



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE POSGRADO EN CIENCIAS DE LA TIERRA

MODELO TERMODINÁMICO DE EQUILIBRIO DE FASES
GASES NO POLARES-SALMUERAS,
PARA EL SISTEMA $H_2S-H_2O-NaCl$.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS DE LA TIERRA
(GEOQUÍMICA Y PETROLOGIA)

P R E S E N T A

JOSÉ MARTÍNEZ REYES

JURADO EXAMINADOR

- 1) DR. EDUARDO GONZÁLEZ PARTIDA (SECRETARIO-DIRECTOR TESIS)
- 2) DR. GUSTAVO TOLSON JONES (PRESIDENTE)
- 3) DR. FRANCISCO JAVIER MANDUJANO SÁNCHEZ (VOCAL)
- 4) DR. MARIO CESAR SUÁREZ ARRIAGA (SUPLENTE)
- 5) DR. KARIM GHESMAT (SUPLENTE)

DR. RENEE J. PEREZ RODRIGUEZ (COTUTOR EXTERNO)
DR. ANTONI CAMPRUBI I CANO (COMITÉ TUTORAL)
DR. CARLES CANET MIQUEL (COMITÉ TUTORAL)



AGOSTO 2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

CONTENIDO	PAGINA
SIMBOLOGIA	1
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
I. GENERALIDADES	5
I.1 INTRODUCCIÓN	5
I.2 GEOLOGIA DEL RESERVORIO GEOTERMICO DE LOS HUMEROS	5
I.3 HIDROGEOQUÍMICA DEL RESERVORIO	8
I.4 ANTECEDENTES TERMODINAMICOS DE FLUIDOS GEOTERMICOS	9
I.5 FLUIDOS GEOTÉRMICOS DE VAPOR DOMINANTE	10
II. OBJETIVOS	11
III. METODOLOGIA DE LA INVESTIGACIÓN	12
III.1 FUNDAMENTOS (TOPICOS SELECTOS) DE TERMODINAMICA DE EQUILIBRIO DE FASES LIQUIDO-VAPOR	12
III.1.1 INTRODUCCIÓN	12
III.1.2 EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD	14
III.1.2.1 La Ecuación de Estado	14
III.1.2.2 Ecuación para el Coeficiente de Fugacidad Empleando la Ecuación de Estado	15
III.1.3 VOLUMEN MOLAR PARCIAL DE UN SOLUTO VOLATIL NO ELECTROLITICO A DILUCION INFINITA	15
III.2 MODELO TERMODINAMICO PARA EL EQUILIBRIO DE FASES GASES NO POLARES-SALMUERAS.	18
III.2.1 INTRODUCCIÓN	18
III.2.2 EL MODELO TERMODINÁMICO	18
III.3 ECUACION PARA LA CORRECCION POYNTING EN TERMODINAMICA DE EQUILIBRIO DE FASES GASES NO POLARES-SALMUERAS.	21
III.3.1 INTRODUCCIÓN	22
III.3.2. INTEGRACIÓN ANALÍTICA DE V_2^0	22
IV. RESULTADOS	25
IV.1. APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO CON INTEGRACIÓN SIMPLE DE V_2^0 AL SISTEMA H ₂ S-H ₂ O- NaCl	25
IV.2 APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO CON INTEGRACIÓN ANALÍTICA DE V_2^0 AL SISTEMA H ₂ S- H ₂ O-NaCl	27
IV.3 MODELADO DEL CAMPO GEOTERMICO LOS HUMEROS CON TERMODINÁMICA DE EQUILIBRIO DE FASES LIQUIDO-VAPOR	29
V. CONCLUSIONES	30
VI. REFERENCIAS	31

INDICE DE FIGURAS

FIGURA	PAGINA
Figura No. I.1 Localización de la zona geotérmica de Los Humeros, México. Mediante fotografía satelital.	6
Figura No. I.2 Mapa Geológico de la Caldera de Los Humeros. Modificada de Ferriz (1984).	6
Figura I.3 Sección geológico-estructural que muestra la profundidad total de los pozos así como algunos datos puntuales de permeabilidad (en microdarcy) según Contreras et al, (1990). Donde: 1.- Pómez, basaltos y andesitas, 2.- Tobas líticas, 3.- Ignimbrita Xaltipan, 4.- Andesita de augita, 5.- Toba vítrea, 6.- Andesita de hornblenda, 7.- Caliza, 8.- Permeabilidad en microdarcy.	7
Figura I.4 Gráfica ternaria de aniones $Cl-SO_4^- - HCO_3^-$ para determinar el Origen de las aguas del reservorio (Giggenbach, 1988)	8
Figura I.5 Gráfica ternaria de gases $N_2-He-Ar$ para determinar el origen de los gases del reservorio (Giggenbach and Goguel, 1989)	8
Figura IV.1 Comparación de la solubilidad experimental del H_2S con la predicción del modelo termodinámico empleando integración simple para V_2^0 , a las temperaturas indicadas	27
Figura IV.2 Comparación de la solubilidad experimental del H_2S con la predicción del presente modelo termodinámico empleando integración analítica para V_2^0 , a las temperaturas indicadas.	28

INDICE DE TABLAS

TABLA	PAGINA
Tabla I.1 Clasificación de los recursos geotérmicos.	9

ANEXOS

MANUSCRITOS EN EXTENSO

Martínez Reyes, J., Pérez, R. J.; González Partida E. y Tinoco Michel, J.A., 2010.
Ecuación Para la Corrección Poynting en Termodinámica de Equilibrio de Fases Gases
No Polares-Sistemas Acuosa. Aplicación al Sistema H₂S-H₂O-NaCl
Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62, 2, 213-220.

Martínez Reyes, J., Pérez, R. J. y González Partida E., 2010.
Modelado del Campo Geotérmico Los Humeros con Termodinámica de Equilibrio de
Fases Líquido-Vapor. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Enviado

Martínez Reyes, J.; Pérez, R. J.; González Partida E., 2010.
Modelado Geoquímico-Termodinámico del Campo Geotérmico Los Humeros.
Actas INAGEQ, Vol. 16, No. 1, 50-55,

Martínez Reyes, J.; Pérez, R. J.; González Partida E. y Tinoco Michel, J. A., 2010.
Thermodynamics of the Phase Equilibria of Non Polar Gases and Brines. Example in
the H₂S-H₂O-NaCl System. AIChE 2010 Spring Meeting, San Antonio, TX, USA.
ISBN 978-0-8169-1064-9

Martínez Reyes, J.; González Partida, E.; Pérez, R. J. y Tinoco Michel, J. A., 2010
Physical-Chemical Model of the Los Humeros Geothermal Field, México. AIChE 2010
Spring Meeting, San Antonio, TX, USA. ISBN 978-0-8169-1064-9

Martínez Reyes, J.; González Partida, E.; Pérez, R. J. y Tinoco Michel, J. A., 2008
Thermodynamic state updated of the volcanic caldera and geothermal reservoir of Los
Humeros, Puebla, Mexico. Collapse Calderas Workshop
IOP Publishing. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 3 (2008) 012014
doi:10.1088/1755-1307/3/1/012014

APENDICES

APENDICE A: DEDUCCIÓN DE LA ECUACION PARA EL
COEFICIENTE DE FUGACIDAD EMPLEANDO LA
ECUACIÓN DE ESTADO DE SOAVE REDLICH KWONG

APENDICE B: INTEGRACIÓN DEL TÉRMINO ΔG_{23}^0

APENDICE C: INTEGRACIÓN DEL TÉRMINO ΔG_{24}^0 :

SIMBOLOGIA

Ancho del pozo potencial	λ
Coefficiente “ <i>salting-out</i> ”	S_i
Coefficiente de actividad	γ
Coefficiente de fugacidad	φ
Componente	i
Compresibilidad isotérmica	κ
Constante de gases ideales	R
Constante de Henry	H
Constantes universales	c_1, c_2
Densidad	ρ
Diámetro de colisión de las partículas	σ
Energía libre de Gibbs	G
Energía potencial mínima entre partículas	ε
Entropía	S
Factor acéntrico	ω
Factor de Boltzmann	k_B
Factor de conversión	Ω
Factor de escala	N
Fase	j
Fracción molar en fase líquida	x
Fracción molar en fase vapor	y
Fugacidad	f

Molalidad de la sal k	m_k
Numero de Avogadro	N_A
Numero de moles	n
Parámetro adimensional de volumen molar	A
Parámetro de interacción binaria	k
Parametros de componente	a, b
Potencial químico	μ
Presión absoluta	P
Presión crítica	P_c
Presión de vapor saturado	P_{sat}
Profundidad del pozo potencial	ϵ_{ij}/k_B
Segundo coeficiente virial	β
Temperatura absoluta	T
Temperatura crítica	T_c
Temperatura en grados centígrados	t
Volumen específico de agua	v_0
Volumen molar del solvente	V_1^0
Volumen molar parcial a dilución infinita	V_2^∞
Volumen molar	v
Volumen	V

RESUMEN

En la presente tesis se empleó la expresión semi-teórica del volumen molar parcial a dilución infinita acuosa para solutos volátiles no electrolíticos (V_2^0), desarrollada por Plyasunov *et al.* (2000b) con el propósito de proponer una ecuación novedosa para corrección Poynting. La fórmula matemática de V_2^0 considera la densidad y la compresibilidad isotérmica del solvente como variables, así como el segundo coeficiente virial cruzado solvente-soluto (β_{12}) y el segundo coeficiente virial del solvente puro (β_{11}).

La ecuación se integró analíticamente respecto a la presión utilizando algunas correlaciones auxiliares que se encuentran en la literatura, para obtener así la expresión matemática del incremento isotérmico de energía estándar (o potencial químico) de Gibbs del soluto a dilución infinita (ΔG_2^0). La ecuación matemática es aplicable a los solutos cuyo β_{12} es conocido o se puede estimar, en un intervalo de temperatura de (273.16 a 647) K, valores de presión de hasta 2 kbar y en salmueras con fuerza iónica de hasta 6 m NaCl. La expresión proporciona excelente correlación con datos experimentales, tal como se demuestra para el sistema H₂S-H₂O-NaCl (con desviación máxima del 7%), mediante un modelo termodinámico que emplea esta fórmula propuesta, acoplada a la Ley de Henry y la ecuación de estado de Soave –Redlich-Kwong para describir el equilibrio de fases líquido-vapor.

Al aplicar el modelo termodinámico desarrollado, a la descripción e interpretación de las fases gaseosas y salmueras de una sección de pozos (H-04, H-015, H-016, H-017, H-019, H-029) del campo geotérmico de los Húmeros, se deduce que los fluidos circulantes dentro de las tuberías de producción tienen características corrosivas y favorecen la precipitación de varios minerales como sulfatos de hierro, sílice amorfa, calcedonia, cuarzo microcristalino y anhidrita.

Palabras clave: corrección Poynting en modelado termodinámico

ABSTRACT

In this thesis was used the semitheoretical expression for the partial molar volume at infinite dilution of volatile aqueous non-electrolyte solute (V_2^0), developed by Plyasunov *et al.* (2000b) in order to propose a new equation for Poynting correction. The mathematical formula V_2^0 considers as variables the density and isothermal compressibility of the solvent, as well as the second cross solvent-solute virial coefficient (β_{12}) and the second virial coefficient of pure solvent (β_{11}).

The equation was integrated analytically with respect to pressure using some auxiliary correlations found in the literature, and thereby obtain a mathematical expression of the isothermal pressure increment of the standard (infinite dilution) Gibbs energy (or chemical potential) of the solute (ΔG_2^0). The mathematical equation is applicable to solutes whose β_{12} is known or can be estimated, in a temperature range of 273.16 K to 647 K, values of pressure up to 2 kbar and brines with ionic strength equal to 6 m NaCl. The expression fits the experimental data very well, as shown for the H₂S-H₂O-NaCl system (with maximum deviation of 7%), through a thermodynamic model that uses this formula proposal coupled with the Law of Henry and the Soave-Redlich-Kwong equation of state for modeling the liquid-vapor phase equilibria.

By applying the thermodynamic model developed for the description and interpretation of gas and brine phases of a section of wells (H-04, H-015, F-016, F-017, F-019, H-029) from the Los Humeros geothermal field, it follows that the fluid circulating inside the pipes are corrosive production and favor the precipitation of various minerals such as iron sulfates, amorphous silica, chalcedony, microcrystalline quartz and anhydrite

Keywords: thermodynamic modeling, Poynting correction.

I GENERALIDADES

I.1 INTRODUCCIÓN

El modelado geoquímico basado en termodinámica de equilibrio se ha convertido en una herramienta muy bien reconocida para entender los procesos de interacción agua-roca y sus mecanismos. Sin embargo, en los últimos 40 años, se le ha prestado muy poca atención a la interacción roca-agua-gas (sistemas multi-componentes heterogéneos) en geotermia (quizás debido a la complejidad de los cálculos), donde el agua es solo una fase más que presente junto a la fase vapor compuesta por una mezcla de gases reactivos e inertes (Melchior y Bassett, 1990, Anderson y Crear, 1993). En este sentido el trabajo de la presente tesis es útil para modelar interacciones geoquímicas en yacimientos geotérmicos mediante termodinámica de equilibrio de fases líquido-vapor, particularmente con el desarrollo de una ecuación para corrección Poynting que permite corregir la desviación de la idealidad que a altas presiones presentan los sistemas líquido-vapor (Carroll, 1991; Prausnitz *et al.*, 1999; Fernández-Prini *et al.*, 2003).

I.2 GEOLOGIA DEL RESERVORIO GEOTERMICO DE LOS HUMEROS

El yacimiento geotérmico de Los Humeros se localiza en la parte centro-oriental de México aproximadamente 25 km al NW de la ciudad de Perote, en el Estado de Veracruz dentro del complejo volcánico de tipo caldera de edad inferior a 500 000 años (Yáñez y García., 1982; Ferriz y Mahood, 1984). Este centro volcánico se encuentra en la parte oriental del cinturón Volcánico Mexicano del Plio-Cuaternario (Robin, 1982), casi en los límites con la provincia volcánica alcalina del Golfo de México (figura 1). La información de la geología superficial ha sido reportada por Viniegra O., (1965), Tarango O., (1967), Yáñez y García (1982), Ferriz (1984); Garduño et al. (1985); Cedillo (1984); Ferriz y Mahood, (1984) Campos y Garduño (1987) y García (1992) y López H. A. (1997) y López H.A. (1995), quienes incluyen una evolución geológica desde el Jurásico Superior hasta el magmatismo Terciario pre-calderico.

La actividad silíceá más importante relacionada con la caldera de los Humeros se inició hace 0.46 Ma con la emisión de la Ignimbrita Xaltipan, la evacuación de esta ignimbrita produjo el colapso de la caldera de Los Humeros cuyo diámetro mayor es de 21 km. Después del colapso de Los Humeros, se emplazaron domos riolíticos sobre la zona de fractura anular, acompañados por tobas de caída aérea, que originó el colapso de Los Potreros de 10 km de diámetro, el cual está anidado en la caldera de Los Humeros. La evacuación magmática continuo con derrames de Andesitas, Andesitas Basálticas y Basaltos que se encuentran principalmente en la parte central de la Caldera de Los Humeros y hacia el sur; Después de la evacuación de la mayor parte de las lavas (principalmente andesíticas), se produjo la erupción de pómez (Depósitos de Pómez Post-Zaragoza), principalmente de composición riódacítica que enmascaró los rasgos más antiguos y que se distribuyeron principalmente hacia el E Y SE. A lo largo de la porción sur de la fractura anular de Los Humeros se formó un arco de conos de escoria, algunos centros de emisión alimentaron extensos derrames tipo “aa”, que se extienden hasta 15 km hacia el sur del complejo volcánico cubriendo las calizas del Cretácico en la Sierra de Teteyahualco. En el anillo sur de conos de escoria y sobre sus productos, tuvo lugar el emplazamiento de nuevas coladas de menores dimensiones y de composición dacítica (Dacitas y Andesitas Arenas). Lo anterior puede observarse en la figura No. 2.

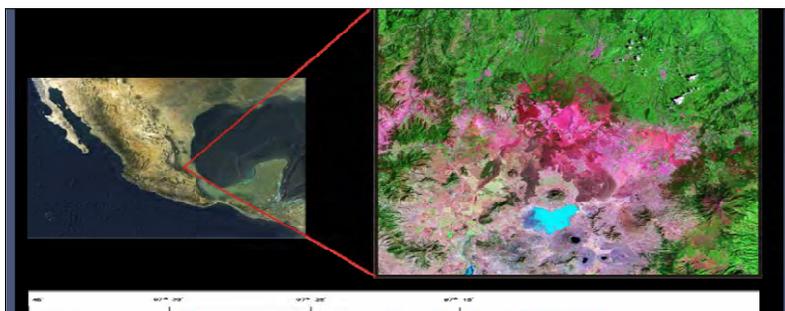


Figura No. I.1: Localización de la zona geotérmica de Los Humeros, México. Mediante fotografía satelital

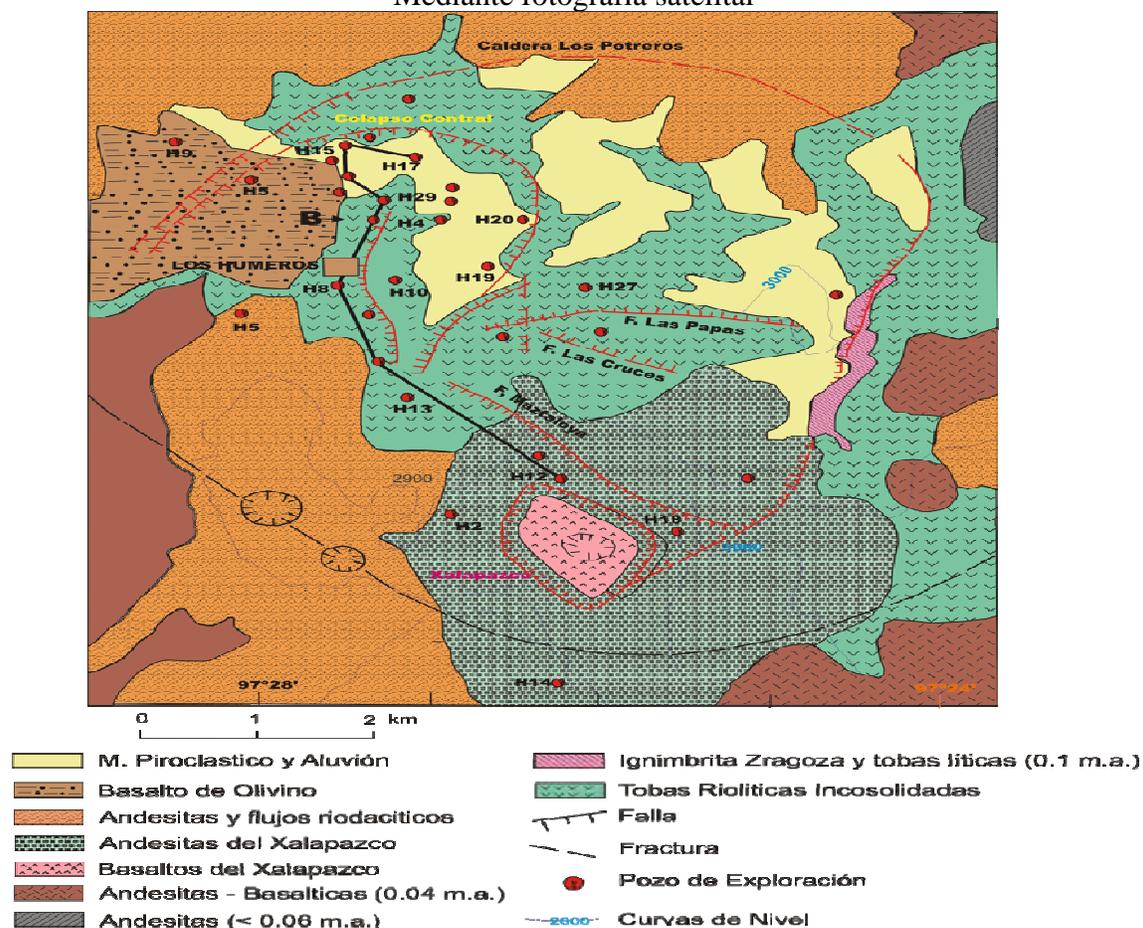


Figura No. I.2.- Mapa Geológico de la Caldera de Los Humeros. Modificada de Ferriz (1984).

En la Figura No. 3 se muestra una sección geológico-estructural en la que se han integrado las unidades litológicas y las fallas “pre-caldericas” así como las permeabilidades de las unidades determinadas por Contreras et al. (1990), en algunos de los pozos considerados en este trabajo, mismos que fueron perforados a profundidades promedio de 2200 m. Los estudios petrográficos y minerográficos fueron realizados cada 10 m de profundidad, lo que corresponde a 1500 laminas delgadas (determinación de minerales transparentes: primarios y neoformados) y 1500 superficies pulidas (determinación de minerales opacos) estudiados previamente por González Partida (1985), otra parte de los estudios fueron publicados por Viggiano & Robles (1988 a y b). La unidad superior está constituida por

andesitas básicas con intercalaciones de basaltos francos. Hacia la parte superior la unidad se hace más básica constituyéndose de basaltos : infrayaciendo a la anterior se presentan ignimbritas líticas y vítreas; Las ignimbritas lítica están constituidas por fragmentos de andesitas, de basaltos, de calizas, y de intrusivos. Las ignimbritas vítreas muestran típicas evidencias de desvitrificación según formas esferulíticas, axiolíticas o material felsosídico. El “paquete andesítico” se caracteriza por la presencia de andesita de augita en la parte superior y de andesitas de hornblenda en la parte inferior. El paquete de andesitas de augita carece de interdigitaciones piroclásticas; no así las andesitas de hornblenda que ocupan una tercera parte del espesor de la unidad, siendo hacia la base interrumpidas por intercalaciones de piroclásticos. El "basamento local" está constituido por caliza cretácica.

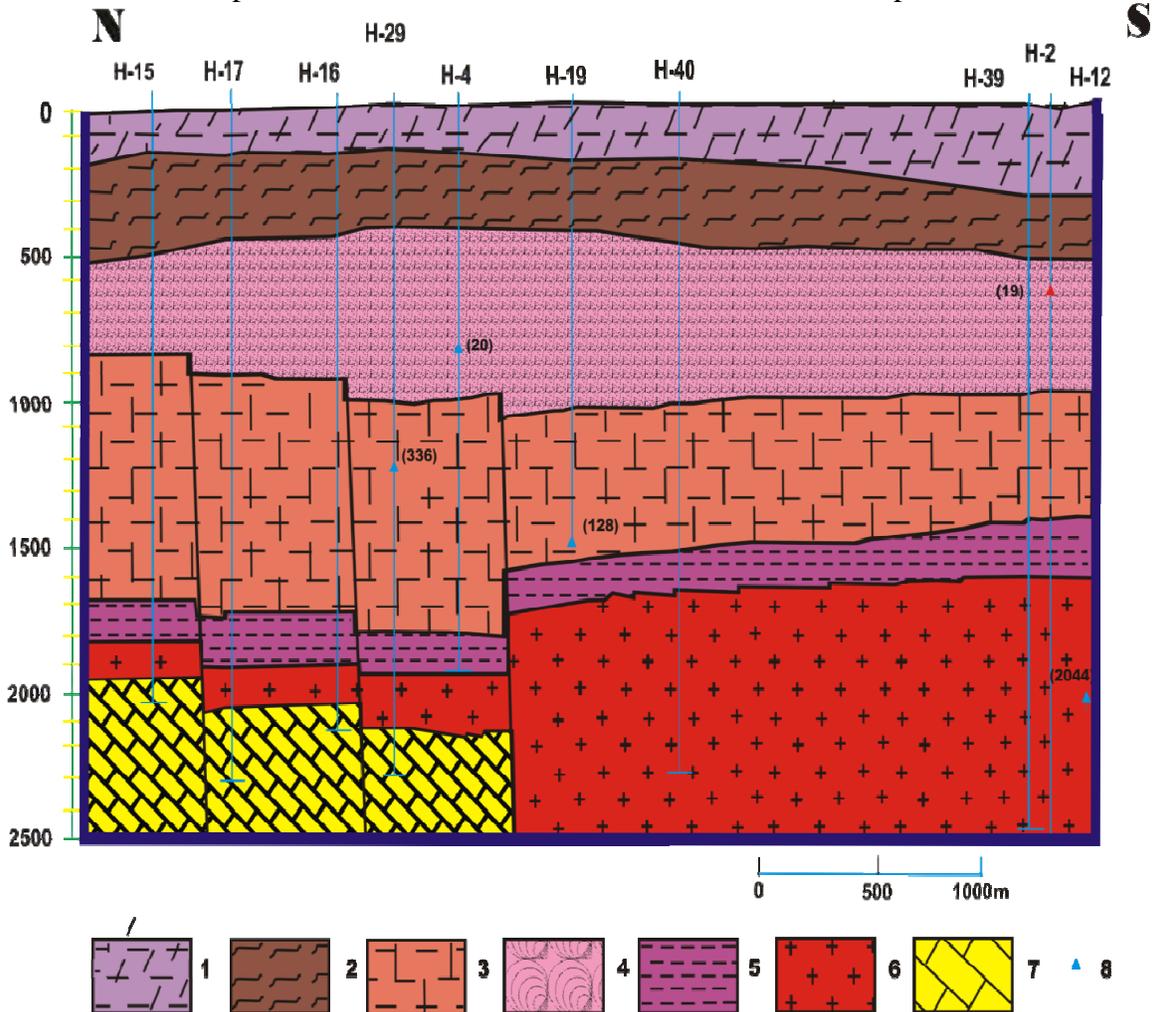


Figura I.3 Sección geológico-estructural que muestra la profundidad total de los pozos así como algunos datos puntuales de permeabilidad (en microdarcy) según Contreras et al, (1990). Donde: 1.- Pómez, basaltos y andesitas, 2.- Tobas líticas, 3.- Ignimbrita Xaltipan, 4.- Andesita de augita, 5.- Toba vítrea, 6.- Andesita de hornblenda, 7.- Caliza, 8.- Permeabilidad en microdarcy.

I.3 HIDROGEOQUÍMICA DEL RESERVORIO

Partiendo de datos actualizados de composición química de fluidos (aguas y gases) de descarga de una sección de pozos (H-012, H-015, H-016, H-017, H-019, H-039) del

reservorio geotérmico de Los Humeros, Puebla, México, proporcionados por la C.F.E. (2007) elaboramos las siguientes gráficas:

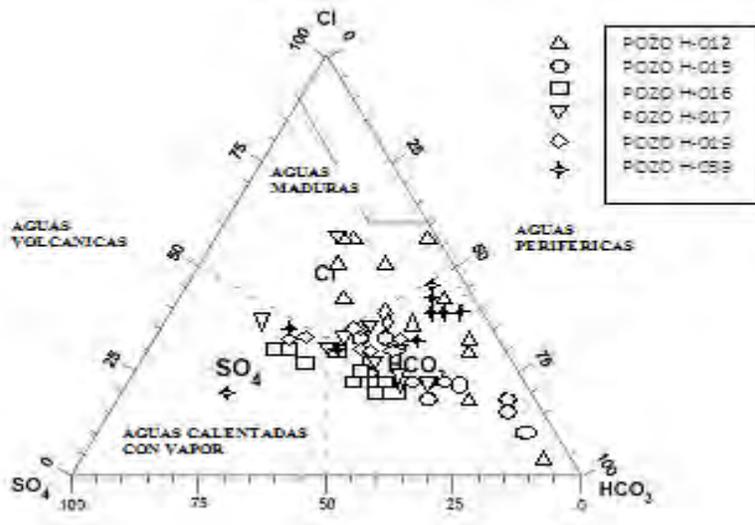


Figura I.4 gráfica ternaria de aniones $Cl-SO_4-HCO_3$ para determinar el Origen de las aguas del reservorio (Giggenbach, 1988)

La grafica No. 4 nos indica que el reservorio geotérmico de los humeros contiene aguas de origen meteórico en interacción con aguas volcánicas no maduras (Giggenbach, 1988; Arnorsson *et al.*, 1982b; González Partida y col., 2001; Tello, 2005).

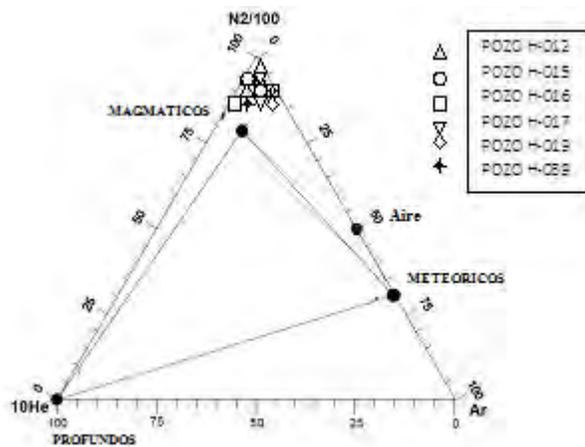


Figura I.5 gráfica ternaria de gases $N_2-He-Ar$ para determinar el origen de los gases del reservorio (Giggenbach and Goguel, 1989)

En la gráfica anterior puede identificarse que los gases que fluyen a través del reservorio son de origen magmático (Giggenbach and Goguel, 1989; Arnorsson *et al.*, 1982b; Tello, 2005)

En suma las figuras 4 y 5 permiten identificar que en el reservorio geotérmico de los humeros, Puebla hay evidencia de dos tipos de fluidos (o dos reservorios, uno somero y otra profundo), aguas meteóricas y fluidos de origen magmático que producen corrosión y obturación de tuberías. También puede deducirse que el reservorio no está en equilibrio sino que los fluidos y minerales del mismo están en proceso de alcanzarlo, característica de los sistemas geotérmicos recientes. (White *et al.*, 1971; Truesdell & White, 1973; Truesdell

et al., 1989; Giggenbach, 1988; Giggenbach y Goguel, 1989; D'Amore *et al.*, 1990; González Partida *et al.*, 2001; Tello, 2005).

I.4 ANTECEDENTES TERMODINAMICOS DE FLUIDOS GEOTERMICOS

La energía geotérmica es el calor contenido en las capas interiores del planeta, o de manera más precisa es la energía térmica almacenada entre la superficie de la Tierra hasta una determinada profundidad en la corteza (Muffler y Cataldi, 1978). Los volcanes y sus sistemas hidrotermales asociados (fuentes termales y fumarolas) son la manifestación superficial de este fenómeno. Soluciones acuosas de NaCl (salmueras) son los fluidos principales en la mayoría de sistemas hidrotermales (Sourirajan y Kennedy, 1962; Bischoff y Pitzer, 1989), esta es la razón por la que el sistema H₂O-NaCl recibe tanta atención, para el entendimiento de su comportamiento electrolítico y por su importancia para muchos procesos geológicos así como industriales, especialmente la región de dos fases líquido-vapor por ser de gran importancia para los sistemas hidrotermales.

A bajas y altas presiones la región bifásica líquido-vapor es marcada por la curva de saturación del solvente líquido (mayoritariamente agua) que se extiende desde el punto triple del solvente aceptada por IAPWS (1995) (273.16 K para el agua) hasta el punto crítico del mismo solvente aceptada por IAPWS en 1995 (647.096 K y 220.64 bar para el agua). Una reproducción precisa de la relación presión-temperatura-composición de la región bifásica líquido-vapor, particularmente para el rango de condiciones indicado es fundamental para la formulación de un modelo teórico y una mejor interpretación del comportamiento de sistemas geotérmicos salinos bifásicos líquido-vapor con estos modelos teóricos (Sourirajan y Kennedy, 1962; Bischoff y Pitzer, 1989).

El criterio más común para la clasificación de los recursos geotérmicos desde el punto de vista termodinámico, se basa en la entalpía del fluido geotérmico, que transfiere el calor de las rocas calientes profundas a la superficie. La entalpía, que pueden considerarse directamente proporcional a la temperatura, se utiliza para expresar el contenido de calor (energía térmica) del fluido. Los recursos geotérmicos se dividen en recursos de baja, media y alta entalpía (o temperatura), de acuerdo con diversos criterios. La tabla I.1 muestra en resumen, las clasificaciones propuestas por los principales expertos (White *et al.*, 1971; White, 1973; Truesdell & White, 1973; Ellis & Mahon, 1977; Henley *et al.*, 1984; Tello, 2005).

ENTALPIA (CONTENIDO ENERGÉTICO)	TEMPERATURA	FASE FLUIDO	USO
ALTA	>220°C	VAPOR DOMINANTE	GENERACION ELECTRICA
MEDIA	125-220°C	MEZCLA LIQUIDO- VAPOR	GENERACION ELECTRICA
BAJA	125°C>	LIQUIDO DOMINANTE	GENERACION ELECTRICA / USO DIRECTO

Tabla I.1 Clasificación de los recursos geotérmicos.

Como puede observarse los sistemas geotérmicos se dividen en sistemas de agua dominante y de vapor dominante, sin perder de vista los sistemas que producen mezcla líquido-vapor y son un tipo específico de reservorio geotérmico. En los sistemas de agua

dominante, el agua líquida es la fase continua, que controla la presión. El vapor puede estar presente en forma de burbujas. En estos sistemas geotérmicos, la temperatura puede ser hasta de 125°C, se les clasifica de baja temperatura y/o baja entalpía, son los más comunes del mundo y producen solo agua caliente. Los sistemas geotérmicos donde la temperatura varía de 125° a 220°C, producen una mezcla líquido-vapor, siendo clasificados de media temperatura y/o media entalpía. Mientras que en los sistemas donde la temperatura es mayor de 225°C son sistemas de alta temperatura o alta entalpía por lo que producen una mayoría de vapor, vapor seco o sobrecalentado y por ello son llamados reservorios geotérmicos de vapor dominante, sus características termodinámicas se describen a detalle más adelante. Los sistemas geotérmicos de este tipo son bastante raros, algunos ejemplos de este tipo de reservorios son Larderello, Italia; Los Geysers, California y Los Húmeros, México.

En lo correspondiente al uso de los diferentes tipos de reservorios geotérmicos, los de alta y media entalpía son empleados para generar energía eléctrica mediante plantas de condensación y ciclo binario respectivamente mientras que los reservorios geotérmicos de baja entalpía se les da uso directo como por ejemplo para calefacción de edificios.

I.5 FLUIDOS GEOTÉRMICOS DE VAPOR DOMINANTE

Algunos sistemas geotérmicos importantes como los de Larderello, Italia; los Géiseres, California, Matsukawa, Japón y Los Humeros, México producen vapor seco o sobrecalentado con poco o nada de líquido asociado y por ésta razón éste tipo de depósitos geotérmicos se llaman de vapor dominante. Este tipo de campos geotérmicos se les puede localizar a profundidades de 350 m y por debajo de ésta. Tienden a tener una temperatura inicial uniforme de aproximadamente 235° a 240°C (White *et al.*, 1971).

La mayoría de pozos de producción de vapor dominante producen vapor con distintos grados de sobrecalentamiento; el agua líquida se produce en algunos pozos en los límites de los reservorios y algunos pozos eventualmente cambian su producción de vapor húmedo con un poco de agua a vapor seco. Fenómenos como el aumento del promedio y de la temperatura máxima del vapor de las distintas zonas de producción de los reservorios y la rápida disminución de flujo con el tiempo, como por ejemplo en los pozos de Larderello, han sido documentados. El fluido del reservorio geotérmico retirado del mismo en forma de vapor puede ser sustituido mediante recarga con agua meteórica a través de la corriente fría de convección (Truesdell y White, 1973).

El estado termodinámico de vapor dominante de un reservorio geotérmico se caracteriza cuantitativamente por los valores de entalpía de los fluidos del reservorio mayores que 2400 J/g (573.6 cal/g). Entendiendo por vapor dominante la existencia de más del 85% en masa de vapor dentro de una mezcla líquido-vapor efluente de los pozos de explotación del reservorio geotérmico (White, 1973; Ellis y Mahon, 1977; Henley *et al.*, 1984; Tello, 2005). El valor 2400 J/g (573.6 cal/g) corresponde al agua pura y en el caso de salmueras este valor de entalpía aumenta a medida que la salinidad de la salmuera aumenta (White *et al.*, 1971; White, 1973; Truesdell y White, 1973; Silvestre y Pitzer, 1976; Ellis y Mahon, 1977; Tello, 2005).

Este fenómeno de vapor dominante en un reservorio geotérmico puede ser acentuado significativamente por la sobreexplotación (extracción de salmuera sin suficiente recarga) del embalse (White *et al.*, 1971; Truesdell, 1991; González Partida *et al.*, 2001; Tello, 2005).

II OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Crear un modelo termodinámico conceptual y numérico del equilibrio de fases gases no polares–salmueras, para el sistema $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$.

OBJETIVO ESPECIFICO

Desarrollar una ecuación para corrección Poynting, que permita un cálculo más preciso del equilibrio termodinámico de fases gases no polares–salmueras, para el sistema $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$.

