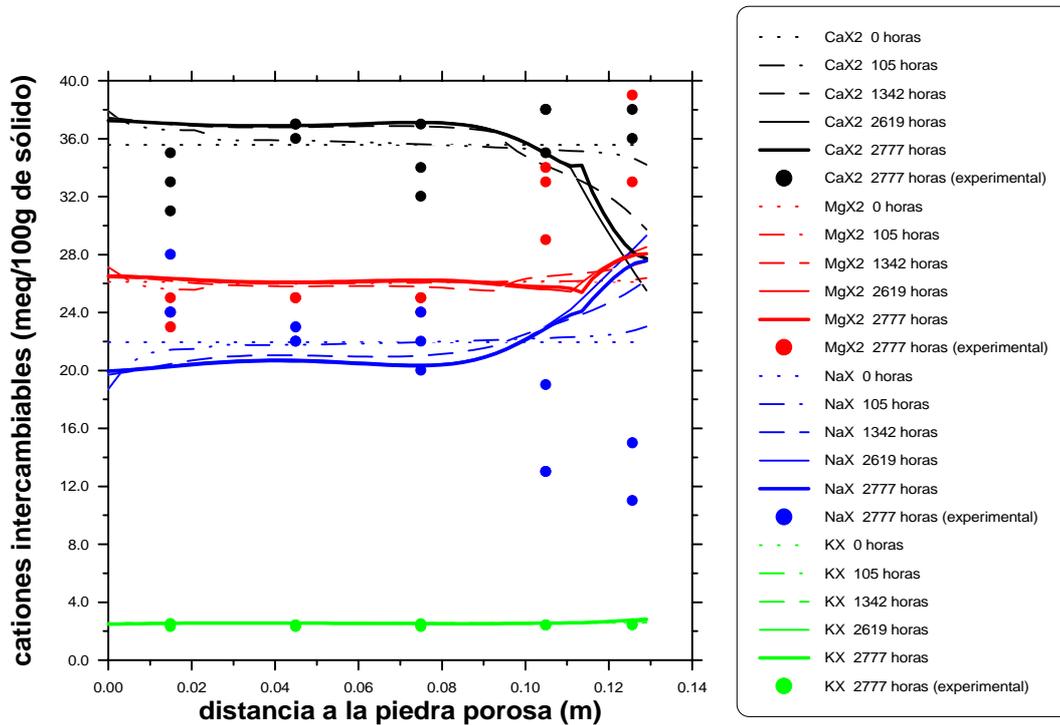


Figura 4.13. Distribución de los cationes intercambiables en la muestra. Comparación entre los valores calculados por el modelo (líneas) y medidos (símbolos).

En un estudio complementario realizado con CODE_BRIGHT, se verificó que se puede mejorar el ajuste del modelo a los resultados experimentales considerando la dependencia de los coeficientes de selectividad con la fracción equivalente del catione de referencia (NaX), tal como se hizo en Appelo (1994). Pero la falta de consistencia teórica de los parámetros ajustados para esta ley no justifica su utilización. Este aspecto puntual de la modelación geoquímica sigue abierto a futuras investigaciones.

Analizando la dinámica de los demás minerales presentes en el sistema, se puede ver en la figura 4.14 que la calcedonia se disuelve en los dos extremos de la celda. En la zona cerca de la piedra porosa hay tendencia a la dilución del $\text{SiO}(\text{aq})$ debido a la hidratación con el agua destilada, resultando en la disolución de la calcedonia. Ya en la zona del calentador, la calcedonia presenta mayor solubilidad, aumentando las concentraciones del $\text{SiO}_2(\text{aq})$ y originando un flujo por difusión molecular de este soluto hacia las zonas más frías de la probeta. Este proceso tiende a desarrollar un frente de disolución de calcedonia que camina hacia la piedra porosa (zona más fría) hasta que se disuelva toda la calcedonia presente en la zona caliente. Esto no ocurrió únicamente debido a la corta duración del ensayo.

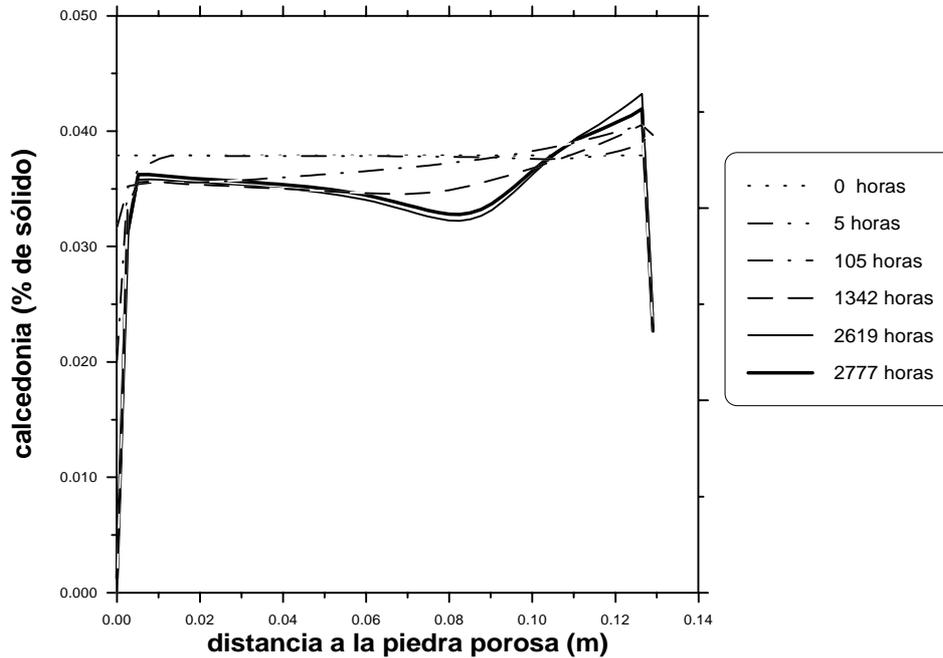


Figura 4.14. Distribución de calcedonia en la muestra.

Los sulfatos presentan una dinámica un poco más compleja que los demás minerales. El yeso es el mineral sulfato más estable a bajas temperaturas, pero por encima de los 50°C el yeso pierde agua y se convierte en anhidrita:



La reacción (4.6) genera en las primeras horas del ensayo un frente de disolución de yeso y precipitación de anhidrita que empieza en el calentador y se dirige hacia las zonas más frías de la probeta (figuras 4.15 y 4.16).

En la figura 4.15 se verifica también que en la zona de la piedra porosa hay disolución de yeso debido a la hidratación con agua destilada, obviamente subsaturada respecto a este mineral. Una vez que todo el yeso se convierte en anhidrita en la probeta, se desarrolla un frente de disolución de este mineral hacia el calentador (figura 4.17). La razón de este frente está en el aumento de la solubilidad de la anhidrita con la disminución de la temperatura. Como el ion Ca^{2+} tiene su concentración controlada por el sistema carbonatos/intercambio de cationes, el SO_4^{2-} se ve obligado a satisfacer el equilibrio de la anhidrita en el sistema. Esto resulta que en las zonas donde hay anhidrita, el SO_4^{2-} presentará mayores concentraciones donde esté más frío (figura 4.18), generando un gradiente de concentraciones que transporta por difusión molecular el SO_4^{2-} hacia el calentador. Impulsado por este mecanismo, el frente de disolución de anhidrita va caminando hacia el calentador, causando una gran acumulación de mineral en esta zona (figura 4.17). La evaporación y consecuente aumento de

concentraciones acuosas también contribuyen a la acumulación de este mineral en la zona caliente.

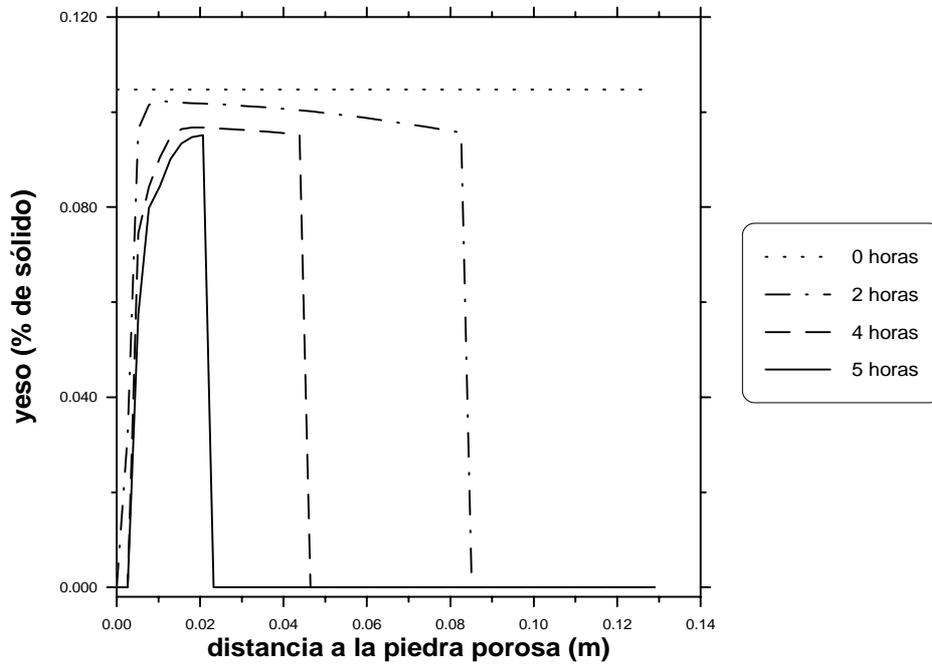


Figura 4.15. Distribución de yeso en la muestra en la fase de calentamiento.

