

Evaluation of biocides used for control of SRB presents in a oilfield water plant

**Orietta R. León, Carmen Cárdenas, Ismenia Araujo
y Jenny Carruyo**

*Centro de Investigación del Agua (CIA)-INPELUZ, Facultad de Ingeniería,
Universidad del Zulia. Maracaibo 4011, Venezuela.*

Abstract

The purpose of this work was to optimize the chemical treatment (application of biocide) in a treatment plant of water formation for injection in wells. In the system, where these waters must be passing around, the quantity of sulphate-reducing bacteria (SRB) is equal or smaller than 100 SRB/mL, by regulations, to avoid the plugging by the deposits and equipment and thus, assure the quality of plant effluents and to guarantee the feasibility of the secondary recovery process of the oil without affecting the respective oil bids. The results from the economic study, allow to select the biocide GA-2. The dose-times from 300 ppm per 3 hours was the best one for the formation water that was treated, in the water plant. The biocide GA-2 was proven in field when the water quality was under the regulations for SRB.

Key words: Treatment plants, formation waters, biocides.

Evaluación de biocidas usados para control de BSR presentes en plantas de tratamiento de aguas de deshidratación del petróleo

Resumen

El objetivo del trabajo fue optimizar el tratamiento químico (aplicación del biocida) en una planta de tratamiento de aguas de formación para la inyección en pozos. En el sistema donde circulan esta agua, la cantidad de bacterias sulfato reductoras debe ser igual o menor a 100 BSR/mL para evitar el taponamiento de los yacimientos y prevenir la corrosión en líneas y equipos, y así asegurar la calidad del agua de inyección, y garantizar la factibilidad del proceso de recuperación secundaria del petróleo sin afectar los yacimientos respectivos. Para alcanzar este propósito, se analizó física y químicamente el agua que entra a la planta; además se evaluaron 6 biocidas a base de glutaraldehído y sales de amonio cuaternario en el laboratorio, cumpliendo todos con el criterio de calidad. En el estudio económico, el producto GA-2, a la concentración mínima inhibitoria de 300 ppm por 3 horas resultó ser el más rentable para este tipo de agua de formación. Probado en campo, el agua tratada cumplió con el criterio de calidad establecido para bacterias sulfato reductoras.

Palabras clave: Plantas de tratamiento, aguas de formación, biocidas.

Introducción

En los sistemas de tratamiento de aguas, provenientes de la deshidratación del petróleo, para la inyección en pozos de yacimientos, debe eliminarse o reducirse la presencia de bacterias

sulfato reductoras (BSR) hasta alcanzar una cantidad de 100 BSR/mL o menos; para evitar los problemas que las BSR causan como resultado de su actividad metabólica, y así, asegurar la calidad del agua de inyección, y garantizar la factibilidad del proceso de recuperación secundaria,

necesario para mantener la presión y el nivel de producción de los pozos, del petróleo sin afectar los yacimientos respectivos [1].

Las BSR pueden vivir en grupos o colonias fijadas a superficies sólidas o suspendidas en el agua. Las bacterias fijadas a la superficie son llamadas bacterias sésiles, cuando ellas están suspendidas en el agua se denominan bacterias planctónicas [2, 3, 4]. Generalmente se encuentran formando parte de un consorcio con las bacterias productoras de "slime" o de exopolímeros, las cuales contribuyen a la generación de la biopelícula. Una vez integrada, la biopelícula se convierte en un micronicho donde el metabolismo de los aerobios presentes ocasiona una disminución importante del oxígeno, provocando un ambiente anóxico, propicio para el desarrollo de las BSR [5].