III METODOLOGIA DE LA INVESTIGACIÓN

III.1 FUNDAMENTOS (TOPICOS SELECTOS) DE TERMODINAMICA DE EQUILIBRIO DE FASES LIQUIDO-VAPOR

III.1.1 INTRODUCCIÓN

Tras siglos de desarrollo la termodinámica clásica se encarga del estudio de las condiciones de equilibrio de un sistema. Para ello y de manera rigurosa, el equilibrio se puede establecer en función de propiedades termodinámicas extensivas del sistema, como la energía interna (U), la entalpía (H), la energía de Helmholtz (A) y la energía de Gibbs (G), en especial la última, la cual para un sistema abierto, multicomponente y heterogéneo, se define matemáticamente de manera diferencial en la siguiente forma (Prausnitz *et al.*, 1999):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_j \sum_i \mu_{ij} dn_{ij}. \quad (1)$$

Donde S es la entropía del sistema, T su temperatura absoluta, P la presión absoluta del mismo, V su volumen, μ_{ij} el potencial químico del componente i del sistema en la fase j y n el número de moles del componente i . La condición suficiente y necesaria para que tal sistema abierto, multicomponente y heterogéneo se encuentre en equilibrio termodinámico es que, a presión y temperatura constantes, la energía de Gibbs total sea mínima. De acuerdo a esto, cualquier variación infinitesimal de la composición, que tenga lugar en el equilibrio térmico y mecánico, no origina cambios en la energía de Gibbs total del sistema (Prausnitz *et al.*, 1999), es decir:

$$(dG)_{P,T} = \sum_j \sum_i \mu_{ij} dn_{ij} = 0. \quad (2)$$

Considerando que cualquier sistema tiende a evolucionar de forma espontánea hacia el equilibrio, para determinar si algún sistema ya está en equilibrio con su entorno, se verifica si sus funciones de estado permanecen constantes con el tiempo. En caso contrario analizando como variarían estas funciones de estado se puede determinar en qué sentido evolucionará el sistema para alcanzar el equilibrio, en especial con la ecuación (1) de la energía de Gibbs. Para ello también es necesario establecer que se requiere que el sistema alcance la condición de equilibrio material, lo cual implica que en un sistema compuesto por varias fases (j) y especies (i) no hay cambios macroscópicos en la composición del sistema, lo cual se da en la siguiente forma, considerando el caso más sencillo, al tener un sistema con dos fases α y β en equilibrio térmico y mecánico, y ambas fases conteniendo al componente i (Prausnitz *et al.*, 1999), si una cantidad dn_i de moles de sustancia fluyen espontáneamente de la fase α a la fase β , esto se da porque con ese flujo G se minimiza, lo que aplicado al sistema en equilibrio térmico y mecánico constituido por las fases α y β , da como resultado la expresión:

$$\mu_{i\alpha} dn_{i\alpha} + \mu_{i\beta} dn_{i\beta} \leq 0. \quad (3)$$

Como por otra parte, el flujo de n_i moles entre las fases implica que $dn_{i\alpha} = -dn_{i\beta} = -dn_i$, por lo cual:

$$(\mu_{i\alpha} + \mu_{i\beta})dn_i \leq 0. \quad (4)$$

Como dn_i se ha definido como un valor positivo, (cantidad de moles de sustancia i que llegan a la fase β) el flujo de materia se debe a que $\mu_{i\beta} < \mu_{i\alpha}$, el cual se da hasta que se alcanza el equilibrio termodinámico del sistema cuando los potenciales químicos de la sustancia son iguales en las dos fases (Fernández-Prini y Crovetto, 1989; Carroll, 1991; Prausnitz *et al.*, 1999; Fernández-Prini *et al.*, 2003):

$$\mu_{i\beta} = \mu_{i\alpha}. \quad (5)$$

Lo cual para un sistema de hasta m componentes y j fases a presión y temperatura constantes, se puede formular del modo siguiente: (Carroll, 1991; Orbey y Sandler, 1998; Prausnitz *et al.*, 1999):

$$\mu_{i,1} = \mu_{i,2} = \dots = \mu_{i,j} \quad (i=1,2,\dots,m). \quad (6)$$

Es decir, la condición de equilibrio termodinámico de un sistema se satisface cuando el potencial químico de cada especie es el mismo en todas las fases del sistema. La ecuación anterior no se aplica de forma directa, el potencial químico se expresa en términos de alguna función termodinámica relacionada con las magnitudes medibles experimentalmente, como puede ser la fugacidad, entendiendo por fugacidad la presión parcial de un componente en una mezcla de gases ideales. La fugacidad f del componente i en una fase j , está directamente relacionada con su potencial químico mediante la ecuación (Prausnitz *et al.*, 1999):

$$\mu_{i,j} - \mu_{i,j}^0 = RT_j \ln \frac{f_{i,j}}{f_{i,j}^0}. \quad (7)$$

Siendo $\mu_{i,j}^0$ y $f_{i,j}^0$ el potencial químico estándar y la fugacidad estándar del componente i en la fase j respectivamente, R la constante universal de los gases y T la temperatura absoluta. A partir de las ecuaciones anteriores y admitiendo el equilibrio térmico, se deduce una nueva formulación del criterio de equilibrio en función de las fugacidades (Carroll, 1991; Orbey y Sandler, 1998; Prausnitz *et al.*, 1999):

$$f_{i,1} = f_{i,2} = \dots = f_{i,j} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (8)$$

Este último criterio para el equilibrio de fases implica que la fugacidad de cada componente debe ser la misma en todas las fases. Para un sistema formado por una fase líquida y otra vapor, el estado del equilibrio se puede expresar (Orbey y Sandler, 1998; Prausnitz *et al.*, 1999):

$$f_{iv} = f_{il}. \quad (9)$$

Para sistemas no ideales, la igualdad de las fugacidades puede escribirse bajo la forma:

$$y_i \varphi_i P = \gamma_i x_i f_i^0. \quad (10)$$

Siendo x_i la fracción molar del componente i en la fase líquida, γ_i , el coeficiente de actividad del componente i en la fase líquida; f_i^0 la fugacidad del componente i en el estado de referencia elegido para la fase líquida, y_i la fracción molar del componente i en la fase vapor y φ_i el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor (Carroll, 1991; Prausnitz *et al.*, 1999).

III.1.2 EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD

El coeficiente de fugacidad φ del componente i en la fase vapor se define como la relación entre su fugacidad y su presión parcial P_i . Lo cual se expresa en la siguiente forma:

$$\varphi_i = \left(\frac{f_{i,v}}{P_i} \right) = \left(\frac{f_{i,v}}{y_i P} \right). \quad (11)$$

El coeficiente de fugacidad de un componente i en una mezcla en fase vapor (o incluso líquida) puede determinarse de acuerdo a Prausnitz y col. (1999) mediante la siguiente ecuación:

$$\ln \varphi_i^V = \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V^V} \right] dV + \ln \frac{PV^V}{n_T RT}. \quad (12)$$

Donde V^V es el volumen total de la fase vapor en el sistema, n_i son las moles del componente i en la fase vapor y n_T son las moles totales de la mezcla de componentes en la fase vapor del sistema. El coeficiente de fugacidad se puede calcular si se dispone de una ecuación de estado la cual se pueda sustituir para realizar los cálculos en la ecuación anterior.

III.1.2.1 La Ecuación de Estado

Empleando la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972), la cual se muestra a continuación:

$$P = \frac{RT}{(v-b)} + \frac{a(T)}{v(v+b)}. \quad (13)$$

Donde P , R , y T tienen el significado habitual, mientras que v es el volumen molar de la mezcla de componentes de la fase vapor del sistema. Los parámetros de componente puro $a(T)$ y b se calculan a partir de la temperatura crítica, la presión crítica y el factor acéntrico en la siguiente forma:

$$b = 0.08664 R \frac{RT_c}{P_c}. \quad (14)$$

$$a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \left[1 + \Psi \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2. \quad (15)$$

$$\Psi = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2. \quad (16)$$

Donde Ψ es una función intermedia de ω , el factor acéntrico, P_c y T_c son la presión crítica y temperatura crítica del componente puro i . La ecuación de estado para ese componente puro i presente en una mezcla multicomponentes implica dos parámetros de mezcla a_i y b_i , estos parámetros de mezcla se calculan a partir de las reglas de mezclado de Vander Walls:

$$b_i = \sum_j y_j b_j. \quad (17)$$

$$a_i = \sum_j y_j \sum_k y_k a_{ijk}. \quad (18)$$

Donde los coeficientes cruzados a_{ij} en la regla de mezclado se calculan a partir de los parámetros de componente puro a_i y una constante de adaptación llamada "parámetro de interacción binaria" k_{ij} (Prausnitz *et al.*, 1999), de acuerdo a:

$$a_{ij} = \sqrt{(a_i a_j)(1 - k_{ij})}. \quad (19)$$

III.1.2.2 Ecuación para el Coeficiente de Fugacidad Empleando la Ecuación de Estado

Sustituyendo la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (Ecuación 13), los parámetros de sustancia pura (Ecuaciones 14 a 16) y sus reglas de mezclado (Ecuaciones 17 a 19) en la ecuación para el cálculo del coeficiente de fugacidad (Ecuación 12, Prausnitz *et al.*, 1999) y resolviendo la integral (el procedimiento matemático a detalle se muestra en el Apéndice A), la expresión matemática para cálculo del logaritmo natural del coeficiente de fugacidad que se obtiene es:

$$\ln \phi_i = \ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] + b_i \left[\frac{1}{(v-b)} - \frac{a}{RTv(v+b)} \right] - \frac{1}{RTb} \left(\alpha_i - \frac{ab_i}{b} \right) \ln \left[\frac{v+b}{b} \right]. \quad (20)$$

Donde:

$$\alpha_i = 2 \sum_{j=1}^n y_j a_{ij}. \quad (21)$$

III.1.3 VOLUMEN MOLAR PARCIAL DE UN SOLUTO VOLATIL NO ELECTROLITICO A DILUCION INFINITA

El desarrollo de un modelo matemático para el volumen molar parcial de un soluto volátil no electrolítico a dilución infinita para rangos amplios de temperaturas y presiones para

aplicaciones prácticas en la geoquímica y la tecnología, era un pendiente importante hasta el trabajo de Plyasunov *et al.* (2000a y b), donde los autores desarrollaron una expresión con tales propósitos en base a la teoría de fluctuación de una solución (Kirkwood y Buff, 1951) así como de la teoría de fluctuación en mecánica estadística de una solución (O'Connell, 1971; 1994 y 1995). La ecuación contiene a la densidad y la compresibilidad isotérmica del solvente, así como al segundo coeficiente virial cruzado solvente-soluto y al segundo coeficiente virial del solvente puro como variables del modelo, por lo que puede ser utilizada en una amplia gama de temperatura y presión.

Los autores desarrollaron la expresión bajo los siguientes fundamentos:

O'Connell *et al.* (1996) establecieron la siguiente relación:

$$A_{12} \equiv \frac{V_2^\infty}{\kappa RT} \equiv \lim_{n_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \left(\frac{PV}{RT} \right)}{\partial n_2} \right)_{T, V, n_j} . \quad (22)$$

Donde: A_{12} es un parámetro adimensional relacionado con el volumen molar parcial a dilución infinita, κ es la compresibilidad isotérmica del agua pura, V_2^∞ el volumen molar parcial del soluto volátil no electrolítico a dilución infinita, n_2 el número de moles del soluto, n_j el numero de moles del resto de cada uno de los componentes del sistema y las demás variables tienen los significados ya descritos anteriormente.

Mientras que McQuarrie (1976) propuso la expresión:

$$A_{12} = \frac{V_2^\infty}{\kappa RT} = 1 - C_{12}^\infty. \quad (23)$$

En la cual C_{12}^∞ es una función de correlación directa integral de forma que $C_{12}^\infty = C_{12}^\infty(r, T, \rho)$ y ρ es la densidad del solvente.

De igual manera es conveniente considerar que:

$$A_{ij} = 1 + 2\rho\beta_{ij}(T) + \dots \quad (24)$$

Donde β_{ij} es el segundo coeficiente virial para partículas de las sustancias i y j (O'Connell, 1990; Crovetto *et al.*, 1990; O'Connell *et al.*, 1996).

De igual forma Hill (1990) propuso:

$$A_{11} = \frac{V_1^\infty}{\kappa RT} = 1 - C_{11}^\infty. \quad (25)$$

A su vez Plyasunov *et al.* (2000a) maneja la expresión:

$$A_{12} = NA_{11} + \text{Terminos adicionales}. \quad (26)$$

Donde N es un factor de escala.

De la ecuación 24 se obtiene:

$$A_{12} = 1 + 2\rho\beta_{12}(T) + \dots \quad (27)$$

$$A_{11} = 1 + 2\rho\beta_{11}(T) + \dots \quad (28)$$

(O'Connell, 1990; Crovetto *et al.*, 1990; O'Connell *et al.*, 1996)
Considerando además la ecuación de estado para bajas densidades:

$$\frac{P}{RT} = \frac{n_1}{V} + \frac{n_2}{V} + \frac{n_1^2}{V^2}\beta_{11}(T) + \frac{n_2^2}{V^2}\beta_{22}(T) + 2\frac{n_1n_2}{V^2}\beta_{12}(T) + \dots \quad (29)$$

Donde n_1 son las moles de solvente, n_2 las moles de soluto, β_{11} es el segundo coeficiente virial del solvente puro, β_{22} es el segundo coeficiente virial del soluto puro, β_{12} es el segundo coeficiente virial cruzado soluto-solvente (Orbey y Sandler, 1998; Prausnitz *et al.*, 1999).

De las ecuaciones anteriores se obtiene:

$$A_{12} = NA_{11} + (1 - N) + 2\rho\Omega[\beta_{12}(T) - N\beta_{11}(T)] + \dots \quad (30)$$

Donde $\Omega = (10^3/M_w) \times 10^{-6} \approx 55.51 \times 10^{-6} \text{ mol Kg}^{-1}$. $\beta_{11}(T)$ y $\beta_{12}(T)$ pueden evaluarse mediante la expresión de Pitzer (1995):

$$\beta_{ij}(T) = \frac{2\pi N_A \sigma_{ij}^3}{3} \left\{ 1 - (\lambda^3 - 1) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{k_B T}\right) - 1 \right] \right\}. \quad (31)$$

Donde N_A es el número de Avogadro e igual a 6.023×10^{23} , σ_{ij} es el diámetro de colisión de las partículas i y j , ε_{ij}/k_B representa la profundidad del pozo potencial en diámetros moleculares y λ es el ancho del pozo potencial. Para todos estos parámetros se encuentran valores tabulados en Plyasunov *et al.* (2000a y b) o se dan estrategias de cálculo para los mismos.

Introduciendo a la ecuación 30 un término de contribución a altas densidades se obtiene la siguiente expresión:

$$A_{12} = NA_{11} + (1 - N) + 2\rho\Omega[\beta_{12}(T) - N\beta_{11}(T)] \exp(-c_1\rho) + \rho \left(\frac{a}{T^5} + b \right) [\exp(c_2\rho) - 1]. \quad (32)$$

O directamente expresado para el volumen molar parcial a dilución infinita

$$V_2^\infty = NV_1^0 + \kappa RT(1 - N) + 2\kappa RT\rho\Omega[\beta_{12}(T) - N\beta_{11}(T)] \exp(-c_1\rho) + \left(\frac{a}{T^5} + b \right) [\exp(c_2\rho) - 1]. \quad (33)$$

Donde $c_1 = 0.0033 \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$ y $c_2 = 0.002 \text{ m}^3 \text{ Kg}^{-1}$ son constantes universales; N , a y b son parámetros obtenidos de datos volumétricos del soluto y se encuentran tabulados en Plyasunov *et al.* (2000a y b) o se dan estrategias de cálculo para los mismos.

III.2 MODELO TERMODINÁMICO PARA EL EQUILIBRIO DE FASES GASES NO POLARES-SALMUERAS.

III.2.1 INTRODUCCIÓN

Una evaluación precisa de la solubilidad de los gases como H₂S en agua o en soluciones salinas en función de la presión, la temperatura y la composición de la solución en una amplia gama de condiciones de presión y temperatura es muy importante, porque siendo el H₂S uno de los gases más abundantes en la naturaleza, está presente en fenómenos tales como los ciclos atmosféricos, la disolución de gases en aguas marinas y continentales, los procesos geoquímicos, así como en los procesos industriales (Duan *et al.*, 1996; Pérez y Heidemann, 2006). La literatura química contiene muchos datos experimentales sobre la solubilidad del gas en el agua. Pero por el contrario, los datos de solubilidad del gas en salmueras como la de NaCl, a presiones moderadas y temperaturas altas, son escasos.

Sobre la base de estas observaciones, es importante desarrollar alternativas de modelos termodinámicos para reproducir datos experimentales de equilibrio líquido-vapor, sobre todo para soluciones de NaCl que no están disponibles (Drumond, 1981; Barta & Bradley, 1985; Carrol & Mather, 1989; Anderko & Pitzer, 1993; Duan *et al.*, 1996).

III.2.2 EL MODELO TERMODINÁMICO

El primer punto para el análisis termodinámico del equilibrio de fases es la igualdad de potenciales químicos de cada componente que coexiste entre cada una de las fases (Fernández-Prini y Crovetto, 1989; Carroll, 1991; Prausnitz *et al.*, 1999, Orbey y Sandler, 1998; Fernández-Prini *et al.*, 2003). La igualdad de potenciales químicos μ en el equilibrio entre el soluto gaseoso i en una fase de vapor v y una salmuera b puede escribirse de esta manera:

$$\mu_{ib} = \mu_{iv} \quad (34)$$

La ecuación para el potencial químico μ del soluto i en fase vapor es la siguiente (Prausnitz *et al.*, 1999; Fernández-Prini *et al.*, 1992):

$$\begin{aligned} \mu_{iv} &= \mu_{iv}^0 + RT \ln \left(\frac{f_{iv}}{f_{iv}^0} \right) = \mu_{iv}^0 + RT \ln \left(\frac{f_{iv}}{P^0} \right) \\ &= \mu_{iv}^0 + RT \ln(\varphi_{iv} y_i P / P^0). \end{aligned} \quad (35)$$

Donde la condición de referencia, indicada por el superíndice ⁰, es el estado de gas ideal a presión de referencia P^0 . La T es la temperatura y la R la constante universal de gas. La fugacidad f del componente i en la fase vapor tiene la siguiente expresión (Edwards *et al.*, 1975; Carroll, 1991; Prausnitz *et al.*, 1999):

$$\ln f_{iv} = \ln(\varphi_{iv} y_i P). \quad (36)$$

Donde φ es el coeficiente de fugacidad, y la fracción molar del componente i en la fase vapor (Prausnitz *et al.*, 1999). El coeficiente de fugacidad se calcula con cualquier ecuación de estado, en el presente trabajo, se utiliza la ecuación de estado de Soave-

Redlich-Kwong (Soave, 1972). Para el soluto volátil en la salmuera, su potencial químico se expresa:

$$\mu_{ib} = \mu_{ib}^0 + RT \ln \left(\frac{f_{ib}}{f_{ib}^0} \right). \quad (37)$$

En este caso, el estado de referencia se considera el gas soluto a dilución infinita en la salmuera a la presión del sistema. Para la relación de fugacidades del soluto volátil en la salmuera en estado real y estado de referencia, la actividad química es introducida en la siguiente forma:

$$\frac{f_{ib}}{f_{ib}^0} = \gamma_{ib} \chi_{ib}. \quad (38)$$

Donde γ es el coeficiente de actividad, χ la fracción molar de i en la salmuera b . Con este estado de referencia, el coeficiente de actividad se aproximará a la unidad con una fracción molar igual a cero del soluto en la salmuera (Carroll, 1991; Fernández-Prini *et al.*, 1992; O'Connell, 1977; Prausnitz *et al.*, 1999; Fernández-Prini *et al.*, 2003). Con lo que la ecuación del potencial químico del soluto en la salmuera queda de la siguiente forma:

$$\mu_{ib} = \mu_{ib}^0 + RT \ln(\gamma_{ib} \chi_{ib}) \quad (39).$$

Introduciendo las expresiones para los potenciales químicos del soluto gaseoso en ambas fases, dentro de la ecuación de equilibrio (34), resulta la ecuación:

$$\mu_{ib}^0 + RT \ln(\gamma_{ib} \chi_{ib}) = \mu_{iv}^0 + RT \ln(\varphi_{iv} y_i P / P^0). \quad (40)$$

La cual al ser expresada convenientemente como una diferencia de potenciales resulta en la siguiente expresión:

$$RT \ln \left[\frac{\varphi_{iv} y_i P / P^0}{\gamma_{ib} \chi_{ib}} \right] = (\mu_{ib}^0 - \mu_{iv}^0). \quad (41)$$

Es necesario expresar esta diferencia de potencial químico en la parte derecha de la Ec. (41) en términos de variables medibles, tales como la temperatura, presión y la molalidad de la sal en la salmuera. Para hacer la presión explícitamente dependiente de μ_{ib}^0 , se considera que $(\partial \mu_{ib}^0 / \partial P)_T$ es el volumen molar parcial del soluto i en la salmuera b a dilución infinita V_{ib}^∞ (Prausnitz *et al.*, 1999). Esta expresión se puede integrar entre la presión de saturación de la salmuera y la presión del sistema para obtener la siguiente expresión:

$$\mu_{ib}^0 = \mu_{ib}^{P_{sat}} + \int_{P_{sat}}^P V_{ib}^\infty dP. \quad (42)$$

Donde P_{sat} es la presión de saturación de la salmuera. El potencial químico del soluto en la salmuera se relaciona con el potencial químico del soluto en el agua a través del coeficiente “*salting out*” definido por Setschenov (1889) así como por Prausnitz *et al.*, (1999) como la disminución en la solubilidad de un gas en un solvente líquido debido a la presencia de un electrolito y expresada en la siguiente forma:

$$\mu_{ib}^{P_{sat}} = \mu_{iw}^{P_{sat}} + RT(S_i m_k). \quad (43)$$

Donde S_i es el coeficiente “*salting-out*” del soluto i en la salmuera y m_k es la molalidad de la sal k en la salmuera. La inserción de estas dos correcciones al potencial químico del soluto volátil en la solución acuosa, en la parte derecha de la ecuación de equilibrio pueden ser escritas por lo tanto, en la siguiente forma (Fernández-Prini *et al.*, 1992; Prausnitz *et al.*, 1999; Fernández-Prini *et al.*, 2003):

$$\mu_{ib}^0 - \mu_{iv}^0 = (\mu_{iw}^{P_{sat}} - \mu_{iv}^0) + RT(S_i m_k) + \int_{P_{sat}}^P V_{ib}^{\infty} dP. \quad (44)$$

El valor del segundo y tercer términos en esta expresión es cero en ambos casos cuando no está presente la sal en la solución.

Por otra parte, definiendo la constante de Henry en la siguiente forma (Carroll, 1991; Fernández-Prini *et al.*, 2003):

$$\mu_{ib}^0 - \mu_{iv}^0 = (\mu_{iw}^{P_{sat}} - \mu_{iv}^0) + RT(S_i m_k) + \int_{P_{sat}}^P V_{ib}^{\infty} dP. \quad (45)$$

E insertándola en la ecuación de equilibrio, se obteniendo la siguiente expresión:

$$\ln \left[\frac{\varphi_{iv} y_i P}{\gamma_{ib} \chi_{ib}} \right] = \ln(H_{iw}) + S_{ik} m_k + \frac{1}{RT} \int_{P_{sat}}^P V_{ib}^{\infty} dP. \quad (46)$$

Y de la cual se obtiene la siguiente expresión para la fugacidad del soluto i en la salmuera (Carroll, 1991):

$$\ln(f_{ib}) = \ln(H_{iw} \gamma_{ib} \chi_{ib}) + (S_i m_k) + \frac{V_{ib}^{\infty} (P - P_{sat})}{RT}. \quad (47)$$

En la ecuación anterior, la integración del volumen molar parcial del soluto volátil a dilución infinita respecto a la presión se realizó suponiendo independencia entre ambas variables (Carroll, 1991). Por otro lado, el cálculo del coeficiente de actividad del soluto volátil en la salmuera, se debe hacer empleando un modelo que en el estado de referencia del soluto a dilución infinita, el valor del coeficiente de actividad en un sistema multicomponente sea la unidad (Fernández-Prini *et al.*, 1992).

III.3 ECUACION PARA LA CORRECCION POYNTING EN TERMODINAMICA DE EQUILIBRIO DE FASE PARA GASES NO POLARES-SALMUERAS.

III.3.1 INTRODUCCIÓN

La energía estándar de Gibbs molar parcial de hidratación de no electrolitos (ΔG_2^0) es la propiedad termodinámica más importante para modelado geoquímico (Plyasunov *et al.*, 2000b), debido a que con ella se aplica la corrección Poynting en termodinámica de equilibrio de fases líquido-vapor a temperaturas y presiones altas (Carroll, 1991; Plyasunov *et al.*, 2000a y b; Fernández-Prini *et al.*, 2003).

En el presente trabajo se ha considerado la expresión semi-teórica para el cálculo del volumen molar parcial a dilución infinita para solutos volátiles acuosos no electrolíticos (V_2^0), desarrollada por Plyasunov *et al.* (2000a y b) con el objeto de proponer una ecuación para corrección Poynting, así como una fórmula alternativa para cálculo de V_2^0 .

La fórmula para determinación de V_2^0 de Plyasunov *et al.* (2000a y b) fue desarrollada con base en la teoría de fluctuación de una solución (Kirkwood y Buff, 1951) así como de la teoría de fluctuación mecánica estadística de una solución (O'Connell, 1971, 1994 y 1995). La ecuación considera la densidad y compresibilidad isotérmica del solvente, así como el segundo coeficiente virial cruzado solvente-soluto y el segundo coeficiente virial del solvente puro, lo que permite aplicarla en un amplio rango de temperatura y presión. Esta ecuación es la siguiente (Plyasunov *et al.*, 2000a y b):

$$V_2^0 = NV_1^0 + \kappa_{P,T}RT(1 - N) + 2\kappa_{P,T}RT\rho_{P,T}\Omega(\beta_{12} - N\beta_{11})e^{-c_1\rho_{P,T}} + \left(\frac{a}{T^5} + b\right)(e^{c_2\rho_{P,T}} - 1). \quad (48)$$

Donde V_1^0 y $\kappa_{P,T}$ son el volumen molar y la compresibilidad isotérmica del agua en unidades de $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ y bar^{-1} respectivamente, $\rho_{P,T}$ la densidad del agua a presión y temperatura determinada expresada en m^3/kg , Ω es un factor de conversión igual a $1000/18.016 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$; $c_1=0.0033$ y $c_2=0.002$ ambas en m^3/kg , se pueden considerar constantes universales. Mientras que $N=1.53\pm 0.05$ (adimensional), $a=-2.8\pm 0.04 \text{ m}^3 \text{K}^5 \text{kg}^{-1}$ y $b=1.23\pm 0.03 \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$, son parámetros específicos del soluto y se encuentran tabulados o se dan estrategias de cálculo para los mismos en Plyasunov *et al.* (2000a y b). β_{12} es el segundo coeficiente virial cruzado solvente-soluto, mientras que β_{11} es el segundo coeficiente virial de agua pura en m^3/mol .

Estos coeficientes viriales pueden calcularse a partir de la expresión de Pitzer (1995):

$$\beta_{ij} = \frac{2\pi\sigma_{ij}^3 N_{Av}}{3} \left\{ 1 - (\lambda^3 - 1) \left[e^{\frac{\varepsilon_{ij}}{(T)\kappa_B}} - 1 \right] \right\}. \quad (49)$$

donde $\sigma_{ij}=2.56\times 10^{-10} \text{ m}$ es la distancia entre los centros de masa en las colisiones de las partículas i y j , $\lambda=1.22$ (se considera una constante universal) es el ancho del pozo potencial en diámetros moleculares, $N_{Av}=6.023\times 10^{23}$ es el número de Avogadro, $\varepsilon_{ij}/k_B=1255 \text{ K}$ es la profundidad del pozo, ε_{ij} representa la energía potencial mínima entre las partículas i y j , k_B es el factor de Boltzmann (Plyasunov *et al.*, 2000a y b)

El cambio isotérmico de energía estándar de Gibbs (o potencial químico) del soluto volátil (ΔG_2^0), se puede obtener integrando analíticamente la ecuación (1) respecto a la presión (P)

asumiendo así, de manera rigurosa la dependencia matemática que guarda V_2^0 respecto a P (Fernández-Prini *et al.*, 2003), de acuerdo a la expresión (Plyasunov *et al.*, 2000a y b; Fernández-Prini *et al.*, 2003):

$$\Delta G_2^0 = \Delta G_2^0(T, P) - \Delta G_2^0(T, P_{sat}) = \mu_{ib}^0 - \mu_{ib}^{P_{sat}} = \int_{P_{sat}}^P V_2^0 dP. \quad (50)$$

Con ΔG_2^0 se aplica la corrección Poynting, corrección que compensa la desviación del potencial químico del soluto gaseoso en la fase líquida al encontrarse a presión más alta que la presión de saturación (Carroll, 1991; Orbey y Sandler, 1998; Prausnitz *et al.*, 1999; Fernández-Prini *et al.*, 2003; Pérez *et al.*, 2009).

III.3.2. INTEGRACIÓN ANALÍTICA DE V_2^0

En la integración de la ecuación (48), se asumió que V_1^0 , $\kappa_{P,T}$ y $\rho_{P,T}$ también dependen de la presión (Arnórsson, 2000). Para introducir esta dependencia se emplearon una serie de correlaciones auxiliares. En primer lugar, la compresibilidad del solvente se calculó de acuerdo a:

$$\kappa_{PT} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{A}{P + B}. \quad (51)$$

La ecuación (4) describe la curva de presión de vapor saturado de agua bajo su punto crítico, (Rowlinson y Swinton, 1982; Prausnitz *et al.*, 1999; Plyasunov *et al.*, 2000b) lo cual es la condición limitante de la expresión desarrollada en este trabajo, donde $B = 3430$ bar (Heidemann *et al.*, 1987) y A se puede calcular de acuerdo a la fórmula de Kell (1975):

$$A = 3431 \kappa(T, 1 \text{ bar}), \quad (52a)$$

$$\begin{aligned} \kappa(T, 1 \text{ bar}) \times 10^6 &= (50.884917 + 0.62590623t + 1.3848668 \times 10^{-3}t^2 \\ &+ 21.603427 \times 10^{-6}t^3 - 72.087667 \times 10^{-9}t^4 \\ &+ 465.45054 \times 10^{-12}t^5) / (1 + 19.859983 \times 10^{-3}t). \end{aligned} \quad (52b)$$

Donde t es la temperatura expresada en unidades de grados centígrados.

A partir de la ecuación (4) se obtienen también las siguientes expresiones para el volumen molar parcial y la densidad del solvente:

$$V_1^0 = v_0 \left[\frac{P_{sat} + B}{P + B} \right]^A. \quad (53)$$

$$\rho_{P,T} = \frac{1}{\Omega v_0} \left[\frac{P + B}{P_{sat} + B} \right]^A. \quad (54)$$

Donde la presión de vapor saturado P_{sat} a una determinada T se obtiene a partir de Saúl y Wagner (1987) mientras que el volumen específico de agua v_0 a su presión de vapor saturado P_{sat} , se calcula a partir de Hass (1970).

Al sustituir las ecuaciones (49), (51)-(54) en la (48) se obtiene la expresión matemática del volumen molar parcial a dilución infinita acuosa para solutos volátiles no electrolíticos como función explícita de la presión.

Para facilitar la integración analítica de la ecuación (50), esta se divide en cuatro expresiones integrales simples:

$$\Delta G_2^0 = \int_{P_{sat}}^P V_2^0 dP = \Delta G_{21}^0(A) + \Delta G_{22}^0(B) + \Delta G_{23}^0(C) + \Delta G_{24}^0(D). \quad (55)$$

El desglose de esta integral (el desarrollo algebraico detallado se muestra en los apéndices B y C), es el siguiente:

$$\Delta G_{21}^0 = \int_{P_{sat}}^P NV_1^0 dP = \frac{Nv_0(P_{sat} + B)^A}{1 - A} \left[\frac{1}{(P + B)^{A-1}} - \frac{1}{(P_{sat} + B)^{A-1}} \right]. \quad (56a)$$

$$\Delta G_{22}^0 = \int_{P_{sat}}^P \kappa_{P,T} RT(1 - N) dP = RT(1 - N) \ln \left[\frac{P + B}{P_{sat} + B} \right]^A. \quad (56b)$$

$$\Delta G_{23}^0 = \int_{P_{sat}}^P 2\kappa_{P,T} RT \rho_{P,T} \Omega (\beta_{12} - N\beta_{11}) e^{-C_1 \rho_{P,T}} dP,$$

$$\Delta G_{23}^0 = 2RT \Omega (\beta_{12} - N\beta_{11}) \left(\frac{1}{C_1} \right) \left\{ \exp \left[-\frac{C_1}{v_0} \right] - \exp \left[-C_1 \rho_{P,T} \right] \right\}. \quad (56c)$$

$$\Delta G_{24}^0 = \int_{P_{sat}}^P \left(\frac{a}{T^5} + b \right) (e^{C_2 \rho_{P,T}} - 1) dP. \quad (56d)$$

$$\Delta G_{24}^0 = \left(\frac{a}{T^5} + b \right) \left\{ \frac{C_2}{v_0 (P_{sat} + B)^A} [(P + B)^{A+1} - (P_{sat} + B)^{A+1}] \right\}$$

$$\Delta G_{24}^0 = \left(\frac{a}{T^5} + b \right) \left\{ \frac{C_2}{v_0(P_{sat} + B)^A} [(P + B)^{A+1} - (P_{sat} + B)^{A+1}] \right. \\
+ \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat} + B)^{2A}(2A + 1)} [(P + B)^{2A+1} - (P_{sat} + B)^{2A+1}] \\
+ \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat} + B)^{3A}(3A + 1)} [(P + B)^{3A+1} \\
\left. - (P_{sat} + B)^{3A+1}] \right\}. \quad (56d)$$

Se debe notar que el termino ΔG_{24}^0 (Ec. 56d) se ha obtenido aproximando la función exponencial como un polinomio de grado 4 (ver Apéndice C). Como ya se mencionó, esta expresión, es función de la densidad y la compresibilidad isotérmica del solvente, así como del segundo coeficiente virial cruzado solvente-soluto, del segundo coeficiente virial del solvente, la temperatura y la presión del sistema. Esta ecuación es aplicable en un intervalo de temperatura de (273.16 a 647) K, valores de presión de hasta 2 kbar y en salmueras con fuerza iónica de hasta 6 m NaCl. La expresión obtenida permite cálculos más precisos de equilibrio de fases líquido-vapor, a través de un cálculo exacto del factor de corrección Poynting (Carroll, 1991; Fernández-Prini *et al.*, 2003).

Para estudiar el impacto de incluir o no la dependencia del volumen molar sobre la presión en el cálculo de equilibrio termodinámico de fases, la presente ecuación se empleo para determinar el equilibrio del sistema H₂S-H₂O-NaCl, tal como se describe a continuación.

IV RESULTADOS

IV.1. APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO CON INTEGRACIÓN SIMPLE DE V_2^0 AL SISTEMA $H_2S-H_2O-NaCl$

Para calcular el equilibrio del sistema $H_2S-H_2O-NaCl$ se ha considerado un modelo termodinámico que describe el comportamiento de la mezcla de gases en agua y en salmuera como la de cloruro de sodio. El primer punto para el análisis termodinámico del equilibrio de fases es la igualdad de potenciales químicos (μ) de cada componente que coexiste entre las fases (Fernández-Prini y Crovetto, 1989; Carroll, 1991; Prausnitz *et al.*, 1999; Orbey y Sandler, 1998; Fernández-Prini *et al.*, 2003). La condición de equilibrio para un soluto gaseoso 2 entre una fase vapor (v) y una salmuera (b) puede escribirse de la siguiente manera:

$$\mu_{2v} = \mu_{2b}. \quad (57)$$

En el modelo, el potencial químico del soluto en la salmuera se relaciona con el potencial químico del soluto en agua pura a través de los coeficientes “salting-out”, definidos por Setschenov (1889). Los coeficientes de fugacidad de los componentes de la mezcla de vapor se pueden calcular con cualquier ecuación de estado. En este trabajo se empleó la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972). El parámetro de interacción binaria del H_2S-H_2O resultante es $k_{ij} = 0.20$. Para la fase de salmuera, la fugacidad de los solutos volátiles se calcula con la ley de Henry modificada (Harvey 1996; Fernández-Prini y Crovetto, 1989; Fernández-Prini *et al.*, 2003; Pérez y Heidemann, 2006; Pérez *et al.*, 2009).