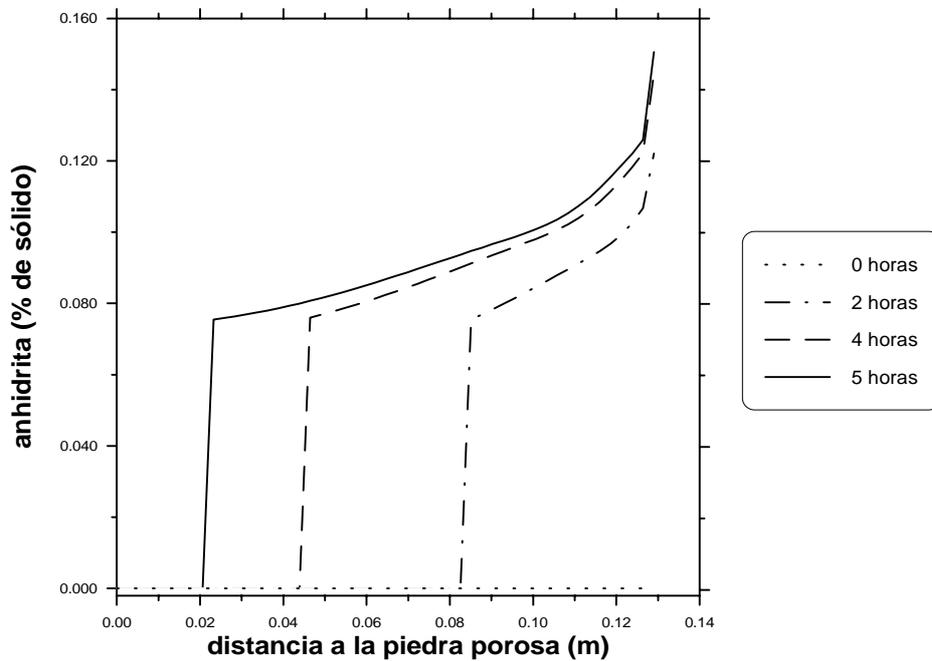


Figura 4.16. Distribución de anhidrita en la muestra en la fase de calentamiento.

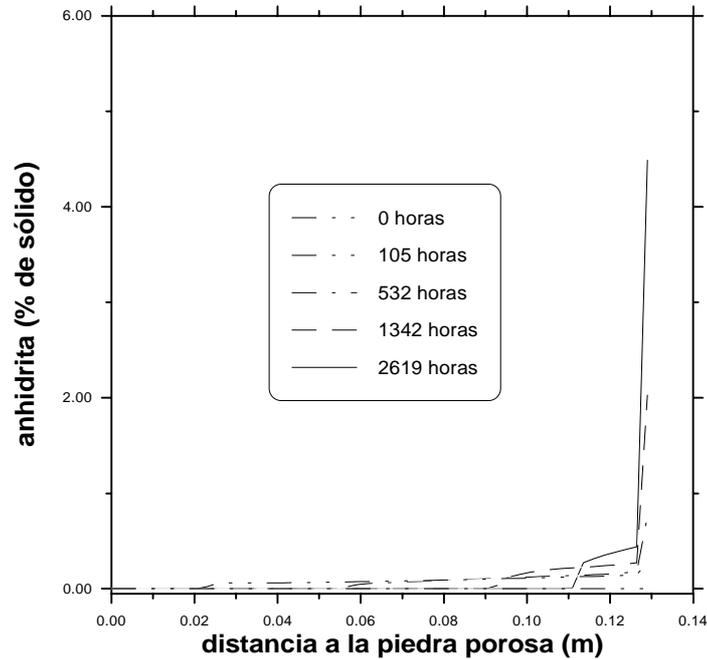


Figura 4.17. Distribución de anhidrita en la muestra hasta el fin del ensayo.

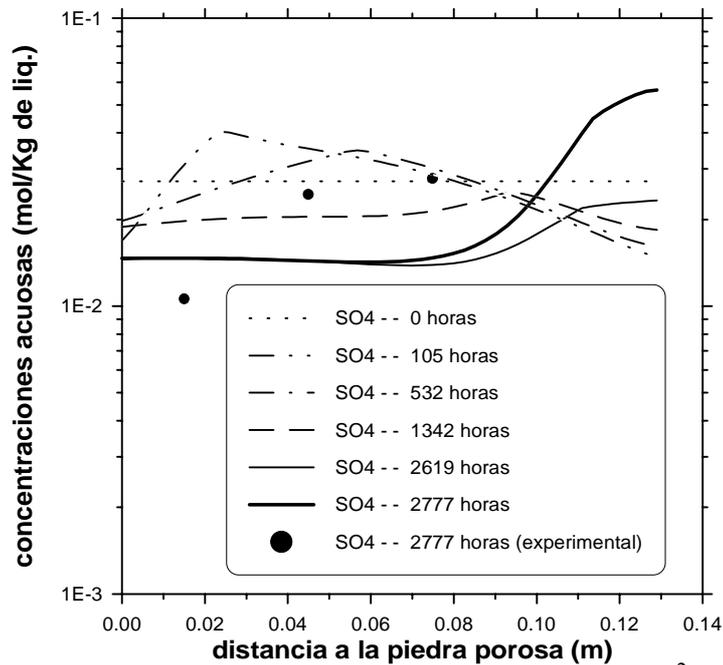


Figura 4.18. Distribución de las concentraciones acuosas de SO_4^{2-} en la muestra. Comparación entre los valores calculados por el modelo (líneas) y medidos (símbolos).

En ensayos de celdas semejantes a éste, realizados por CIEMAT, la observación por medio de microscopio electrónico de la pared del calentador ha revelado la existencia de una fina

película de yeso precipitado (FEBEX, 1997a). Por medio de microscopio óptico, también se verificó la acumulación de calcita en las zonas cercanas al calentador (FEBEX, 1999). Estas evidencias experimentales son consistentes con el modelo teórico. En el modelo, la anhidrita que se acumula en el calentador se convierte en yeso en la fase de enfriamiento, siguiendo el camino inverso de la reacción (4.6).

En general se puede concluir que la modelación de la celda CT18 con CODE_BRIGHT es satisfactoria, aunque hay algunos puntos que deben ser mejorados, como el comportamiento geoquímico de la fracción arcillosa a temperaturas superiores a los 70°C. Resultados numéricos y mediciones experimentales coinciden satisfactoriamente para la mayoría de las variables THM y químicas y la modelación es cualitativamente consistente con observaciones al microscopio realizadas en los ensayos de celdas y relacionadas con la precipitación de minerales en la zona caliente de la muestra.

4.3. APLICACIÓN A LA INGENIERÍA DE PETRÓLEO

En esta sección se estudia el problema de deposición masiva de minerales en las inmediaciones del pozo de producción cuando se estimula la producción de petróleo inyectando en el yacimiento un tipo de agua (generalmente agua del mar) químicamente incompatible con el agua original de la formación (Yuan & Todd, 1991; Atkinson & Mecik, 1997). Este proceso conlleva a la formación de zonas de daño en la matriz porosa y a la acumulación de incrustaciones en el interior de las tuberías del pozo de producción (Crabtree *et al.*, 1999; Sorbie & Mackay, 2000).

El resultado final del proceso es la disminución de la producción de petróleo. En casos extremos, se debe interrumpir la producción para que se ejecute el tratamiento del material dañado. En la figura 4.19 se observa como la formación de incrustaciones en las tuberías del sistema de extracción de petróleo reduce su diámetro a más de un 40% del área de fluencia e impide el acceso de las herramientas de reparación del pozo a las secciones inferiores (Crabtree *et al.*, 1999). La deposición de minerales también puede ocurrir en el medio poroso, disminuyendo su porosidad, permeabilidad y consecuentemente la producción de fluidos (figura 4.20).

Formulaciones de transporte reactivo en medio poroso multifásico constituyen una herramienta extremadamente útil en la prevención y reparación de los problemas causados por este fenómeno. A través de la modelación numérica del proceso de inyección se conoce la evolución de las zonas de daño en el yacimiento y el tipo de agua producida en el pozo. De hecho, el primer paso en el diseño de un programa de remediación realmente efectivo desde el punto de vista económico consiste en identificar la ubicación de los depósitos de minerales y la composición de los mismos (Crabtree *et al.*, 1999).



Figura 4.19. Deposición de mineral (carbonato de calcio) en las tuberías del sistema de extracción de petróleo (Crabtree *et al.*, 1999).

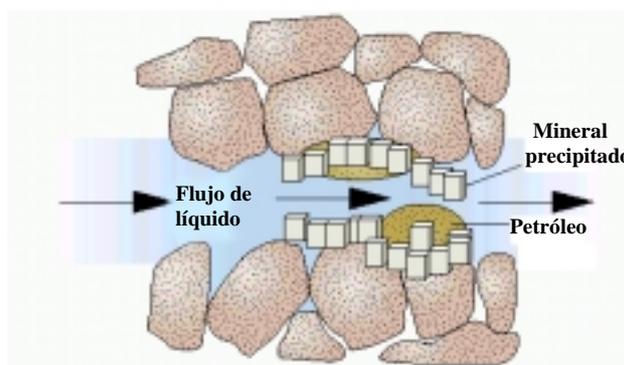


Figura 4.20. Representación esquemática del daño en la matriz porosa. Depósitos de minerales restringen el flujo de fluidos a través del yacimiento provocando pérdida de permeabilidad (Crabtree *et al.*, 1999).