Las BSR causan serios problemas en las aguas de inyección a pozos. Ellas reducen el sulfato a sulfito y sulfuro en el agua [1, 6, 7]. Cuatro tipos de problemas pueden resultar de la actividad de reducir el sulfato: 1. Las BSR participan directamente en la reacción de corrosión y pueden causar directamente picadura en la base de la biopelícula producida por la colonia bacteriana. 2. La generación de H_2S por parte de las BSR puede incrementar la corrosividad del agua. Si el sistema está contaminado, el H_2S adicional generado por las BSR pueden tener poco o ningún efecto sobre el sistema. Sin embargo, si el sistema recibió algún tratamiento disminuyendo la corrosividad del agua, la adición de H_2S al sistema por la actividad bacteriana puede sustancialmente incrementar la velocidad de corrosión y resultar en un ataque de picadura en todo el sistema. 3. La presencia de BSR en un sistema que originalmente era libre de H_2S crea la posibilidad de agrietamiento por acción del sulfuro y aparición de picaduras en el acero al carbono. 4. La corrosión ácida resulta en la formación de sulfuro de hierro soluble que es un excelente material de taponamiento [1, 6, 7].

Los productos químicos usados en el control del crecimiento de los microorganismos en los sistemas de tratamiento de agua de deshidratación se denominan biocidas. Estos contienen uno o más compuestos químicos tales como aldehídos, compuesto de amonio cuaternario y aminas. El glutaraldehído es ampliamente usado para el control bacteriano en las aguas de deshidratación de

petróleo pero no es eficiente para penetrar la biopelícula donde se establecen las BSR y es frecuentemente mezclado con otros productos químicos tales como sales de amonio cuaternario para aumentar su eficiencia en la penetración [8].

Los biocidas no son universales en su poder de control de las BSR, por lo que cada biocida debe ser probado con la flora bacteriana presente en el sistema de estudio. Estos no controlan el crecimiento bacteriano instantáneamente por lo que requieren un tiempo suficiente de contacto cuando se adicionan por carga. El período de tratamiento puede estimarse a través de pruebas de tiempo-dosis de control bacteriano [9]. El consorcio bacteriano asociadas a las BSR le confiere a estas bacterias la capacidad para adaptarse a través del desarrollo de películas resistentes a un biocida en particular después de un prolongado período de tratamiento. Por lo tanto, en muchos casos la mejor elección es la utilización de más de un biocida para su uso durante la prueba. Un segundo biocida puede usarse cuando la primera elección disminuye su eficiencia frente al primer biocida [9, 10].

En la planta de tratamiento, el agua de deshidratación es acondicionada por métodos mecánicos y químicos. El influente inicialmente pasa por un separador API, seguido de un separador de flotación con gas, en esta primera etapa se aplica el clarificante. El tren de filtración consta de filtros rápidos con lechos múltiples y un sistema de retrolavado, en esta segunda etapa se aplica el biocida, el inhibidor de incrustaciones y el secuestrante de oxígeno.

El análisis del agua que entra a la planta de tratamiento en estudio, evidenció la presencia de BSR en una cantidad mayor de 100 BSR/mL, lo cual, aunado al alto costo de tratamiento químico con biocida, hace necesario la adecuación de este tratamiento químico en la planta.

Procedimiento Experimental

Caracterización del agua

Se procedió a efectuar la caracterización del agua que entra a la planta por un período de 10 días consecutivos; durante este periodo se evaluaron, siguiendo métodos estándares los siguientes parámetros: pH, gravedad específica, turbidez, conductividad y sólidos disueltos totales

[11], dureza total y parcial, cloruros, alcalinidad parcial y total, oxígeno disuelto en el agua y sulfuro de hidrógeno [12], hierro total y sulfatos [13] y se determinaron las bacterias sulfato reductoras [1, 14]. También, se calculó el índice de estabilidad del carbonato de calcio a través de las ecuaciones de Stiff y Davis para el agua de formación en la entrada de la planta de tratamiento. Estas determinaciones se hicieron a las siguientes temperaturas: 34,4 (temperatura ambiente), 60, 80 y 100°C, para simular las diferentes condiciones de temperatura de los pozos de inyección. Los resultados se interpretaron siguiendo la Tabla 1[9].

Biocidas

Las muestras para las pruebas de laboratorio se tomaron en el agua que entra a la planta de tratamiento antes de la inyección del biocida.