Para el sistema en estudio, la ecuación (57) se puede expresar como:

$$f_{2v} = H_{2w} \gamma_{2b} \chi_{2b} \exp(S_2 m_k) \exp \int_{P_{sat}}^P \frac{V_2^0(P, T) dP}{RT}. \quad (58)$$

donde f_{2v} es la fugacidad del soluto gaseoso en la fase vapor, H_{2w} la constante de Henry del soluto gaseoso en el agua, γ_{2b} el coeficiente de actividad del soluto gaseoso en la salmuera, χ_{2b} la fracción molar del soluto gaseoso en la salmuera, S_2 el coeficiente “salting-out” o de Setschenov del soluto gaseoso, m_k la molalidad de la sal k disuelta en la salmuera, V_2^0 el volumen molar parcial a dilución infinita acuosa del soluto volátil no electrolítico, P la presión del sistema, P_{sat} la presión de saturación de la salmuera, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta del sistema. El término exponencial en el lado derecho de la ecuación (58) es el factor de corrección Poynting (Carroll, 1991; Fernández-Prini *et al.*, 2003).

Habitualmente, para facilitar su cálculo se asume un valor medio de V_2^0 en el rango de presiones de interés, lo cual resulta en la siguiente expresión (Carroll, 1991; Pérez *et al.*, 2009):

$$\ln(f_{2v}) = \ln(H_{2w} \gamma_{2b} \chi_{2b}) + (S_2 m_k) + V_2^0 (P - P_{sat}) / RT. \quad (59)$$

Además:

$$f_{2v} = \varphi_{2v} y_2 P. \quad (60)$$

Donde φ_{2v} es el coeficiente de fugacidad del soluto volátil en la fase vapor e y_2 la fracción molar del soluto volátil en la fase vapor.

Las constantes de Henry del H₂S en H₂O se obtuvieron directamente de Fernández-Prini *et al.* (2003) y Harvey (1996), con la expresión:

$$\ln \left(\frac{H_{iw}}{p_1^*} \right) = \frac{A}{T_R} + B \frac{\tau^{0.355}}{T_R} + C T_R^{-0.41} \exp(\tau) \quad (61)$$

Donde $\tau = 1 - T_R$, $T_R = T/T_{cl}$, T_{cl} es la temperatura crítica del solvente aceptada por IAPWS (1995) (647.096 K para el H₂O), $A = -4.51499$, $B = 5.23538$, $C = 4.42126$ (son constantes específicas del H₂S) y p_1^* es la presión de vapor del solvente a la temperatura de interés. p_1^* Se calcula a partir de la correlación de Wagner y Pruss (1993) para el H₂O, con la expresión:

$$\ln \left(\frac{p_1^*}{P_{c1}} \right) = \frac{a_1 \tau + a_2 \tau^{1.5} + a_3 \tau^3 + a_4 \tau^{3.5} + a_5 \tau^4 + a_6 \tau^{7.5}}{1 - \tau} \quad (62)$$

Donde $a_1 = 7.85951783$, $a_2 = 1.84408259$, $a_3 = -11.7866497$, $a_4 = 22.6807411$, $a_5 = -15.9618719$, $a_6 = 1.80122502$, P_{c1} es la presión crítica del solvente aceptada por IAPWS (1995) ($P_{c1} = 220.64$ bar). Los datos experimentales de solubilidad de sulfuro de hidrógeno en agua fueron obtenidos de Lee y Mather (1977). Los valores de la presión crítica, la temperatura crítica, y factor acéntrico para el sulfuro de hidrógeno se tomaron de la literatura (Duan *et al.*, 1996), y son 373.4 K, 89.63 bar y 0.09, respectivamente. El cálculo de la solubilidad del H₂S en H₂O se hizo para diferentes condiciones de temperatura, presión y concentración de NaCl. En la Figura IV.1 se comparan los resultados calculados con los datos experimentales de Lee y Mather (1977). Esta figura muestra que las predicciones se encuentran aproximadamente dentro de la incertidumbre experimental (desviación máxima del 17%) cuando se asume un valor medio del volumen molar parcial del H₂S en el cálculo del factor de corrección Poynting (Pérez *et al.*, 2009).

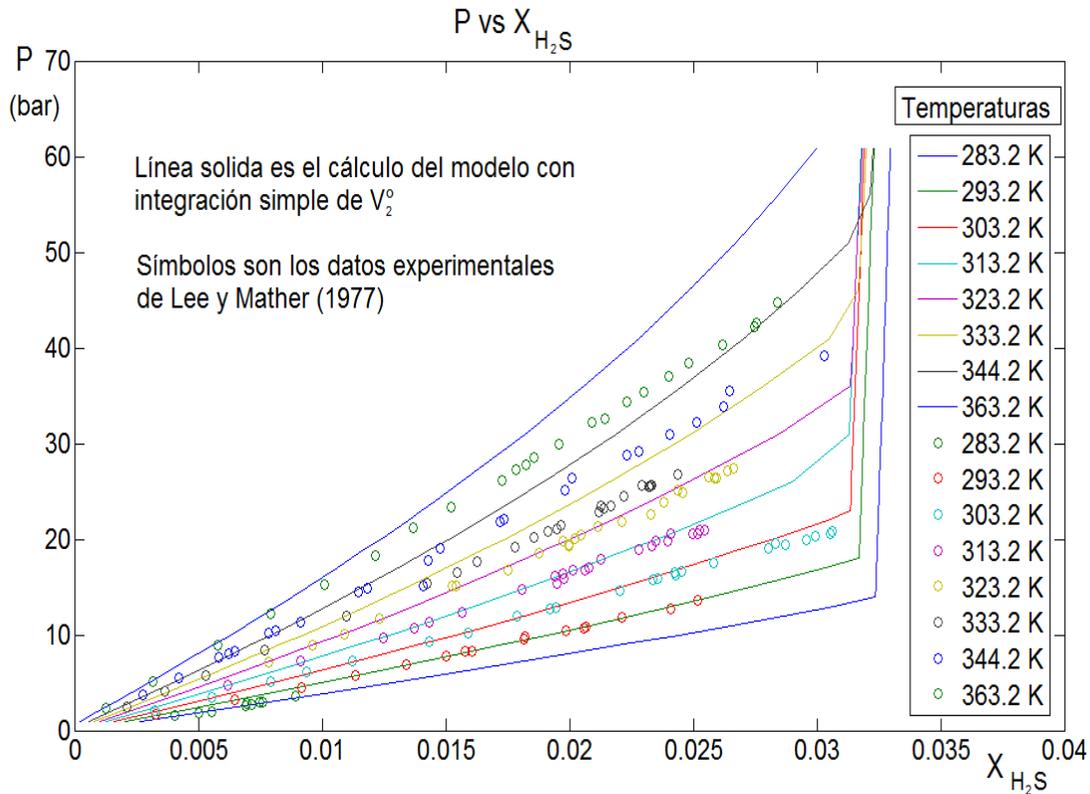


Figura IV.1 Comparación de la solubilidad experimental del H₂S con la predicción del modelo termodinámico empleando integración simple para V_2^0 , a las temperaturas indicadas

IV.2 APLICACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO CON INTEGRACIÓN ANALÍTICA DE V_2^0 AL SISTEMA H₂S-H₂O-NaCl

Para describir de manera más exacta el equilibrio líquido-vapor del sistema H₂S-H₂O-NaCl se considera la dependencia del volumen molar parcial del soluto sobre la presión y la temperatura. En este caso, nuevamente se emplea el modelo termodinámico descrito en la sección anterior. La ecuación (58) también puede expresarse como:

$$\ln(f_{2b}) = \ln(H_{2w}\gamma_{2b}\chi_{2b}) + (S_2m_k) + \frac{1}{RT} \int_{P_{sat}}^P V_2^0 dP \quad (63)$$

El factor de corrección Poynting de (63) se calcula de acuerdo a las ecuaciones (55) y (56). El comportamiento del sistema H₂S-H₂O-NaCl calculado de esta manera se muestra en la Figura IV.2:

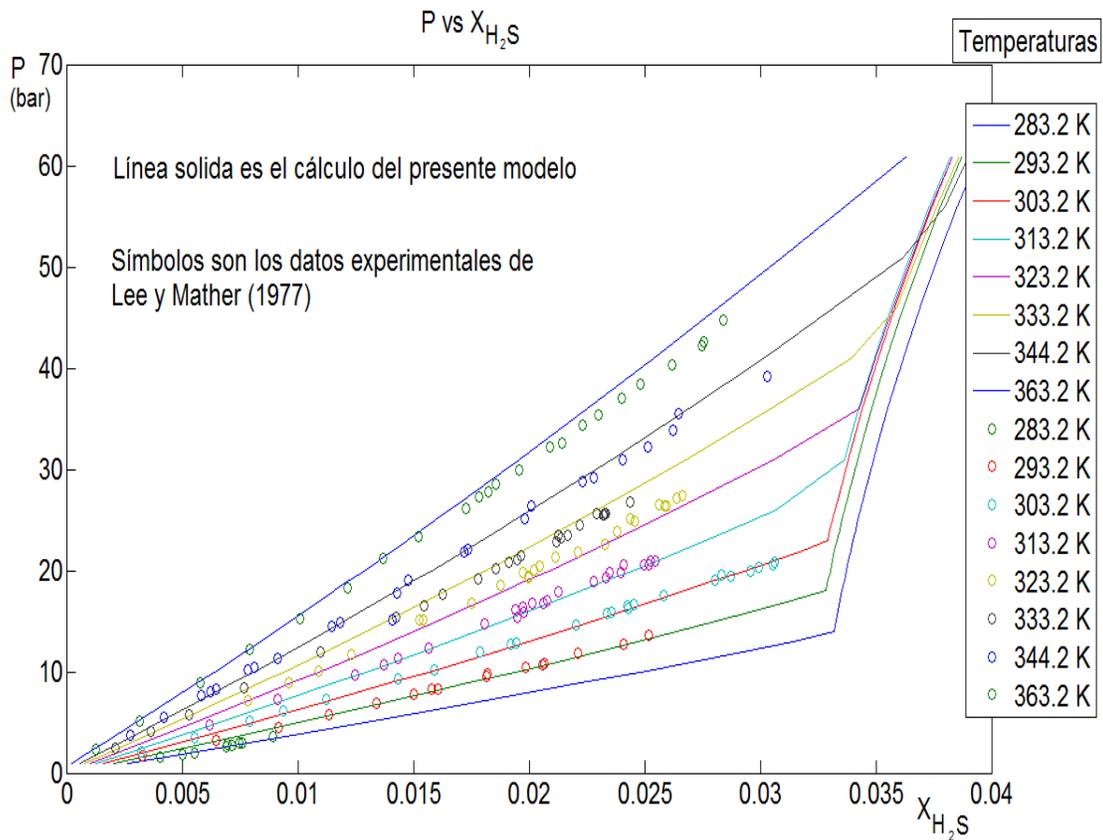


Figura IV.2 Comparación de la solubilidad experimental del H₂S con la predicción del presente modelo termodinámico empleando integración analítica para V_2^0 , a las temperaturas indicadas.

Comparando las figuras IV.1 y IV.2, se observa que al incluir la dependencia del volumen molar sobre la presión en el factor de corrección Poynting, de acuerdo a las ecuaciones (48), (55) y (56), se reproducen mejor los datos experimentales de solubilidad para el sistema H₂S-H₂O-NaCl (desviación máximo del 7%).

El presente trabajo es una propuesta original y novedosa, que innova totalmente de la manera descrita, el único antecedente de una ecuación para corrección Poynting existente, el cual es una expresión muy sencilla, representada en los términos de la extrema derecha de las ecuaciones (58) y (59) (Carroll, 1991; Fernández-Prini *et al.*, 2003).

IV.3 MODELADO DEL CAMPO GEOTERMICO LOS HUMEROS CON TERMODINAMICA DE EQUILIBRIO DE FASES LIQUIDO-VAPOR

Con el modelo termodinámico explicado se desarrollo un programa computacional principalmente escrito en lenguaje MATLAB para modelado geoquímico-termodinámico que realiza cálculos de especiación acuosa y de termodinámica de equilibrio de fases líquido-vapor de sistemas multicomponentes para modelado geoquímico mediante dos rutinas.

La primer rutina computacional determina la especiación acuosa a partir de las ecuaciones de los balances de masa, balance de cargas y las acciones de masa, formando un sistema de N ecuaciones y N incógnitas que describe matemáticamente al sistema multicomponentes de N especies químicas desconocidas (Fernández-Prini *et al.*, 1992; Martínez Reyes *et al.*, 2010b y c). El sistema de N ecuaciones es resuelto mediante una aproximación a sistema lineal con el método iterativo de Newton-Raphson (Bawden *et al.*, 1980; Fernández-Prini *et al.*, 1992), empleando los modelos de coeficientes de actividad de Debye-Hückel (Ellis & Mahon, 1977; Zemaitis, *et al.*, 1986; Prausnitz *et al.*, 1999) y el Bdot (Lewis & Randall, 1961, Helgeson, 1969; Arnórsson, 2000) así como la base de datos termodinámicos SUPCRIT92 (Johnson *et al.*, 1992). De forma simultánea se resuelve el modelo termodinámico (Ley de Henry, Fernández-Prini *et al.*, 1992; ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong, Soave, 1972; expresión para corrección Poynting, Martínez Reyes *et al.*, 2010a) con lo que se calculan la composición de las fases presentes en el sistema multicomponentes por debajo de la temperatura crítica del agua (647 K) y presiones hasta 2 kilobar (Pérez *et al.*, 2009; Martínez Reyes *et al.*, 2010a, b y c).

Con los anteriores resultados se calculan nuevos coeficientes de partición (Relación de fracciones molares del soluto en las fases vapor a líquido, Prausnitz *et al.*, 1999), los cuales se introducen en la rutina de cálculo flash Ratchford-Rice (Michelsen y Mollerup, 2004), que es la segunda rutina computacional que recalcula iterativamente la distribución de los gases en los líquidos. Esta secuencia se repite hasta que los valores de potencial químico de volátiles convergen, los cálculos se desarrollan en torno al parámetro potencial químico de volátiles, dado que es la propiedad termodinámica más importante para modelado geoquímico (Plyasunov *et al.*, 2000b, Martínez Reyes *et al.*, 2010a). En general, se asume que el vapor y la salmuera están en equilibrio termodinámico entre si y que cualquier componente, excepto la sal, puede aparecer en ambas fases (Martínez Reyes *et al.*, 2010b y c).

Al introducir al programa computacional los datos de composición química de las fases gaseosa y salmuera de una sección de pozos (H-04, H-015, H-016, H-017, H-019, H-029) del campo geotérmico de los Húmeros, a condiciones PVT estándar, de los años 1998 y 2007, este las modela en la forma descrita, deduciendo así que los fluidos circulantes dentro de las tuberías de producción de Los Humeros poseen características corrosivas y propician la precipitación de varios minerales de neoformación como sulfatos de hierro, sílice amorfa, calcedonia, cuarzo microcristalino y anhidrita (Martínez Reyes *et al.*, 2010b y c).

V CONCLUSIONES

En la presente tesis se ha propuesto una ecuación para cálculo del cambio isotérmico de energía estándar (dilución infinita) de Gibbs del soluto gaseoso no polar, aplicable en un intervalo de temperatura de (273.16 a 647) K, valores de presión de hasta 2 kbar y en salmueras con fuerza iónica de hasta 6 m NaCl, para aplicación de la corrección Poynting. Esta fórmula se obtiene integrando analíticamente respecto a la presión la expresión semiteórica del volumen molar parcial a dilución infinita acuosa para solutos volátiles no electrolíticos de Plyasunov *et al.* (2000 b). La ecuación propuesta se ha aplicado en el cálculo de equilibrio de fases líquido-vapor del sistema H₂S-H₂O-NaCl, para el cual proporciona excelente correlación con los datos experimentales (con desviación máxima del 7%).

Al aplicar el modelo termodinámico desarrollado, a la descripción e interpretación de las fases gaseosas y salmueras de una sección de pozos (H-04, H-015, H-016, H-017, H-019, H-029) del campo geotérmico de los Húmeros, se deduce que los fluidos circulantes dentro de las tuberías de producción tienen características corrosivas y favorecen la precipitación de varios minerales como sulfatos de hierro, sílice amorfa, calcedonia, cuarzo microcristalino y anhidrita.

VI REFERENCIAS

- Anderko, A. & Pitzer, K.S., 1993.
Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H₂O above 573 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1657-1680.
- Anderson, G., and Crear, D., 1993. *Thermodynamics in Geochemistry: The Equilibrium Model*: New York, Oxford University Press, Inc., 588 p.
- Arellano, V. M.; García, A.; Barragán, R. M.; Izquierdo, G.; A. Aragón, A. & Nieva, D., 2003
An updated conceptual model of the Los Humeros geothermal reservoir (México)
Journal of Volcanology and Geothermal Research, Volume 124, Issues 1-2, Pages 67-88
- Arfken, G. and Weber J. H., 1985. *Mathematical Methods for Physicists*. 3rd ed. Orlando, FL., Academic Press
- Arnorsson, S, Gunnlaugsson, E. & Svavarsson, H., 1982a.
The chemistry of geothermal waters in Iceland i.
Calculation of aqueous speciation from 0° to 37°C.
Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 1513- 1532.
- Arnorsson, S, Gunnlaugsson, E. & Svavarsson, H., 1982b.
The chemistry of geothermal waters in Iceland ii.
mineral equilibria and independent variables controlling water compositions.
Geochimica et Cosmochimica Acta 47. 547-566.
- Barta, L. and Bradley, D.J., 1985.
Extension of the specific interaction model to include gas solubilities in high temperatures brines. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 49:195-203
- Bawden, R.J., Garnsey, R. and Martel, L.J., 1980. *Calculations of Steam Generator Chemistry*. 41st Annual Meeting Int. Water Conf., Pittsburgh
- Bischoff, J.L. and Pitzer, K.S., 1989.
Liquid Vapor Relations for the System NaCl-H₂O: Summary of the P-T-x Surface from 300 to 500 C.
American Journal of Sciences, Vol. 289, p. 217-248.
- Campos-Enriquez, J.E. and Gardugo-Monroy, V.H., 1987
The shallow structure of Los Humeros and Las Derrumbadas geothermal fields, México
Geothermics, vol. 16, no. 5/6, pp. 539-554, 1987
- Carroll, J., 1991, What is Henry's Law: *Chemical Engineering Progress*, 87, 48-52.
- Carroll, J.J. and Mather, A.E., 1989.
The solubility of hydrogen sulphide in water from 0 to 90°C

Geochimica et Cosmochimica Acta, 53: 1163-1170

Cedillo Rodríguez, F., 1984.

Estudio geológico de Los Humeros-Las Derrumbadas, Edos. de Pue. y Ver.
Comisión Federal de Electricidad. Informe interna 17/84, 55 p.

C.F.E. (Comisión Federal de Electricidad), 2007

Datos actualizados de entalpías de fluidos de descarga de una sección de pozos (H-012, H-015, H-016, H-017, H-019, H-039) del reservorio geotérmico de Los Humeros, Puebla, México. No publicados

Contreras E., Dominguez B., Rivera O., 1990.

Mediciones Petrofísicas en núcleos de perforación del Campo Geotérmico Los Humeros
Geotermia Rev. Mex. Geoe. V. 6 7- 42.

Crovetto R., Wood R. H., and Majer V., 1990.

Densities of $\{x\text{CO}_2 + (1-x)\text{H}_2\text{O}\}$ with $x = 0.014$ at supercritical conditions. Molar volumes, partial molar volumes of CO_2 at infinite dilution, and excess molar volumes. *J. Chem. Thermodyn.* 22, 231–243.

D'Amore, F.; Rivera, J.R.; D. Giusti, D. and Rossi, R., 1990

Preliminary geochemical and thermodynamic assessment of the geothermal resources, Sulphur Springs area, St Lucia, W.I.

Applied Geochemistry, Vol. 5, pp. 587-604

Drummond, S.E., 1981.

Boiling and mixing of hydrothermal fluids chemical effects on mineral precipitation. Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University, University Park, Pa.

Duan, Zhenhao, Moller, Nancy & Weare, John H., 1996

Prediction of the solubility of H_2S in NaCl aqueous solution: an equation of state approach
Chemical Geology 130 (1996) 15-20

Edwards, T.J., Newman, J. and Prausnitz, J.M., 1975.

Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolyte, *AICHE J.*, 21, 248

Ellis, A.J. y Mahon, W.A.J., 1977.

Chemistry and geothermal systems. Academic Press, New York, 392 p.

Fernandez-Prini, R.; Alvarez, J. L. & Harvey, A. H., 2003

Henry's constants and vapor-liquid distribution constants for gaseous solutes in H_2O and D_2O at high temperatures. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 32, No. 2

Fernández-Prini, R., and Crovetto, R., 1989.

Evaluation of Data on Solubility of Simple Apolar Gases in Light and Heavy Water at High Temperature *J. Phys. Chem. Ref. Data* 18, 1231

Fernández-Prini, R.; H. R. Corti, and M. L. Japas, 1992.

High-Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties. CRC, Boca Raton, FL. 207 p.

Ferriz Domínguez, H., 1984.

Los Humeros volcanic center, Puebla, México: geology, petrology, geothermal system, and geo-archaeology. Ph. D. Thesis, Stanford University, 258p.

Ferriz Dominguez, H. y Mahood, A., 1984.

Eruption rates and compositional trends at Los Humeros Volcanic Center, Puebla., México. *J. Geophys. Res.*, V, 89, B10, 8511-8524.

Garduño Monroy, V. H., Romero Ríos, F. y Torres Hernández, R., 1985.

Análisis estructural del campo geotérmico de Los Humeros, Pue.

Comisión Federal de Electricidad, Informe interno 26/85, 20p.

Giggenbach, W. F., 1988,

Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators

Geochimica et Cosmochimica Acta Vol. 52. pp. 2149-2765

Giggenbach, W. F. and Goguel, R. L., 1989

Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges.

D.S.I.R. New Zealand Rept. CD 2401.

González Partida E. 1985.

Etude metallogénique de la partie Centro-Occidentale du Mexique.

These de Doctorat De Etat. INPL-CNRS. Ecol Nat., Sup. de Geol. 340 p. inédito.

González Partida, E.; Tello, Hinojosa, E. & Verma, M.P., 2001

Interacción agua geotérmica-manantiales en el campo geotérmico de Los Humeros, Puebla, México. *Ingeniería hidráulica en México*, vol.:16, núm: 2, pàg.:185

Harvey, A. H., 1996

Semiempirical correlation for Henry's constants over large temperature ranges

AIChE J. 42, 1491, 1996

Haas, J., 1970.

An equation for the density of vapor-saturated NaCl-H₂O solutions from 75 to 325 C.

American Journal of Science, 269, 489-493.

Heidemann, R., Jeje, A., and Mohtadi, F., 1987.

An introduction to the properties of fluids and solids, Calgary. University of Calgary Press, 401p.

Helgeson, H., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures:

American Journal of Science, 267, 739-804.

Henley, R. W.; Truesdell, A. H. and Barton, P. D.; 1984.

Fluid mineral equilibria in hydrothermal systems. *Reviews in Economic Geology*. Volume 1. Society of Economic Geologist. 267p.

Hill P. G. (1990) A unified equation for the thermodynamic properties of H₂O. J. Phys. Chem. Ref. Data 19, 1233–127.

IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam), 1995 Release on Values of Temperature, Pressure and Density of Ordinary and Heavy Water Substances at Their Respective Critical Points. In Physical Chemistry of Aqueous Systems: Meeting the Needs of Industry (Proceedings, 12th International Conference on the Properties of Water and Steam), edited by H. J. White, Jr., J. V. Sengers, D. B. Neumann, and J. C. Bellows ~Begell House, New York, 1995b, p. A101.

Johnson, J., Oelkers, E. and Helgeson, H., 1992. SUPCRT92: A Software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, and aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 C: *Computer and Geosciences*, 18, 899-947.

Kell, G., 1975. Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of liquid water from 0 to 150 C; Correlations and Tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 20, 97-105.

Kirkwood J. G. and Buff F. P., 1951. The statistical mechanical theory of solutions. I. J. Chem. Phys. 19, 774–782.

Knopp, K., 1996. Theory of Functions Part I and II, Two Volumes Bound as One. New York, Dover.

Korn, G.A. and Korn, T.M., 1968. Mathematical Handbook for Scientists and Engineers. New York, McGraw-Hill

Krantz, S.G.. 1999. Handbook of Complex Variables. Boston, MA., Birkhäuser.

Lee, J.I. and Mather, A.E., 1977. Solubility of hydrogen sulfide in water. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 81: 1021-23.

Lewis, G. N. and Randall, M., 1961. *Thermodynamics*: New York, McGraw-Hill, 723 p.

López Hernández A. 1995. Estudio Geológico Estructural de las rocas del yacimiento del campo geotérmico de los Humeros Pue. CFE Informe OGL-HU-014/95 inédito 14p.

López Hernández A. 1997. Geología del subsuelo del campo geotérmico de los Humeros Pue. CFE, informe HU/RE/03/97. Inédito 13 p.

Martínez Reyes, J., Pérez, R. J.; González Partida E. y Tinoco Michel, J.A., 2010a.

Ecuación Para la Corrección Poynting en Termodinámica de Equilibrio de Fases Gases No Polares-Sistemas Acuáticos. Aplicación al Sistema H₂S-H₂O-NaCl
Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62, 2, 213-220.

Martínez Reyes, J., Pérez, R. J. y González Partida E., 2010b.
Modelado del Campo Geotérmico Los Humeros con Termodinámica de Equilibrio de Fases Líquido-Vapor. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Enviado

Martínez Reyes, J.; Pérez, R. J.; González Partida E., 2010c.
Modelado Geoquímico-Termodinámico del Campo Geotérmico Los Humeros.
Actas INAGEQ, Vol. 16, No. 1, 50-55, Número especial dedicado al XX CONGRESO NACIONAL DE GEOQUÍMICA INAGEQ 2010, Temixco, Morelos

Mathews, J.H. and Howell, R.W., 2006.
Complex Analysis: for Mathematics and Engineering, Fifth Edition, Jones and Bartlett Pub., Sudbury, MA

McQuarrie D. A., 1976. *Statistical Mechanics*. Harper & Row.

Melchior, D. C. y Bassett, R. L., 1990. Chemical Modeling of Aqueous Systems II, ACS Symposium Series: Washington, American Chemical Society, p. 556.

Michelsen, M. L. and Mollerup, J. M., 2004. *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*: Denmark, Tie-Line Publications.

Morse, P.M. and Feshbach, H., 1953. *Methods of Theoretical Physics, Part I*. New York, McGraw-Hill.

Muffler, P. and Cataldi, R., 1978.
Methods for regional assessment of geothermal resources. *Geothermics*, 7, 53—89.
Pollack, H.N., Hurter, S.J. and Johnson, J.R., 1993. Heat flow from the Earth's interior: Analysis of the global data set. *Rev. Geophys.* 31, 267—280.

O'Connell J. P., 1971.
Thermodynamic properties of solutions based on correlation functions. *Mol. Phys.* 20, 27–29.

O'Connell, J. P., 1977.
In *Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industries* (ACS Symposium Series 60), edited by T. S. Storvick and S. I. Sandler (American Chemical Society, Washington), p. 490.

O'Connell J. P., 1990.
Thermodynamic properties of mixtures from fluctuation solution theory. In *Fluctuation Theory of Mixtures* (eds. E. Matteoli and G. A. Mansoori), pp. 45–67. Taylor & Francis.

O'Connell J. P., 1994.
Thermodynamics and fluctuation solution theory with some applications to systems at near- or supercritical conditions. In *Supercritical Fluids: Fundamentals for Application*

(eds. E. Kiran and J. M. H. Levelt Sengers). Vol. 273, pp. 191–229. NATO ASI Series Applied Sciences.

O'Connell J. P., 1995.

Application of fluctuation solution theory to thermodynamic properties of solutions. *Fluid Phase Equilibria* 104, 21–39.

O'Connell J. P., Sharygin A. V., and Wood R. H., 1996.

Infinite dilution partial molar volumes of aqueous solutes over wide ranges of conditions. *Ind. Eng. Chem. Research* 35, 2808–2812.

Orbey, H. and Sandler, I., 1998. Modeling Vapor-Liquid Equilibria: cubic equations of state and their mixing rules; Cambridge University Press.

Perez, Renee J. & Heidemann, Robert A., 2006

Coupling an equation of state and Henry's law to model the phase equilibria of gases and brines examples in the N_2 - H_2O - $NaCl$ system. *Journal of Geochemical Exploration* 89 (2006) 331–334

Pérez, R. J., Heidemann, R. A. y González-Partida, E., 2009.

Modelo teórico para el cálculo de las solubilidades mutuas entre gases no-polares y agua con sales disueltas. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Vol. 61, núm. 3, p. 325-337.

Pitzer K. S., 1995. *Thermodynamics*. Third Ed., McGraw-Hill.

Plyasunov, A. V.; O'Connell, J. P.; Wood, R. H. and Shock, E. L., 2000a

Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes. I. Equations for partial molar volumes at infinite dilution and standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over wide ranges of conditions *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 3, pp. 495–512

Plyasunov, A. V.; O'Connell, J. P.; Wood, R. H. and Shock, E. L., 2000b

Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes. II. Equations for the standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over wide ranges of conditions including subcritical temperatures *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 16, pp. 2779–2795

Prausnitz, J.M., Lichtenhaler, R.N. and Gomes, E.; 1999

Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria: Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, 3rd ed, New Jersey, Prentice Hall, 860 p

Prol-Ledesma, R. M., 1998

Pre- and post-exploitation variations in hydrothermal activity in Los Humeros geothermal field, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Volume 83, Issues 3-4, Pages 313-333

Robin, C. 1982.

Relations volcanologie-magmatologie-geodynamique, application au passage entre volcanisme alcalin et andésitique dans le Sud Mexicain (Axe Transmexicain et Province

Alcaline Oriental). These de Doc. d, Etat Univ. De Clermont-Ferrand 2503 p.

Rowlinson, J. and Swinton, F., 1982.

Liquids and liquid mixtures: Butterwoths Monographs in Chemistry: London, Butherworth Scientific, 328 p.

Saul, A., and Wagner, W., 1987.

International Equations for the saturation properties of ordinary water substance: Journal of Physical and Chemical Reference Data, 16, 893-901.

Setschenov, A., 1889.

Action de l'acide carbonique sur les solutions des sels a acides forts. Annales de Chimie et de Physique 25, 226.

Silvester, L. F. and Pitzer, K.S., 1976.

Thermodynamics of Geothermal Brines. I. Thermodynamic Properties of vapor saturated NaCl (aq). Solutions from 0-300°C.
Nat. Tech Informat. Serv. Rep. T1D-4500-R64

Soave, G., 1972.

Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state. Chemical Engineering Science 27 (6), 1197–1203.

Sourirajan, S. & Kennedy, G. C., 1962.

The System H₂O-NaCl at elevated temperatures and pressures. American Journal of Sciences, Vol. 260, p. 115-141.

Tarango Ontiveros, G., 1967.

Estudio geologico petrolero del Rio Laxaxaipa-Teziutlan Estado de Puebla México D.F, Inst. Pol. Nac. ESIA 51 p. inédito.

Tello, E., 2005

Estado de equilibrio soluto-mineral y saturación de minerales de alteración en fluidos geotérmicos de alta temperatura, Tesis Doctoral
Fac. de Ingenieria: México, DF, UNAM- p. 271.

Truesdel A. H., 1991.

Origin of acid fluids in geothermal reservoirs.
G. R. C. Transactions, V. 15: 289-296.

Truesdell, A.H. and White, D.E., 1973,

Production of superheated steam from vapor-dominated geothermal reservoirs
Geothermics, v. 2, no. 3-4, p. 154-173.

Verma M. P., Tello H. E., Arellano G. V., Nievo G. D., 1998.

Acidic fluid in los Humeros geothermal reservoir: A preliminary outlook.
Proceedings, Twenty third workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford California SGP-TR- 158 26-28.

Viggiano Guerra C., Robles Camacho J., 1988 a.
Mineralogía hidrotermal en el campo geotermico de los Humeros Pue.: I : sus usos como indicadores de temperatura y del regimen hidrológico.
Geotermia Rev. Mex. Geoe. V 4 # 1 15-28.

Viggiano Guerra C., Robles Camacho J., 1988b.
Mineralogía hidrotermal en el campo geotérmico de los Humeros Pue. II : Geometría del yacimiento.
Geotermia Rev. Mex. Geol. V 4 # 1 29-40.

Viniegra Osvoerne, F. 1965.
Geología del Macizo de Teziutlan y la cuenca cenozoica de Veracruz
Bol. Asoc. Mex. Geol. Petr. V 17. 100-135.

Wagner, W. y Pruss, A., 1993.
International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Revised according to the International Temperature Scale of 1990. Addendum to J. Phys. Chem. Ref. Data 16, 893 (1987).
J. Phys. Chem. Ref. Data 22, 783.

White, D.E., Mufler, L.J.P. & Truesdell, A.H., 1971.
Vapor dominated hydrothermal systems compared with hot-water system, Economic Geology, v.66, no. 1,p.75-97

White, D. E., 1973. Characteristics of geothermal resources. In: Kruger, P. and Otte, C.,eds., Geothermal Energy, Stanford University Press, Stanford, pp. 69-94.

Yáñez García, C. y García Duran S., 1982.
Exploración de la región geotérmica Los Humeros - Las Derrumbadas estados de Puebla y Veracruz. C. F. E., 97 p.

Zemaitis, J.F., Jr., Clark, D.M., Rafal, M. and Scrivner, N.C., 1986. Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics. New York: AIChE

ANEXOS

MANUSCRITOS EN EXTENSO

Martínez Reyes, J., Pérez, R. J.; González Partida E. y Tinoco Michel, J.A., 2010.
Ecuación Para la Corrección Poynting en Termodinámica de Equilibrio de Fases Gases No Polares-Sistemas Acuosos. Aplicación al Sistema $H_2S-H_2O-NaCl$
Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62, 2, 213-220.

Martínez Reyes, J., Pérez, R. J. y González Partida E., 2010.
Modelado del Campo Geotérmico Los Humeros con Termodinámica de Equilibrio de Fases Líquido-Vapor.
Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. Enviado

Martínez Reyes, J.; Pérez, R. J.; González Partida E., 2010.
Modelado Geoquímico-Termodinámico del Campo Geotérmico Los Humeros.
Actas INAGEQ, Vol. 16, No. 1, 50-55,

Martínez Reyes, J.; Pérez, R. J.; González Partida E. y Tinoco Michel, J. A., 2010.
Thermodynamics of the Phase Equilibria of Non Polar Gases and Brines. Example in the $H_2S-H_2O-NaCl$ System. AIChE 2010 Spring Meeting, San Antonio, TX, USA. ISBN 978-0-8169-1064-9

Martínez Reyes, J.; González Partida, E.; Pérez, R. J. y Tinoco Michel, J. A., 2010
Physical-Chemical Model of the Los Humeros Geothermal Field, México. AIChE 2010 Spring Meeting, San Antonio, TX, USA. ISBN 978-0-8169-1064-9

Martínez Reyes, J.; González Partida, E.; Pérez, R. J. y Tinoco Michel, J. A., 2008
Thermodynamic state updated of the volcanic caldera and geothermal reservoir of Los Humeros, Puebla, Mexico. Collapse Calderas Workshop
IOP Publishing. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science **3** (2008) 012014 doi:10.1088/1755-1307/3/1/012014



Ecuación para la Corrección Poynting en Termodinámica de Equilibrio de Fases Gases no Polares-Sistemas Acuosa. Aplicación al Sistema H₂S-H₂O-NaCl

José Martínez Reyes^{1,*}, Renee J. Pérez^{2,3}, Eduardo González Partida¹,
Jorge A. Tinoco Michel¹

¹ Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México Campo de Juriquilla, Qro., México, apartado postal 76230.

² Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, 500 University Drive, Calgary Alberta, Canada, T2N 1N4.

³ ExxonMobil Upstream Research Company 3120 Buffalo Speedway, Houston, TX 77098.

* jmreyes@geociencias.unam.mx

Resumen

En el presente trabajo se empleó la expresión semi-teórica del volumen molar parcial a dilución infinita acuosa para solutos volátiles no electrolíticos (V_2^0), desarrollada por Plyasunov *et al.* (2000b) con el propósito de proponer una ecuación novedosa para corrección Poynting. La fórmula matemática de V_2^0 considera la densidad y la compresibilidad isotérmica del solvente como variables, así como el segundo coeficiente virial cruzado solvente-soluto (β_{12}) y el segundo coeficiente virial del solvente puro (β_{11}).

La ecuación se integró analíticamente respecto a la presión utilizando algunas correlaciones auxiliares que se encuentran en la literatura, para obtener así la expresión matemática del incremento isotérmico de energía estándar (o potencial químico) de Gibbs del soluto a dilución infinita (ΔG_2^0). La ecuación matemática es aplicable a los solutos cuyo β_{12} es conocido o se puede estimar, en un intervalo de temperatura de 273.16 K a 647 K, valores de presión de hasta 2 kbar y en salmueras con fuerza iónica de hasta 6 m NaCl. La expresión proporciona excelente correlación con datos experimentales, tal como se demuestra para el sistema H₂S-H₂O-NaCl (con desviación máxima del 7%), mediante un modelo termodinámico que emplea esta fórmula propuesta, acoplada a la Ley de Henry y a la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong para describir el equilibrio de fases líquido-vapor. De igual manera, se propone una expresión alternativa para cálculo de V_2^0 (con valores semejantes de desviación máxima).