Se ha implementado un modelo geoquímico (Yuan & Todd, 1991) en CODE_BRIGHT donde los minerales pueden precipitar tanto por la mezcla de aguas químicamente incompatibles como por los cambios de temperatura y presión de las aguas inyectada y producida en los pozos (autosedimentación). Se ha realizado una simulación numérica del mecanismo de formación de zonas de daño en el yacimiento debido a la mezcla de aguas químicamente incompatibles. Esta simulación numérica también es capaz de prever la formación de incrustaciones en el sistema de extracción de petróleo (pozo de producción).

El modelo geoquímico propuesto por Yuan & Todd (1991), implementado en el módulo de transporte reactivo de CODE_BRIGHT, está basado en la familia de los modelos de Pitzer para salmueras (sección C.2 del apéndice C) y es capaz de prever cuantitativamente la precipitación de sulfatos cuando se inyecta agua del mar (rica en SO_4^{2-}) en una formación cuya agua de los poros contiene los cationes Ba^{2+} y Sr^{2+} . El resultado de la mezcla de estos dos tipos de agua es la precipitación de los minerales BaSO_4 y SrSO_4 (figura 4.21). En la simulación numérica, el agua de la formación corresponde al agua del Campo de Forties en el Mar del Norte. Las composiciones químicas del agua de la formación y del agua del Mar del Norte se encuentran en la tabla IV. Entre otros, Osborne *et al.* (1994) y Yuan *et al.* (1994) relatan que estas incrustaciones de sulfatos son típicas del Mar del Norte.

Las especies primarias consideradas en el modelo geoquímico (además del agua) se encuentran en la tabla IV. Las únicas especies secundarias son los minerales que pueden precipitar debido a la mezcla de aguas del mar y de la formación. El modelo de Yuan & Todd (1991) considera la precipitación de los sulfatos SrSO_4 , BaSO_4 , yeso y anhidrita. Pero en el ejemplo que se presenta, la mezcla del agua del Mar del Norte y del Campo de Forties sólo produce los minerales SrSO_4 y BaSO_4 . Tal como se discute en la sección C.2 (apéndice C), modelos basados en la familia de modelos de Pitzer no tienen en cuenta la distribución de las

especies en solución y, por tanto, no consideran explícitamente especies secundarias acuosas. En el modelo de transporte reactivo, se considera la hipótesis de equilibrio local para las reacciones de disolución/precipitación de los minerales en la formación (Bertero *et al.*, 1988).

En el ejemplo de aplicación se considera la formación estratificada y con permeabilidad variable (figura 4.22), donde en cada capa la permeabilidad horizontal (K_h) es diez veces superior a la vertical. Se consideró para todo el medio poroso una porosidad uniforme de $\phi = 0,2$ y para el transporte de solutos una dispersividad longitudinal de 1m y transversal de 0,1m. El yacimiento comprende las capas 1 a 5 y se considera un acuífero donde no se extrae petróleo. Por tanto, conforme se ilustra en la figura 4.22, los pozos de inyección y producción se completan entre las capas 1 y 5.

Tabla IV. Tipos de aguas utilizadas en la modelación numérica.
Aguas del Campo de Forties y del Mar del Norte (Yuan & Todd, 1991).

Especies primarias	Agua de la formación		Agua del Mar del Norte	
	(mg/L)	(M)	(mg/L)	(M)
Na ⁺	30200	1,4412	11000	0,4961
Ca ²⁺	3110	0,0851	403	0,0104
Mg ²⁺	480	0,0217	1320	0,0563
K ⁺	430	0,0121	340	0,0090
Ba ²⁺	250	0,0020	0	0
Sr ²⁺	660	0,0083	0	0
Cl ⁻	53000	1,6401	19800	0,5790
SO ₄ ²⁻	0	0	2480	0,0268
HCO ₃ ⁻	360	0,0065	135	0,0023
Fuerza iónica	1,7840M		0,7302M	
Fracción másica de agua	0,9115		0,9645	

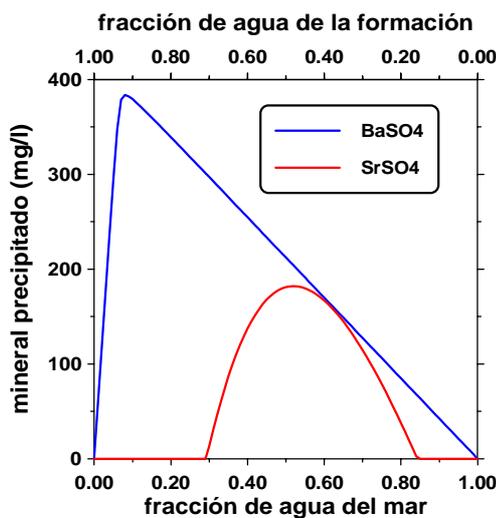


Figura 4.21. Precipitación de los minerales SrSO₄ y BaSO₄ cuando se mezclan los dos tipos de agua de la tabla IV a 25°C y 300bar (1bar = 0,1MPa).

La consideración de la estratificación del medio poroso es fundamental pues este tipo de heterogeneidad potencia la mezcla de los dos tipos de agua tanto en la formación como en las tuberías del pozo de producción (Sorbie & Mackay, 2000).

La geometría de este problema es semejante a la del trabajo de Sorbie & Mackay (2000), que analizaran este mismo tipo de problema con una formulación de transporte conservativo en medio poroso multifásico. La formulación utilizada por Sorbie & Mackay (2000) no considera la formación de zonas de daño en el yacimiento. Para ellos, que están interesados en estudiar el tipo de agua extraída en el pozo de producción, la mezcla de aguas en la formación es conservativa. Esta puede ser una importante limitación del análisis, pues la precipitación de minerales en la formación cambiará la composición química del agua que llega al pozo de producción.

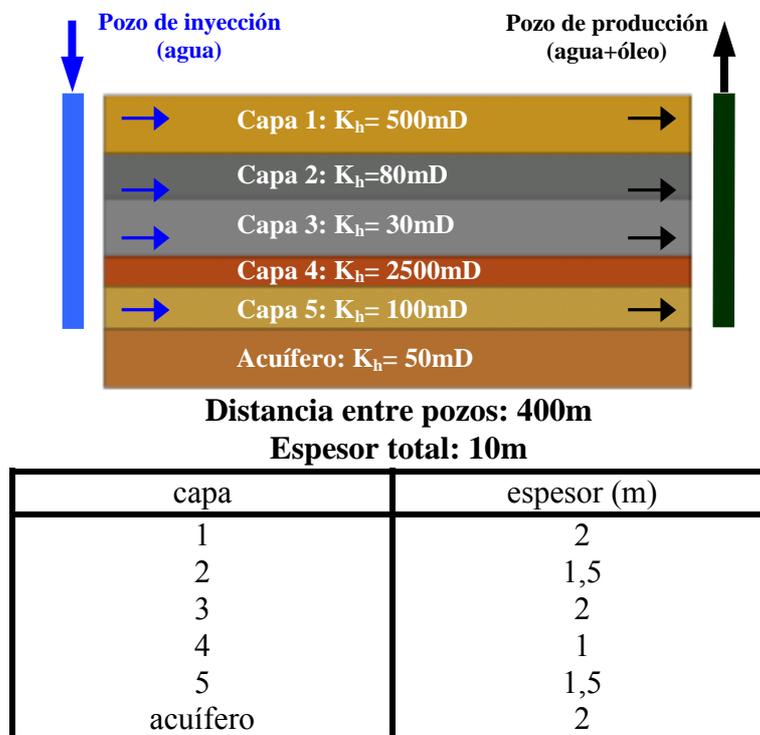


Figura 4.22. Geometría del problema y permeabilidades intrínsecas horizontales (K_h) del acuífero y de los diversos estratos del yacimiento ($1\text{mD} = 9,869 \times 10^{-16} \text{m}^2$). $K_v = 0,1 K_h$.

En este ejemplo de aplicación, se modeló el medio poroso como un medio multifásico con dos fases líquidas: agua ("water": w) y petróleo ("oil": o). En la tabla V se resumen las propiedades de las fases y materiales adoptados en la modelación. En CODE_BRIGHT, se ha considerado para la fase gaseosa las propiedades del petróleo. No se considera el vapor de agua ni aire disuelto y se considera el medio poroso indeformable. Por ello, el problema mecánico no interviene en la modelación.

En las figuras 4.23 y 4.24 se dibujan las respectivas curvas de retención y de permeabilidad relativa para el yacimiento y el acuífero. Estos medios porosos se diferencian básicamente por las curvas de retención adoptas en la figura 4.23, donde se observa que para una misma presión capilar ($P_o - P_w$) el acuífero retiene mucho más agua que el yacimiento. Las ecuaciones y parámetros adoptados para estas curvas se encuentran en la tabla V.