Se evaluaron 6 biocidas a base de glutaraldehído y sales de amonio cuaternario. Para la determinación de BSR en el laboratorio se siguió la Norma API RP-38 [14]. En esta norma se especifica la preparación del medio de cultivo para las BSR y la siembra de las mismas. La siembra de BSR, se realizó siguiendo la técnica de dilución en serie. Esta consiste en tomar 1 mL de la muestra del agua a analizar con una microjeringa e inyectarla a una botella que contiene el medio de cultivo, invertir la botella varias veces para mezclar el inóculo, se identifica la botella con el número 1. A partir de esta dilución se prepararon diluciones seriadas hasta 10^{-7} . Una vez completadas todas las diluciones, se incubaron todas las botellas a $37 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 4 semanas. Las botellas se examinaron a los 14 y 21 días, con el fin de detectar la presencia de BSR, las cuales se

Tabla 1
Interpretación del índice
de saturación de Stiff y Davis [1]

Índice de Saturación	Conclusión
Negativo	El agua no se encuentra saturada con CaCO_3 . La formación de incrustaciones es poco probable.
Positivo	El agua está sobresaturada con CaCO_3 . Esto indica la formación de incrustaciones.
Cero	El agua está en equilibrio con CaCO_3

evidencian por el intenso color negro que toma el medio de cultivo. Cumplidos los 28 días, se estimaron los resultados según la Tabla 2 y se expresaron en BSR/mL [14].

El criterio tomado para la selección de la concentración y tiempo mínimo inhibitorio fue el de cero (0) BSR planctónicas, ya que este tipo de bacterias son las que pueden evaluarse a nivel de laboratorio, por lo tanto, la capacidad de penetración del biocida no se prueba hasta que el producto sea llevado a campo. Posteriormente se calculó el costo del tratamiento químico con cada biocida, con la finalidad de conocer cuál era el más económico para aplicar en este tipo de agua.

Una vez establecido el biocida más económico a su concentración y tiempo mínimo inhibitorio, se probó el tratamiento en campo, el cual se monitoreó tres veces por semana durante 4 semanas, la determinación de la cantidad de BSR

Tabla 2
Interpretación del crecimiento de las BSR [1]

Nº de botellas	Factor de dilución	Interpretación del crecimiento (BSR/mL)
1	1:10	1-10
2	1:100	10-100
3	1:1.000	100-1.000
4	1:10.000	1.000-10.000
5	1:100.000	10.000-100.000
6	1:1.000.000	100.000-1.000.000
7	1:10.000.000	1.000.000-10.000.000

sésiles y planctónicas en la entrada y salida general de la planta.

La determinación de BSR sésiles se realizó siguiendo el procedimiento de Robbins y Costerton; el cual consiste en fijar una probeta de vidrio conteniendo de 6 a 8 cupones de acero estériles, a la entrada de la planta y otra a la salida de la planta. Se debe esterilizar los cupones con un baño de alcohol etílico e insertarlos dentro del contenedor de la probeta con pinzas estériles. Luego, se inserta la probeta en la línea (la cual debe ser aislada por válvulas y despresurizada) en el fondo inclinada, en la posición 5 ó 7 en punto, según el reloj. Después del periodo de exposición deseado (1-6 semanas), se remueve el cupón de la probeta rápida y cuidadosamente para no contaminar los cupones (Figura 1) [1].

Se coloca el cupón dentro de un medio de cultivo agar, igual al preparado para la determinación de BSR planctónicas y se introduce en un ultrasonido por 10 min, para despegar las bacterias de las paredes del cupón. Una vez separadas las bacterias se continúa el procedimiento por la técnica de dilución en serie descrita en la Norma API-RP 38 [14].

La selección del biocida más adecuado se realizó a través de pruebas en el laboratorio donde se evaluó su efectividad a diferentes concentraciones y tiempo de contacto. Luego que se estableció cual era el biocida más económico a su concentración y tiempo mínimo inhibitorio (cero BSR) fue probado directamente en campo en dicha planta de tratamiento.