Palabras clave: corrección Poynting, modelado termodinámico.

Abstract

*In this paper we used the semitheoretical expression for the partial molar volume at infinite dilution of volatile aqueous non-electrolyte solute (V_2^0), developed by Plyasunov *et al.* (2000b) in order to propose a new equation for Poynting correction. The mathematical formula V_2^0 considers as variables the density and isothermal compressibility of the solvent, as well as the second cross solvent-solute virial coefficient (β_{12}) and the second virial coefficient of pure solvent (β_{11}).*

The equation was integrated analytically with respect to pressure using some auxiliary correlations found in the literature, and thereby obtain a mathematical expression of the isothermal pressure increment of the standard (infinite dilution) Gibbs energy (or chemical potential) of the solute (ΔG_2^0). The mathematical equation is applicable to solutes whose β_{12} is known or can be estimated, in a temperature range of 273.16 K to 647 K, values of pressure up to 2 kbar and brines with ionic strength equal to 6 m NaCl. The expression fits the experimental data very well, as shown for the H₂S-H₂O-NaCl system (with maximum deviation of 7%), through a thermodynamic model that uses this formula proposal coupled with the Law of Henry and the Soave-Redlich-Kwong equation of state

for modeling the liquid-vapor phase equilibria. Similarly, we propose an alternative expression for calculating V_2^0 (with similar values of maximum deviation).

Keywords: thermodynamic modeling, Poynting correction.

1. Introducción

La energía estándar de Gibbs molar parcial de hidratación de no electrolitos (ΔG_2^0) es la propiedad termodinámica más importante para modelado geoquímico (Plyasunov *et al.*, 2000b), debido a que con ella se aplica la corrección Poynting en termodinámica de equilibrio de fases líquido-vapor a temperaturas y presiones altas (Carroll, 1991; Plyasunov *et al.*, 2000a, b; Fernández-Prini *et al.*, 2003).

En el presente trabajo se ha considerado la expresión semi-teórica para el cálculo del volumen molar parcial a dilución infinita para solutos volátiles acuosos no electrolíticos (V_2^0), desarrollada por Plyasunov *et al.* (2000a, b) con el objeto de proponer una ecuación para corrección Poynting, así como una fórmula alternativa para cálculo de V_2^0 .

La fórmula para determinación de V_2^0 de Plyasunov *et al.* (2000a, b) fue desarrollada con base en la teoría de fluctuación de una solución (Kirkwood y Buff, 1951) así como de la teoría de fluctuación mecánica estadística de una solución (O'Connell, 1971, 1994 y 1995). La ecuación considera la densidad y compresibilidad isotérmica del solvente, así como el segundo coeficiente virial cruzado solvente-soluto y el segundo coeficiente virial del solvente puro, lo que permite aplicarla en un amplio rango de temperatura y presión. Esta ecuación es la siguiente (Plyasunov *et al.*, 2000a, b):

$$V_2^0 = NV_1^0 + \kappa_{PT}RT(1 - N) + 2\kappa_{PT}RT\rho_{PT}\Omega(\beta_{12} - N\beta_{11})e^{-c_1\rho_{PT}} + \left(\frac{a}{T^5} + b\right)(e^{c_2\rho_{PT}} - 1) \quad (1)$$

Donde V_1^0 y κ_{PT} son el volumen molar y la compresibilidad isotérmica del agua en unidades de $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$ y bar^{-1} , respectivamente; ρ_{PT} es la densidad del agua a presión y temperatura determinada expresada en m^3/kg ; Ω es un factor de conversión igual a $1000/18.016 \text{ mol/kg H}_2\text{O}$; $c_1=0.0033$ y $c_2=0.002$, ambas en m^3/kg , se pueden considerar constantes universales; $N= 1.53\pm 0.05$ (adimensional); $a= -2.8\pm 0.04 \text{ m}^3\text{K}^5\text{kg}^{-1}$ y $b=1.23\pm 0.03 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$, son parámetros específicos del soluto y se encuentran tabulados o se dan estrategias de cálculo para los mismos en Plyasunov *et al.* (2000a, b); β_{12} es el segundo coeficiente virial cruzado solvente-soluto y β_{11} es el segundo coeficiente virial de agua pura en m^3/mol .

Estos coeficientes viriales pueden calcularse a partir de la expresión de Pitzer (1995):

$$\beta_{ij} = \frac{2\pi\sigma_{ij}^3 N_{Av}}{3} \left\{ 1 - (\lambda^3 - 1) \left[e^{\frac{\varepsilon_{ij}}{(T)\kappa_B}} - 1 \right] \right\} \quad (2)$$

donde $\sigma_{ij}=2.56\times 10^{-10} \text{ m}$ es la distancia entre los centros de masa en las colisiones de las partículas i y j , $\lambda=1.22$ (se considera una constante universal) es el ancho del pozo potencial en diámetros moleculares, $N_{Av}=6.023\times 10^{23}$ es el número de Avogadro, $\varepsilon_{ij}/\kappa_B=1255 \text{ K}$ es la profundidad del pozo, ε_{ij} representa la energía potencial mínima entre las partículas i y j y κ_B es el factor de Boltzmann (Plyasunov *et al.*, 2000a, b).

El cambio isotérmico de energía estándar de Gibbs (o potencial químico) del soluto volátil (ΔG_2^0), se puede obtener integrando analíticamente la ecuación (1) respecto a la presión (P) asumiendo así de manera rigurosa la dependencia matemática que guarda V_2^0 respecto a P (Fernández-Prini *et al.*, 2003), de acuerdo a la expresión (Plyasunov *et al.*, 2000a, b; Fernández-Prini *et al.*, 2003):

$$\Delta G_2^0 = \Delta G_2^0(T, P) - \Delta G_2^0(T, P_{sat}) = \mu_{ib}^0 - \mu_{ib}^{P_{sat}} = \int_{P_{sat}}^P V_2^0 dP \quad (3)$$

Con ΔG_2^0 se aplica la corrección Poynting, para compensar la desviación del potencial químico del soluto gaseoso en la fase líquida a temperatura y presión altas (Carroll, 1991; Orbey y Sandler, 1998; Fernández-Prini *et al.*, 2003; Pérez *et al.*, 2009).

2. Integración Analítica de V_2^0

En la integración de la ecuación (1), se asumió que V_1^0 , κ_{PT} y ρ_{PT} también dependen de la presión. Para introducir esta dependencia se emplearon una serie de correlaciones auxiliares. En primer lugar, la compresibilidad del solvente se calculó de acuerdo a:

$$\kappa_{PT} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{A}{P+B} \quad (4)$$

La ecuación (4) describe la curva de presión de vapor saturado de agua bajo su punto crítico (Rowlinson y Swinton, 1982; Prausnitz *et al.*, 1999; Plyasunov *et al.*, 2000b), lo cual es la condición limitante de la expresión desarrollada en este trabajo, donde $B=3430 \text{ bar}$ (Heidemann *et al.*, 1984) y A se puede calcular de acuerdo a la fórmula de Kell (1975):

$$A = 3431\kappa(T, 1 \text{ bar}) \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} \kappa(T, 1 \text{ bar}) \times 10^6 = & (50.884917 + 0.62590623t + 1.3848668x10^{-3}t^2 \\ & + 21.603427x10^{-6}t^3 - 72.087667x10^{-9}t^4 \\ & + 465.45054x10^{-12}t^5)/(1 + 19.859983x10^{-3}t) \end{aligned} \quad (5b)$$

Donde t es la temperatura expresada en grados Celsius.

A partir de la ecuación (4) se obtienen también las siguientes expresiones para el volumen molar parcial y la densidad del solvente:

$$V_1^0 = v_0 \left[\frac{P_{sat} + B}{P + B} \right]^A \quad (6)$$

$$\rho_{p,T} = \frac{1}{\Omega v_0} \left[\frac{P + B}{P_{sat} + B} \right]^A \quad (7)$$

Donde la presión de vapor saturado P_{sat} a una determinada T se obtiene a partir de Saul y Wagner (1987), mientras que el volumen específico de agua v_0 a su presión de vapor saturado P_{sat} se calcula a partir de Haas (1970).

Al sustituir las ecuaciones (2), (4)-(7) en la (1) se obtiene la expresión matemática del volumen molar parcial a dilución infinita acuosa para solutos volátiles no electrolíticos como función explícita de la presión.

Para facilitar la integración analítica de la ecuación (3), esta se divide en cuatro expresiones integrales simples:

$$\Delta G_2^0 = \int_{P_{sat}}^P V_2^0 dP = \Delta G_{21}^0(A) + \Delta G_{22}^0(B) + \Delta G_{23}^0(C) + \Delta G_{24}^0(D) \quad (8)$$

El desglose de esta integral (el desarrollo algebraico detallado se muestra en los Anexos correspondientes), es el siguiente:

$$\Delta G_{21}^0 = \int_{P_{sat}}^P NV_1^0 dP = \frac{Nv_0(P_{sat} + B)^A}{1 - A} \left[\frac{1}{(P + B)^{A-1}} - \frac{1}{(P_{sat} + B)^{A-1}} \right] \quad (9a)$$

$$\Delta G_{22}^0 = \int_{P_{sat}}^P \kappa_{p,T} RT(1 - N) dP = RT(1 - N) \ln \left[\frac{P + B}{P_{sat} + B} \right]^A \quad (9b)$$

$$\Delta G_{23}^0 = \int_{P_{sat}}^P 2\kappa_{p,T} RT \rho_{p,T} \Omega (\beta_{12} - N\beta_{11}) e^{-C_1 \rho_{p,T}} dP$$

$$\Delta G_{23}^0 = 2RT\Omega(\beta_{12} - N\beta_{11}) \left(\frac{1}{C_1} \right) \left\{ \exp \left[-\frac{C_1}{v_0} \right] - \exp[-C_1 \rho_{p,T}] \right\} \quad (9c)$$

$$\Delta G_{24}^0 = \int_{P_{sat}}^P \left(\frac{a}{T^5} + b \right) (e^{C_2 \rho_{p,T}} - 1) dP$$

$$\begin{aligned} \Delta G_{24}^0 = & \left(\frac{a}{T^5} + b \right) \left\{ \frac{C_2}{v_0(P_{sat} + B)^A} [(P + B)^{A+1} - (P_{sat} + B)^{A+1}] \right. \\ & + \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat} + B)^{2A}(2A + 1)} [(P + B)^{2A+1} - (P_{sat} + B)^{2A+1}] \\ & \left. + \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat} + B)^{3A}(3A + 1)} [(P + B)^{3A+1} - (P_{sat} + B)^{3A+1}] \right\} \end{aligned} \quad (9d)$$

Se debe notar que el término ΔG_{24}^0 (Ecuación 9d) se ha obtenido aproximando la función exponencial como un polinomio de grado 4 (ver Anexo B). Como ya se mencionó, esta expresión es función de la densidad y la compresibilidad isotérmica del solvente, así como del segundo coeficiente virial cruzado solvente-soluto, del segundo coeficiente virial del solvente, de la temperatura y de la presión del sistema. Esta ecuación es aplicable en un intervalo de temperatura de 273.16 K a 647 K, valores de presión de hasta 2 kbar y en salmueras con fuerza iónica de hasta 6 m NaCl. La expresión obtenida permite cálculos más precisos de equilibrio de fases líquido-vapor, a través de un cálculo exacto del factor de corrección Poynting (Carroll, 1991; Fernández-Prini *et al.*, 2003).

Para estudiar el impacto de incluir o no la dependencia del volumen molar sobre la presión en el cálculo de equilibrio termodinámico de fases, la presente ecuación se empleó para determinar el equilibrio del sistema $H_2S-H_2O-NaCl$, tal como se describe a continuación

3. Modelo Termodinámico con Integración Simple de V_2^0

Para calcular el equilibrio del sistema $H_2S-H_2O-NaCl$ se ha considerado un modelo termodinámico que describe el comportamiento de la mezcla de gases en agua y en salmuera, como la de cloruro de sodio. El primer punto para el análisis termodinámico del equilibrio de fases es la igualdad de potenciales químicos (μ) de cada componente que coexiste entre las fases (Fernández-Prini y Crovetto, 1989; Carroll, 1991; Prausnitz *et al.*, 1999; Orbey y Sandler, 1998; Fernández-Prini *et al.*, 2003). La condición de equilibrio para un soluto gaseoso 2 entre una fase vapor (v) y una salmuera (b) puede escribirse de la siguiente manera:

$$\mu_{2v} = \mu_{2b} \quad (10)$$

En el modelo, el potencial químico del soluto en la salmuera se relaciona con el potencial químico del soluto en agua pura a través de los coeficientes "salting-out", definidos por Setchenow (1892). Los coeficientes de fugacidad de los componentes de la mezcla de vapor se pueden calcular con cualquier ecuación de estado. En este trabajo se empleó la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972). El parámetro de interacción binaria del H_2S-H_2O

resultante es $k_{ij} = 0.20$. Para la fase de salmuera, la fugacidad de los solutos volátiles se calcula con la ley de Henry modificada (Harvey, 1996; Fernández-Prini y Crovetto, 1989; Fernández-Prini *et al.*, 2003; Pérez y Heidemann, 2006; Pérez *et al.*, 2009).

Para el sistema en estudio, la ecuación (10) se puede expresar como:

$$f_{2v} = H_{2w}\gamma_{2b}\chi_{2b}\exp(S_2m_k)\exp\int_{P_{sat}}^P \frac{V_2^0(P,T)dP}{RT} \quad (11)$$

donde f_{2v} es la fugacidad del soluto gaseoso en la fase vapor, H_{2w} la constante de Henry del soluto gaseoso en el agua, γ_{2b} el coeficiente de actividad del soluto gaseoso en la salmuera, χ_{2b} la fracción molar del soluto gaseoso en la salmuera, S_2 el coeficiente "salting-out" o de Setchenow del soluto gaseoso, m_k la molalidad de la sal k disuelta en la salmuera, V_2^0 el volumen molar parcial a dilución infinita acuosa del soluto volátil no electrolítico, P la presión del sistema, P_{sat} la presión de saturación de la salmuera, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta del sistema. El término exponencial en el lado derecho de la ecuación (11) es el factor de corrección Poynting (Carroll, 1991; Fernández-Prini *et al.*, 2003).

Habitualmente, para facilitar su cálculo se asume un valor medio de V_2^0 en el rango de presiones de interés, lo cual resulta en la siguiente expresión (Carroll, 1991; Pérez *et al.*, 2009):

$$\ln(f_{2v}) = \ln(H_{2w}\gamma_{2b}\chi_{2b}) + (S_2m_k) + [V_2^0(P - P_{sat})]/RT \quad (12)$$

Además:

$$f_{2v} = \varphi_{2v}\gamma_2P \quad (13)$$

donde φ_{2v} es el coeficiente de fugacidad del soluto volátil en la fase vapor y γ_2 la fracción molar del soluto volátil en la fase vapor.

Las constantes de Henry del H_2S en H_2O se obtuvieron directamente de Fernández-Prini *et al.* (2003) y Harvey (1996), con la expresión:

$$\ln\left(\frac{H_{iw}}{P_1^*}\right) = \frac{A}{T_R} + B\frac{t^{0.355}}{T_R} + CT_R^{-0.41}\exp(\tau) \quad (14)$$

donde $\tau = 1 - T_R$, $T_R = T/T_{CP}$, T_{CP} es la temperatura crítica del solvente aceptada por IAPWS (1995) (647.096 K para el H_2O), $A = -4.51499$, $B = 5.23538$, $C = 4.42126$ (son constantes específicas del H_2S) y P_1^* es la presión de vapor del solvente a la temperatura de interés. P_1^* se calcula a partir de la correlación de Wagner y Pruss (1993) para el H_2O , con la expresión:

$$\ln\left(\frac{P_1^*}{P_{Cl}}\right) = \frac{a_1\tau + a_2\tau^{1.5} + a_3\tau^3 + a_4\tau^{3.5} + a_5\tau^4 + a_6\tau^{7.5}}{1 - \tau} \quad (15)$$

Donde $a_1 = 7.85951783$, $a_2 = 1.84408259$, $a_3 = -11.7866497$, $a_4 = 22.6807411$, $a_5 = -15.9618719$, $a_6 = 1.80122502$, P_{Cl} es la presión crítica del solvente aceptada por la IAPWS en 1995 ($P_{Cl} = 220.64$ bar). Los datos experimentales de solubilidad de sulfuro de hidrógeno en agua fueron obtenidos de Lee y Mather (1977). Los valores de la presión crítica, la temperatura crítica y factor acéntrico para el sulfuro de hidrógeno se tomaron de la literatura (Duan *et al.*, 1996) y son 89.63 bar, 373.4 K y 0.09, respectivamente. El cálculo de la solubilidad del H_2S en H_2O se hizo para diferentes condiciones de temperatura, presión y concentración de NaCl. En la Figura 1 se comparan los resultados calculados con los datos experimentales de Lee y Mather (1977). Esta figura muestra que las predicciones se encuentran aproximadamente dentro de la incertidumbre experimental (desviación máxima del 17%) cuando se asume un valor medio del volumen molar parcial del H_2S en el cálculo del factor de corrección Poynting (Pérez *et al.*, 2009).

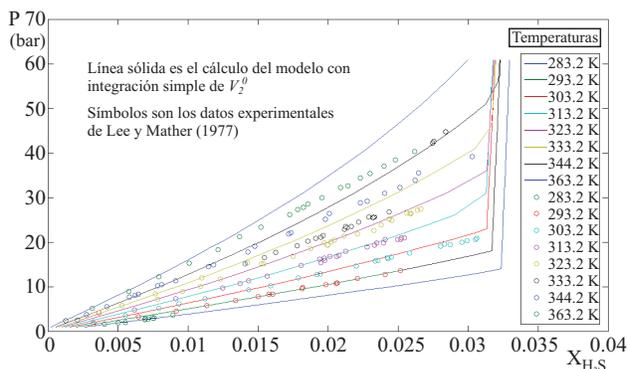


Figura 1. Comparación de la solubilidad experimental del H_2S con la predicción del modelo termodinámico empleando integración simple para V_2^0 , a las temperaturas indicadas.

4. El Modelo Termodinámico con Integración Analítica de V_2^0

Para describir de manera más exacta el equilibrio líquido-vapor del sistema H_2S - H_2O -NaCl se considera la dependencia del volumen molar parcial del soluto sobre la presión y la temperatura. En este caso, nuevamente se emplea el modelo termodinámico descrito en la sección anterior. La ecuación (11) también puede expresarse como:

$$\ln(f_{2b}) = \ln(H_{2w}\gamma_{2b}\chi_{2b}) + (S_2m_k) + \frac{1}{RT} \int_{P_{sat}}^P V_2^0 dP \quad (16)$$

El factor de corrección Poynting de (16) se calcula

de acuerdo a las ecuaciones (8) y (9). El comportamiento del sistema H₂S-H₂O-NaCl calculado de esta manera se muestra en la Figura 2:

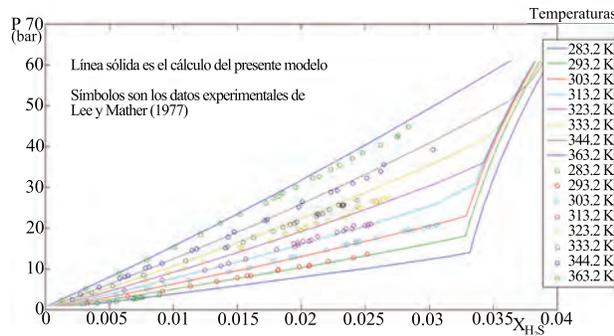


Figura 2. Comparación de la solubilidad experimental del H₂S con la predicción del presente modelo termodinámico empleando integración analítica para V_2^0 , a las temperaturas indicadas.

Comparando las figuras 1 y 2, se observa que al incluir la dependencia del volumen molar sobre la presión en el factor de corrección Poynting, de acuerdo a las ecuaciones (1), (8) y (9), se reproducen mejor los datos experimentales de solubilidad para el sistema H₂S-H₂O-NaCl (desviación máxima del 7%).

Partiendo de las ecuaciones anteriormente mencionadas, el volumen molar parcial a dilución infinita de un soluto gaseoso en una solución acuosa V_2^0 , puede calcularse de la siguiente forma (Prausnitz *et al.*, 1999; Pérez *et al.*, 2009):

$$\left(\frac{\partial G_2^0}{\partial P}\right)_{T,n_i} = V_2^0 = V_{21}^0 + V_{22}^0 + V_{23}^0 + V_{24}^0 \quad (17a)$$

$$V_{21}^0 = \frac{Nv_0(P_{sat} + B)^A}{(P + B)^A} \quad (17b)$$

$$V_{22}^0 = \frac{ART(1 - N)}{P + B} \quad (17c)$$

$$V_{23}^0 = 2RT\Omega(\beta_{12} - N\beta_{11}) \frac{A(P + B)^{A-1}}{v_0(P_{sat} + B)^A} \exp\left[-\frac{C_1(P + B)^A}{v_0(P_{sat} + B)^A}\right] \quad (17d)$$

$$V_{24}^0 = \left(\frac{a}{T^5} + b\right) \left[\frac{C_2(P + B)^A}{v_0(P_{sat} + B)^A} + \frac{C_2^2(P + B)^{2A}}{2v_0^2(P_{sat} + B)^{2A}} + \frac{C_2^3(P + B)^{3A}}{6v_0^3(P_{sat} + B)^{3A}}\right] \quad (17e)$$

Las ecuaciones (17a)-(17e) son el modelo de Plyasunov *et al.* (2000b) expresado en función de las correlaciones auxiliares (ecuaciones 4 a 7).

Empleando las ecuaciones (17a)-(17e) para el cálculo de V_2^0 (modelo del presente trabajo), así como la expresión de Plyasunov *et al.* (2000b) y los datos experimentales de Hnedkovsky *et al.* (1996) para el volumen molar parcial a dilución infinita (V_2^0) del H₂S, se obtienen gráficas de valores de V_2^0 de las fuentes indicadas, donde se reafirma

la excelente correlación con datos experimentales que proporciona la expresión alternativa para V_2^0 propuesta en el presente trabajo (Figura 3, Figura 4).

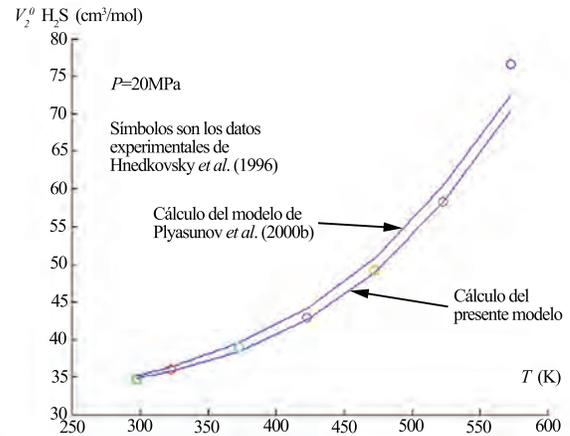


Figura 3. Comparación de los valores experimentales de V_2^0 del H₂S de Hnedkovsky *et al.* (1996) a diferentes temperaturas, con las predicciones tanto del presente modelo como con la ecuación de Plyasunov *et al.* (2000b) a $P=20$ MPa.

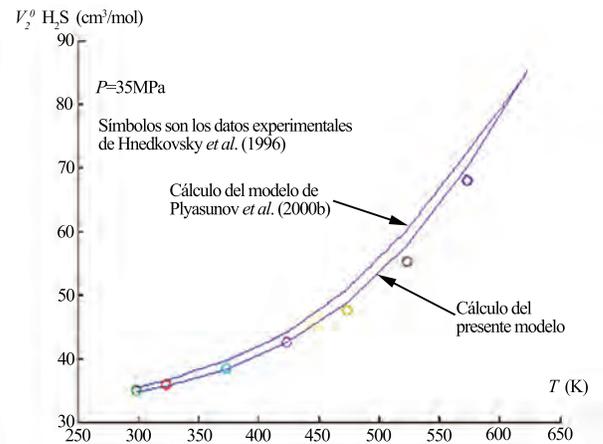


Figura 4. Comparación de los valores experimentales de V_2^0 del H₂S de Hnedkovsky *et al.* (1996) a diferentes temperaturas, con las predicciones tanto del presente modelo como con la ecuación de Plyasunov *et al.* (2000b) a $P=35$ MPa.

De esta forma, se demuestra la consistencia matemática y conceptual de la ecuación para corrección Poynting y de la expresión alternativa para cálculo de V_2^0 , propuestas en este manuscrito.

El presente trabajo es una propuesta original, que innova totalmente de la manera descrita. El único antecedente de una ecuación para corrección Poynting existente es una expresión muy sencilla, representada en los términos de la extrema derecha de las ecuaciones (11) y (12) (Carroll, 1991; Fernández-Prini *et al.*, 2003).

5. Conclusiones

En el presente trabajo se ha propuesto una ecuación para el cálculo del cambio isotérmico de energía estándar (dilución infinita) de Gibbs del soluto gaseoso no polar, aplicable en un intervalo de temperatura de 273.16 K a 647 K, valores de presión de hasta 2 kbar y en salmueras con fuerza iónica de hasta 6 m NaCl, para aplicación de la corrección Poynting. Esta fórmula se obtiene integrando analíticamente respecto a la presión la expresión semiteórica del volumen molar parcial a dilución infinita acuosa para solutos volátiles no electrolíticos de Plyasunov *et al.* (2000b). La ecuación propuesta se ha aplicado en el cálculo de equilibrio de fases líquido-vapor del sistema $H_2S-H_2O-NaCl$, para el cual proporciona una excelente correlación con los datos experimentales (con desviación máxima del 7%). De igual manera, se propone una expresión alternativa para cálculo de V_2^0 (con valores semejantes de desviación máxima).

Agradecimientos

El presente trabajo fue elaborado con soporte económico del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), al cual se expresa el agradecimiento respectivo.

Referencias

- Arfken, G., Weber J.H., 1985, *Mathematical Methods for Physicists*: Orlando, Florida, E.U.A., Academic Press, 120 p.
- Carroll, J.J., 1991, What is Henry's Law?: *Chemical Engineering Progress*, 87, 48-52.
- Duan, Z., Moller, N., Weare, J.H., 1996, Prediction of the solubility of H_2S in NaCl aqueous solution: an equation of state approach: *Chemical Geology*, 130, 15-20.
- Fernández-Prini, R., Alvarez, J.L., Harvey, A.H., 2003, Henry's constants and vapor-liquid distribution constants for gaseous solutes in H_2O and D_2O at high temperatures: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 32, 903-916.
- Fernández-Prini, R., Crovetto, R., 1989, Evaluation of Data on Solubility of Simple Apolar Gases in Light and Heavy Water at High Temperature: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18, 1231-1243.
- Haas, J.L., 1970, An equation for the density of vapor-saturated NaCl- H_2O solutions from 75 degrees to 325 degrees C: *American Journal of Science*, 269, 489-493.
- Harvey, A.H., 1996, Semiempirical correlation for Henry's constants over large temperature ranges: *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 42, 1491-1494.
- Heidemann, R.A., Jeje, A.A., Mohtadi, F., 1984, An introduction to the properties of fluids and solids: Calgary, Alberta, Canada, University of Calgary Press, 401 p.
- Hnedkovsky, L., Wood, R.H., Majer, V., 1996, Volumes of aqueous solutions of CH_4 , CO_2 , H_2S and NH_3 at temperatures from 298.15 to 705 K and pressures to 35 MPa: *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 28, 125-142.
- IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam), 1995, Release on Values of Temperature, Pressure and Density of Ordinary and Heavy Water Substances at Their Respective Critical Points, in White, H.J., Sengers, J.V., Neumann, D.B., Bellows, J.C. (eds.), *Physical Chemistry of Aqueous Systems: Meeting the Needs of Industry*: New York, Begell House, A101.
- Kell, G.S., 1975, Density, Thermal Expansivity, and Compressibility of liquid water from 0° to 150° C: Correlations and Tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale: *Journal of Chemical and Engineering Data*, 20, 97-105.
- Kirkwood J.G., Buff, F.P., 1951, The statistical mechanical theory of solutions I: *Journal of Chemical Physics*, 19, 774-777.
- Knopp, K., 1996, *Theory of Functions Part I and II, Two Volumes Bound as One*: New York, Dover, 320 p.
- Korn, G.A., Korn, T.M., 1968, *Mathematical Handbook for Scientists and Engineers*: New York, McGraw-Hill, 1152 p.
- Krantz, S.G., 1999, *Handbook of Complex Variables*: Boston, Massachusetts, Birkhäuser, 290 p.
- Lee, J.I., Mather, A.E., 1977, Solubility of hydrogen sulfide in water: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie*, 81, 1021-23.
- Mathews, J.H., Howell, R.W., 2006, *Complex Analysis for Mathematics and Engineering*: Sudbury, Massachusetts, Jones and Bartlett, 608 p.
- Morse, P.M., Feshbach, H., 1953, *Methods of Theoretical Physics, Part I*: New York, McGraw-Hill, 657 p.
- O'Connell, J.P., 1971, Thermodynamic properties of solutions based on correlation functions: *Molecular Physics*, 20, 27-33.
- O'Connell, J.P., 1994, Thermodynamics and fluctuation solution theory with some applications to systems at near- or supercritical conditions, in Kiran, E., Levelt Sanders, J.M.H. (eds.), *Supercritical Fluids Fundamentals and Applications*: Dordrecht, Netherlands, Kluwer Academic Publishers, 191-229.
- O'Connell, J.P., 1995, Application of fluctuation solution theory to thermodynamic properties of solutions: *Fluid Phase Equilibria*, 104, 21-39.
- Orbey, H., Sandler, S.I., 1998, *Modeling Vapor-Liquid Equilibria: cubic equations of state and their mixing rules*: Cambridge, Massachusetts, Cambridge University Press, 207 p.
- Perez, R., J., Heidemann, R.A., 2006, Coupling an equation of state and Henry's law to model the phase equilibria of gases and brines: examples in the $N_2-H_2O-NaCl$ system: *Journal of Geochemical Exploration*, 89, 331-334.
- Pérez, R.J., Heidemann, R. A., González-Partida, E., 2009, Modelo teórico para el cálculo de las solubilidades mutuas entre gases no-polares y agua con sales disueltas, Parte I: desarrollo de ecuaciones termodinámicas, *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 61, 325-337.
- Pitzer K.S., 1995, *Thermodynamics*: New York, McGraw-Hill, 626 p.
- Plyasunov, A.V., O'Connell, J.P., Wood, R.H., 2000a, Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes I. Equations for partial molar volumes at infinite dilution and standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over wide ranges of conditions: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 495-512.
- Plyasunov, A.V., O'Connell, J.P., Wood, R.H., Shock, E.L., 2000b, Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes II. Equations for the standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over wide ranges of conditions including subcritical temperatures: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 2779-2795.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N., Gomes, E., 1999, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*: New Jersey, Prentice Hall, 860 p.
- Rowlinson, J.S., Swinton, F.L., 1982, *Liquids and liquid mixtures*: London, Butterworth Scientific, 328 p.
- Saul, A., Wagner, W., 1987, International Equations for the saturation properties of ordinary water substance: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16, 893-901.
- Setchenow, M., 1892, Action de l'acide carbonique sur les solutions des sels a acides forts: *Annales de Chimie et de Physique*, 25, 226-270.
- Soave, G., 1972, Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state: *Chemical Engineering Science*, 27, 1197-1203.

Wagner, W., Pruss, A., 1993, International equations for the saturation properties of ordinary water substance. Revised according to the International Temperature Scale of 1990. Addendum to Journal of Physical and Chemical Reference Data 16: Journal of Physical and Chemical Reference Data, 22, 783-787.

Manuscrito recibido: Febrero 8, 2010.
Manuscrito corregido recibido: Abril 12, 2010.
Manuscrito aceptado: Mayo 4, 2010.