Para el análisis se considera una temperatura constante de 25°C. La presión de agua inicial es de $P_w = 30\text{MPa}$ y la de petróleo de $P_o = 30,3\text{MPa}$, resultando una presión capilar de 0,3MPa uniformemente distribuida en toda la malla. Esta presión capilar corresponde a un grado de saturación de líquido inicial de $S_w = 0,31$ para el yacimiento y $S_w = 0,77$ para el acuífero. La composición química inicial del agua de la formación viene dada en la tabla IV (Campo de Forties) y el agua inyectada es el agua del Mar del Norte, también a una temperatura de 25°C. Se inyecta el agua a una presión de inyección de 38Mpa, constante en todo el pozo. Se consideró que en el pozo de producción el agua y el petróleo se encuentran a una presión de 30,3MPa. Por tanto, el gradiente medio de presión de agua impuesto es de 0,01925MPa/m.

Tabla V. Propiedades adoptas para las fases fluidas y rocas (yacimiento y acuífero) a 25°C.
Subíndices en la tabla: w = agua ("water") y o = petróleo ("oil").

Densidades	$\rho_w = 1002,6 \exp(4,3 \times 10^{-4} (P_w - 0,1))$ $\rho_o = 870 \exp(4,81 \times 10^{-4} (P_o - 0,1))$
Viscosidades	$\mu_w = 8,2 \times 10^{-10} \text{MPa.s}$ $\mu_o = 1,7 \times 10^{-8} \text{Mpa.s}$
Curva de retención S_w : grado de saturación de agua S_o : grado de saturación de petróleo	$S_e = \frac{S_w - S_{wr}}{S_{ws} - S_{wr}} = \left[1 + \left(\frac{P_o - P_w}{P} \right)^{\frac{1}{1-\chi}} \right]^\chi$ $S_o = 1 - S_w$ <p>Parámetros:</p> <ul style="list-style-type: none"> • yacimiento: $S_{ws} = 0,8$; $S_{wr} = 0,2$; $P = 0,1$; $\chi = 0,6$ • acuífero: $S_{ws} = 0,8$; $S_{wr} = 0,2$; $P = 1,0$; $\chi = 0,5$
Permeabilidades relativas	$k_{rw} = S_e^n$ $k_{ro} = (1 - S_e)^n$ <p>Parámetros:</p> <ul style="list-style-type: none"> • yacimiento: $n = 2$ • acuífero: $n = 3$

La malla de elementos finitos adoptada tiene 8000 elementos (200x40 elementos rectangulares) y para resolver los sistemas lineales del esquema iterativo de Newton-Raphson

se utilizó un algoritmo de gradientes conjugados (método iterativo), que ha tenido un funcionamiento muy superior al método directo (descomposición LU) en términos de tiempo de CPU para el problema de transporte reactivo. Las dimensiones de los elementos rectangulares son de 2m x 0,25m de manera que el número de Peclet de la malla (ecuación (3.27)) en la dirección preferencial de flujo (horizontal) sea $Pe = 2$.

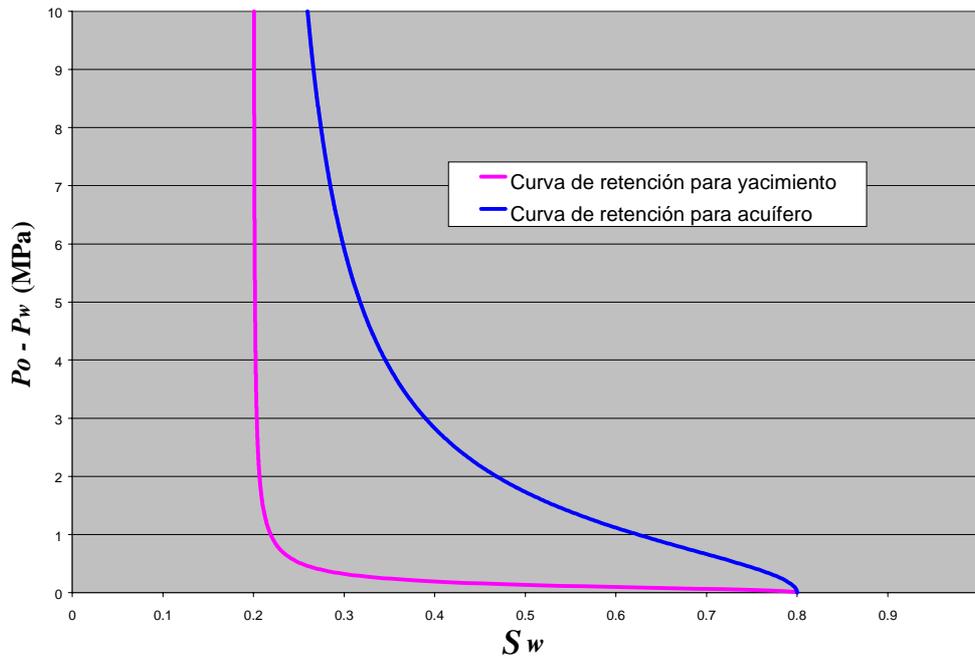


Figura 4.23. Curvas de retención adoptadas para el yacimiento y acuífero.

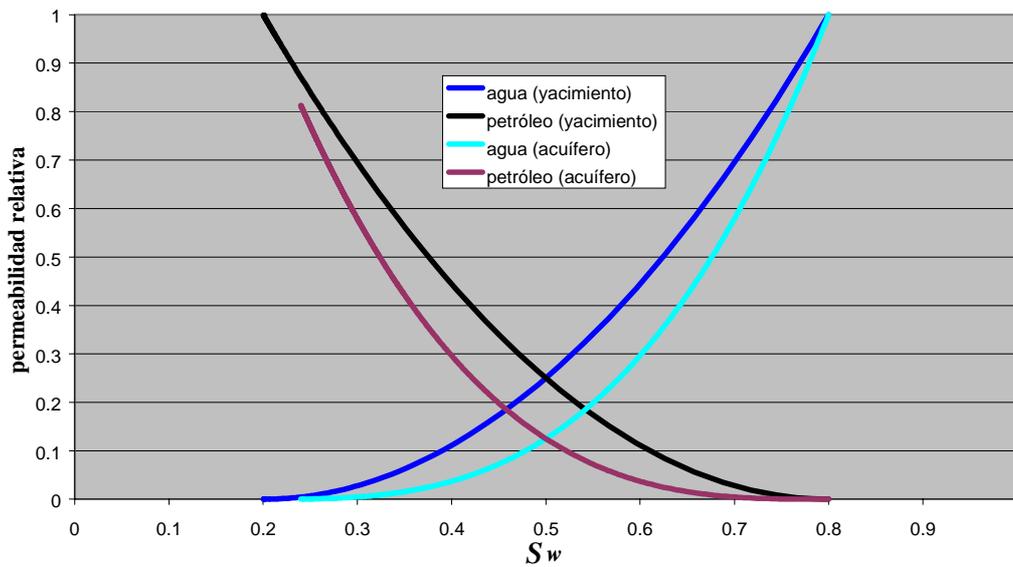


Figura 4.24. Permeabilidades relativas adoptadas para el yacimiento y acuífero.

Se estimó el incremento de tiempo máximo a partir del criterio de estabilidad dado por la ecuación (3.30) para un número de Courant igual a $C_o = 1$:

$$C_o = 1 = \frac{q_w \Delta t}{\phi S_w R \Delta L} = \frac{q_w \Delta t}{0,2 S_w 2} = \frac{q_w \Delta t}{0,4 S_w} \Rightarrow \Delta t = \frac{0,4 S_w}{q_w} \quad (4.7)$$

donde en (4.7) se consideró el caso de transporte conservativo ($R = 1$), $\phi = 0,2$ y $\Delta L = 2m$.

Para q_w se adoptó el flujo de Darcy de la fase líquida acuosa en la capa 4 por ser la más permeable de todas. A partir de la expresión de q_w dada en (B.18), se calcula su componente horizontal utilizando los parámetros de la capa 4:

$$q_w = \frac{K_h k_{rw}}{\mu_w} \nabla P_w = \frac{2,46725 \cdot 10^{-12} S_e^2}{8,2 \cdot 10^{-10}} 0,01925 = 5,792 \cdot 10^{-5} \left(\frac{S_w - 0,2}{0,8 - 0,2} \right)^2 \quad (4.8)$$

donde $K_h = 2,46725 \times 10^{-12} m^2$, $\mu_w = 8,2 \times 10^{-10} MPa.s$ y $\nabla P_w = 0,01925 MPa/m$.

Sustituyendo (4.8) en (4.7) se obtiene:

$$\Delta t = 2486 \frac{S_w}{(S_w - 0,2)^2} \quad (4.9)$$

Para grados de saturación de agua entre 0,4 y 0,7, el incremento de tiempo máximo dado por (4.9) varía entre 7000s y 25000s. Se adoptó finalmente un incremento de tiempo máximo de $\Delta t = 20000s$. Se resolvió el problema de transporte reactivo para un periodo de inyección de 300 días. Conforme se verá a continuación, para la configuración de los pozos adoptada en la figura 4.22, este intervalo de tiempo es consistente con el periodo de explotación económicamente rentable del yacimiento.