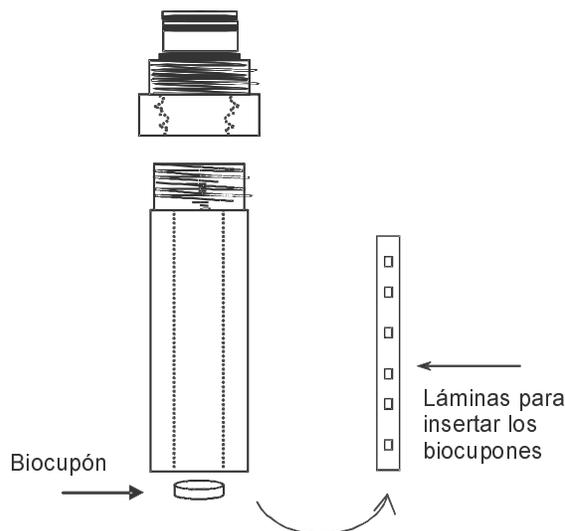


Figura 1. Equipo para la determinación de BSR sésiles [1].

Resultados y Discusión

Caracterización del agua

Los resultados de la caracterización del agua que entra a la planta demuestran que es un agua incrustante debido al contenido de calcio y bicarbonato. Asimismo, es un agua que presenta un bajo contenido de oxígeno disuelto; esta caracterización es completada con un alto contenido de BSR planctónicas (Tabla 3). De tal modo que el agua que ingresa es incrustante con posibilidades de inducir la corrosión microbiológica

Tabla 3
Características del agua de formación que entra a la planta de tratamiento

Análisis	Mezcla	Análisis	Mezcla
Temperatura (°C)	34,4	Cloruros (ppm)	5.891
pH	7,60	Sulfatos (ppm)	264
Gravedad Específica	1,008	Carbonatos (ppm)	0
Turbidez (NTU)	17,0	Bicarbonatos (ppm)	1.217
Conductividad (µmho/cm)	19.300	STD (ppm)	11.442
Sodio (ppm)	3.260	Dureza total (ppm)	2.481
Calcio (ppm)	521	SST (ppm)	109
Magnesio (ppm)	287	H ₂ S disuelto (ppm)	<0,1
Hierro (ppm)	1,3	Oxígeno disuelto (ppm)	0,2
Bacterias sulfatos reductoras (BSR/mL)			10 ³ -10 ⁴

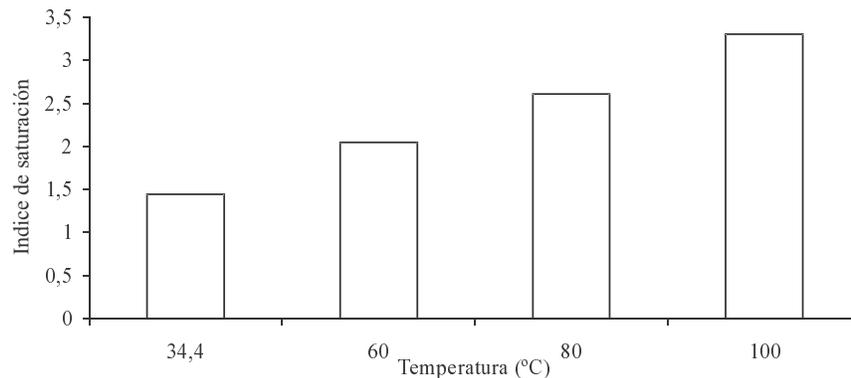


Figura 2. Índice de saturación de Stiff y Davis del agua de formación que entra a la planta de tratamiento a diferentes temperaturas.

Tabla 4
Concentración mínima inhibitoria a un tiempo de 2 horas de los biocidas a base de glutaraldehído utilizados para controlar las BSR en la planta de tratamiento

Biocida	Concentración mínima inhibitoria (ppm) a 2 h						
	300 ppm	350 ppm	400 ppm	450 ppm	500 ppm	550 ppm	600 ppm
	Bacterias Sulfato Reductoras planctónicas/mL.						
GA-1	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3	$10-10^2$	$10-10^2$	$10-10^2$
GA-2	10^3-10^4	10^3-10^4	10^2-10^3	10^2-10^3	$10-10^2$	1-10	1-10
GA-3	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3	10^2-10^3
GA-4	10^3-10^4	10^3-10^4	10^2-10^3	$10-10^2$	1-10	1-10	1-10
GA-5	10^3-10^4	10^3-10^4	10^2-10^3	10^2-10^3	$10-10^2$	1-10	1-10
GA-6	10^3-10^4	10^2-10^3	10^2-10^3	$10-10^2$	$10-10^2$	1-10	1-10

del sistema. Al determinar el índice de estabilidad de Stiff y Davis, los resultados confirman que el agua es incrustante y esta propiedad aumenta con el incremento de la temperatura (Figura 2) [15].