Anexo A: Integración del Término ΔG_{23}^0

$$\left(-\frac{1}{c_1}\right) \int_{P_{sat}}^P \left[-\frac{c_1 A}{v_0(P_{sat}+B)^A}\right] (P+B)^{A-1} \exp\left[-\frac{c_1}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A\right] dP \quad (A1)$$

$$\int_{P_{sat}}^P e^U dU = [e^U]_{P_{sat}}^P \quad (A2)$$

$$U = -\frac{c_1}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A \quad (A3)$$

$$dU = \left[-\frac{c_1 A}{v_0(P_{sat}+B)^A}\right] (P+B)^{A-1} dP \quad (A4)$$

$$= -\frac{1}{c_1} \exp\left[-\frac{c_1}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A\right]_{P_{sat}}^P \quad (A5)$$

$$= -\frac{1}{c_1} \exp\left[-\frac{c_1}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A\right] - \left\{-\frac{1}{c_1} \exp\left[-\frac{c_1}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P_{sat}+B)^A\right]\right\} \quad (A6)$$

$$= \frac{1}{c_1} \left\{ \exp\left[-\frac{c_1}{v_0}\right] - \exp\left[-\frac{c_1(P+B)^A}{v_0(P_{sat}+B)^A}\right] \right\} \quad (A7)$$

$$= \frac{1}{c_1} \left\{ \exp\left[-\frac{c_1}{v_0}\right] - \exp[-C_1 \rho_{P,T}] \right\} \quad (A8)$$

Anexo B: Integración del Término ΔG_{24}^0

$$\int_{P_{sat}}^P \exp\left[\frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A\right] dP \quad (B1)$$

$$S_1 f(P) = \exp\left[\frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A\right] \quad (B2)$$

Haciendo el cambio de variable:

$$x = \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A \quad (B3)$$

$$\therefore f(x) = e^x \quad (B4)$$

Con aproximación polinomial:

$$f(x) = e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} \quad (B5)$$

Usando los 4 primeros términos de la aproximación polinomial:

$$f(x) = e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} \quad (B6)$$

Sustituyendo la ecuación (B3) en la ecuación (B6) se obtiene la siguiente expresión:

$$f(P) = 1 + \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A + \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}} (P+B)^{2A} + \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}} (P+B)^{3A} \quad (B7)$$

(Morse y Feshback, 1953; Korn y Korn, 1968; Arfken y Weber, 1985; Knopp, 1996; Krantz, 1999; Mathews y Howell, 2006).

$$\therefore \int_{P_{sat}}^P \exp\left[\frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A\right] dP = \quad (B8)$$

$$= \int_{P_{sat}}^P \left[1 + \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A + \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}} (P+B)^{2A} \dots \right. \\ \left. + \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}} (P+B)^{3A} \right] dP \quad (B9)$$

$$\int_{P_{sat}}^P dP + \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} \int_{P_{sat}}^P (P+B)^A dP \dots \\ + \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}} \int_{P_{sat}}^P (P+B)^{2A} dP + \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}} \int_{P_{sat}}^P (P+B)^{3A} dP \quad (B10)$$

$$= \left[P + \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} \frac{(P+B)^{A+1}}{(A+1)} + \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}} \frac{(P+B)^{2A+1}}{(2A+1)} \dots \right. \\ \left. + \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}} \frac{(P+B)^{3A+1}}{(3A+1)} \right]_{P_{sat}}^P \quad (B11)$$

$$= \left[P + \frac{C_2(P+B)^{A+1}}{v_0(P_{sat}+B)^A(A+1)} + \frac{C_2^2(P+B)^{2A+1}}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}(2A+1)} \dots \right. \\ \left. + \frac{C_2^3(P+B)^{3A+1}}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}(3A+1)} \right] - \dots \\ - \left[P_{sat} + \frac{C_2(P_{sat}+B)^{A+1}}{v_0(P_{sat}+B)^A(A+1)} + \frac{C_2^2(P_{sat}+B)^{2A+1}}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}(2A+1)} + \frac{C_2^3(P_{sat}+B)^{3A+1}}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}(3A+1)} \right] \quad (B12)$$

$$= P - P_{sat} + \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A(A+1)} [(P+B)^{A+1} - (P_{sat}+B)^{A+1}] + \\ \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}(2A+1)} [(P+B)^{2A+1} - (P_{sat}+B)^{2A+1}] + \\ \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}(3A+1)} [(P+B)^{3A+1} - (P_{sat}+B)^{3A+1}] \quad (B13)$$

Anexo C: Determinación detallada de V_2^0 a partir de ΔG_2^0

El volumen molar parcial a dilución infinita de un soluto gaseoso en una mezcla gaseosa puede calcularse como:

$$V_2^0 = \left(\frac{\partial G_2^0}{\partial P} \right)_{T, n_i} \quad (C1)$$

Derivando respecto a la presión las anteriores expresiones:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{21}^0}{\partial P} &= \frac{\partial}{\partial P} \left\{ \frac{Nv_0(P_{sat} + B)^A}{1-A} \left[\frac{1}{(P+B)^{A-1}} - \frac{1}{(P_{sat} + B)^{A-1}} \right] \right\} \\ &= \frac{Nv_0(P_{sat} + B)^A}{1-A} \frac{\partial(P+B)^{1-A}}{\partial P} = \frac{Nv_0(P_{sat} + B)^A}{1-A} (1-A)(P+B)^{1-A-1} \\ &= Nv_0(P_{sat} + B)^A (P+B)^{-A} = \frac{Nv_0(P_{sat} + B)^A}{(P+B)^A} \end{aligned} \quad (C2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{22}^0}{\partial P} &= \frac{\partial}{\partial P} \left\{ RT(1-N) \ln \left[\frac{P+B}{P_{sat} + B} \right]^A \right\} \\ &= RT(1-N) \frac{1}{\left[\frac{P+B}{P_{sat} + B} \right]^A} \frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{P+B}{P_{sat} + B} \right]^A \\ &= RT(1-N) \left[\frac{P_{sat} + B}{P+B} \right]^A \frac{1}{(P_{sat} + B)^A} A(P+B)^{A-1} \\ &= RT(1-N) \frac{A(P+B)^{A-1}}{(P+B)^A} = \frac{ART(1-N)}{P+B} \end{aligned} \quad (C3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{23}^0}{\partial P} &= \frac{\partial}{\partial P} \left\{ 2RT\Omega(\beta_{12} - N\beta_{11}) \left(\frac{1}{C_1} \right) \left(\exp \left[-\frac{C_1}{v_0} \right] - \exp \left[-\frac{C_1(P+B)^A}{v_0(P_{sat} + B)^A} \right] \right) \right\} \\ &= 2RT\Omega(\beta_{12} - N\beta_{11}) \frac{1}{C_1} \frac{C_1}{v_0(P_{sat} + B)^A} \frac{\partial(P+B)^A}{\partial P} \exp \left[-\frac{C_1(P+B)^A}{v_0(P_{sat} + B)^A} \right] \\ &= 2RT\Omega(\beta_{12} - N\beta_{11}) \frac{A(P+B)^{A-1}}{v_0(P_{sat} + B)^A} \exp \left[-\frac{C_1(P+B)^A}{v_0(P_{sat} + B)^A} \right] \end{aligned} \quad (C4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_{24}^0}{\partial P} &= \frac{\partial}{\partial P} \left\{ \left(\frac{a}{T^5} + b \right) \frac{C_2}{v_0(P_{sat} + B)^A} [(P+B)^{A+1} - (P_{sat} + B)^{A+1}] \dots \right. \\ &+ \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat} + B)^{2A}(2A+1)} [(P+B)^{2A+1} - (P_{sat} + B)^{2A+1}] \dots \\ &\left. + \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat} + B)^{3A}(3A+1)} [(P+B)^{3A+1} - (P_{sat} + B)^{3A+1}] \right\} \end{aligned} \quad (C5)$$

$$= \left(\frac{a}{T^5} + b \right) \left[\frac{C_2(A+1)(P+B)^A}{v_0(P_{sat} + B)^A(A+1)} + \frac{C_2^2(2A+1)(P+B)^{2A}}{2v_0^2(P_{sat} + B)^{2A}(2A+1)} + \frac{C_2^3(3A+1)(P+B)^{3A}}{6v_0^3(P_{sat} + B)^{3A}(3A+1)} \right] \quad (C6)$$

$$= \left(\frac{a}{T^5} + b \right) \left[\frac{C_2(P+B)^A}{v_0(P_{sat} + B)^A} + \frac{C_2^2(P+B)^{2A}}{2v_0^2(P_{sat} + B)^{2A}} + \frac{C_2^3(P+B)^{3A}}{6v_0^3(P_{sat} + B)^{3A}} \right] \quad (C7)$$

Resumen:

$$\left(\frac{\partial G_2^0}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V_2^0 = V_{21}^0 + V_{22}^0 + V_{23}^0 + V_{24}^0 \quad (C8)$$

$$V_{21}^0 = \frac{Nv_0(P_{sat} + B)^A}{(P+B)^A} \quad (C9)$$

$$V_{22}^0 = \frac{ART(1-N)}{P+B} \quad (C10)$$

$$V_{23}^0 = 2RT\Omega(\beta_{12} - N\beta_{11}) \frac{A(P+B)^{A-1}}{v_0(P_{sat} + B)^A} \exp \left[-\frac{C_1(P+B)^A}{v_0(P_{sat} + B)^A} \right] \quad (C11)$$

$$V_{24}^0 = \left(\frac{a}{T^5} + b \right) \left[\frac{C_2(P+B)^A}{v_0(P_{sat} + B)^A} + \frac{C_2^2(P+B)^{2A}}{2v_0^2(P_{sat} + B)^{2A}} + \frac{C_2^3(P+B)^{3A}}{6v_0^3(P_{sat} + B)^{3A}} \right] \quad (C12)$$

Revista Mexicana
de Ciencias Geológicas
<http://satori.geociencias.unam.mx/>



XX Congreso Nacional de Geoquímica
Centro de Investigación en Energía – UNAM
Privada Xochicalco S/N, Temixco, Morelos 62580, México

7 de Diciembre, 2010

Estimado Dr. Martínez Reyes,

Recibimos su manuscrito “Modelado del Campo Geotérmico Los Humeros con Termodinámica de Equilibrio de Fases Líquido-Vapor”, enviado para su posible publicación en el Volumen Especial (INAGEQ-2010) de la **Revista Mexicana de Ciencias Geológicas (RMCG)**. Hemos asignado el siguiente número de identificación a su manuscrito: RMCG-INAGEQ-15. El artículo ha sido enviado a revisión, siguiendo el procedimiento de arbitraje establecido por la revista indizada RMCG y estamos en espera de los comentarios de los revisores. Una vez que sean recibidos todos los arbitrajes, le haremos llegar éstos a la brevedad posible.

Agradecemos su interés en enviar su manuscrito para la edición especial de la Celebración del XX Aniversario del INAGEQ.

Atentamente

Dr. E. Santoyo

En representación de los Editores Invitados del Volumen Especial – RMCG
(E. Santoyo, I.S. Torres-Alvarado and K. Pandarinath)

Modelado del Campo Geotérmico Los Humeros con Termodinámica de Equilibrio de Fases Líquido-Vapor

José Martínez Reyes* **a**, Renee J. Pérez **b** †, Eduardo González Partida **a**

a Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México
Campo de Juriquilla, Qro., México, apartado postal 76230.

b Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary,
500 University Drive, Calgary Alberta, Canada, T2N 1N4

†Domicilio actual: ExxonMobil Upstream Research Company 3120 Buffalo Speedway, Houston, TX 77098

*correo electrónico: jmreyes@geociencias.unam.mx

Titulo para Cornisas: Modelado de Los Humeros con Termodinámica de Equilibrio

RESUMEN

En el presente trabajo se empleo un programa computacional principalmente escrito en lenguaje MATLAB que realiza cálculos de especiación acuosa y de termodinámica de equilibrio de fases de sistemas multicomponentes para modelado geoquímico mediante dos rutinas, la primera de las rutinas computacionales determina la especiación acuosa a partir de las ecuaciones de los balances de masa, balance de cargas y las acciones de masa, formando un sistema de N ecuaciones y N incógnitas que describe matemáticamente al sistema multicomponentes que contiene N especies químicas desconocidas, este sistema de ecuaciones es resuelto mediante una aproximación a sistema lineal con el método iterativo de Newton-Raphson empleando los modelos de coeficientes de actividad de Debye-Hückel y el Bdot así como la base de datos termodinámicos SUPCRIT92, que resolviéndose simultáneamente con el modelo termodinámico que acopla la Ley de Henry, la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong y la expresión para corrección Poynting desarrollada, calculan la composición de las fases presentes en el sistema multicomponentes por debajo de la temperatura crítica del agua (647 K) y presiones hasta 2 kilobar. Esta rutina de especiación acuosa calcula los valores de potencial químico y concentraciones de gases disueltos en la fase líquida. De estos resultados, se calcula un nuevo vector de balance de masas y nuevos coeficientes de partición los cuales se introducen en la rutina de flash Ratchford-Rice, que es la segunda rutina computacional que recalcula iterativamente la distribución de los gases en los líquidos. Esta secuencia se repite hasta que los valores de potencial químico de volátiles convergen. En general, se asume que el vapor y la salmuera están en equilibrio termodinámico entre sí y que cualquier componente, excepto la sal, puede aparecer en ambas fases.

Al introducir al programa computacional los datos de composición química de las fases gaseosa y salmuera de una sección de pozos del campo geotérmico de los Humeros, a condiciones PVT estándar, de los años 1998 y 2007, este las modela en la forma descrita, deduciendo así que los fluidos circulantes dentro de las tuberías de producción de Los Humeros poseen características corrosivas y propician la precipitación de varios minerales de neoformación como sulfatos de hierro, sílice amorfa, calcedonia, cuarzo microcristalino y anhidrita.

Palabras clave: especiación, equilibrio multicomponentes, corrosivos, precipitación.

ABSTRACT

In this paper we mainly use a computer program written in MATLAB to perform calculations of aqueous speciation and phase equilibrium thermodynamics of multicomponent systems for geochemical modeling using two routines, the first of the computational routines determine the aqueous speciation from equations of mass balances, charge balance and mass actions, forming a system of N equations and N unknowns describing mathematically the multicomponent system containing N unknown chemical species, this system of equations is solved by an approach to linear system with the iterative method of Newton-Raphson using the Debye-Hückel and B-dot activity coefficients models and the thermodynamic database SUPCRIT92 that solved simultaneously with the thermodynamic model that couples Henry's Law, the equation of state Soave-Redlich-Kwong and the Poynting correction expression proposal, calculate the composition of the phases present in the multicomponent system below the critical temperature of water (647 K) and pressures up to 2 kilobar. This routine calculates the aqueous speciation, chemical potential values and concentrations of gases dissolved in the liquid phase. From these results, a new vector is calculated by mass balance and new partition coefficients which are introduced into the flash routine Ratchford-Rice, which is the second computational routine that iteratively recalculates the distribution of gases in liquids. This sequence is repeated until the chemical potential values of volatiles converge. In general, is assumed that the vapor and brine phases are in thermodynamic equilibrium with each other and to any component, except salt, can occur in two phases.

By introducing the chemical composition and the PVT standard conditions data of the gas and brine phases of a wells section of the Los Humeros geothermal field for 1998 and 2007 on the computer program, it models in the described form the reservoir, and can be deduced that fluids circulating within the production pipeline have corrosive characteristics and favor the precipitation of several newly formed minerals such as iron sulfates, amorphous silica, chalcedony, microcrystalline quartz and anhydrite.

Key words: aqueous speciation, multicomponent equilibrium, corrosive, precipitation.

MODELADO GEOQUÍMICO-TERMODINÁMICO

Rutina computacional de Especiación Acuosa y de Termodinámica de Equilibrio

Existen varios métodos computacionales para cálculos de especiación química de sistemas multicomponentes en el equilibrio (Ellis y Mahon, 1977; Melchior y Bassett, 1990; Arnórsson, 2000), para estos programas computacionales, su fundamento metodológico es el que se describe a continuación (Fernández-Prini et al., 1992; Anderson y Crerar, 1993):

- 1.- En primer lugar, se determina el número de especies químicas desconocidas, que será igual al número de ecuaciones que se necesitan para resolver el sistema (Fernández-Prini et al., 1992).
- 2.- Luego se determinan todas las posibles reacciones y se obtienen sus constantes de equilibrio respectivas con la ayuda de una base de datos termodinámicos (Fernández-Prini et al., 1992).
- 3.- Se escriben todas las ecuaciones de balance de masa (Fernández-Prini et al., 1992).
- 4.- Al final, se escribe la ecuación de balance de cargas (Fernández-Prini et al., 1992).

La suma de las ecuaciones de constantes de equilibrio, balances de masa y balance de cargas son iguales al número total de especies desconocidas. En otras palabras, para un sistema multicomponente con un grupo de especies desconocidas, existe un número igual de ecuaciones para resolver el sistema (Fernández-Prini et al., 1992). En un ciclo

de cálculos internos, estas ecuaciones se reducen por medio de sustitución algebraica o a través de métodos de reducción más complejos, a manera de calcular las concentraciones desconocidas. Algunos pasos adicionales son los siguientes:

1'.- Los coeficientes de actividad de todas las especies requieren correcciones en cada iteración, las cuales son calculadas con las concentraciones de la iteración anterior (el valor inicial supuesto puede ser la unidad).

2'.- El paso 1' se repite hasta que los valores de actividades calculados son constantes.

Es decir a partir de las ecuaciones de los balances de masa, balance de cargas y las acciones de masa, se forma un sistema de N ecuaciones y N incógnitas que describe matemáticamente al sistema multicomponentes que contiene N especies químicas desconocidas (Fernández-Prini et al., 1992). De este sistema se conocen las M reacciones gobernantes y por tanto se tienen las M constantes de equilibrio relacionando todas las especies. Para el sistema multicomponentes, el balance de cargas generalizado se escribe de la siguiente manera (Fernández-Prini et al., 1992; Prausnitz et al., 1999):

$$\Psi_i = 0 = \sum_{i=1}^N Z_i m_i \quad (1)$$

En la ecuación (1) Z_i es la valencia incluyendo el signo de la especie i ésima, y m_i es su concentración molal. Seguidamente se asume que la concentración molal total B_e de los N-M-1 elementos o átomos es conocida para el sistema. Entonces se escribirán los N-M-1 balances de masa (Fernández-Prini et al., 1992; Prausnitz et al., 1999):

$$\Psi_j = 0 = -B_e + \sum_{i=1}^N b_{ei} m_i \quad (2)$$

($j = 2, 3, \dots, N - M$. y $e = j - 1$)

En donde B_e es la molalidad del elemento e , por ejemplo Na total, o Cl total en el sistema. Cada una de las especies en el sistema debe contener uno o mas elementos de acuerdo a su formula. Los parámetros b_{ei} se refieren a los átomos de cada elemento en la formula para cada especie (subíndices). Usando la formula H_2SO_4 como un ejemplo, $b_H=2$, $b_S=1$, $b_O=4$. Finalmente, se pueden escribir un total de M constantes de equilibrio o expresiones de acciones de masa en la forma siguiente (Ellis y Mahon, 1977; Fernández-Prini et al., 1992; Prausnitz et al., 1999):

$$\Psi_k = 0 = \frac{-K_k}{\prod_{i=1}^N \gamma_i^{v_{ki}}} + \prod_{i=1}^N m_i^{v_{ki}} \quad (3)$$

($k = N - M + 1, \dots, N$)

K_k es la k ésima constante de equilibrio. Cada v_{ki} representa el numero de veces que la especie i ocurre en cada reacción; el valor es negativo para reactantes y positivo para productos. Por ejemplo, con la reacción:



v_{ki} es -1, -1 y 1 para las especies Fe^{2+} , Cl^- y $FeCl_2^0$ respectivamente, y es 0 para cualquier otra especie. Los coeficientes de actividad γ_i están incluidos en (3) pero no son necesarios para los balances de masa y de carga.

Se tiene ahora una ecuación de balance de carga (1), un total de N-M-1 balances de masa (2) y M expresiones de acciones de masa (3) para un total de N ecuaciones con N incógnitas (Fernández-Prini et al., 1992). Debido a las ecuaciones de acciones de masa, este es un sistema no lineal. Puede ser resuelto por algún método numérico como el de Newton-Raphson (Bawden et al., 1980; Fernández-Prini et al., 1992).

Método de Newton-Raphson

La solución numérica para las ecuaciones anteriores se puede simplificar tomando los logaritmos de las expresiones para las constantes de equilibrio en la ecuación (3) (Bawden et al., 1980; Fernández-Prini et al., 1992). Esto resulta útil ya que las constantes de equilibrio para reacciones en sistemas naturales son usualmente números grandes o pequeños; el uso de logaritmos reduce este posible rango e incrementa la tasa a la cual el método converge. El logaritmo (base10) de (3) es:

$$\Psi'_k = 0 = -\log K_k + \sum_{i=1}^N \nu_{ki} \log \gamma_i + \sum_{i=1}^N \nu_{ki} \log m_i \quad (4)$$

$$(k = N - M + 1, \dots, N)$$

El sistema de ecuaciones a ser resuelto es ahora (1), (2) y (4) (Bawden et al., 1980; Fernández-Prini et al., 1992). El método Newton-Raphson requiere las derivadas parciales de todas estas ecuaciones. Estas son, para el balance de carga (1)

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial m_i} = Z_i \quad (5)$$

$$(i = 1, \dots, N)$$

Para los balances de masa (2), las derivadas parciales son

$$\frac{\partial \Psi_j}{\partial m_i} = b_{ei} \quad (6)$$

$$(i = 1, \dots, N; j = 2, 3, \dots, N - M)$$

Finalmente, las derivadas parciales de las ecuaciones de los logaritmos de las acciones de masa (4) son

$$\frac{\partial \Psi'_k}{\partial m_l} = \frac{0.43429 \nu_{jl}}{m_l} \quad (7)$$

$$(l = 1, \dots, N; k = N - M + 1, \dots, N)$$

En el método de Newton-Raphson, el sistema de ecuaciones no lineales (1), (2) y (3) se aproxima al siguiente sistema lineal (Bawden et al., 1980; Fernández-Prini et al., 1992):

$$\begin{pmatrix} Z_1 & \cdots & Z_N \\ b_{i,l} & \cdots & b_{1,N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{N-M-1,l} & \cdots & b_{N-M-1,N} \\ 0.43429 \nu_{1,l} / m_l & \cdots & 0.43429 \nu_{1,N} / m_N \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ 0.43429 \nu_{M,l} / m_l & \cdots & 0.43429 \nu_{M,N} / m_N \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \delta_{m_1} \\ \delta_{m_2} \\ \vdots \\ \delta_{m_{N-M}} \\ \delta_{m_{N-M+1}} \\ \vdots \\ \delta_{m_N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Psi_1 \\ -\Psi_2 \\ \vdots \\ -\Psi_{N-M} \\ -\Psi'_{N-M+1} \\ \vdots \\ -\Psi'_N \end{pmatrix} \quad (8)$$

Esta es la matriz de ecuaciones:

$$\bar{\Psi}_{N \times N} \cdot \bar{\delta}_{1 \times N} = \bar{\Psi}'_{1 \times N} \quad (9)$$

Y puede ser resuelta para $\bar{\delta}_{1 \times N}$. El valor de estimación inicial se hace para las concentraciones de todas las especies N, $m_i^{(0)}$. Esto permite obtener los valores de todos los elementos en la matriz $\bar{\Psi}_{N \times N}$, y los elementos en el vector $\bar{\Psi}'_{1 \times N}$ se calculan a partir de las ecuaciones (4), (2) y (1) (Bawden et al., 1980).

El siguiente valor estimado (mejorado) viene dado por

$$m_i^{(1)} = m_i^{(0)} + \delta m_i \quad (10)$$

$$(i = 1, \dots, N)$$

O dado por la siguiente notación matricial

$$\overline{m}_{1 \times N}^{(1)} = \overline{m}_{1 \times N}^{(0)} + \overline{\delta}_{1 \times N} \quad (11)$$

Con los nuevos valores estimados $m_i^{(1)}$ el proceso se repite iterativamente hasta que los valores de estimación de todas las concentraciones sean constantes.

El procedimiento explicado anteriormente ha sido codificado principalmente en lenguaje MATLAB y se encuentran en el programa SPCALC. Para diferentes aplicaciones es necesario escoger entre los métodos disponibles para cálculo de coeficientes de actividad. La ecuación de Debye-Hückel es usada para sistemas diluidos como ríos y aguas subterráneas, para casos distintos se dispone del modelo Bdot. Por esta razón, una subrutina ha sido escrita para calcular los coeficientes de actividad.

Base de datos termodinámicos

El código utiliza la base de datos SUPCRIT92 generada en 1998 por Johnson et al. (1992) que también es usada en el código de especiación EQ3/6 (Wolery et al., 1990). SUPCRIT92 (Johnson et al., 1992), es un programa independiente, disponible públicamente y fue convertido en una función que es llamada repetidas veces desde el código principal. Por ello una parte del código se escribió en FORTRAN77 que actúa como conexión entre estos programas que necesitan acceder SUPCRIT92.

Modelos de coeficientes de actividad

Dentro del código existen dos modelos de coeficientes de actividad para especies acuosas, uno que es definido con la ecuación de Debye-Hückel modificada (Ellis & Mahon, 1977; Zemaitis, et al. 1986; Prausnitz et al., 1999) y el otro se define con el modelo Bdot (Lewis & Randall, 1961, Helgeson, 1969; Arnórsson, 2000) siendo este último modelo de uso común en química geotérmica (Arnórsson, 2000).

La ecuación de Debye-Hückel modificada esta definida por la siguiente relación:

$$\ln \gamma_i = \frac{-z_i^2 A(T) \sqrt{I}}{1 + \overset{\circ}{A} B(T) \sqrt{I}} \quad (12)$$

En donde $\overset{\circ}{A}$ es un parámetro relacionado con el tamaño del ion, B(T) y A(T) son los parámetros de Debye-Huckel relacionados con la constante dieléctrica del agua (Ellis & Mahon, 1977; Zemaitis, et al. 1986; Prausnitz et al., 1999; Arnórsson, 2000), e I es la fuerza iónica de la solución, calculada a partir de:

$$I = 1/2 \sum_{i=1}^{nl} (z_i^2 m_i) \quad (13)$$

En donde z y m son la carga y molalidad del ion i (Klotz, 1964; Prausnitz et al., 1999; Arnórsson, 2000). La ecuación del modelo de actividad Bdot es dada por:

$$\log \gamma_i = \frac{-A_\gamma z_i^2 I^{1/2}}{1 + a_i^0 B_\gamma I^{1/2}} + B^0 I \quad (14)$$

Donde a_i^0 es el parámetro de tamaño del ion, A_γ y B_γ son los coeficientes molales Debye-Huckel a temperatura T. z_i es la carga del *i*ésimo ion, I es la fuerza iónica verdadera y B^0 es la función de desviación (Zemaitis, et al. 1986; Prausnitz et al., 1999; Arnórsson, 2000). La fuerza iónica I de la solución viene dada por

$$I = 1/2 \sum_i n_i z_i^2 \quad (15)$$

Los coeficientes Debye-Huckel, A_γ y B_γ son calculados por las siguientes expresiones (Helgeson y Kirkham, 1974; Ellis y Mahon, 1977; Helgeson et al., 1981):

$$A_{\gamma}(T) = \frac{1.8248 \times 10^6 \rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (16)$$

$$B_{\gamma}(T) = \frac{50.29 \times 10^8 \rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (17)$$

donde ρ y ϵ son la densidad y la constante dieléctrica del agua a temperatura T . Los valores de A_{γ} y B_{γ} en las ecuaciones anteriores están dados en la literatura (Helgeson y Kirkham, 1974; Helgeson et al., 1981). La densidad y constante dieléctrica son corregidas para la presión basados en los mismos datos y aparecen en los mismos trabajos (Helgeson y Kirkham, 1974; Helgeson et al., 1981). Los valores de a_i^0 usados provienen principalmente de Kielland (1937) así como de (Goodwin, 1982).

La ecuación de Debye-Hückel modificada calcula valores de coeficientes de actividad razonablemente satisfactorios para soluciones con fuerzas iónicas menores a 0.1 molal (Ellis y Mahon, 1977; Prausnitz et al., 1999). Los valores de la función de desviación B^0 del modelo Bdot varían con respecto a la temperatura T y son dados por Helgeson (1969). Los valores B^0 usados, son valores para soluciones de NaCl y son una aproximación cercana para la mayoría de las aguas subterráneas. La presencia de cantidades apreciables de cationes y aniones divalentes y trivalentes en solución con sus grados de hidratación mayores harán que los valores de γ_i sean menores que los valores verdaderos, por tanto la opción de B^0 no debe ser usada para aguas con fuerzas iónicas superiores a uno molal (Prausnitz et al., 1999). El modelo Bdot es usado para todas las especies con carga. Para especies sin carga o neutrales, el logaritmo del coeficiente de actividad es cero (Arnórsson, 2000). La actividad del agua se calcula con una aproximación basada en la ley de Raoult (Garrels & Christ, 1965) dada por la siguiente ecuación:

$$a_{H_2O} = 1 - 0.017 \sum_{i=1}^N m_i \quad (18)$$

la actividad de los gases en solución se calcula con la ecuación de Setschenov (1889):

$$\ln \gamma_{aq} = \frac{S_0}{S_s} = kI \quad (19)$$

Donde S_0 es la solubilidad del gas en agua pura, S_s es la solubilidad del gas en la solución salina, k es una función de la temperatura e I la fuerza iónica de la solución.

Modelo Termodinámico de Equilibrio de Fases Líquido-Vapor

La mayoría de los líquidos dentro de yacimientos geoenergéticos están en constante contacto con gases o poseen gases disueltos. Ejemplos naturales de estos son los campos geotérmicos y de gas (Ellis & Mahon, 1977; Arnórsson, 2000; Marques et al., 2003). A pesar de que las composiciones de los líquidos producidos se conozcan a condiciones de superficie, saber cuál era la composición de la mezcla salmuera-gas en el subsuelo es difícil de calcular. El código SPCALC realiza este cálculo mediante dos rutinas computacionales, en la primer rutina se determina la especiación acuosa en la forma anteriormente descrita, para posteriormente calcular las composiciones de fases gaseosas y acuosas mediante termodinámica de equilibrio, acoplando la Ley de Henry modificada (Fernández-Prini et al., 2003) con la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong (Soave, 1972) y la expresión desarrollada para corrección Poynting (Martínez Reyes et al., 2010), para modelar de esta forma las fases líquida y vapor del sistema respectivamente. Por debajo de la temperatura crítica del agua (647 K) y presiones hasta 2 kilobar sin necesidad de simplificaciones, considerando todas las no-idealidades en ambas fases (Pérez et al., 2009; Martínez Reyes et al., 2010). Esta parte del algoritmo se basa en la condición termodinámica de igual potencial químico para todos los

compuestos volátiles en las fases de salmuera y gas (Fernández-Prini y Crovetto, 1989; Carroll, 1991; Prausnitz y col., 1999, Orbey y Sandler, 1998; Fernández-Prini et al., 2003). En la segunda rutina, los coeficientes de distribución son siempre actualizados iterativamente de acuerdo a cambios de composición de la salmuera después de la re-especiación. Esta rutina también incluye un método riguroso para análisis de estabilidad termodinámica como primer paso, y un procedimiento efectivo de identificación de fases como segundo paso (Michelsen & Mollerup, 2004). Un aspecto importante de los cálculos isotérmicos bifásicos presentados aquí es que la solución correcta calculada representa el mínimo global de la energía libre de Gibbs de la mezcla multicomponente.

Rutina Computacional Ratchford-Rice para Cálculo Flash Bifásico

El método de especiación de dos fases consiste en dos rutinas que son ejecutadas independientemente pero que se retroalimentan mutuamente. La rutina de especiación acuosa se ejecuta como fue descrito anteriormente, calculando los valores de potencial químico y concentraciones de gases disueltos. De estos resultados, se calcula un nuevo vector de balance de masas y nuevos coeficientes de partición los cuales se introducen en la rutina de flash bifásico Ratchford-Rice (Michelsen & Mollerup, 2004), para recalcular la distribución de los gases en el líquido. Esta secuencia se repite hasta que los valores de potencial químico de volátiles convergen y son determinados, los cálculos se desarrollan en torno a este parámetro, dado que son la propiedad termodinámica más importante para modelado geoquímico (Plyasunov et al, 2000). De esta forma la rutina de flash bifásico Ratchford-Rice calcula simultáneamente con la rutina de especiación acuosa los coeficientes de partición y con ello la composición de las fases presentes en el sistema multicomponentes.

En general, se asume que el vapor y la salmuera están en equilibrio termodinámico entre si y que cualquier componente, excepto la sal, puede aparecer en ambas fases.

Normalizando a un total de un mol de alimentación (con una base libre de sal), el balance de materiales inicial es:

$$L + B = 1 \quad (20)$$

Si las composiciones de las fases L acuosa y B vapor se representan por el conjunto de fracciones molares z_i , la ecuación general de balance de materiales es:

$$z_i = x_i L + y_i B \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (21)$$

Si se sustituye la variable de la fase acuosa L de estas ecuaciones se obtiene:

$$z_i = x_i(1 - B) + y_i B \quad (i=1,2,\dots,N) \quad (22)$$

Por otro lado, los coeficientes de separación obtenidos de los modelos de Henry modificados o de las ecuaciones de estado vienen dados por (Ellis y Mahon, 1977; Prausnitz et al., 1999):

$$K_i = y_i / x_i \quad (23)$$

Substituyendo (23) en (22) se obtiene:

$$y_i = \frac{z_i K_i}{1 - B + B K_i} \quad (24)$$

Siguiendo el mismo procedimiento, pero resolviendo para las fracciones molares en el agua se obtiene:

$$x_i = \frac{z_i}{1 - B + B K_i} \quad (25)$$

Basándose en la condición básica de que la suma de las fracciones molares en cualquier fase es igual a uno, se tiene (Prausnitz et al., 1999):

$$\sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (26)$$

De esta condición, finalmente se obtiene la función $h(B)$

$$h(B) = \sum_{i=1}^n (y_i - x_i) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i(k_i - 1)}{1 - B + BK_i} = 0 \quad (27)$$

Debido a que la cantidad total de moles por compuesto z_i son datos introducidos al modelo y los coeficientes de K_i son calculados a partir de un valor inicial supuesto, la ecuación (27) se resuelve fácilmente para calcular B . La ecuación (27) se puede resolver usando el método Newton-Raphson (Bawden et al., 1980) con la siguiente derivada:

$$\frac{dh}{dB} = -\sum_{i=1}^n \frac{(K_i - 1)^2}{(1 - B + BK_i)^2} \quad (28)$$

El valor de B se encuentra entre el 0 y el 1. Después de calcular B , se calcula la fracción molar de los compuestos en la fase acuosa y en la fase gaseosa con las ecuaciones (24) y (25), y los resultados son corregidos para incluir los moles de sal disuelta en el agua. Normalmente se requieren pocas iteraciones para resolver la ecuación (28), pero siempre es importante un buen criterio de convergencia. El código elaborado implementa un criterio de igual potencial químico de cada gas en la fase vapor y en la salmuera (Fernández-Prini y Crovetto, 1989; Carroll, 1991; Prausnitz y col., 1999, Orbey y Sandler, 1998; Fernández-Prini et al., 2003).

Cálculo del pH

El pH es calculado con la actividad del ion hidrogeno en la siguiente forma:

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \quad (31)$$

APLICACIÓN DEL MODELADO GEOQUÍMICO-TERMODINÁMICO AL CAMPO GEOTÉRMICO DE LOS HUMEROS

El presente trabajo se aplicó a una sección de pozos (H-04, H-015, H-016, H-017, H-019, H-029) del reservorio geotérmico de Los Humeros, que coincide con el principal sistema de fallas (Fallas Los Humeros, La Cuesta y Los Conejos) para el transporte de fluidos hidrotermales del reservorio (Campos y Garduño, 1987; Cendejas, 1987; Prol-Ledesma y col., 1993; Prol-Ledesma, 1998), así como con las consideradas las dos principales áreas (Colapso Central y Xalapazco-Maztaloya) para la explotación hidrotermal (Prol-Ledesma, 1998, González Partida y col., 2001). La localización de pozos se tiene en la siguiente figura:

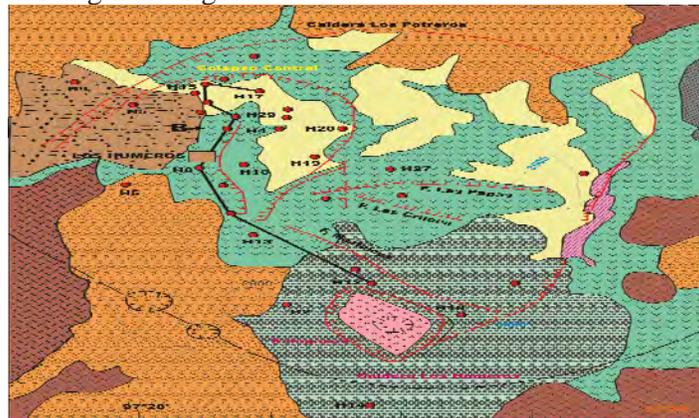


Figura 1: Ubicación de Pozos del Reservorio Geotérmico de Los Humeros.

Uno de los mejores trabajos de investigación relacionado con interpretación del campo de los Húmeros fue realizado por Gutiérrez y Viggiano (1990). Los autores describen corrosión y precipitación de sílice y sulfatos de hierro en tuberías del pozo H-16. Así mismo sugieren que el HCl presente en los fluidos es el principal agente causante de corrosión. Los autores atribuyen la precipitación de sílice a la mezcla de fluidos

profundos con fluidos provenientes de acuíferos someros de 1400 a 1450 metros de profundidad (Gutiérrez y Viggiano, 1990; Tello, 2005). Los productos de obturación fueron analizados con métodos petrográficos y por medio de difracción de rayos X. De acuerdo al estudio, los minerales precipitantes son principalmente óxidos de hierro con alto contenido en azufre, así como sílice amorfa, calcedonia y cuarzo microcristalino. Los productos de sílice se alternan con anhidrita. Dentro de la matriz de sílice también se observaron minerales de magnetita, pirita y hematita. (Gutiérrez y Viggiano, 1990). Este estudio servirá como referencia para el presente trabajo de modelado del reservorio geotérmico de los Humeros con termodinámica de equilibrio de fases en la forma que se describe a continuación.

Datos de composición química de la salmuera y la fase vapor del pozo H-16 del año 1998 proporcionados por la CFE (2008) fueron tomados, recalculando la relación liquido/vapor a condiciones PVT estándar (en la forma que se detalla más adelante), obteniendo así los datos de las tablas 1 y 2, para ser modelados con termodinámica de equilibrio de fases liquido-vapor mediante el programa computacional SPCALC, los resultados de los índices de saturación obtenidos se graficaron en la figura 2.

Tabla 1. Composición química promedio de gases en % mol base seca de los pozos H-15, H-16, H-17 y H-19 del reservorio geotérmico Los Humeros del año 1998

Pozo	V (m3)	T (C)	P (bar)	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	H ₂ S	He	N ₂	NH ₃
H-15	3.811	307	168	0.079	1.530	86.210	0.193	11.619	0.004	0.671	0.042
H-16	1.883	331	151	0.057	0.251	87.290	0.134	10.319	0.001	1.948	0.048
H-17	3.396	314	170	0.022	0.384	93.415	0.164	5.757	0.001	0.376	0.048
H-19	4.767	328	193	0.486	0.007	94.672	0.049	3.929	0.001	0.854	0.048

V=Volumen corregido de gas, T=Temperatura de separación y P= Presión de separación

Tabla 2: Composición química promedio de la salmuera de los pozos H-15, H-16, H-17 y H-19 del reservorio geotérmico Los Humeros del año 1998

Pozo	pH	Cl (ppm)	B (ppm)	HCO ₃	SiO ₂	SO ₄	Na	K	Li	Ca	Mg	As
H-15	7.933	4.367	338.667	109.700	617.333	6.700	108.333	18.733	0.363	0.190	0.193	2.890
H-16	7.967	4.033	982.333	431.233	607.333	158.333	399.667	27.700	0.623	1.667	0.157	39.323
H-17	7.675	15.450	437.000	68.525	707.750	22.750	85.725	16.125	0.323	0.640	0.173	17.548
H-19	6.200	16.650	2123.500	132.800	551.500	62.500	158.500	17.000	0.550	3.950	0.220	29.600

Concentraciones en gramos/litro (g/l), excepto las indicadas.

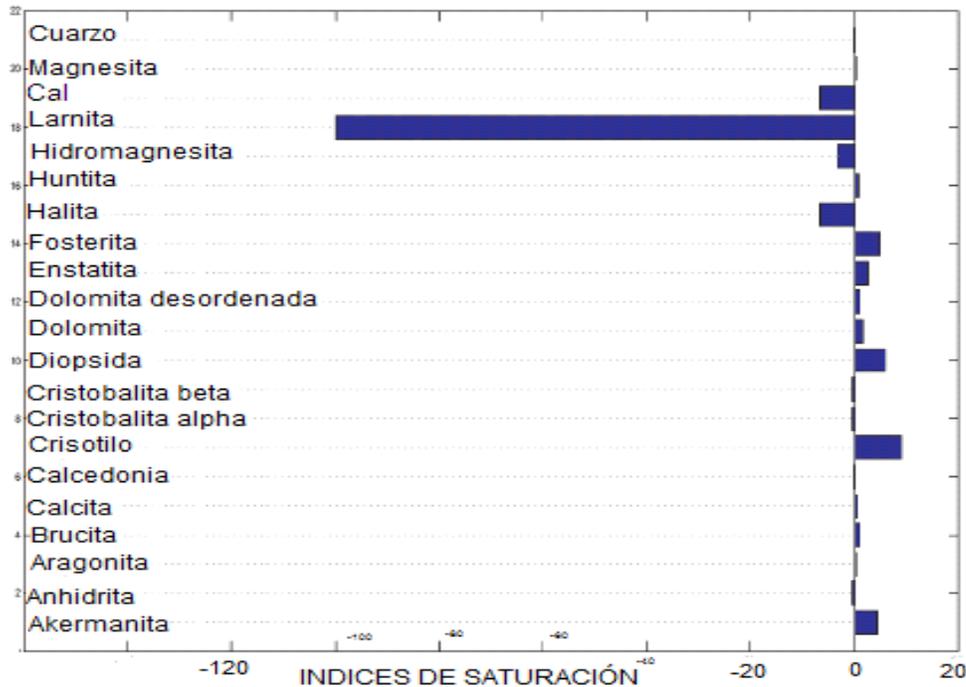


Figura 2: Diagrama de tendencia de precipitación de minerales en el pozo H-16 en el año 1998. Esta gráfica coincide con las observaciones petrográficas y de rayos X de Gutiérrez y Viggiano (1990).