En el análisis de los resultados del problema hidráulico se utilizaran parámetros e indicadores de la ingeniería de petróleo. En la figura 4.25 se muestra la evolución de los caudales fraccionales en el pozo de producción. Estos caudales vienen dados por:

$$\begin{aligned} f_w &= \frac{Q_w}{Q_w + Q_o} \\ f_o &= \frac{Q_o}{Q_w + Q_o} \\ f_w + f_o &= 1 \end{aligned} \quad (4.10)$$

donde los caudales fraccionales para el agua (f_w) y el petróleo (f_o) se escriben en función de los caudales volumétricos totales en el pozo de producción (Q_w y Q_o). Dado que el yacimiento se trata de un medio poroso heterogéneo, en el análisis se consideraron estos caudales totales como la suma de los caudales volumétricos producidos en las capas 1 a 5.

En la figura 4.25 se aprecia como la producción de agua siempre aumenta con respecto a la producción de petróleo. Pero aproximadamente a partir de los 100 días se observa como la producción de petróleo disminuye bruscamente mientras la producción de agua aumenta. Posiblemente a partir de los 100 días la extracción de petróleo no será económicamente rentable para la configuración actual de los pozos en el yacimiento.

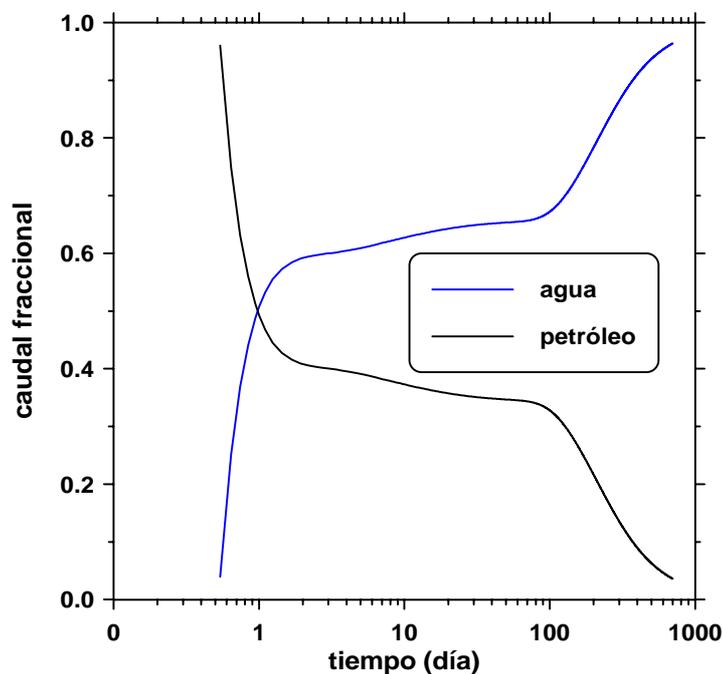


Figura 4.25. Caudales fraccionales de fluidos en el pozo de producción.

Bailey *et al.* (2000) consideran como indicador de rentabilidad económica de un pozo la relación de producción agua/petróleo ("water/oil ratio": WOR). La producción de agua representa un coste adicional a la explotación y a partir de un determinado valor de WOR (límite económico para el WOR) el pozo deja de ser rentable. Estos autores estudian metodologías para diagnosticar y limitar la producción excesiva de agua.

En la figura 4.26 se aprecia la evolución de la relación de producción agua/petróleo (WOR). Se calculó esta relación a través de la ecuación:

$$\text{WOR} = \frac{f_w B_o}{f_o B_w} \quad (4.11)$$

donde B_o y B_w son los factores de volumen de la formación ("formation volume factor": FVF) para el petróleo y el agua, respectivamente. Se introducen estos factores para corregir el volumen producido en el interior del yacimiento a las condiciones de almacenado en superficie (Nind, 1989). Teniendo en cuenta que los fluidos adoptados en la presente aplicación son poco compresibles (ver densidades del agua y petróleo en la tabla V), estas correcciones de volumen para una caída de presión de 30,3 a 0,1MPa son pequeñas (B_o y B_w son aproximadamente iguales 1). Los cambios de densidad serían mayores si el yacimiento no estuviera a la temperatura ambiente (25°C) o si una de las fases fluidas fuese gaseosa.

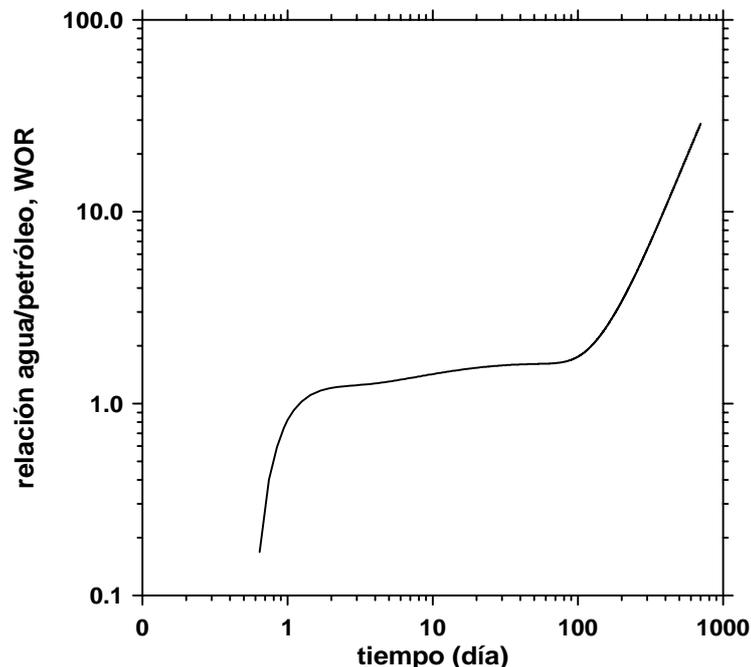


Figura 4.26. Evolución de la relación agua/petróleo (WOR) en el pozo de producción.

Se observa en la figura 4.26 que de 1 a 100 días el WOR aumenta lentamente desde 1 hasta un valor cercano a 2, valores de WOR que en algunas explotaciones pueden ser aceptables. Pero a partir de los 100 días el WOR aumenta rápidamente y posiblemente el pozo ya no será económicamente rentable.

Bailey *et al.* (2000), a través del análisis de la curva WOR versus tiempo, intentan diagnosticar que tipo de problema puede estar ocurriendo en el sistema pozo-formación que resulte en la producción excesiva de agua. En la figura 4.27 se presenta (Bailey *et al.*, 2000) una curva WOR versus tiempo cualitativamente similar a la dada por el modelo en la figura 4.26. El diagnóstico de Bailey *et al.* (2000) para este aumento súbito de WOR es la existencia de un camino preferencial para el agua desde el pozo de inyección hasta el pozo productor, como por ejemplo una discontinuidad discreta en un medio poroso de baja permeabilidad. Aunque para un medio estratificado se esperaría un aumento escalonado del WOR (Bailey *et*

al., 2000), el gran contraste entre las permeabilidades de la capa 4 y las demás capas hace que esta sea un camino preferencial de agua, siendo también aplicable a la curva WOR versus tiempo del modelo (figura 4.26) el diagnóstico de Bailey *et al.* (2000) para la curva de la figura 4.27.

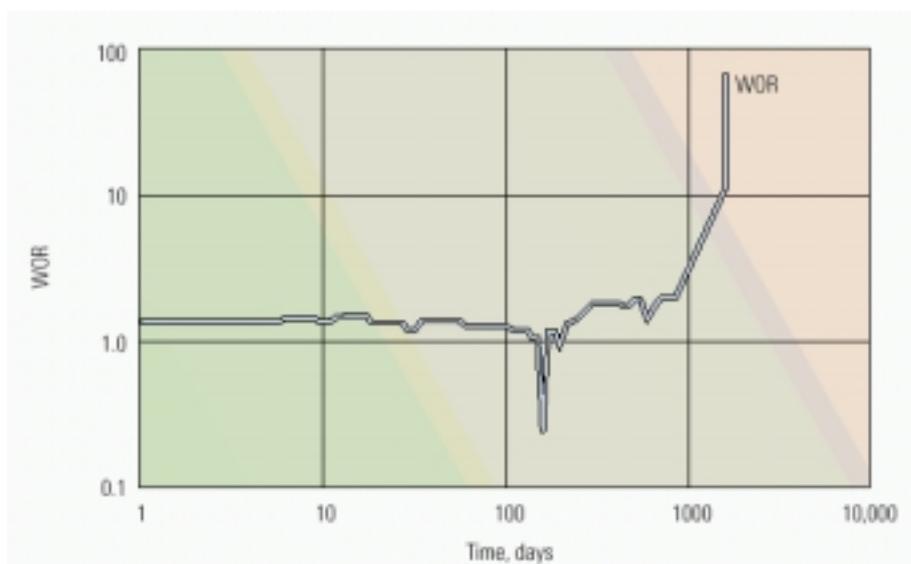


Figura 4.27. Curva WOR versus tiempo indicando la existencia de un camino preferencial para el agua (Bailey *et al.*, 2000).

En la figura 4.28 se visualiza la distribución del ion Cl^- en el medio poroso para 100 y 128 días. Esta especie es conservativa y su concentración será utilizada como indicador del tipo de agua. El agua de la formación tiene una concentración de cloruros de 1,6401M y es más salina que el agua del mar inyectada (0,5790M). Confirmando el análisis que se hizo con el indicador WOR, se observa claramente en la capa 4 la llegada del frente de agua inyectada en el pozo de producción en algún instante entre los 100 y 128 días. El desplazamiento del agua de la formación y del petróleo por el agua inyectada es mucho más rápido por la capa 4 que por las demás capas.