Biocidas

En la Tabla 4 y 5, se muestra la concentración y tiempo mínimo inhibitorio de los biocidas, para controlar las BSR en la planta de tratamiento. El criterio tomado para la selección de la dosis óptima del biocida a nivel de laboratorio fue cero (0) bacterias planctónicas (BSR/mL), por lo tanto, la capacidad de penetración del biocida se prueba cuando el producto es llevado a campo.

El tratamiento se aplicó por carga durante 3 horas en campo, para evitar la adaptación de las BSR al biocida.

Todos los biocidas cumplieron con el criterio pre-establecido y por lo tanto, se seleccionó el más conveniente a través del estudio económico.

En la Figura 3, se presentan los resultados del estudio económico para los biocidas evaluados en la planta de tratamiento, siendo el biocida GA-2 el más económico a la concentración y tiempo mínimo inhibitorio.

En la Tabla 6, se muestra el monitoreo de la población de las BSR en la planta de tratamiento. El biocida GA-2 se aplicó por carga a la dosis de 300 ppm durante 3 horas cada semana.

Tabla 5
Concentración mínima inhibitoria a un tiempo de 3 horas de los biocidas a base de glutaraldehído utilizados para controlar las BSR en la planta de tratamiento

Biocida	Dosis (ppm) a 3 h						
	300 ppm	350 ppm	400 ppm	450 ppm	500 ppm	550 ppm	600 ppm
	Bacterias Sulfato Reductoras planctónicas/mL.						
GA-1	10-10 ³	1-10	1-10	1-10	0	-	-
GA-2	0	-	-	-	-	-	-
GA-3	10 ² -10 ³	10 ² -10 ³	10-10 ³	10-10 ²	1-10	1-10	0
GA-4	1-10	1-10	0	-	-	-	-
GA-5	10-10 ²	1-10	0	-	-	-	-
GA-6	1-10	1-10	0	-	-	-	-

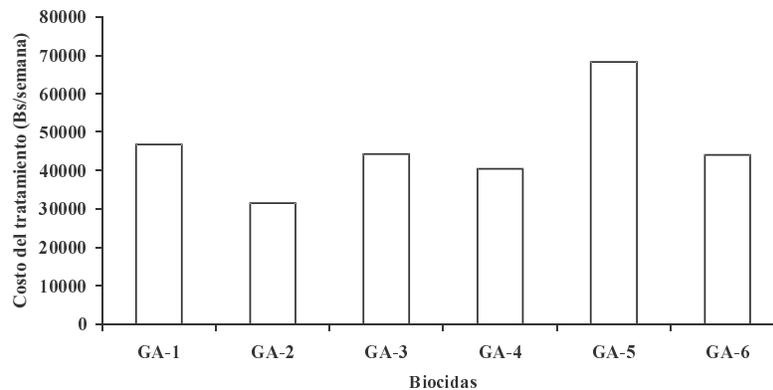


Figura 3. Costo del uso del biocida en la planta de tratamiento.

La concentración obtenida en el laboratorio es un estimado inicial, la concentración final vendrá dada por la capacidad de penetración del biocida en la biopelícula en campo [9].

El seguimiento, consistió en tomar 3 muestras a la semana, la primera muestra se tomó el primer día de inyección de biocida, los otros 2 días fueron tomados al azar.

La medición realizada evidenció la ausencia de BSR, después de la aplicación del biocida. A medida que transcurría el tiempo después de la inyección, aumentaba el crecimiento de la población bacteriana, pero éste no fue nunca mayor de 10-10² BSR/mL, después de 7 días tanto para las BSR planctónicas como las sésiles, cumpliendo así la cantidad de BSR, para de calidad de agua para inyección menor a 10³ BSR/mL.

Conclusiones

El agua que entra a la planta de tratamiento es incrustante con posibilidad de generar corrosión microbiológica (MIC) por medio de las BSR.