La figura 2 denota que tanto cristobalita alfa, cristobalita beta, calcedonia y cuarzo, así como akermanita, anhidrita y algunas fases minerales carbonatadas como calcita y dolomita están en equilibrio termodinámico con las fases fluidas, estas tendencias de precipitación observadas en la gráfica anterior, principalmente para minerales como calcedonia, cuarzo así como anhidrita, indican concordancia con los resultados del estudio petrográfico y de rayos X de Gutiérrez y Viggiano (1990). Lo cual es un indicativo de la consistencia de la herramienta desarrollada en el presente estudio con termodinámica de equilibrio de fases liquido-vapor para modelado geoquímico.

Análisis de presión y temperatura del Campo los Húmeros

Para aplicar el modelado termodinámico, el primer paso es obtener la distribución bidimensional de presiones y temperaturas en una sección estructural del subsuelo del campo geotérmico. La sección fue dividida con un mallado regular rectangular de 41X41 nodos (figura 3). Cada nodo sirvió como punto de interpolación para obtener la distribución de temperatura y presión en una forma bidimensional. Los datos de temperaturas fueron obtenidos a través de interpolaciones correspondientes a las curvas de distribución de temperaturas actuales, que a su vez son obtenidas en el fondo de cada pozo durante el proceso de perforación. Estas curvas de distribución fueron interpoladas, la mejor interpolación basada en la curvatura de las isothermas fue lograda con el método lineal. La figura 3 muestra la distribución de los nodos para los cálculos de acuerdo a las divisiones estratigráficas de las formaciones. La figura 4 muestra la distribución de las temperaturas, y la figura 5 muestra los resultados de la interpolación de los datos de presión en bar. Es de notar que la zona de mas alta presión y mas alta temperatura se encuentra exactamente donde la corrosión es mas agresiva, sugiriendo inmediatamente que podrían no ser solamente factores químicos los que rigen la corrosión en esta área, sino también las condiciones PT del reservorio por su cercanía al punto crítico de la mezcla de agua, sales, y gases.

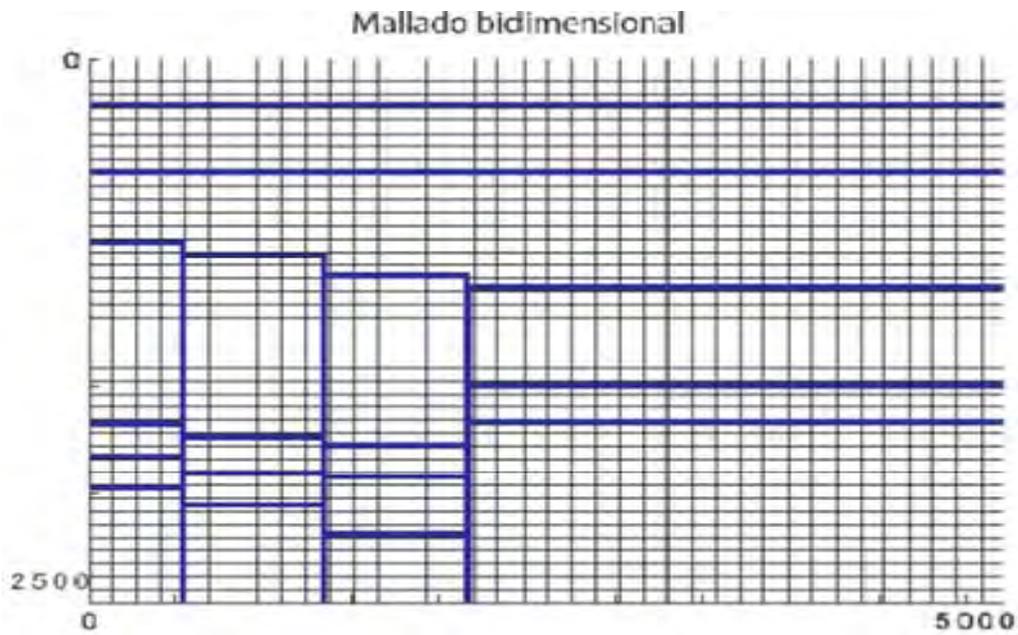


Figura 3: Mallado bidimensional utilizado en las simulaciones. Los cálculos de especiación se realizaron en cada nodo.

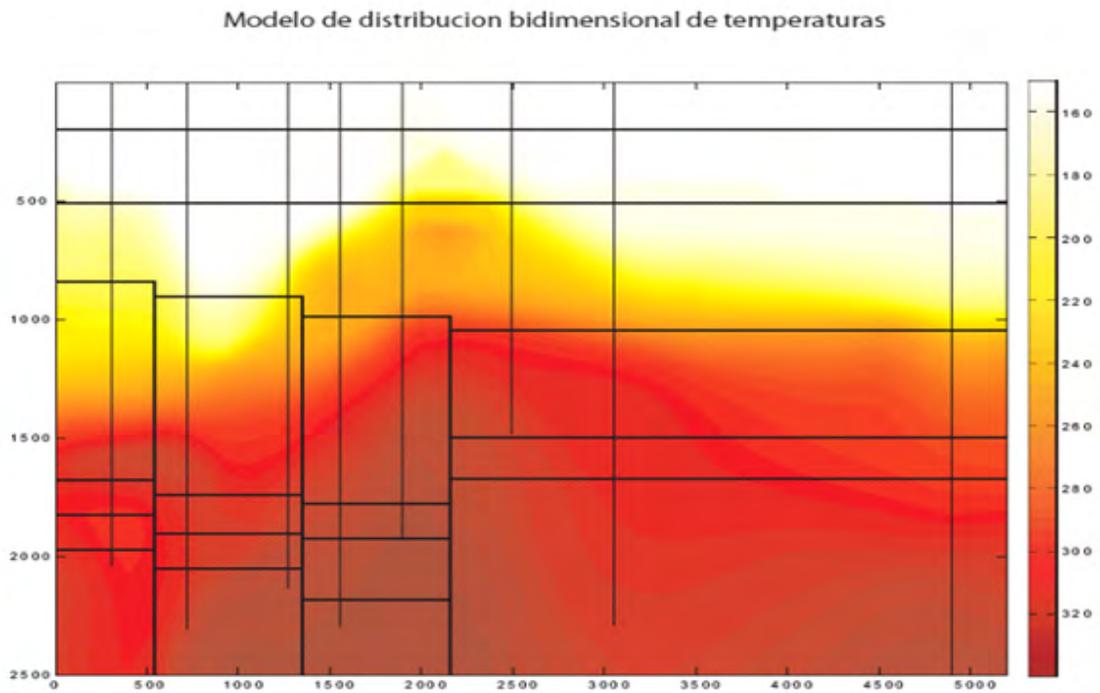


Figura 4: Modelo de distribución bidimensional de temperaturas (C) en el campo de Los Humeros a partir de datos suministrados por la C.F.E.

Modelo de distribución bidimensional de presiones (en bares)

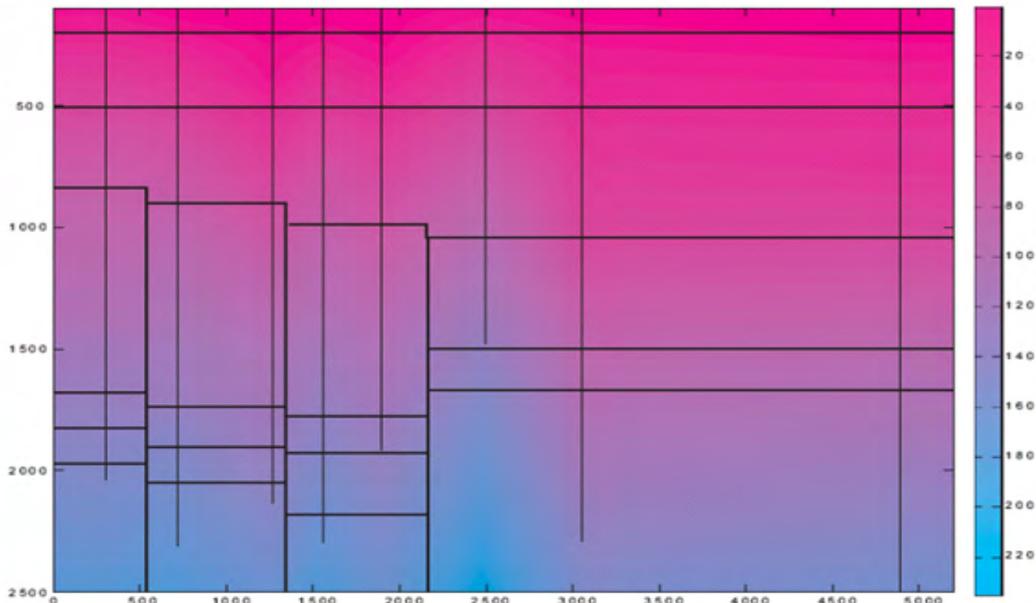


Figura 5: Modelo de distribución bidimensional de presiones (bar) en el campo de Los Humeros, partiendo de datos suministrados por la C.F.E.

Correcciones para datos de composición química de fluidos del campo de los Humeros utilizados en las simulaciones

Los datos utilizados en las simulaciones se presentan en las Tablas 1 a 5. Los análisis químicos realizados en los fluidos del campo geotérmico de Los Humeros fueron para determinar Cl, B, HCO₃, Na, K, Li, Ca, Mg, As. Las valencias no están descritas pero se asumió para todos los aniones y cationes sus valencias típicas o un estado reducido (la valencia mas baja). Normalmente la carga total de los análisis hechos en laboratorio no están balanceadas, por lo que hubo que hacer una revisión de los datos de las muestras y recalculer las concentraciones, ya que el programa de computación SPCALC debe correr con aguas eléctricamente neutras. El exceso de carga negativa fue sustraído de la concentración de cloro, mientras el exceso de carga positiva fue sustraído de la concentración de sodio. Solo en ocasiones extremas estas correcciones podrían alterar los resultados de especiación.

Los gases son analizados para determinar argón, metano, dióxido de carbono, hidrogeno, ácido sulfhídrico, helio, nitrógeno, y amoniaco. Los datos están dados en fracciones molares, las cuales generalmente no suman 1, por lo cual hubo que recalculer las concentraciones dadas en fracción molar y distribuir el error proporcionalmente entre todos los componentes.

Otra consideración importante es el volumen de los gases. Los datos entregados precisan un volumen porcentual con respecto al volumen del líquido. Sin embargo el porcentaje de volumen de gas es registrado a la temperatura de separación o a la presión de separación y no a la temperatura y presión estándar, como es requerido por SPCALC. Esto conlleva a tener que corregir el porcentaje de volumen gaseoso y recalcularlo a condiciones estándar de 25 C y 1 atmósfera. El punto de partida es la temperatura de separación o la presión de separación. Esta última se calculó a través de curvas de saturación de vapor de agua pura. Para simplificar los cálculos se asumió que la mezcla de vapor en el separador está compuesta por gases ideales. De esta forma el recalcu a condiciones estándar esta dada por la siguiente relación:

$$V_{stp} = \frac{P_{sat}(bar) * \%Vol * T_s(^{\circ}C)}{(25^{\circ}C) * (1bar)} \quad (32)$$

En donde V_{stp} es el volumen recalculado a 25 C y 1 bar, $P_{sat}(bar)$ es la presión de saturación o separación que es calculada a través de la curva de saturación de Saúl y Wagner (1993), $\%Vol$ es el porcentaje de volumen de gases con respecto a la fase líquida dentro del separador. En ciertos casos la presión de separación se conoce. Cuando este es el caso, la temperatura de separación es la calculada a través del mismo formalismo (Saul & Wagner, 1987), y la ecuación (32) no cambia. Este porcentaje de volumen es el reportado comúnmente por la CFE, y T_s es la temperatura de separación en grados Celsius. La formula representada por la ecuación (32) debe utilizarse siempre antes de introducir los datos al simulador SPCALC. Los volúmenes de gases son generalmente más altos que los reportados en el cabezal. Los resultados también se expresan en las tablas 1 a 5.

Otro inconveniente en los datos que podría alterar también los resultados es que en ningún caso se disponen de resultados de análisis de gases simultáneos con los de la salmuera, por lo que hubo que utilizar promedios anuales. Una concurrencia de datos de aguas y gases se buscó utilizando la base de datos de 1995 a 2007, sin embargo no se encontró. También por este motivo se tuvieron que realizar las corridas del modelo en base a promedios anuales. Por esta razón se escogió la base de datos más completa que corresponde a la del año 1998 como referencia y la base de datos más actual, que corresponde a la del año 2007 como caso de estudio.

La caracterización hidro-geoquímica de las aguas producidas por pozos y manantiales en el campo de Los Húmeros es descrita detalladamente por Tello (2005). La revisión en detalle de los análisis de laboratorio sobre el agua separada indican que las salmueras son de baja salinidad y su clasificación química en a) cloruradas-sódicas, b) bicarbonatadas-sódicas, c) sulfatadas-sódicas depende del nivel, grado, y tipo de interacción con la roca presente en el reservorio. Tal y como está descrito por Tello (2005), el primer grupo es característico de aguas magmáticas, el segundo y tercer grupo se comportan como aguas relacionadas con procesos de condensación magmática, con bajas concentraciones de cloruros y altos en sulfatos y bicarbonatos debido al CO_2 y H_2S presentes en el vapor.

Tabla 3. Composición química promedio de gases en % mol base seca de los pozos H-15, H-17 y H-19 del reservorio geotérmico Los Humeros del año 2007

Pozo	V (m3)	T (C)	P (bar)	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	H ₂ S	He	N ₂	NH ₃
H-15	6.529	307	168	0.582	0.207	79.892	0.278	16.515	0.000	2.481	0.042
H-17	6.170	331	151	0.160	0.067	83.043	0.103	15.385	0.000	1.184	0.055
H-19	9.420	314	170	0.022	0.002	89.264	0.025	10.394	0.000	0.263	0.028

V=Volumen corregido de gas, T=Temperatura P= Presión de separación ambas

Tabla 4: Composición química promedio de la salmuera de los pozos H-15, H-17 y H-19 del reservorio geotérmico Los Humeros del año 2007

Pozo	pH	Cl (ppm)	B (ppm)	HCO ₃	SiO ₂	SO ₄	Na	K	Li	Ca	Mg	As
H-15	5.437	5.743	355.922	33.968	150.972	5.150	23.157	4.008	0.083	0.010	0.050	1.301
H-17	7.235	11.486	977.960	31.107	475.363	39.700	80.020	12.990	0.260	1.213	0.039	30.500
H-19	6.613	31.481	1634.950	51.9720	245.827	32.150	57.493	8.098	0.194	0.398	0.031	13.968

Concentraciones en gramos/litro (g/l), excepto las indicadas.

Tabla 5. Composición química promedio de gases en % mol base seca y de la salmuera del pozo H-16 del reservorio geotérmico Los Humeros del año 2007

Pozo	V (m3)	T (C)	P (bar)	Ar	CH ₄	CO ₂	H ₂	H ₂ S	He	N ₂	NH ₃
H-16	4.774	331	151	0.083	0.310	75.251	0.309	17.882	0.001	6.072	0.092

V=Volumen corregido de gas, T=Temperatura de separación y P= Presión de separación

Pozo	pH	Cl (ppm)	B (ppm)	HCO ₃	SiO ₂	SO ₄	Na	K	Li	Ca	Mg	As
H-16	9.023	28.007	189.320	160.060	395.750	197.800	593.033	39.830	0.820	0.000	0.000	1.500

Concentraciones en gramos/litro (g/l), excepto las indicadas.

Variables Determinantes de la Corrosividad de los Fluidos

Influencia del punto crítico y condiciones PVT

Toda vez que por encima del punto crítico no hay cambios de estado. En estas condiciones (Por arriba de 647 K y 221 bares para el agua pura) el estado de un fluido es el de un fluido supercrítico.

Cuando el agua es impura, es decir, que contiene gases y sales disueltas, su punto crítico variará. Es decir, el punto crítico de las salmueras presentes en el campo de los Humeros no es igual al punto crítico de agua pura, siendo muy probable que la temperatura crítica sea más baja, ya que, generalmente, con la adición de gases y sales disueltas en estado iónico, la temperatura del punto crítico decrece (Heidemann & Khalil, 1980). Aunque el punto crítico de la mezcla de agua, gases y sales se desconoce, la temperatura y presión de los fluidos en la zona caliente del campo geotérmico están extremadamente cerca del punto crítico del agua pura. No es difícil mantener la hipótesis de que las tuberías que han sido más corroídas han estado en presencia de fluidos supercríticos o cercanos a su punto crítico.

Experimentos realizados en distintos metales puros y rocas saturadas con agua supercrítica han mostrado variación en el módulo de Young y aumento en los esfuerzos de cizallas hacia las paredes de las tuberías aumentando así la corrosión por estrés (Rong et al., 1992). Por otro lado experimentos de corrosión con aleaciones de Ni, Fe, y Cr han demostrado que las características físico-químicas de un fluido en estado crítico o supercrítico promueven la corrosión de oquedades, particularmente fluidos con bajas concentraciones de oxígeno disuelto y alta concentración de iones de cloro (Hayward et al., 2003, Atanasova & Petit, 2004).

Cabe destacar que estas características las presentan fluidos del campo de los Humeros, altamente reducidos (bajo contenido en oxígeno) y con cierto contenido de sales disueltas.

Efecto del pH

El pH es uno de los parámetros más críticos en la determinación de la corrosividad de un fluido. Cuando el CO₂ o H₂S están disueltos, estos contribuyen para disminuir el pH a concentraciones más ácidas.

Es decir el pH es controlado por la actividad del hidrógeno proveniente de especies tales como los gases reactivos. Sin embargo, la corrosión no solo ocurre a concentraciones altas de hidrógeno, también puede fácilmente ocurrir a condiciones básicas tal como muestra la figura 6 a continuación:

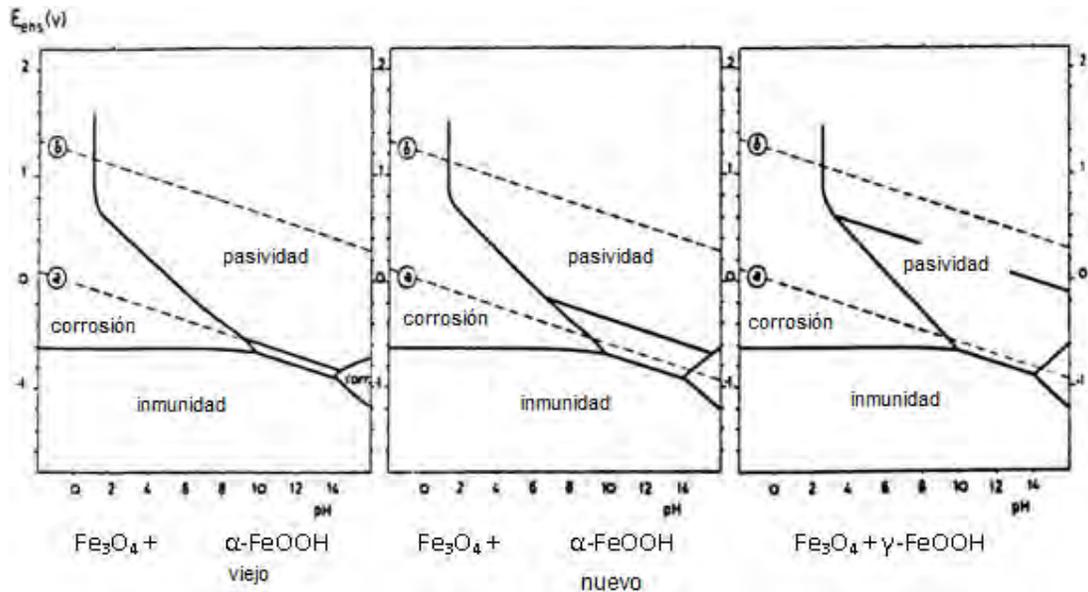


Figura 6. Diagrama de estabilidad de productos de la corrosión del hierro como función del pH.

Denota ambientes corrosivos en medios ácidos y alcalinos

Como se mencionó anteriormente, los cálculos de especiación se realizaron en cada nodo del mallado, variando la presión y temperatura de acuerdo a su distribución, y considerando una composición química del fluido constante verticalmente en cada pozo, más no horizontalmente.

Distribución del pH Calculado

Los resultados de cálculos y la distribución del pH se encuentran en la figura 7. El pH es relativamente uniforme en las formaciones más profundas dentro de la roca caja. El análisis se enfocó en entender la variación resultante de valores del pH a medida que el fluido viaja dentro de la tubería. En el año 1998, los resultados indican que el pH a lo largo de las tuberías varía desde ligeramente ácidos a neutros y ligeramente básicos, con muy pocas variaciones para el año 2007.

Los valores de pH varían desde 6.5 hasta 8 (pozos H-16 y H-19). Sin embargo los fluidos son ligeramente ácidos cuando llegan a la superficie. A profundidades mayores a fondo del pozo, casi en su mayoría (excepto el pozo H-15) los fluidos tienden a ser ligeramente básicos. Por lo que se puede inferir que el proceso de disolución de gases, influye en el pH del fluido dentro de la tubería. Con lo que se deduce que la corrosión es causada por ambientes ligeramente ácidos o ligeramente básicos, y que otros factores como la temperatura o calidad de materiales, velocidad de flujo o esfuerzos de cizalla podrían ser igualmente importantes en la corrosividad de los fluidos.

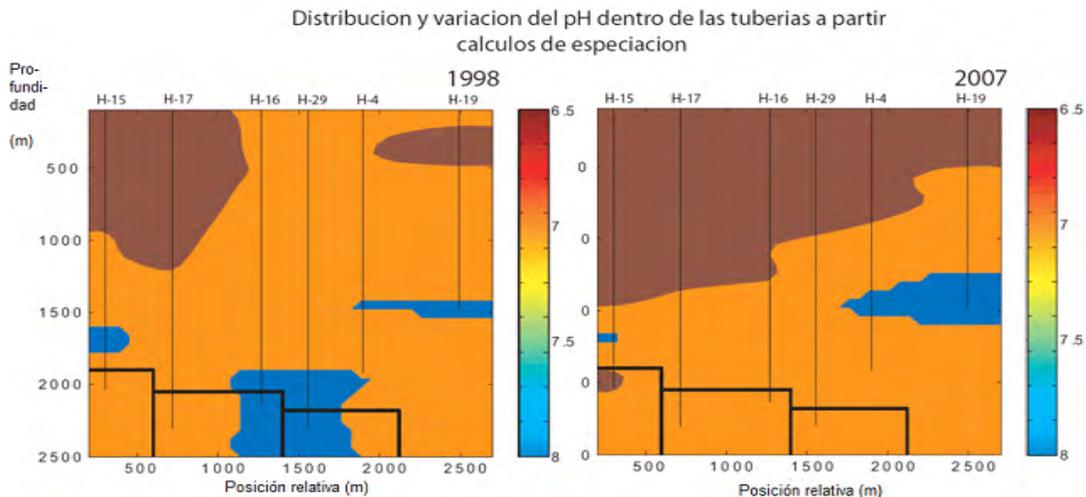


Figura 7: Distribución del pH calculado dentro de tuberías de una sección de pozos del campo geotérmico Los Humeros

Tendencia de Precipitación de Minerales

La tendencia de precipitación de minerales de neoformación y consecuente obturación en tuberías del campo fue investigada con la misma metodología que se utilizó para el cálculo del pH. Las figuras 8 A 10 contienen la distribución vertical de los índices de saturación de 1998 y 2007 para los minerales anhidrita, calcedonia y cuarzo. Los índices de saturación negativos significan que la solución o salmuera está sub-saturada con respecto al compuesto, y si este compuesto está presente en la solución tenderá a continuar disuelto. Los índices de saturación positivos indican que la salmuera está sobresaturada con respecto a ese mineral en específico y reflejan la posible precipitación de estos minerales. Un índice de saturación igual a cero significa que la solución está en equilibrio con el mineral (saturación) y que este puede tender a precipitar también. Por igual se recalca que los índices de saturación fueron calculados con una composición de fluido y gases constante a lo largo de la tubería del pozo en cuestión, variando la presión y temperatura de acuerdo al ambiente de la tubería. En las figuras que se presentan a continuación habrá dos secciones estructurales. En cada figura la parte izquierda representará la precipitación del mineral en el año 1998, y se muestra como punto de comparación. La parte derecha, muestra los resultados de los cálculos con los fluidos más recientes que corresponden al año 2007. Las observaciones están enfocadas en las condiciones recientes, es decir en los resultados del año 2007.

El caso de un mineral que destaca es el de la anhidrita en la figura 8, dado que su cinética de precipitación de este mineral es rápida (Lasaga, 1984), su precipitación es factible en tuberías de producción de los pozos H-4, H-19 y H-17, así como en algunos sitios del H-16 y H-29 donde puede precipitar anhidrita por debajo de los 1000 metros de profundidad. El índice de saturación de la calcedonia (figura 9) a lo largo de las tuberías muestra que es factible su precipitación, ya que se encuentra en un estado de equilibrio con índices de saturación entre 0 y 0.3. Su precipitación es posible sobre los 1000 metros de profundidad principalmente en el pozo H-17 así como en los pozos H-16 y H-29. El índice de saturación del cuarzo en la figura 10, muestra que a lo largo de las tuberías también es factible su precipitación, ya que se encuentra en un estado de equilibrio con índices de saturación entre -0.5 y 0.5. Su precipitación es posible sobre los 500 metros de profundidad en el pozo H-17. Es de notar que estos minerales fueron observados en el pozo H-16 por Gutiérrez & Viggiano (1990).

Tendencia de precipitación de anhidrita en tuberías

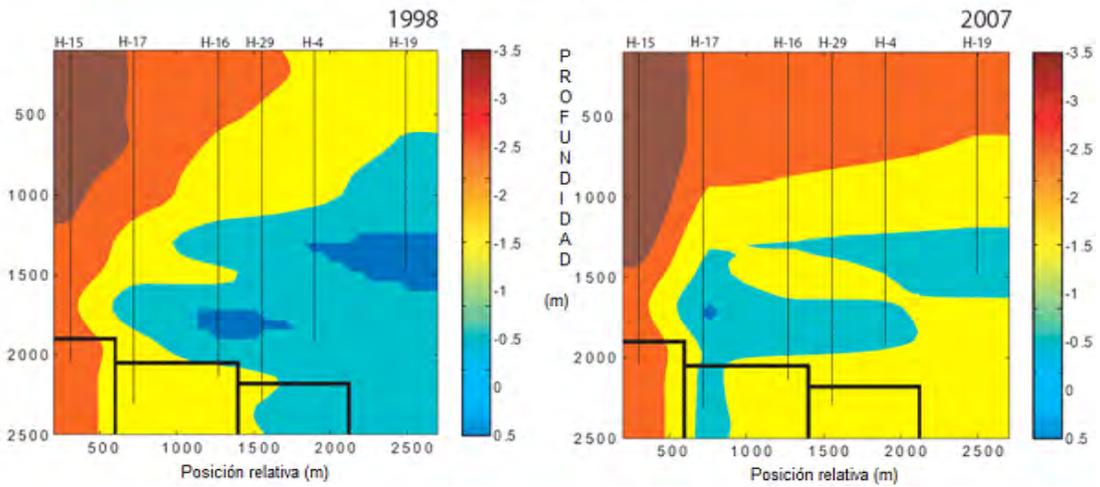


Figura 8: Distribución del índice de saturación de Anhidrita dentro de tuberías de una sección de pozos del campo geotérmico Los Humeros
Tendencia de precipitación de calcedonia en tuberías

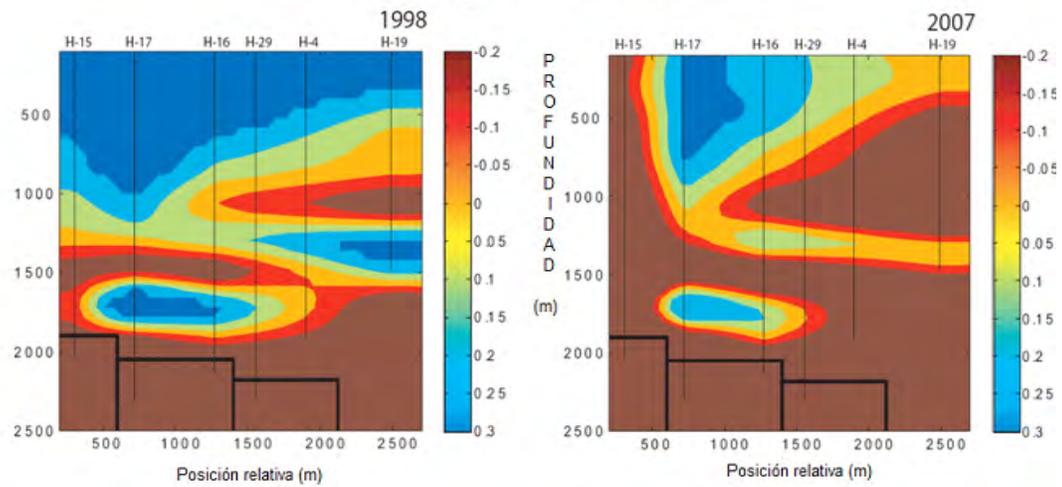


Figura 9: Distribución del índice de saturación de calcedonia dentro de tuberías

Tendencia de precipitación de cuarzo en tuberías

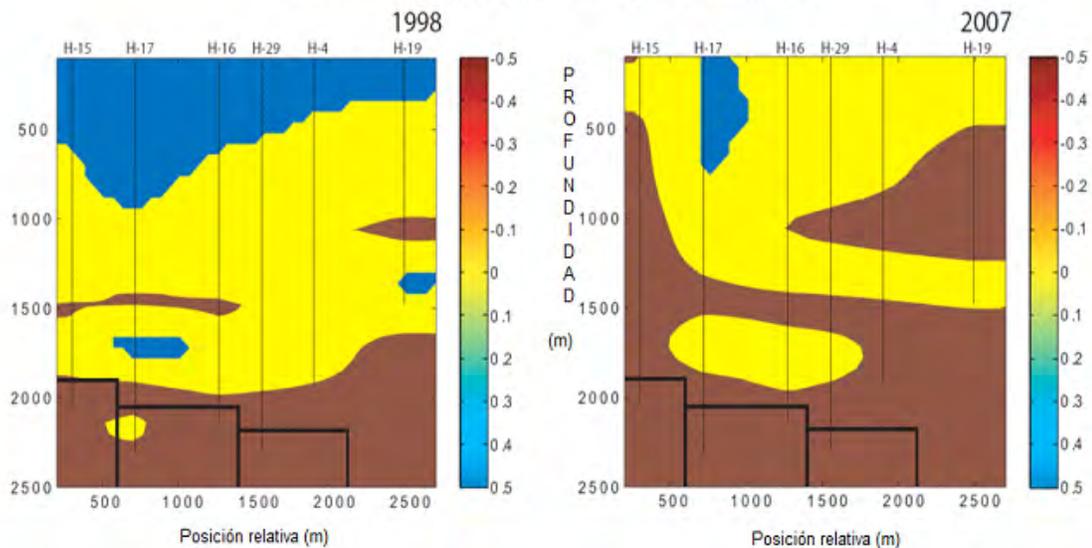


Figura 10: Distribución del índice de saturación de cuarzo dentro de tuberías

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se empleó un programa computacional que realiza cálculos de especiación química y de equilibrio termodinámico de fases para sistemas multicomponentes para modelado geoquímico por debajo de la temperatura crítica del agua (674 K), presiones hasta 2 kilobar y molalidades hasta 6m.

De acuerdo a la interpretación termodinámica de las fases gaseosas y salmueras, del campo geotérmico de los Húmeros, se deduce que los fluidos circulantes dentro de las tuberías de producción tienen características corrosivas y favorecen la precipitación de varios minerales como sulfatos de hierro, sílice amorfa, calcedonia, cuarzo microcristalino y anhidrita.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

Anderson, G. and Crear, D., 1993. *Thermodynamics in Geochemistry: The Equilibrium Model*: New York, Oxford University Press, Inc., 588 p.

Arnórsson, S., 2000. *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. Sampling Methods, Data Handling and Interpretation*. International Atomic Energy Agency. Vienna. 351 p.

Atanasova, A. and Petit, J., 2004. The local corrosion of Ni, Fe, Cr, AISI stainless steel and mumetal in sub- and supercritical aqueous solutions: *Journal of Corrosion Science and Engineering*, **5**, in press.

Bawden, R.J., Garnsey, R. and Martel, L.J., 1980. Calculations of Steam Generator Chemistry. 41st Annual Meeting Int. Water Conf., Pittsburgh

Campos-Enríquez, J.E. and Garduño-Monroy, V.H., 1987. The shallow structure of Los Humeros and Las Derrumbadas geothermal fields, México *Geothermics*, vol. 16, no. 5/6, pp. 539-554, 1987

- Carroll, J., 1991. What is Henry's Law: *Chemical Engineering Progress*, **87**, 48-52.
- Cendejas, F.A., 1987. Análisis de sensibilidad para la generación de 55 MW del yacimiento geotérmico de Los Humeros, Puebla. *Geotermia* 3, 77-92.
- Ellis, A.J. y Mahon, W.A.J., 1977. Chemistry and geothermal systems. Academic Press, New York, 392 p.
- Fernández-Prini, R., and Crovetto, R., 1989. Evaluation of Data on Solubility of Simple Apolar Gases in Light and Heavy Water at High Temperature, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1231
- Fernández-Prini, R.; H. R. Corti, and M. L. Japas, 1992. High-Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties. CRC, Boca Raton, FL. 207 p.
- Fernández-Prini, R., Álvarez, J. L. & Harvey, A. H., 2003. Henry's constants and vapor-liquid distribution constants for gaseous solutes in H₂O and D₂O at high temperatures, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 32, No. 2.
- Garrels, R. M. and Christ, C. L., 1965. *Solutions, minerals, and equilibria*: Boston, Jones and Barlett Publishers, 450 p.
- González Partida, E.; Tello, Hinojosa, E. & Verma, M.P., 2001. Interacción agua geotérmica-manantiales en el campo geotérmico de Los Humeros, Puebla, México. *Ingeniería hidráulica en México*, vol.:16, núm.: 2, pàg.:185
- Goodwin, L. B., 1982. Calculated uranium solubility in groundwater: implications for nuclear waste disposal: *Canadian Journal of Chemistry*, **60**, 1759-1766.
- Gutierrez, L. and Viggiano, L., 1990. Corrosion and scaling in the well H-16 of the los Humeros Geothermal Field: *Geothermal Resources Council Transactions*, **14**, 1591-1598.
- Hayward, T., Svishchev, I. and Makhija, R., 2003. Stainless steel flow reactor for supercritical water oxidation: corrosion tests: *Journal of Supercritical Fluids*, **27**, 275-281.
- Heidemann, R., and Khalil, A., 1980. The calculation of critical points: *AIChE Journal*, **26**, 769-779.
- Helgeson, H., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures: *American Journal of Science*, **267**, 739-804.
- Helgeson, H. and Kirkham, D., 1974. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: II Debye Huckel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *American Journal of Science*, **274**, 1199-1261.
- Helgeson, H., Kirkham, D. and Flowers, G., 1981. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV

Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal properties to 600 C and 5 kb: *American Journal of Science*, **281**, 1249-1516.

Helgeson, H. C., Murphy, W. M. and Aagaard, P., 1984. Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2405-2432.

Johnson, J., Oelkers, E. and Helgeson, H., 1992. SUPCRT92: A Software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, and aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 C: *Computer and Geosciences*, **18**, 899-947.

Kielland, J., 1937. Individual Activity Coefficients of ions in aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (9), 1675-1678.

Klotz, I. M. 1964. *Chemical Thermodynamics*, W. A. Benjamin, Inc. New York, Amsterdam, pág. 396.

Lasaga, A., 1984. Chemical kinetics of water-rocks interactions: *Journal of Geophysical Research*, **89**, 4009-4025.

Lewis, G. N. and Randall, M., 1961. *Thermodynamics*: New York, McGraw-Hill, 723 p.

Marques, J. M., Marques, J. E., Carreira, P., Graca, R., Barros, L., Carvalho, J., Chamine, H. and Borges, F., 2003. Geothermal fluids circulation at Caldas do Moledo area, Northern Portugal: geochemical and isotopic signatures: *Geofluids*, **3**, 189-201.