Por tanto, el agua del mar inyectada en la capa 4 llegará al pozo de producción antes de las aguas inyectadas en las capas menos permeables. Esto significa que, a partir de los 100 días, mientras las demás capas producen petróleo y agua de la formación, la capa 4 producirá agua del mar. Una primera observación sobre el problema específico que se desea estudiar aquí es que el mantenimiento de la inyección resultará en la mezcla de los dos tipos de agua en el pozo de producción, pudiendo dañar sus tuberías conforme se ilustró en la figura 4.19. De esto también se concluye que el cambio de salinidad del agua producida puede ser un importante indicador de los procesos que están ocurriendo en la formación durante su explotación.

Ilustrando el proceso de estimulación de la producción de petróleo por la inyección de agua, en la figura 4.29 se presentan las distribuciones del grado de saturación de agua en el medio poroso para diferentes tiempos del análisis. De acuerdo con las curvas de retención de la figura 4.23 y conforme se verifica en la figura 4.29, el acuífero retiene más agua que el yacimiento, pero su influencia en el problema es pequeña debido a su baja permeabilidad.

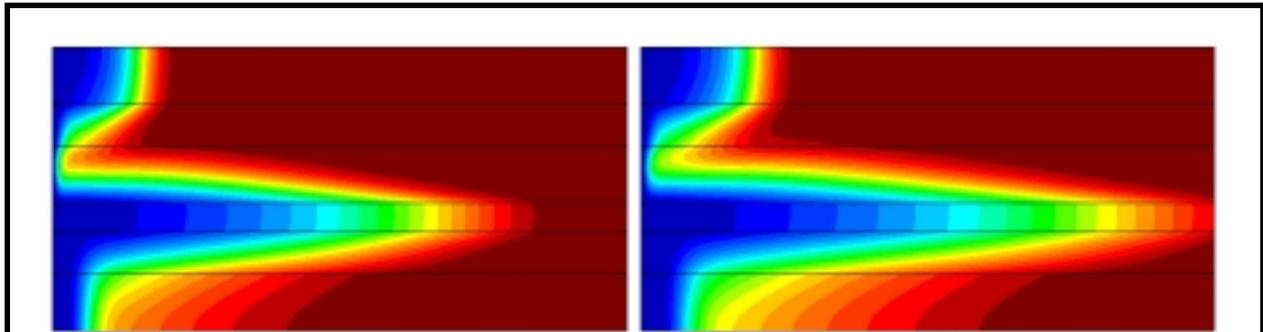
En las figuras 4.30 y 4.31 se puede verificar para diferentes instantes como los respectivos minerales BaSO_4 y SrSO_4 precipitan más en las cercanías de la capa 4 (la más permeable) que en las demás zonas del reservorio. En esta zona, el agua del mar (rica en SO_4^{2-}) inyectada en la capa 4 fluiría más rápidamente que en las capas adyacentes 3 y 5, difundándose y entrando en contacto con el agua de la formación (rica en Ba^{2+} y Sr^{2+}) de estas capas, causando la precipitación de los minerales resultantes de la mezcla de los dos tipos de agua (BaSO_4 y SrSO_4).

Se verifica que las zonas de máximas concentraciones de los minerales no coinciden. Esto es así porque el BaSO_4 y el SrSO_4 compiten por el SO_4^{2-} del agua del mar. Las máximas concentraciones de SrSO_4 ocurren en la parte central de la capa 5 (figura 4.30: (a) y (b)) y, para tiempos superiores a los 230 días (figura 4.30(c)), cerca del pozo productor entre las capas 4 y 5. Por otro lado, las máximas concentraciones de BaSO_4 ocurren en la parte inferior de la capa 5 (figura 4.31: (a) y (b)) y, para tiempos superiores a los 150 días (figura 4.31: (c) y (d)), cerca del pozo productor en la parte central de la capa 5.

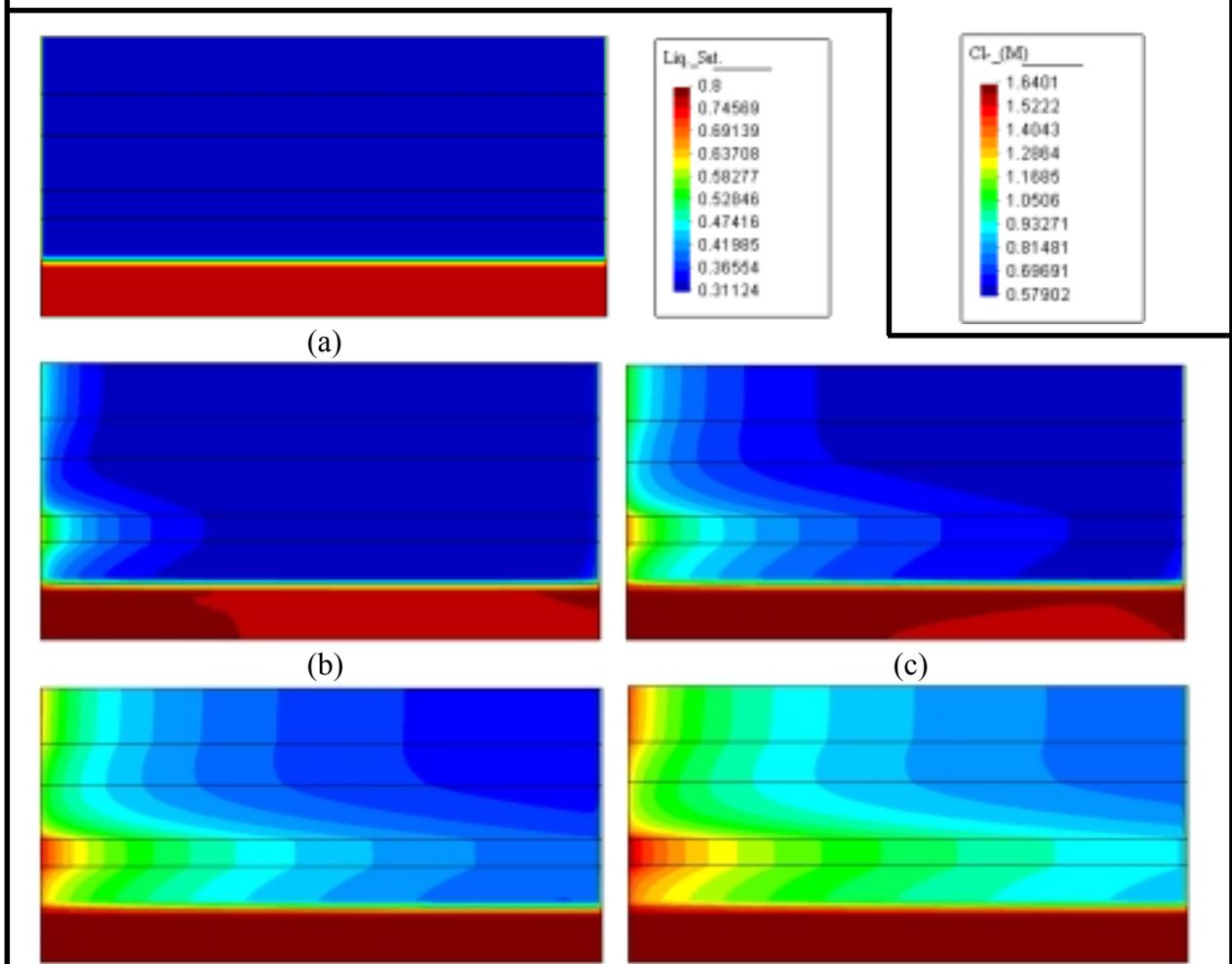
Aunque precipitan en una gran extensión de la formación (sobre todo el BaSO_4), las concentraciones de los minerales precipitados son pequeñas e insuficientes para promover cambios significativos de porosidad y permeabilidad del medio poroso. Por tanto, para este problema se puede decir que el modelo no prevé la ocurrencia de formación de zonas de daño en el reservorio debido a la precipitación de minerales.

Pero es importante observar que la precipitación de minerales en la formación puede cambiar por completo las concentraciones de las especies que participan de las reacciones químicas, tanto en la propia formación como en el agua producida en el pozo. En la figura 4.32 se comparan las distribuciones de las concentraciones del cation Ba^{2+} a los 128 días de iniciada la inyección considerando dos tipos de análisis: (a) transporte reactivo y (b) transporte conservativo.