Todos los biocidas evaluados en el laboratorio cumplieron con el criterio de cero (0) bacterias planctónicas en el agua que entra a la planta de tratamiento pero a diferentes dosis de aplicación.

Del estudio económico, el biocida GA-2 a base de glutaraldehído, a la dosis de 300 ppm y con un tiempo de aplicación de 3 horas, resultó ser el más conveniente, por lo cual fue evaluado en la planta de tratamiento semanalmente. En cada evaluación los valores obtenidos cumplieron en todo el período de muestreo en campo con el requerimiento de BSR en el agua de inyección.

Tabla 6
Población de BSR con la aplicación del producto GA-2

Tiempo (semana)	(días)	Bacterias Sulfato Reductoras/mL			
		Planctónicas		Sésiles	
		Entrada a la planta	Salida de la planta	Entrada a la planta	Salida de la planta
1	0	10^3-10^4	0	10^2-10^3	0
	3	10^4-10^5	$10-10^2$	10^2-10^3	1-10
	5	10^4-10^5	$10-10^2$	10^3-10^4	$10-10^2$
2	0	10^2-10^3	0	10^3-10^4	0
	4	10^3-10^4	$10-10^2$	10^4-10^5	1-10
	6	10^3-10^4	$10-10^2$	10^3-10^4	$10-10^2$
3	0	10^4-10^5	0	10^2-10^3	0
	2	10^4-10^3	$10-10^2$	10^2-10^3	1-10
	5	10^4-10^5	$10-10^2$	$10-10^2$	$10-10^2$
4	0	10^3-10^4	0	$10-10^2$	0
	3	10^3-10^4	1-10	10^3-10^4	1-10
	6	10^3-10^4	$10-10^2$	10^3-10^4	$10-10^2$

Referencias Bibliográficas

- Patton C.: "Applied Water Technology". Published by the Campbell Petroleum Series. Second Edition. Dallas, 1995.
- Valencia A.: "Teoría y práctica de la purificación del agua". McGraw-Hill. Madrid, 1985.
- Nemerrow N.: "Aguas residuales industriales. Teorías, aplicaciones y tratamientos". Los Teques, 1986.
- Costerton J. W., Lashen E. S.: "Influence of Biofilm on Efficacy of Biocides on Corrosion-Causing Bacteria". Materials Performance, 1984.
- Postgate, J. R.: The sulphate-reducing bacteria. 2^{da} edition. Cambridge University Press, 1998.
- Coraspe H., Corredor L., Marcano A., Nava M.: "Manual de Tratamiento de Agua". Gráficas Chemar, C.A. Caracas, 1991.
- Kemmer F., Callion J.: "Manual del agua. Su naturaleza, tratamiento y aplicaciones". Mc. Graw-Hill. Madrid, 1989. Ostroff A.G.: "Introduction to Oilfield Water Technology". Published by the National Association of Corrosion Engineers. Houston, 1979.
- Patent D. H.: "How they Affect Other Living Things". Holiday House. New York, 1980.
- Ostroff A. G.: "Introduction to Oilfield Water Technology". Published by the National Association of Corrosion Engineers. Houston, 1979.
- Pope D. H., Duquette D. J., Johannes A. H., Wayner, P. C.: "Microbiologically Influenced Corrosion of Industrial Alloys". Materials Performance. California, 1984.
- Socorro A.: "Manual de procedimientos de análisis de muestras de agua y productos químicos". Laboratorio de Tratamiento Químico. Cabimas, 1997.
- Gordillo A. Faria, E. Jiménez C.: "Manual de Normas y Procedimientos". Laboratorio de Ingeniería de corrosión y materiales. Cabimas, 1991.
- APHA-AWWA-WEF: "Standard Methods for the examination of water and wastewater". 19th Edition. 1995.
- API: "Recommended practice for biological analysis of surface injection waters". API RP 38. Third Edition. December 1975.
- Uhlig H., Revie W.: "Corrosion and Corrosion control". 3th edition Published by the John Wiley & Sons. Bilbao, España. 1979.

Recibido el 11 de Septiembre de 2001
En forma revisada el 20 de Marzo de 2003