Martínez Reyes, J., Pérez, R. J.; González Partida E. y Tinoco Michel, J.A., 2010. Ecuación Para la Corrección Poynting en Termodinámica de Equilibrio de Fases Gases No Polares-Sistemas Acuáticos. Aplicación al Sistema H₂S-H₂O-NaCl
Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62, 2, 213-220.

Melchior, D. C. and Bassett, R. L., 1990. *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, ACS Symposium Series: Washington, American Chemical Society, p. 556.

Michelsen, M. L. and Mollerup, J. M., 2004. *Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects*: Denmark, Tie-Line Publications.

Orbey, H. and Sandler, I., 1998. *Modeling Vapor-Liquid Equilibria: cubic equations of state and their mixing rules*; Cambridge University Press.

Pérez, R. J., Heidemann, R. A. y González-Partida, E., 2009. Modelo teórico para el cálculo de las solubilidades mutuas entre gases no-polares y agua con sales disueltas. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, Vol. 61, núm. 3, p. 325-337.

Plyasunov, A. V.; O'Connell, J. P.; Wood, R. H. and Shock, E. L., 2000. Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes. II. Equations for the standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over

wide ranges of conditions including subcritical temperatures, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 16, pp. 2779–2795

Prausnitz, J.M., Lichtenhaler, R.N. and Gomes, E.; 1999. *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria: Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences*, 3rd ed., New Jersey, Prentice Hall, 860 p

Prol-Ledesma, R.M., Alcántara, A., Chávez, M., 1993. Exploración geotérmica utilizando imágenes de satélite en Los Humeros, Puebla, México. *Geofís. Int.* 32, 99–109.

Prol-Ledesma, R. M., 1998. Pre- and post-exploitation variations in hydrothermal activity in Los Humeros geothermal field, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Volume 83, Issues 3-4, Pages 313-333

Rong, D., Jin, F., He, Y., Jin, M., Jiang, X. and Gao, Z., 1992. Experimental study on the effect of the critical temperature of water on the preparing and occurring of large earthquakes: *Acta Seismologica Sinica*, **14**, 156-163.

Saul, A. and Wagner, W., 1987. International Equations for the saturation properties of ordinary water substance: *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **16**, 893-901.

Setschenov, A., 1889. Action de l'acide carbonique sur les solutions des sels a acides forts: *Ann. Chim. Phys.*, **25**, 226.

Soave, G., 1972. Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science* 27 (6), 1197–1203.

Tello, E., 2005. Estado de equilibrio soluto-mineral y saturación de minerales de alteración en fluidos geotérmicos de alta temperatura, Ingeniería: Mexico, DF, UNAM-Universidad Autónoma de Mexico, p. 271.

Wolery, T. J., Jackson, K., Bourcier, W., Bruton, C., Viani, B., Knauss, K. G. and Delany, J., 1990. Current status of the EQ3/6 Software Package for Geochemical Modeling, in Melchior, D. C., and Bassett, R. L., editors, *Chemical Modeling of Aqueous Systems*: Washington, DC, American Chemical Society, p. 104-116.

Zemaitis, J.F., Jr., Clark, D.M., Rafal, M. and Scrivner, N.C., 1986. *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*. New York: AIChE

Modelado Geoquímico-Termodinámico del Campo Geotérmico Los Humeros

José Martínez Reyes* **a**, Renee J. Pérez **b**, Eduardo González Partida **a**

a Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México
Campo de Juriquilla, Qro., México, apartado postal 76230.

b Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary,
500 University Drive, Calgary Alberta, Canada, T2N 1N4

*correo electrónico: jmreyes@geociencias.unam.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se empleo un programa computacional principalmente escrito en lenguaje MATLAB que realiza cálculos de especiación acuosa y de termodinámica de equilibrio de fases de sistemas multicomponentes para modelado geoquímico mediante dos rutinas, la primera de las rutinas computacionales determina la especiación acuosa a partir de las ecuaciones de los balances de masa, balance de cargas y las acciones de masa, formando un sistema de N ecuaciones y N incógnitas que describe matemáticamente al sistema multicomponentes que contiene N especies químicas desconocidas, este sistema de ecuaciones es resuelto mediante una aproximación a sistema lineal con el método iterativo de Newton-Raphson empleando los modelos de coeficientes de actividad de Debye-Hückel y el Bdot así como la base de datos termodinámicos SUPCRIT92, que resolviéndose simultáneamente con el modelo termodinámico que acopla la Ley de Henry, la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong y una expresión para corrección Poynting desarrollada, calculan la composición de las fases presentes en el sistema multicomponentes por debajo de la temperatura crítica del agua (647 K) y presiones hasta 2 kilobar. Esta rutina de especiación acuosa calcula los valores de potencial químico y concentraciones de gases disueltos en la fase líquida. De estos resultados, se calcula un nuevo vector de balance de masas y nuevos coeficientes de partición los cuales se introducen en la rutina de flash Ratchford-Rice, que es la segunda rutina computacional que recalcula iterativamente la distribución de los gases en los líquidos. Esta secuencia se repite hasta que los valores de potencial químico de volátiles convergen. En general, se asume que el vapor y la salmuera están en equilibrio termodinámico entre si y que cualquier componente, excepto la sal, puede aparecer en ambas fases.

Al introducir al programa computacional los datos de composición química de las fases gaseosa y salmuera de una sección de pozos del campo geotérmico de los Humeros, a condiciones PVT estándar, de los años 1998 y 2007, este las modela en la forma descrita, deduciendo así que los fluidos circulantes dentro de las tuberías de producción de Los Humeros poseen características corrosivas y propician la precipitación de varios minerales de neoformación como sulfatos de hierro, sílice amorfa, calcedonia, cuarzo microcristalino y anhidrita a condiciones de reservorio.

Palabras clave: especiación, equilibrio multicomponentes, corrosivos, precipitación.

MODELADO GEOQUÍMICO-TERMODINÁMICO

Rutina computacional de Especiación Acuosa y de Termodinámica de Equilibrio

Existen varios métodos computacionales para cálculos de especiación química de sistemas multicomponentes en el equilibrio (Ellis y Mahon, 1977; Melchior y Bassett, 1990; Arnórsson, 2000), para estos programas computacionales, su fundamento metodológico es el que se describe a continuación (Fernández-Prini et al., 1992; Anderson y Crerar, 1993):

1.- En primer lugar, se determina el número de especies químicas desconocidas, que será igual al número de ecuaciones que se necesitan para resolver el sistema (Fernández-Prini et al., 1992).

2.- Luego se determinan todas las posibles reacciones y se obtienen sus constantes de equilibrio respectivas con la ayuda de una base de datos termodinámicos (Fernández-Prini et al., 1992).

3.- Se escriben todas las ecuaciones de balance de masa (Fernández-Prini et al., 1992).

4.- Al final, se escribe la ecuación de balance de cargas (Fernández-Prini et al., 1992).

La suma de las ecuaciones de constantes de equilibrio, balances de masa y balance de cargas son iguales al número total de especies desconocidas. En otras palabras, para un sistema multicomponente con un grupo de especies desconocidas, existe un número igual de ecuaciones para resolver el sistema (Fernández-Prini et al., 1992). En un ciclo de cálculos internos, estas ecuaciones se reducen por medio de sustitución algebraica o a través de métodos de reducción más complejos, a manera de calcular las concentraciones desconocidas. Algunos pasos adicionales son los siguientes:

1'.- Los coeficientes de actividad de todas las especies requieren correcciones en cada iteración, las cuales son calculadas con las concentraciones de la iteración anterior (el valor inicial supuesto puede ser la unidad).

2'.- El paso 1' se repite hasta que los valores de actividades calculados son constantes.

Es decir a partir de las ecuaciones de los balances de masa, balance de cargas y las acciones de masa, se forma un sistema de N ecuaciones y N incógnitas que describe matemáticamente al sistema multicomponentes que contiene N especies químicas desconocidas (Fernández-Prini et al., 1992). De este sistema se conocen las M reacciones gobernantes y por tanto se tienen las M constantes de equilibrio relacionando todas las especies. Para diferentes aplicaciones es necesario escoger entre los métodos disponibles para cálculo de coeficientes de actividad. La ecuación de Debye-Hückel modificada (Ellis & Mahon, 1977; Zemaitis, et al. 1986; Prausnitz et al., 1999) es usada para sistemas diluidos como ríos y aguas subterráneas, para casos distintos se dispone del modelo Bdot. (Lewis & Randall, 1961, Helgeson, 1969; Arnórsson, 2000) siendo este último modelo de uso común en química geotérmica (Arnórsson, 2000). Por esta razón, una subrutina ha sido escrita para calcular los coeficientes de actividad.

La ecuación de Debye-Hückel modificada calcula valores de coeficientes de actividad razonablemente satisfactorios para soluciones con fuerzas iónicas menores a 0.1 molal (Ellis y Mahon, 1977; Prausnitz et al., 1999). El modelo Bdot es usado para todas las especies con carga. Para especies sin carga o neutrales, el logaritmo del coeficiente de actividad es cero (Arnórsson, 2000). La actividad del agua se calcula con una aproximación basada en la ley de Raoult (Garrels & Christ, 1965).

La actividad de los gases en solución se calcula con la ecuación de Setschenov (1889).

El pH es calculado con la ecuación: $pH = -\log_{10} a_{H^+}$

El código utiliza la base de datos SUPCRIT92 generada en 1998 por Johnson et al. (1992) que también es usada en el código de especiación EQ3/6 (Wolery et al., 1990).

Modelo Termodinámico de Equilibrio de Fases Líquido-Vapor

La mayoría de los líquidos dentro de yacimientos geoenergéticos están en constante contacto con gases o poseen gases disueltos. Ejemplos naturales de estos son los campos geotérmicos y de gas (Ellis & Mahon, 1977; Arnórsson, 2000; Marques et al., 2003). A pesar de que las composiciones de los líquidos producidos se conozcan a condiciones de superficie, saber cuál era la composición de la mezcla salmuera-gas en el subsuelo es difícil de calcular. El código SPCALC realiza este cálculo mediante dos rutinas computacionales, en la primer rutina se determina la especiación acuosa en la forma anteriormente descrita, para posteriormente calcular las composiciones de fases

Los datos de composición química de las fases salmuera y vapor de los pozos de la sección descrita fueron proporcionados por la CFE (2008), se les recalculo la relación liquido/vapor a condiciones PVT estándar, los cuales fueron modelados con termodinámica de equilibrio de fases liquido-vapor mediante el programa computacional SPCALC, anteriormente descrito

Análisis de presión y temperatura del Campo los Húmeros

Para aplicar el modelado termodinámico, el primer paso es obtener la distribución bidimensional de presiones y temperaturas en una sección estructural del subsuelo del campo geotérmico. La sección fue dividida con un mallado regular rectangular de 41X41 nodos. Cada nodo sirvió como punto de interpolación para obtener la distribución de temperatura y presión en una forma bidimensional. Los datos de temperaturas y presiones fueron obtenidos a través de interpolaciones correspondientes a las curvas de distribución de temperaturas actuales, que a su vez son obtenidas en el fondo de cada pozo durante el proceso de perforación. En estas curvas de distribución, la interpolación se realizo con el método lineal. La distribución de los nodos para los cálculos se hizo de acuerdo a las divisiones estratigráficas de las formaciones. Es de notar que la zona de mas alta presión y mas alta temperatura se encuentra exactamente donde la corrosión es más agresiva, por lo cual, podrían no ser solamente factores químicos los que rigen la corrosión en esta área, sino también las condiciones PT del reservorio por su cercanía al punto critico de la mezcla de agua, sales, y gases.

Distribución del pH Calculado

Los resultados de cálculos y la distribución del pH se encuentran en la figura 2. El pH es relativamente uniforme en las formaciones más profundas dentro de la roca caja. El análisis se enfoco en entender la variación resultante de valores del pH a medida que el fluido viaja dentro de la tubería. En el año 1998, los resultados indican que el pH a lo largo de las tuberías varía desde ligeramente ácidos a neutros y ligeramente básicos, con muy pocas variaciones para el año 2007. Los valores de pH varían desde 6.5 hasta 8, con lo que se deduce que la corrosión es causada por ambientes ligeramente ácidos o ligeramente básicos, y que otros factores como la temperatura o calidad de materiales, velocidad de flujo o esfuerzos de cizalla podrían ser igualmente importantes en la corrosividad de los fluidos.

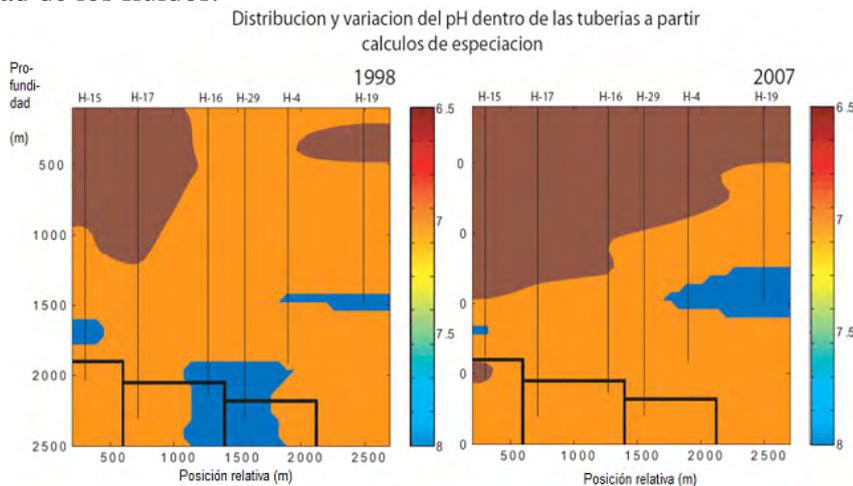


Figura 2: Distribución del pH calculado dentro de tuberías de una sección de pozos del campo geotérmico Los Humeros

Tendencia de Precipitación de Minerales

La tendencia de precipitación de minerales de neoformación y consecuente obturación en tuberías del campo fue investigada con la misma metodología que se utilizó para el cálculo del pH. La figura 3 contiene la distribución vertical de los índices de saturación

de 1998 y 2007 para la anhidrita, que es el caso de un mineral que destaca, dado que su cinética de precipitación de este mineral es rápida (Lasaga, 1984), su precipitación es factible en tuberías de producción de los pozos H-4, H-19 y H-17, así como en algunos sitios del H-16 y H-29 donde puede precipitar anhidrita por debajo de los 1000 metros de profundidad.

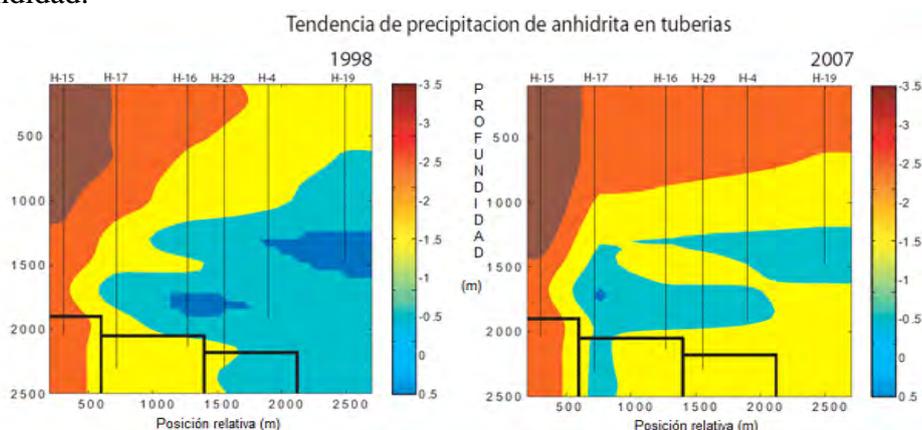


Figura 3: Distribución del índice de saturación de Anhidrita dentro de tuberías de una sección de pozos del campo geotérmico Los Humeros

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se empleó un programa computacional que realiza cálculos de especiación química y de equilibrio termodinámico de fases para sistemas multicomponentes para modelado geoquímico por debajo de la temperatura crítica del agua (674 K), presiones hasta 2 kilobar y molalidades hasta 6m.

De acuerdo a la interpretación termodinámica de las fases gaseosas y salmueras, del campo geotérmico de los Húmeros, se deduce que los fluidos circulantes dentro de las tuberías de producción tienen características corrosivas y favorecen la precipitación de varios minerales como sulfatos de hierro, sílice amorfa, calcedonia, cuarzo microcristalino y anhidrita.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Anderson, G. and Crerar, D., 1993. *Thermodynamics in Geochemistry: The Equilibrium Model*: New York, Oxford University Press, Inc., 588 p.
- Arnórsson, S., 2000. *Isotopic and Chemical Techniques in Geothermal Exploration, Development and Use. Sampling Methods, Data Handling and Interpretation*. International Atomic Energy Agency. Vienna. 351 p.
- Campos-Enríquez, J.E. and Garduño-Monroy, V.H., 1987. The shallow structure of Los Humeros and Las Derrumbadas geothermal fields, México *Geothermics*, vol. 16, no. 5/6, pp. 539-554, 1987
- Carroll, J., 1991. What is Henry's Law: *Chemical Engineering Progress*, **87**, 48-52.
- Cendejas, F.A., 1987. Análisis de sensibilidad para la generación de 55 MW del yacimiento geotérmico de Los Humeros, Puebla. *Geotermia* 3, 77-92.
- Ellis, A.J. y Mahon, W.A.J., 1977. *Chemistry and geothermal systems*. Academic Press, New York, 392 p.
- Fernández-Prini, R., and Crovetto, R., 1989. Evaluation of Data on Solubility of Simple Apolar Gases in Light and Heavy Water at High Temperature, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1231
- Fernández-Prini, R.; H. R. Corti, and M. L. Japas, 1992. *High-Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties*. CRC, Boca Raton, FL. 207 p.
- Fernández-Prini, R., Álvarez, J. L. & Harvey, A. H., 2003. Henry's constants and vapor-liquid distribution constants for gaseous solutes in H₂O and D₂O at high temperatures, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 32, No. 2.

- Garrels, R. M. and Christ, C. L., 1965. Solutions, minerals, and equilibria: Boston, Jones and Barlett Publishers, 450 p.
- Helgeson, H., 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures: American Journal of Science, **267**, 739-804.
- Johnson, J., Oelkers, E. and Helgeson, H., 1992. SUPCRT92: A Software package for calculating the standard thermodynamic properties of minerals, gases, and aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 C: Computer and Geosciences, **18**, 899-947.
- Lasaga, A., 1984. Chemical kinetics of water-rocks interactions: Journal of Geophysical Research, **89**, 4009-4025.
- Lewis, G. N. and Randall, M., 1961. Thermodynamics: New York, McGraw-Hill, 723 p.
- Martínez Reyes, J., Pérez, R. J.; González Partida E. y Tinoco Michel, J.A., 2010. Ecuación Para la Corrección Poynting en Termodinámica de Equilibrio de Fases Gases No Polares-Sistemas Acuáticos. Aplicación al Sistema H₂S-H₂O-NaCl Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62, 2, 213-220.
- Marques, J. M., Marques, J. E., Carreira, P., Graca, R., Barros, L., Carvalho, J., Chamine, H. and Borges, F., 2003. Geothermal fluids circulation at Caldas do Moledo area, Northern Portugal: geochemical and isotopic signatures: Geofluids, **3**, 189-201.
- Melchior, D. C. and Bassett, R. L., 1990. Chemical Modeling of Aqueous Systems II, ACS Symposium Series: Washington, American Chemical Society, p. 556.
- Michelsen, M. L. and Mollerup, J. M., 2004. Thermodynamic Models: Fundamentals & Computational Aspects: Denmark, Tie-Line Publications.
- Orbey, H. and Sandler, I., 1998. Modeling Vapor-Liquid Equilibria: cubic equations of state and their mixing rules; Cambridge University Press.
- Pérez, R. J., Heidemann, R. A. y González-Partida, E., 2009. Modelo teórico para el cálculo de las solubilidades mutuas entre gases no-polares y agua con sales disueltas. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Vol. 61, núm. 3, p. 325-337.
- Plyasunov, A. V.; O'Connell, J. P.; Wood, R. H. and Shock, E. L., 2000. Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes. II. Equations for the standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over wide ranges of conditions including subcritical temperatures, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64, No. 16, pp. 2779-2795
- Prol-Ledesma, R.M., Alcántara, A., Chávez, M., 1993. Exploración geotérmica utilizando imágenes de satélite en Los Humeros, Puebla, México. Geofís. Int. 32, 99-109.
- Prol-Ledesma, R. M., 1998. Pre- and post-exploitation variations in hydrothermal activity in Los Humeros geothermal field, Mexico. Journal of Volcanology and Geothermal Research, Volume 83, Issues 3-4, Pages 313-333
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler, R.N. and Gomes, E.; 1999. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria: Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences, 3rd ed., New Jersey, Prentice Hall, 860 p
- Setschenov, A., 1889. Action de l'acide carbonique sur les solutions des sels a acides forts: Ann. Chim. Phys., **25**, 226.
- Wolery, T. J., Jackson, K., Bourcier, W., Bruton, C., Viani, B., Knauss, K. G. and Delany, J., 1990. Current status of the EQ3/6 Software Package for Geochemical Modeling, in Melchior, D. C., and Bassett, R. L., editors, Chemical Modeling of Aqueous Systems: Washington, DC, American Chemical Society, p. 104-116.
- Zemaitis, J.F., Jr., Clark, D.M., Rafal, M. and Scrivner, N.C., 1986. Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics. New York: AIChE

AIChE 2010 Spring Meeting ISBN 978-0-8169-1064-9

Thermodynamics of the Phase Equilibria of Non Polar Gases and Brines. Example in the H₂S–H₂O–NaCl System

José Martínez Reyes ^a, Renee J. Pérez ^b, Eduardo González Partida ^a, Jorge A. Tinoco ^a.

^a Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México, campo de Juriquilla, Qro., México apartado postal 76230 .

^b Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary, 2500 University Drive, Calgary Alberta, Canada, T2N 1N4

Abstract

In this work we propose a thermodynamic model for the mixing of gases in water and in aqueous salt solutions valid to high pressures, high temperatures and high ionic strength solutions below the critical temperature of water (674 ° K), pressures up to 2 kbar and in brines with ionic strength equal to or less than 6 molal NaCl. Our model couples the Law of Henry with the Soave–Redlich–Kwong equation of state to reproduce experimental data in the aqueous liquid and vapor region. In our work, the chemical potential of the solute in the brine is related to the chemical potential of the solute in pure water through salting-out coefficients. The model reproduces all crucial phenomena of binary (gas–water) and pseudo-binary (gas–water–salt) vapor–liquid mixtures. We applied the model to reproduce the phase behavior of hydrogen sulfide in NaCl brines. The comparison of the calculated results with the experimental data of Lee and Mather (1977), shows that predictions are within experimental uncertainty.

Keywords: Hydrogen sulfide ; Solubility; Water; Brine

Introduction

An accurate evaluation of the solubility of gases as H₂S in water or in NaCl solutions as a function of pressure, temperature and solution composition over a wide range is important because being the H₂S one of the most plentiful gas in nature next to the CO₂ is present in natural processes as atmospheric cycles, dissolution of gases in sea waters, geochemical processes as well as in industrial processes (Duan et al, 1996; Perez & Heidemann, 2006). The chemical literature contains many experimental data on gas solubility in water. In contrast, gas solubility data in NaCl brines, at moderate pressures and high temperatures, is scarce.

Based on these observations we believe it is worthwhile exploring alternative thermodynamic models to reproduce vapor–liquid equilibria data, particularly in NaCl solutions where no experimental data is available (Drumond, 1981; Barta & Bradley, 1985; Carrol & Mather, 1989; Anderko & Pitzer, 1993; Duan et al, 1996).

The thermodynamic model

The first point for the thermodynamic analysis of phase equilibria is the equality of chemical potentials of each component in the coexisting phases (Fernández-Prini &

Crovetto, 1989; Carroll, 1991; Prausnitz et al, 1999, Orbey & Sandler, 1998; Fernández-Prini et al, 2003). The equality of chemical potentials μ of the equilibrium between the solute gas i in a vapor phase v and a brine b can be written in this way:

$$\mu_{ib} = \mu_{iv} \quad (1)$$

the chemical potential μ of the solute i in the vapor phase is (Prausnitz et al, 1999; Fernández-Prini et al, 1992):

$$\begin{aligned} \mu_{iv} &= \mu_{iv}^0 + RT \ln \left(\frac{f_{iv}}{f_{iv}^0} \right) = \mu_{iv}^0 + RT \ln \left(\frac{f_{iv}}{P^0} \right) \\ &= \mu_{iv}^0 + RT \ln(\varphi_{iv} y_i P / P^0) \end{aligned} \quad (2)$$

where the reference condition, denoted by the superscript 0 , is the ideal gas state at reference pressure P^0 . The T is temperature and R the universal gas constant. The fugacity f of the component i is (Edwards et al, 1975; Carroll, 1991; Prausnitz et al, 1999):

$$\ln f_{iv} = \ln(\varphi_{iv} y_i P) \quad (3)$$

where φ is the fugacity coefficient and y the mole fraction in the vapor (Prausnitz et al, 1999). The fugacity coefficient is calculated with any equation of state (EoS), in this work, we used the Soave–Redlich–Kwong EoS (Soave, 1972). For the brine phase, the solutes and the water are modeled differently. Volatile solutes are modeled using a modified Henry's Law. For the solute in the brine we write:

$$\mu_{ib} = \mu_{ib}^0 + RT \ln \left(\frac{f_{ib}}{f_{ib}^0} \right) \quad (4)$$

In this case, the reference state is taken to be the gas solute at infinite dilution in the brine at the pressure of the system. For the fugacity ratio, activity is introduced:

$$\frac{f_{ib}}{f_{ib}^0} = \gamma_{ib} \chi_{ib} \quad (5)$$

where γ is the activity coefficient and χ the mole fraction of i in the brine b . With this reference state, the activity coefficient must approach unity at zero mole fraction of the solute in the brine (Carroll, 1991; Fernández-Prini et al, 1992; O'Connell, 1977; Prausnitz et al, 1999; Fernández-Prini et al, 2003). Inserting the equations for the chemical potentials into the equilibrium Equation (1) results in:

$$RT \ln \left[\frac{\varphi_{iv} y_i P / P^0}{\gamma_{ib} \chi_{ib}} \right] = (\mu_{ib}^0 - \mu_{iv}^0) \quad (6)$$

It is necessary to express the chemical potential difference on the right-hand side of equation (6) in terms of measurable quantities, such as the temperature, pressure and the molality of salt in the brine. To make the pressure dependence of μ_{ib}^0 explicit, consider that $(\partial \mu_{ib}^0 / \partial P)_T$ is the partial molar volume of the solute i in the brine b at infinite

dilution V_{ib}^∞ (Prausnitz et al, 1999). This expression can be integrated between the saturation pressure of the brine and the pressure of the system to give:

$$\mu_{ib}^0 = \mu_{ib}^{P_{sat}} + \int_{P_{sat}}^P V_{ib}^\infty dP \quad (7)$$

where P_{sat} is the saturation pressure. The chemical potential of the solute in brine is related to the chemical potential of the solute in the water through the “salting out coefficient” defined by Setschenov (1889). As in Prausnitz et al (1999), a first-order expansion of the chemical potential is:

$$\mu_{ib}^{P_{sat}} = \mu_{iw}^{P_{sat}} + RT(S_i m_k) \quad (8)$$

where S_i is the salting-out coefficient for solute i in the brine and m_k is the molality of the salt in the brine. Combining the above two corrections to the chemical potential, the right-hand side of the equilibrium equation can be written (Fernández-Prini et al, 1992; Prausnitz et al, 1999; Fernández-Prini et al, 2003):

$$\mu_{ib}^0 - \mu_{iv}^0 = (\mu_{iw}^{P_{sat}} - \mu_{iv}^0) + RT(S_i m_k) + \int_{P_{sat}}^P V_{ib}^\infty dP \quad (9)$$

The second and third term in this expression are both zero when there is no salt present and the pressure is the vapor pressure of the water solvent. The equilibrium equation can be finally rewritten inserting the Henry's constant H_{iw} . The expression is:

$$\ln \left[\frac{\varphi_{iv} \gamma_i P / P^0}{\gamma_{ib} \chi_{ib}} \right] = \ln (H_{iw} / P^0) + (S_i m_k) + \int_{P_{sat}}^P (V_{ib}^\infty / RT) dP \quad (10)$$

Equation (10) implies that the fugacity of a solute component in the brine phase is (Carroll, 1991):

$$\ln(f_{ib}) = \ln(H_{iw} \gamma_{ib} \chi_{ib}) + (S_i m_k) + V_{ib}^\infty (P - P_{sat}) / RT \quad (11)$$

In equation (11), the integration in the pressure-correction term has been done assuming that the infinite dilution partial molar volume was independent of pressure (Carroll, 1991). If an activity coefficient model is to be used, the choice of standard state for the solute in the brine requires that the activity coefficient in a multi-component system be unity at infinite dilution (Fernández-Prini et al, 1992). An expression with this property is:

$$\ln(\gamma_{ib}) = A[(1 - \chi_{ib})^2 - 1] / RT \quad (12)$$

where A is similar to the one-constant Margules expression except that it is applicable also to ternary systems (Prausnitz et al, 1999). An expression for the fugacity of the water w in the brine is:

$$\mu_{wb} = \mu_{wb}^0 + RT \ln \left(\frac{f_{wb}}{f_{wb}^0} \right) = \mu_{wb}^0 + RT \ln(\gamma_{wb} \chi_{wb}) \quad (13)$$

The superscript ⁰ implies a reference state of water in the brine at temperature and pressure with no volatile solutes. With this reference state, the mole fraction χ_{wb} is calculated on a “salt-free” basis and the activity coefficient is unity when this mole fraction is unity. The reference chemical potential can be related to its value when the pressure is the saturation pressure for the brine at the given temperature. At the saturation pressure, the chemical potential of water in the brine is equal to the chemical potential of water in the vapor. The result is:

$$\begin{aligned}\mu_{wb} &= \mu_{wb}^0 + RT \ln(\gamma_{wb} \chi_{wb}) \\ &= \mu_{wv}^0 + \ln(\varphi_w^* P_b^*/P^0) + \int_{P^*}^P \underline{V}_{wb} dP + RT \ln(\gamma_{wb} \chi_{wb})\end{aligned}\quad (14)$$

where P_b^* is the saturation pressure of the brine at the system temperature, μ_{wv}^0 is the ideal gas reference chemical potential at the system's temperature and reference pressure P^0 , φ_w^* is the fugacity coefficient of water vapor at the system's temperature and saturation pressure P_b^* and \underline{V}_{wb} is the partial molar volume of water in the brine. The fugacity of water in the brine is therefore given by:

$$\ln(f_{wb}) = \ln(\chi_{wb} \varphi_w^* P_b^*) + \ln(\gamma_{wb}) + \underline{V}_{wb}(P - P_b^*)/RT \quad (15)$$

(Fernandez-Prini et al, 2003; Perez & Heidemann, 2006).

Application to the H₂S–H₂O–NaCl system

As a brief example of application of our work we modeled the phase equilibria of the H₂S–H₂O–NaCl system. Henry's constants for H₂S in H₂O were obtained directly from Fernandez-Prini et al (2003) and Harvey (1996), with the expression:

$$\ln\left(\frac{H_{iw}}{p_1^*}\right) = \frac{A}{T_R} + B \frac{\tau^{0.355}}{T_R} + CT_R^{-0.41} \exp(\tau) \quad (16)$$

where $\tau = 1 - T_R$, $T_R = T/T_{c1}$, T_{c1} is the critical temperature of the solvent as accepted by IAPWS (1995) (647.096°K for H₂O), $A = -4.51499$, $B = 5.23538$, $C = 4.42126$ and p_1^* is the vapor pressure of the solvent at the temperature of interest. p_1^* is calculated from the correlation of Wagner and Pruss (1993) for H₂O, with the expression:

$$\ln\left(\frac{p_1^*}{P_{c1}}\right) = \frac{a_1\tau + a_2\tau^{1.5} + a_3\tau^3 + a_4\tau^{3.5} + a_5\tau^4 + a_6\tau^{7.5}}{1 - \tau} \quad (17)$$

Where $a_1 = -7.85951783$, $a_2 = 1.84408259$, $a_3 = -11.7866497$, $a_4 = 22.6807411$, $a_5 = -15.9618719$, $a_6 = 1.80122502$, P_{c1} is the critical pressure of the solvent as accepted by IAPWS (1995) ($P_{c1} = 22064000$ bars). For calculating the fugacity of the gases in the vapor mixture we used the Soave–Redlich–Kwong equation of state (Soave, 1972). The H₂S–H₂O binary interaction parameter resulted in $k_{ij} = 0.20$. The hydrogen sulfide partial molar volume at infinite dilution was calculated based on Plyasunov et al (2000). Experimental data from hydrogen sulfide was extracted from Lee and Mather (1977). Values of hydrogen sulfide's critical pressure, critical temperature, and acentric factor

were taken from the literature (Duan et al, 1996), and are 373.4°K, 89.63 bar and 0.09 respectively.

In the next figure is shown the comparison of experimental H₂S solubility of Lee and Mather (1977) with the prediction of our model resulting the next graphic:

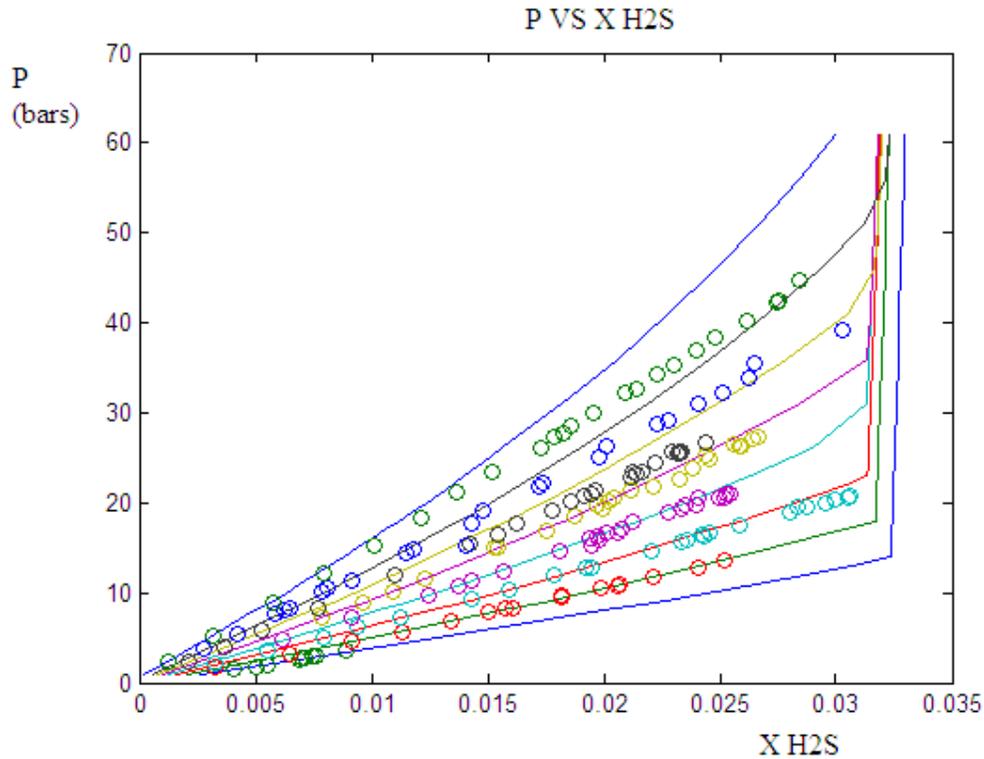


Figure 1: Comparison of experimental H₂S solubility with the prediction of our model. The *solid line* is the calculation of the model and the *symbols* are data by Lee and Mather (1977).

We calculated the H₂S solubilities under a variety of temperature, pressure and NaCl concentration conditions. In figure 1, calculated results are compared with the experimental data of Lee and Mather (1977) and it shows that predictions are within experimental uncertainty. The purpose of this study is to develop a model which can calculate the solubilities of gases as H₂S which applies below the critical temperature of pure water (674°K), pressures up to 2 Kbars and molalities below 6m.

Conclusions

This thermodynamic model predicts the phase behavior of apolar gases in water or brines at the limit of infinite dilution. The vapor phase is modeled with the Soave–Redlich–Kwong equation of state and the solubility of the gases in the aqueous phase is estimated with the Henry's Law. Both equations solved simultaneously. The method is simple to program, gives adequate predictions for pressures and temperatures encountered in geothermal or oil reservoirs. Being the model rigorous in its approach, it can be used to estimate other important thermodynamic quantities related to phase equilibria of apolar gases and brines.