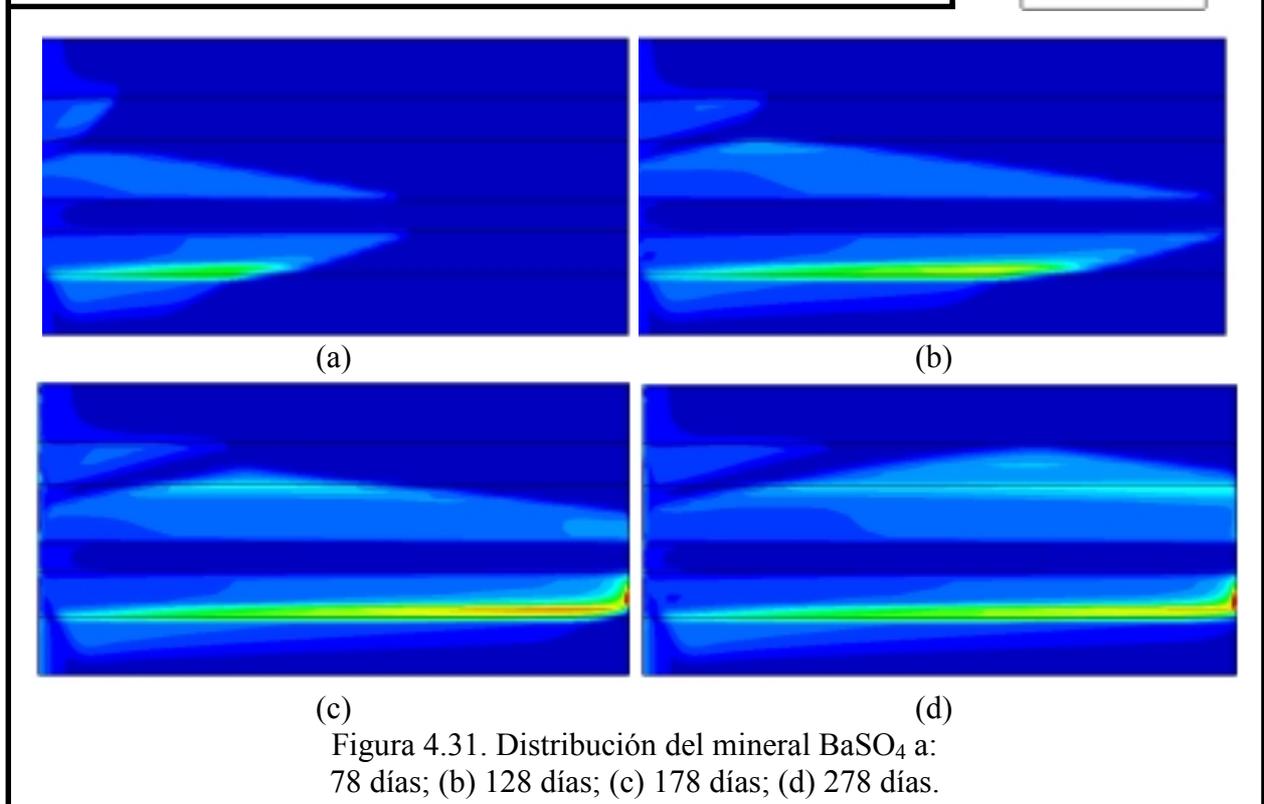
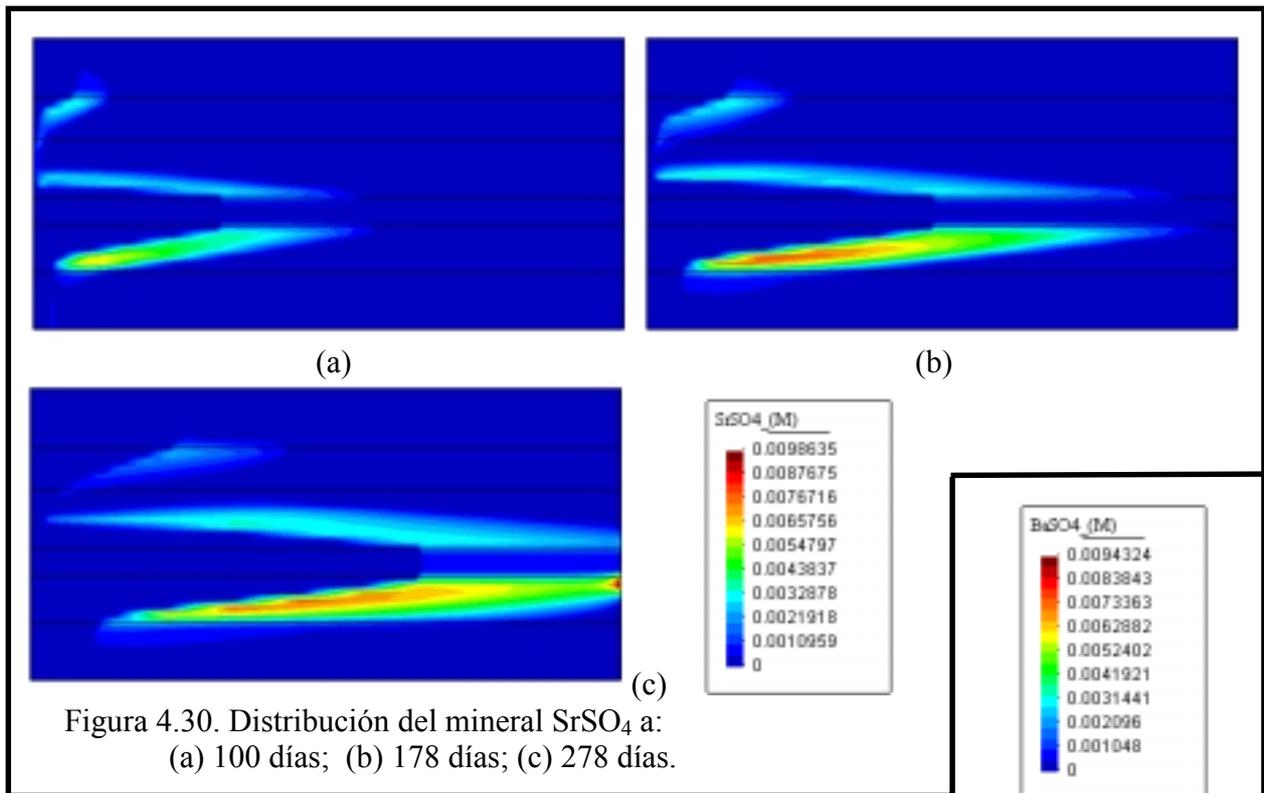
Dada la baja solubilidad del BaSO_4 , se observan concentraciones de Ba^{2+} muy pequeñas (figura 4.32(a)) en las zonas donde este mineral precipita (figura 4.31(b)), y por supuesto muy inferiores a las calculadas en el análisis que no considera la precipitación de los minerales BaSO_4 y SrSO_4 en la formación (figura 4.32(b)). En la capa 4, mientras en el análisis de transporte conservativo se produce un agua todavía semejante al agua de la formación, con altas concentraciones de Ba^{2+} (figura 4.32(b)), en el análisis de transporte reactivo la concentración de Ba^{2+} producida en esta capa es muy baja (figura 4.32(a)).

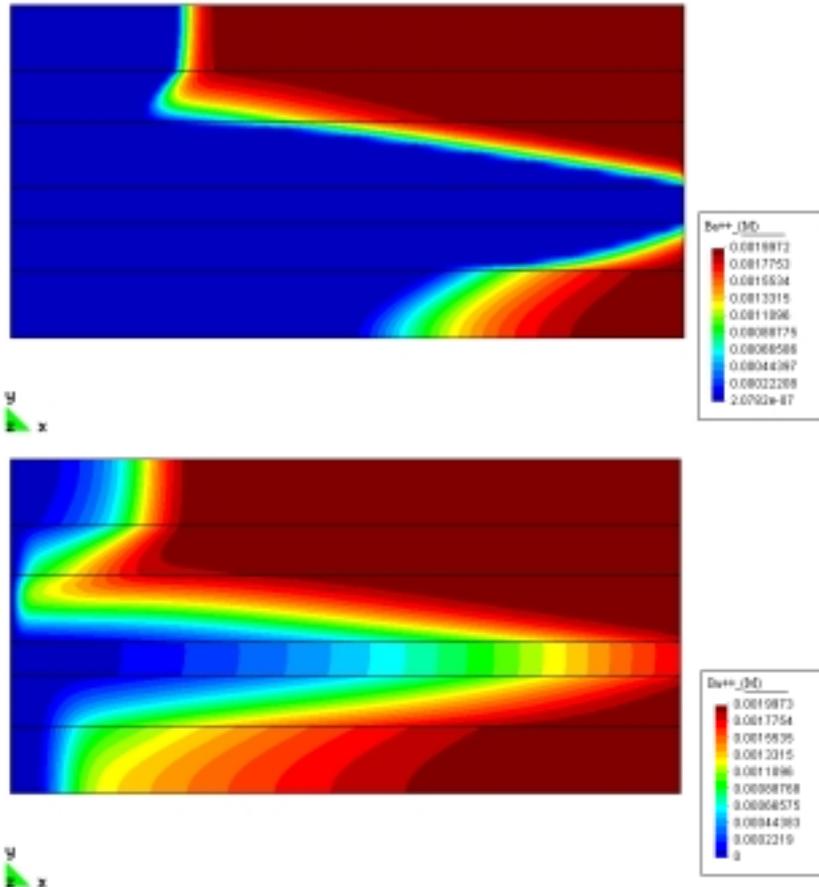


(a) (b)
Figura 4.28. Distribución del anion Cl^- a: (a) 100 y (b) 128 días.



(a) (b) (c) (d) (e)
Figura 4.29. Distribución del grado de saturación de agua a: (a) 0 días; (b) 28 días; (c) 100 días; (d) 228 días; (e) 400 días.





(a) Análisis de transporte reactivo: concentración de bario condicionada a la distribución del mineral BaSO₄ (ver figura 4.31(b)).

(b) Análisis de transporte conservativo: no se considera precipitación de minerales en la formación.

Figura 4.32. Comparación de las distribuciones de las concentraciones de Ba²⁺ en la formación a los 128 días para dos tipos de análisis: (a) transporte reactivo y (b) transporte conservativo.

Se realizó un análisis del agua producida en el pozo para ambos casos de transporte reactivo y transporte conservativo. A partir de los caudales y de las concentraciones del agua producida a lo largo de todo el pozo, se calculan las concentraciones resultantes de la mezcla de toda el agua extraída. Para la especie primaria j , se calcula la concentración total acuosa de la mezcla (Ua_j) en función de las concentraciones y caudales de agua producida en cada capa:

$$Ua_j = \frac{\sum_{k=1}^5 Ua_j^k J_k}{\sum_{k=1}^5 J_k} \quad (4.12)$$

donde Ua_j^k representa la concentración media de la especie primaria j producida en la capa k y J_k es el caudal másico de producción de agua en la capa k .

En la figura 4.33 se aprecia la evolución del índice de saturación ("saturation index": SI) de la mezcla conservativa (sin reacciones químicas) con respecto a los minerales que potencialmente pueden precipitar en el pozo de producción. El índice de saturación viene dado por:

$$SI = \log(\Omega_{\text{mineral}}) \quad (4.13)$$

donde Ω_{mineral} es el estado de saturación de la solución con respecto a un determinado mineral, dado anteriormente en la ecuación (2.42). Para soluciones saturadas con respecto al mineral, $SI = 0$. Cuando $SI < 0$, la solución se encuentra subsaturada, indicando la tendencia a disolución del mineral. En caso de $SI > 0$, la solución se encuentra sobresaturada, indicando la tendencia a precipitación del mineral.

En la figura 4.33, los índices de saturación de los minerales calculados para el caso de transporte conservativo son superiores que los calculados para el transporte reactivo. Esto es así porque, en el problema de transporte reactivo, parte de los iones Ba^{2+} , Sr^{2+} y SO_4^{2-} que llegaría al pozo de producción quedó retenida en la formación bajo la forma de los minerales BaSO_4 y SrSO_4 . Por tanto, las concentraciones de estos iones calculadas por el modelo de transporte reactivo son menores que las calculadas considerando transporte conservativo. Esto queda directamente reflejado en los índices de saturación del agua producida por ambos modelos.

En general, se debe esperar la precipitación de estos sulfatos en la formación cuando el agua de los poros se sobresatura (Bertero *et al.*, 1988), tal como se ha considerado en el modelo de transporte reactivo (equilibrio químico para las reacciones de disolución/precipitación). En este sentido, se puede decir que el modelo de transporte conservativo sobrestima el índice de saturación del agua producida con respecto a los minerales causantes de las incrustaciones.

Analizando cada mineral, se observa que el agua producida presenta altos índices de saturación para el sulfato de bario en los dos tipos de análisis (transporte reactivo y conservativo), indicando una fuerte tendencia a la precipitación de este mineral en el agua producida. Para el sulfato de estroncio, el agua producida se encuentra ligeramente por encima del límite de saturación ($SI = 0$).

Las diferencias entre los análisis de transporte reactivo y conservativo quedan más marcadas cuando se permite que los minerales sobresaturados en el agua producida precipiten (mezcla no conservativa). En la figura 4.34 se presentan para la mezcla no conservativa (a) la evolución de la cantidad de mineral que precipita por día y (b) la acumulación total de

minerales. Una vez más se observa como el análisis de transporte conservativo sobrestima la cantidad de mineral que potencialmente puede precipitar en el pozo de producción.

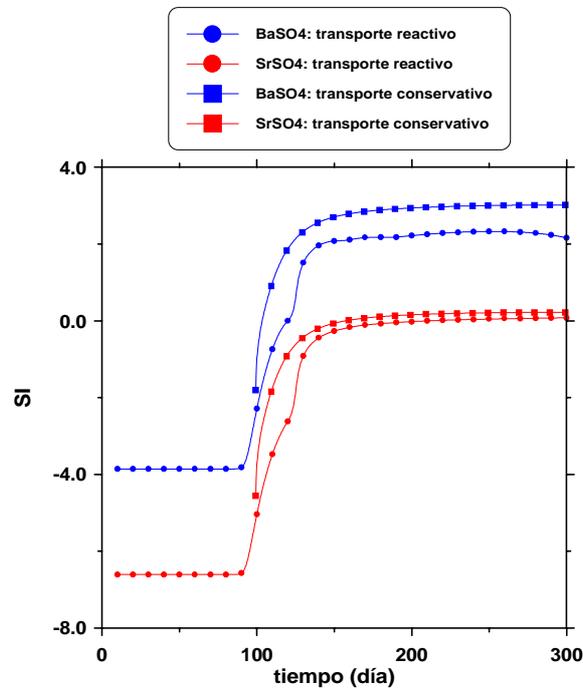


Figura 4.33. Evolución del índice de saturación de la mezcla conservativa con respecto a los minerales $BaSO_4$ y $SrSO_4$.

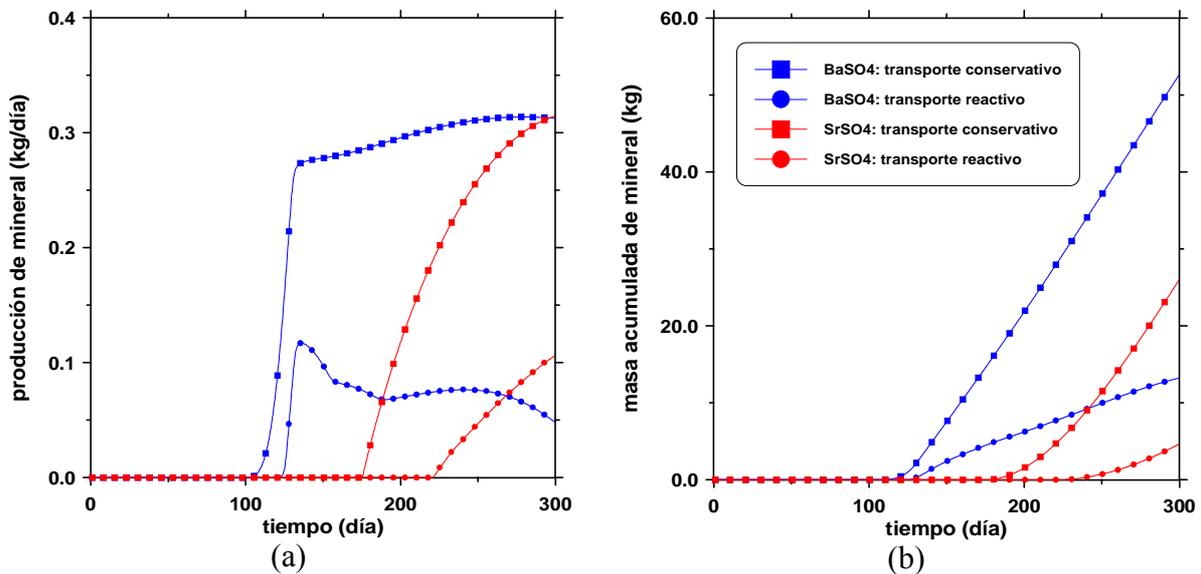


Figura 4.34. Minerales que potencialmente precipitan en el pozo de producción debido a la mezcla no conservativa: (a) mineral producido por día y (b) masa total acumulada.

De hecho, se observa en la figura 4.34(a) cómo la producción diaria de sulfato de bario siempre aumenta en el modelo de transporte conservativo mientras que en el modelo de transporte reactivo, después de alcanzar un pico, la producción disminuye. Esto resulta en una gran diferencia en el cálculo de masa acumulada de BaSO_4 (figura 4.34(b)) para los dos análisis. La masa del mineral acumulada dada por el modelo de transporte conservativo es 3 veces superior a la del modelo de transporte reactivo. Lo mismo se observa para el sulfato de estroncio. Se observa además que en el modelo de transporte conservativo el SrSO_4 empieza a precipitar unos 50 días antes del caso analizado con el modelo de transporte reactivo.

En este análisis es importante observar que, además de considerar la mezcla total del agua producida en el pozo a diferentes profundidades, se admite que en esta mezcla todo el mineral que se encuentra sobresaturado precipitará. En realidad, en el pozo esto no necesariamente tiene que ser así. Por razones cinéticas, el agua producida puede estar sobresaturada con respecto a un determinado mineral sin que este precipite. Por otro lado, es importante tener en cuenta que incrustaciones preexistentes, asperezas en la superficie de las tuberías o incluso juntas y costuras de las tuberías de producción pueden catalizar la reacción (Crabtree *et al.*, 1999) y, una vez iniciado el proceso de formación de incrustaciones, el lapso de tiempo necesario para estrangular el pozo puede ser muy corto.

Por tanto, la cantidad de mineral que precipita en la mezcla no conservativa representa la cantidad de mineral que *potencialmente* puede precipitar y formar incrustaciones en el pozo de producción. La masa de mineral precipitado calculada por este procedimiento, que también es una medida de lo sobresaturada que puede estar la solución, debe ser considerada como un indicador del riesgo de formación de incrustaciones en el pozo de producción. Cuanto mayores las concentraciones calculadas de los minerales, mayor el riesgo de formación de incrustaciones.

Uno de los próximos pasos en esta línea de investigación es el estudio de otros tipos de incrustaciones, como los minerales carbonatados (Atkinson & Mecik, 1997), aumentando el campo de aplicación de CODE_BRIGTH a estos tipos de problemas. Será importante también investigar otras maneras de considerar a heterogeneidad del yacimiento, como por ejemplo, tratando la formación como un medio fracturado.