References

- Anderko, A. & Pitzer, K.S., 1993a.
Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H₂O above 573 K. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 1657-1680.
- Barta, L. and Bradley, D.J., 1985.
Extension of the specific interaction model to include gas solubilities in high temperatures brines. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 49:195-203
- Carroll, J., 1991. What is Henry's Law: *Chemical Engineering Progress*, **87**, 48-52.
- Carroll, J.J. and Mather, A.E., 1989.
The solubility of hydrogen sulphide in water from 0 to 90°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53: 1163-1170
- Edwards, T.J., Newman, J. and Prausnitz, J.M., 1975.
Thermodynamics of aqueous solutions containing volatile weak electrolyte, *AICHE J.*, 21, 248
- Drummond, S.E., 1981.
Boiling and mixing of hydrothermal fluids chemical effects on mineral precipitation. Ph.D. Thesis, Pennsylvania State University, University Park, Pa.
- Duan, Zhenhao, Moller, Nancy & Weare, John H., 1996
Prediction of the solubility of H₂S in NaCl aqueous solution: an equation of state approach. *Chemical Geology* 130 (1996) 15-20
- Fernandez-Prini, R.; Alvarez, J. L. & Harvey, A. H., 2003
Henry's constants and vapor-liquid distribution constants for gaseous solutes in H₂O and D₂O at high temperatures. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 32, No. 2, 2003
- Fernández-Prini, R., and Crovetto, R., 1989.
Evaluation of Data on Solubility of Simple Apolar Gases in Light and Heavy Water at High Temperature. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1231
- Fernández-Prini, R.; H. R. Corti, and M. L. Japas, 1992.
High-Temperature Aqueous Solutions: Thermodynamic Properties. CRC, Boca Raton, FL. 207 p.
- Harvey, A. H., 1996
Semiempirical correlation for Henry's constants over large temperature ranges
AIChE J. 42, 1491, 1996
- IAPWS (International Association for the Properties of Water and Steam), 1995
Release on Values of Temperature, Pressure and Density of Ordinary and Heavy Water Substances at Their Respective Critical Points. In *Physical Chemistry of Aqueous Systems: Meeting the Needs of Industry* (Proceedings, 12th International Conference on the Properties of Water and Steam), edited by H. J. White, Jr., J. V. Sengers, D. B. Neumann, and J. C. Bellows ~Begell House, New York, 1995b!, p. A101.

Lee, J.I. and Mather, A.E., 1977.

Solubility of hydrogen sulfide in water. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 81: 1021-23.

Martínez Reyes, José; Pérez, Renee J.; Heidemann, Robert A. ; González Partida, Eduardo; Tinoco-Michel, Jorge A.; 2008. Thermodynamic Model for the Phase Equilibria of Gases and Brines. Example in the H₂S–H₂O–NaCl System. The 2008 Collapse Caldera Workshop. International Association of Volcanology and Chemistry of the Earth's Interior. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 3 (2008) 012015. doi:10.1088/1755-1307/3/1/012015

O'Connell, J. P., 1977.

in *Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industries* (ACS Symposium Series 60), edited by T. S. Storvick and S. I. Sandler (American Chemical Society, Washington), 490 p..

Orbey. H. and Sandler, I., 1998.

Modeling Vapor-Liquid Equilibria: cubic equations of state and their mixing rules; Cambridge University Press.

Perez, Renee J. & Heidemann, Robert A., 2006

Coupling an equation of state and Henry's law to model the phase equilibria of gases and brines examples in the N₂–H₂O–NaCl system. *Journal of Geochemical Exploration* 89 (2006) 331–334

Plyasunov, A. V.; O'Connell, J. P.; Wood, R. H. and Shock, E. L., 2000

Infinite dilution partial molar properties of aqueous solutions of nonelectrolytes. II. Equations for the standard thermodynamic functions of hydration of volatile nonelectrolytes over wide ranges of conditions including subcritical temperatures *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 16, pp. 2779–2795, 2000

Prausnitz, J., Lichtenthaler, R., Gomez, E., 1999.

Molecular Thermodynamics of Fluid–Phase Equilibria: Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. Prentice Hall, New Jersey. 860 pp.

Setschenov, A., 1889.

Action de l'acide carbonique sur les solutions des sels a acides forts. *Annales de Chimie et de Physique* 25, 226.

Soave, G., 1972.

Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science* 27 (6), 1197–1203.

AIChE 2010 Spring Meeting ISBN 978-0-8169-1064-9

PHYSICAL-CHEMICAL MODEL OF THE LOS HUMEROS GEOTHERMAL FIELD, MÉXICO

José Martínez Reyes **a**, Eduardo González Partida **a**, Renee J. Pérez **b**

a Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México,
Campo de Juriquilla, Qro., México, apartado postal 76230.

b Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary,
500 University Drive, Calgary Alberta, Canada, T2N 1N4

ABSTRACT

The Los Humeros geothermal field is located on the eastern side of central Mexico approximately 25 km NW of Perote city in the State of Puebla.

In the present work departing of updated information of chemical composition of the download fluids of a wells section (H-012, H-015, H-016, H-017, H-019, H-039) of the Los Humeros geothermal reservoir, Puebla, México, provided by the C.F.E. (2007), we elaborated the anions, cations and gases graphics proposed by Giggenbach (1988) like that like Giggenbach and Goguel, (1989), identifying that in the reservoir exist two types of fluids (or two reservoirs): meteoric waters and fluids of magmatic origin, which have not reached the geochemical equilibrium with the minerals of the reservoir, but they are in process of reaching it, situation that corresponds to a geothermal reservoir of recent origin.

In a similar way departing of updated information of enthalpies of the unload fluids of the same wells section of the Los Humeros geothermal field, equally provided by the C.F.E. (2007), we identified that the geothermal reservoir is of vapor dominated thermodynamic state.

Key words: vapor dominated, reaching geochemical equilibrium

INTRODUCTION

The geothermal deposit of Los Humeros is located in the eastern part of central Mexico approximately 25 km northwest of the city of Perote in the State of Puebla (Figure 1).

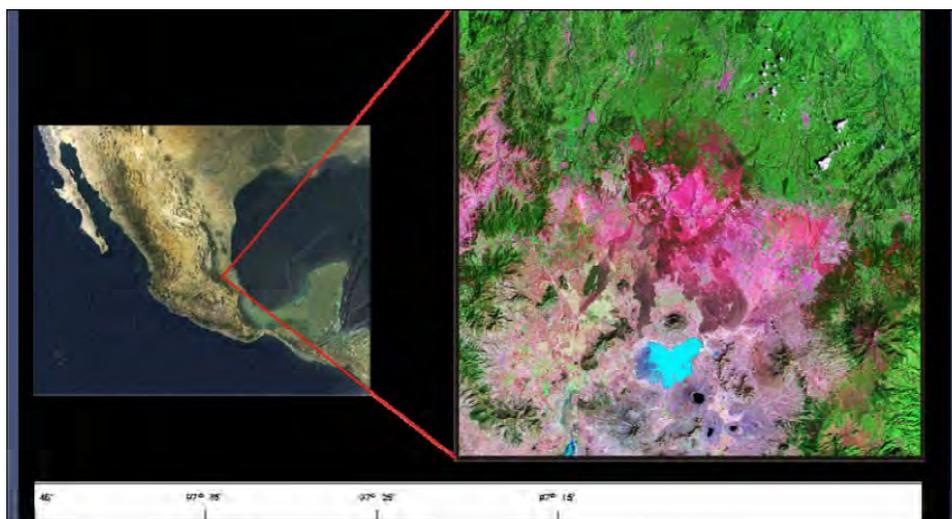


Figure. 1: Location of the Los Humeros geothermal field, México

THERMODYNAMIC STATE OF THE RESERVOIR:

Departing of updated data of the enthalpy fluids (gas and brine) of the downloading of a wells section (H-012, H-015, H-016, H-017, H-019, H-039), of the Los Humeros geothermal reservoir, Puebla, Mexico, provided by the CFE (2007), we elaborated the following graphics:

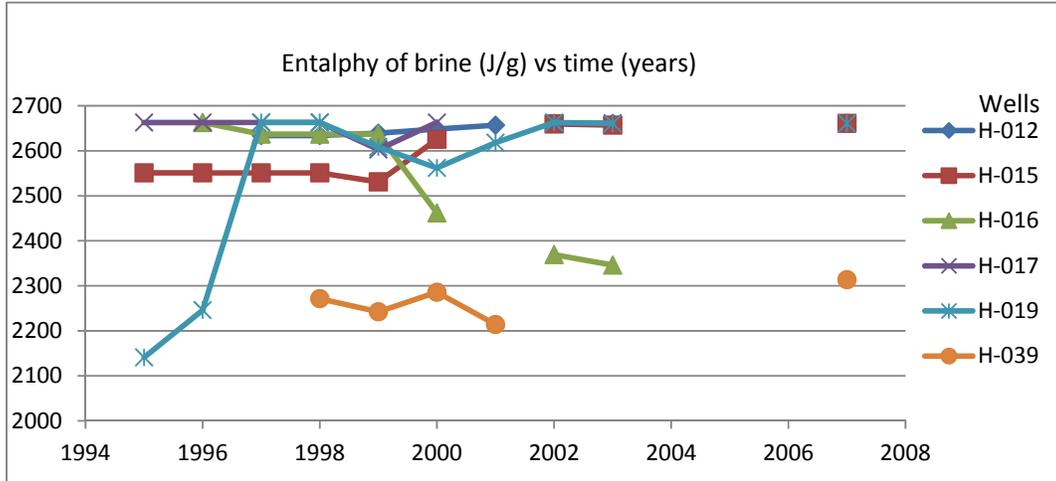


Figure 2: shows updated enthalpy values of the brine reservoir against time (D'Amore et al, 1990; Tello, 2005)

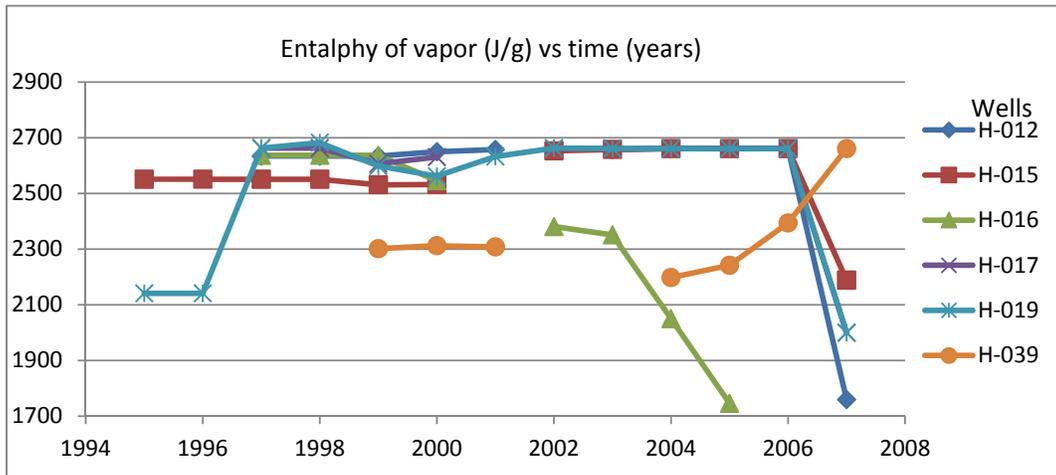


Figure 3: shows updated enthalpy values of steam reservoir versus time (D'Amore et al, 1990; Tello, 2005)

In the figures 2 and 3, data shows that the enthalpy values of the fluids reservoir are greater than 2400 J/g., which correspond to a thermodynamic steam state. by wich can de deduced that the Los Humeros geothermal reservoir is of vapor dominated thermodynamic state (White et al, 1971; Truesdell & White, 1973; Silvester & Pitzer, 1976; Ellis & Mahon, 1977; Arnorsson et al, 1982; D'Amore et al, 1990; Verma et al, 1998; Prol-Ledesma, 1998; Gonzalez Partida et al, 2001; Arellano et al, 2003; Tello, 2005).

This vapor dominated thermodynamic state is compatible with the temperature profile of the reservoir shown in figure 4.

Significantly, this steam phenomenon in a geothermal reservoir can be accentuated by overexploitation (extraction of brine without sufficient recharge) of the reservoir (White et al, 1971; Truesdell, 1991; Gonzalez Partida et al., 2001; Tello, 2005)

GEOCHEMISTRY OF THE RESERVOIR:

The geochemistry of the reservoir is described by means of the figures 10 to 13 that were elaborated based on updated information of the chemical composition of the discharge fluids (waters and gases) wells (H-012, H-015, H-016, H-017, H-019, H-039):

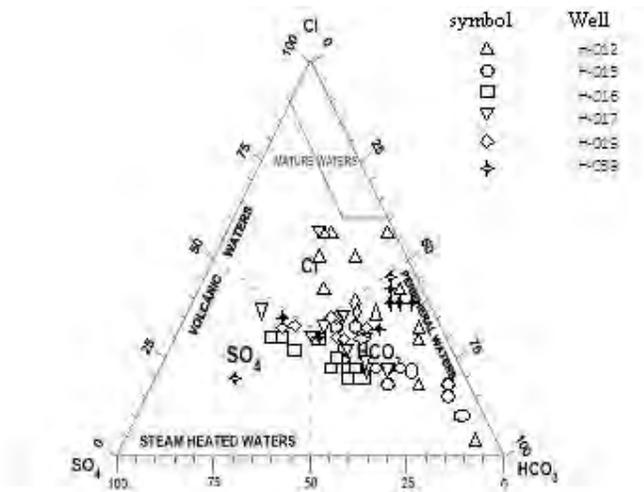


Figure 5: ternary graphic of anions Cl-SO₄-HCO₃ to determine the balance of the waters of the reservoir (Giggenbach, 1988)

Figure 5 indicates that the Los Humeros geothermal reservoir contains waters of meteoric origin in interaction with immature volcanic waters (Giggenbach, 1988; Arnorsson et al, 1982; Gonzalez Partida et al, 2001; Tello, 2005).

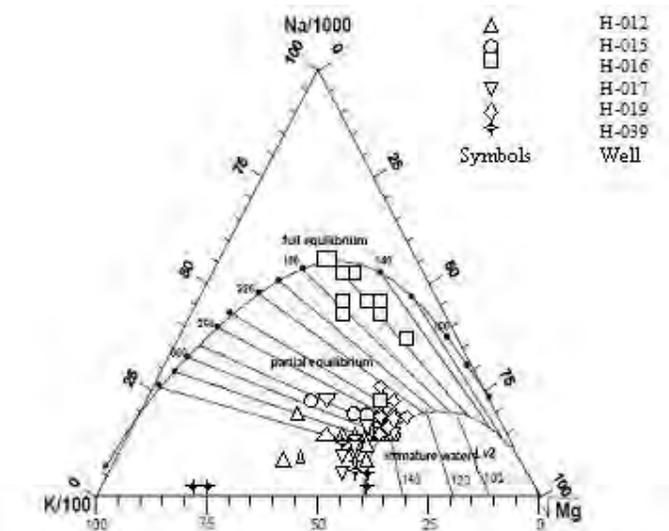


Figure 6: ternary graphic of cations Na-K-Mg to determine the solute-mineral equilibrium of the reservoir (Giggenbach, 1988)

Figure 6 indicates that the Los Humeros geothermal reservoir contains waters found in partial equilibrium with the reservoir minerals at a temperature close to 300 °C and in interaction with immature waters. It also can be observed that the only well close to the solute mineral balance is well 16 (Giggenbach, 1988; Arnorsson et al, 1982; Gonzalez Partida et al, 2001; Tello, 2005)

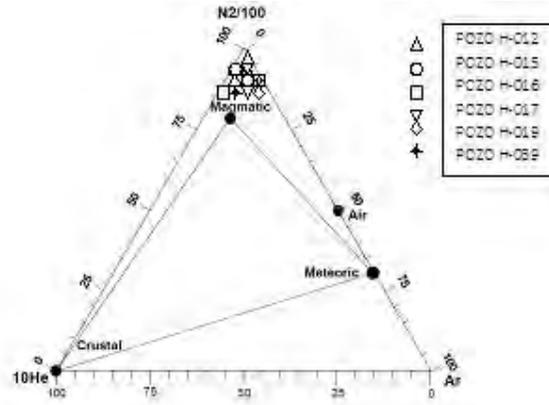


Figure 7: ternary graphic of gases N₂-He-Ar to determine the origin of the gases of the reservoir (Giggenbach and Goguel, 1989)

From Figure 7 we can identify that the gases that flow across the reservoir are of magmatic origin (Giggenbach and Goguel, 1989; Arnorsson et al, 1982; Tello, 2005)

In summary, the analysis of the above graphs allow us to identify that in the Los Humeros geothermal reservoir there is evidence of two types of fluids (or two reservoirs, one shallow and one deep): meteoric waters and magmatic fluids. We can also deduce that the reservoir is not yet in chemical equilibrium state but the fluids and minerals of the same are in process of reaching it, typically characteristic of recent geothermal systems. (White et al, 1971; Truesdell and White, 1973; Truesdell et al, 1989; Giggenbach, 1988; Giggenbach and Goguel, 1989; D'Amore et al, 1990; Gonzalez Partida et al, 2001; Tello, 2005).

In the graphs of concentration against time, of the geochemical species in particular anion chloride, it is possible to identify very clearly the physical and chemical processes of the geothermal reservoir. This is because most of the metal chlorides have high solubility and low volatility, except HCl and NH₄Cl (White et al, 1971; D'Amore et al, 1990).

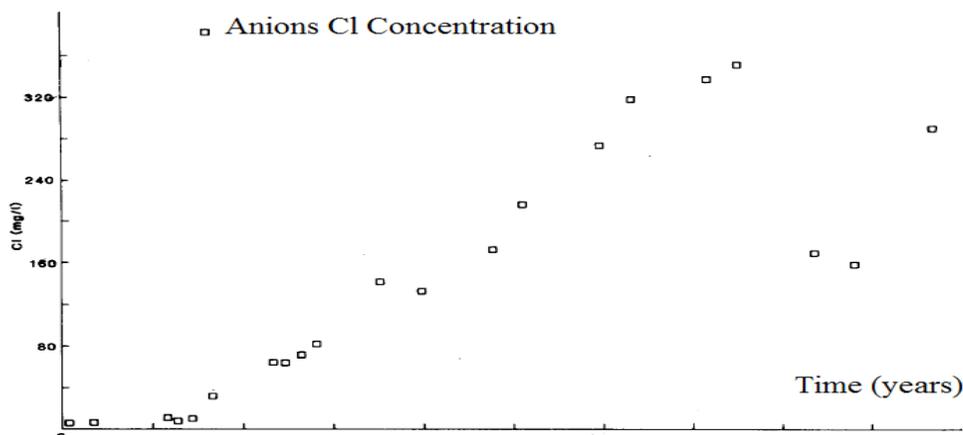


Figure 8: Concentration of chloride versus time (Modified from D'Amore et al, 1990)

Figure 8 shows a typical feature of high-temperature geothermal reservoirs. The increased concentration of Cl anions that can also lead to increased acidity due to the formation of HCl by different mechanisms, which flows up to the surface through the pipes causing corrosion to the same piping and equipment from the surface (White et al., 1971; Truesdell and White, 1973; Truesdell et al, 1989; D'Amore, et al., 1990; Gonzalez Partida et al., 2001; Tello, 2005).

Following is figure 9 of anion chloride concentration, present at the Los Humeros versus time:

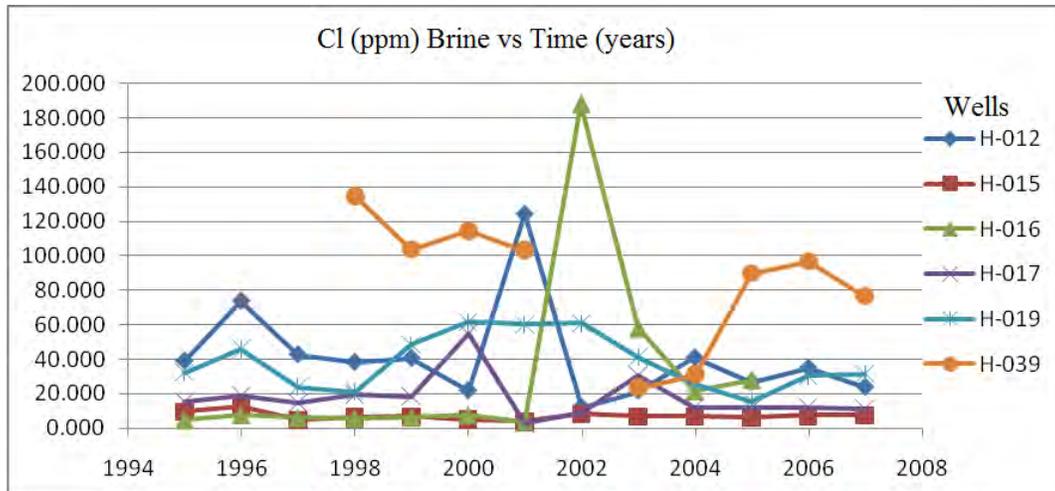


Figure 9: Updated graphic of chloride anions concentration vs time (D'Amore et al., 1990; Tello, 2005)

In figure 9 we can identify in brief periods of time the mentioned trend of chloride anions increase. This increase in concentration of chloride anions can be attributed mainly to a process of boiling widespread in the reservoir (between the years 2000 to 2003) and particularly in the well H-039 in the last 3 years. The processes of boiling may be caused by the degassing of the brine due to the change in pressure as it moves up and/or an overuse of the reservoir, which consists of a rapid extraction of fluids from the geothermal reservoir without adequate recharging. (D'Amore et al., 1990; Truesdell, 1991; Tello, 2005; Verma et al., 2006)

Mineral Saturation and acidity of fluids in the Los Humeros geothermal field

Gutierrez and Viggiano (1990) described corrosion and deposition of silica and iron sulfates in pipes from the well H-16 (representative of the reservoir by his geochemical evolution as seen in figures 10 to 13, 15 and 16). The authors suggest that the HCl present in the fluids is the main chemical agent causing corrosion and attribute the precipitation of silica to the mixture of deep fluid with fluid from shallow aquifers from 1400 to 1450 meters deep (Tello, 2005). The pipe sealing products were analyzed chemically with microscopic methods and by X-ray diffraction. According to this studies are mainly minerals precipitating iron oxides with high sulfur and amorphous silica, chalcedony, microcrystalline quartz. Silica products alternate with anhydrite. Within the matrix of silica, minerals magnetite, pyrite and hematite were observed.

(Gutierrez and Viggiano, 1990). Below are the saturation indexes for minerals mentioned earlier (well H-16), in the next figure:

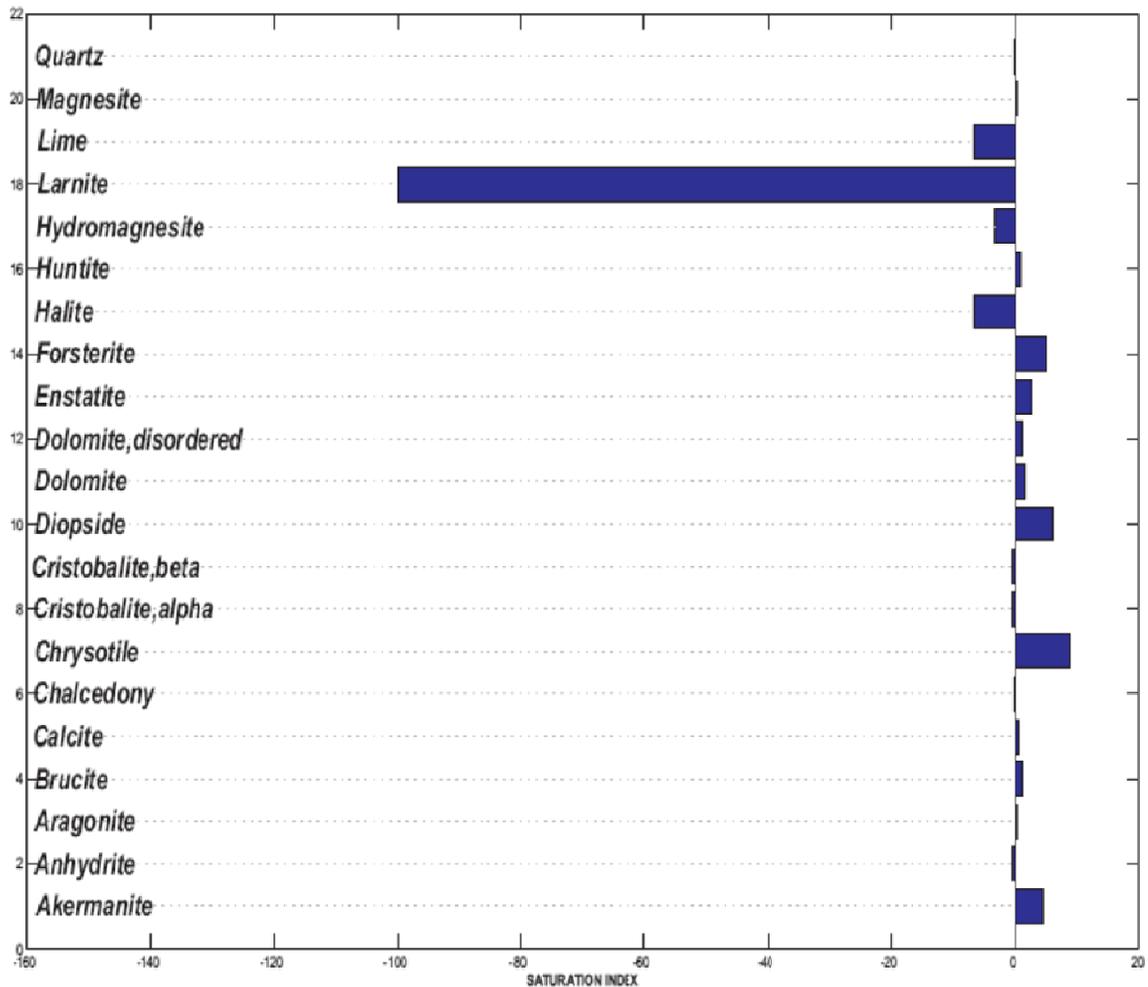


Figure 10: Diagram of mineral precipitation trend in the well H-16. This chart is consistent with observations of Gutierrez and Viggiano (1990).

Precipitation trends observed in the preceding chart for minerals as chalcedony, quartz and anhydrite mainly coincide with the observations of precipitating minerals in the well H-16 studied by Gutierrez and Viggiano (1990). On the other hand, high rates of corrosion as 0.7 millimeters per year are entirely feasible under a pH of 3 to 5, which are prevailing conditions in wells as the H-16 in the Los Humeros geothermal field due to the presence of magmatic fluids, as described in the geochemistry section of the geothermal reservoir.

CONCLUSIONS

The Los Humeros geothermal field has a vapor dominated thermodynamic state. This fact can be accentuated by overexploitation (extraction of brine without sufficient recharge) of the reservoir. This thermodynamic state is compatible with the temperature profile of the reservoir.

In the Los Humeros geothermal deposit there is evidence of two types of fluids (or two reservoirs): meteoric waters and fluids of magmatic origin. The geothermal deposit is not in a state of chemical equilibrium between his fluids and minerals, but these fluids and minerals are in process of reaching such state of geochemical equilibrium.

ACKNOWLEDGMENTS

We express our special thanks to the Gerencia de Proyectos Geotermoelectricos de la Comisión Federal de Electricidad by give us an updated data of enthalpy and chemical composition of fluids (brines and gases) from downloads of geothermal wells in the reservoir Los Humeros, Puebla, Mexico.

REFERENCES

Arellano, V. M.; García, A.; Barragán, R. M.; Izquierdo, G.; A. Aragón, A. & Nieva, D., 2003. An updated conceptual model of the Los Humeros geothermal reservoir (Mexico)
Journal of Volcanology and Geothermal Research, Volume 124, Issues 1-2, Pages 67-88

Arnold M. & González-Partida E. 1986 a.
Capacités Oxidantes de un Fluide Hydrothermale en Ebullition C., R.,
Academea des Sciences de Paris, 303-II, 817-821.

Arnold M. & González-Partida E. 1986b. Le Systeme Sulfate-Sulfure; Prouves de un Equilibre Chimique a 300°C: Conséquences Geoquimiques, C., R,
Académie des Sciences de Paris, 303-12, 1097-1099.

Arnorsson, S, Gunnlaugsson, E. & Svavarsson, H., 1982.
The chemistry of geothermal waters in Iceland ii. mineral equilibria and independent variables controlling water compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47. 547-566.

C.F.E. (Comisión Federal de Electricidad), 2007
Datos actualizados de entalpías y composición química de fluidos de descarga de una sección de pozos (H-012, H-015, H-016, H-017, H-019, H-039) del reservorio geotérmico de Los Humeros, Puebla, México. No publicados.

D'Amore, F.; Rivera, J.R.; D. Giusti, D. and Rossi, R., 1990
Preliminary geochemical and thermodynamic assessment of the geothermal resources, Sulphur Springs area, St Lucia, W.I. *Applied Geochemistry*, Vol. 5, pp. 587-604

Ellis, A.J. y Mahon, W.A.J., 1977
Chemistry and geothermal systems. Academic Press, New York, 392 p.

Giggenbach, W. F., 1988,

Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 52. pp. 2149-2765

Giggenbach, W. F. and Goguel, R. L., 1989
Collection and analysis of geothermal and volcanic water and gas discharges. D.S.I.R.
New Zealand Rept. CD 2401.

González Partida, E.; Tello, Hinojosa, E. & Verma, M.P., 2001
Interacción agua geotérmica-manantiales en el campo geotérmico de Los Humeros,
Puebla, México. *Ingeniería hidráulica en México*, vol.:16, núm: 2, pàg.:185

Gutierrez, L., and Viggiano, L., 1990, Corrosion and scaling in the well H-16 of the los Humeros Geothermal Field: *Geothermal Resources Council Transactions*, **14**, 1591-1598.

Henley, R. W.; Truesdell, A. H. and Barton, P. D.; 1984.
Fluid mineral equilibria in hydrothermal systems. *Reviews in Economic Geology*.
Volume 1. Society of Economic Geologist. 267p.

Prol-Ledesma, R. M., 1998
Pre- and post-exploitation variations in hydrothermal activity in Los Humeros
geothermal field, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Volume
83, Issues 3-4, Pages 313-333

Silvester, L. F. and Pitzer, K.S., 1976.
Thermodynamics of Geothermal Brines. I. Thermodynamic Properties of vapor
saturated NaCl (aq). Solutions from 0-300°C. Nat. Tech Informat. Serv. Rep. T1D-
4500-R64

Tello, E., 2005
Estado de equilibrio soluto-mineral y saturación de minerales de alteración en fluidos
geotérmicos de alta temperatura, Tesis Doctoral. Fac. de Ingeniería: México, DF,
UNAM- p. 271.

Truesdell A. H., 1991.
Origin of acid fluids in geothermal reservoirs. *G. R. C. Transactions*, V. 15: 289-296.

Truesdell, A. H.; J. R.; Armannsson, H. and D'Amore, F., 1989
Origin and transport of chloride in superheated geothermal steam. *Geothermics*, Volume
18, Issues 1-2, Pages 295-304

Truesdell, A.H. and White, D.E., 1973,
Production of superheated steam from vapor-dominated geothermal reservoirs.
Geothermics, v. 2, no. 3-4, p. 154-173.

Verma M. P., Tello H. E., Arellano G. V., Nieveo G. D., 1998.
Acidic fluid in los Humeros geothermal reservoir: A preliminary outlook. *Proceedings*,
Twenty third workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University,
Stanford California SGP-TR- 158, 26-28.

Verma, S.P.; Pandarinath, K.; Santoyo, E.; González-Partida, E.; Torres-Alvarado, I.S.; Tello-Hinojosa, E., 2006
Fluid chemistry and temperatures prior to exploitation at the Las Tres Virgenes geothermal field, Mexico. *Geothermics* 35: 156–180

White, D.E., Mufler, L.J.P. and Truesdell, A.H., 1971.
Vapor dominated hydrothermal systems compared with hot-water system, *Economic Geology*, v.66, no. 1,p.75-97

Thermodynamic state updated of the volcanic caldera and geothermal reservoir of Los Humeros, Puebla, Mexico

Martínez Reyes, José ¹, Gonzalez Partida, Eduardo ¹, Perez, Renee J. ²; Tinoco Michel, Jorge A. ¹.

¹ *Centro de Geociencias, Universidad Nacional Autónoma de México
Campo de Juriquilla, Qro., México, apartado postal 76230.*

² Department of Chemical and Petroleum Engineering, University of Calgary,
500 University Drive, Calgary Alberta, Canada, T2N 1N4

Keywords: geothermal reservoir, dominant steam

Abstract

Based on information of enthalpies of the fluids of wells from the geothermal reservoir of Los Humeros, Puebla, México (wells H-012, H-015, H-016, H-017, H-019, H-039), we determined the thermodynamic conditions of the reservoir comparing the values of enthalpies of the fluids of discharge of the wells with the values published in the literature for different thermodynamic state of the fluids.

1. Introduction

The geothermal field of Los Humeros is located in the part oriental central part of Mexico, approximately 25 km to the NW of Perote's city, in the State of Puebla (Fig. 1). It is in the nested caldera complex of Los Humeros-Los Potreros, dated at about 0.5-0.4 Ma (Yañez and García., 1982; Ferriz and Mahood, 1984). This volcanic complex is in the oriental part of the Volcanic Mexican belt (Robin, 1982), near the border with other province, the Alkaline volcanic province of the Gulf of Mexico (Fig. 1 1).

2. Thermodynamic state from the reservoir

Based on updated data from enthalpy of fluids (gas and brine) of of wells H-012, H-015, H-016, H-017, H-019, H-039 from the geothermal reservoir of Los Humeros, we can observe that fluids of the reservoir have enthalpy values greater than 2400 J/g, which correspond to a thermodynamic state steam (Figs. 2 and 3). From this, we deduce that the geothermal reservoir of Los Humeros is in the steam-domain, as has been proposed in the literature (White et al, 1971; Truesdell & White, 1973; Silvester & Pitzer, 1976; Ellis & Mahon, 1977; Arnorsson et al col., 1982; D'Amore et al, 1990; Verma et al, 1998; Prol-Ledesma, 1998; Gonzalez Partida et al, 2001; Arellano et al, 2003; Tello,

2005). Furthermore, this steam domain in the geothermal reservoir can be accentuated by over-exploitation (extraction of brine without sufficient recharge) of the reservoir (Truesdell, 1991; Gonzalez Partida et al., 2001; Tello, 2005).

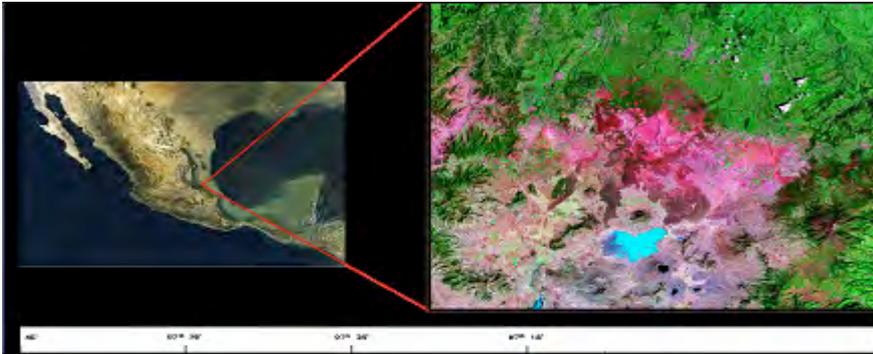


Figure 1: Location of the geothermal area of Los Humeros, Mexico

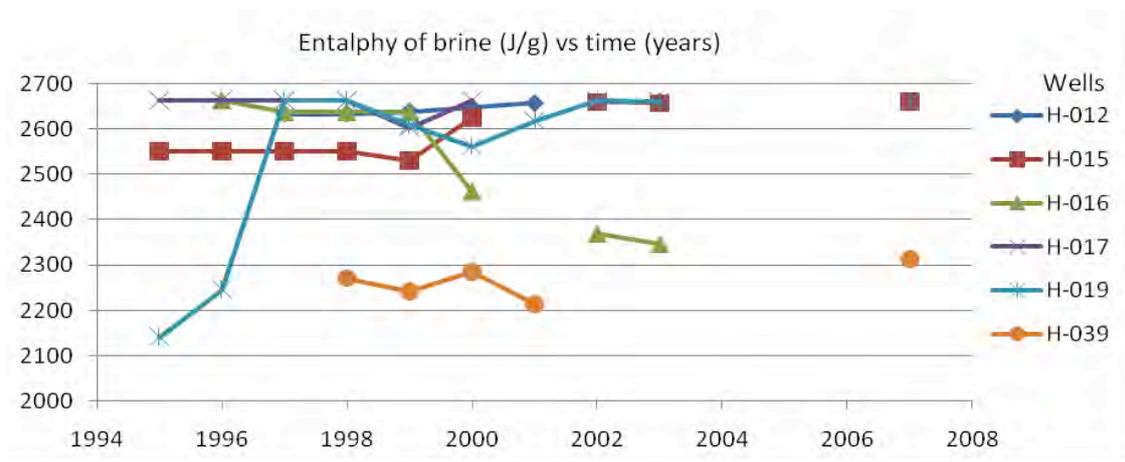


Figure 2: Updated enthalpy values of brine reservoir against time

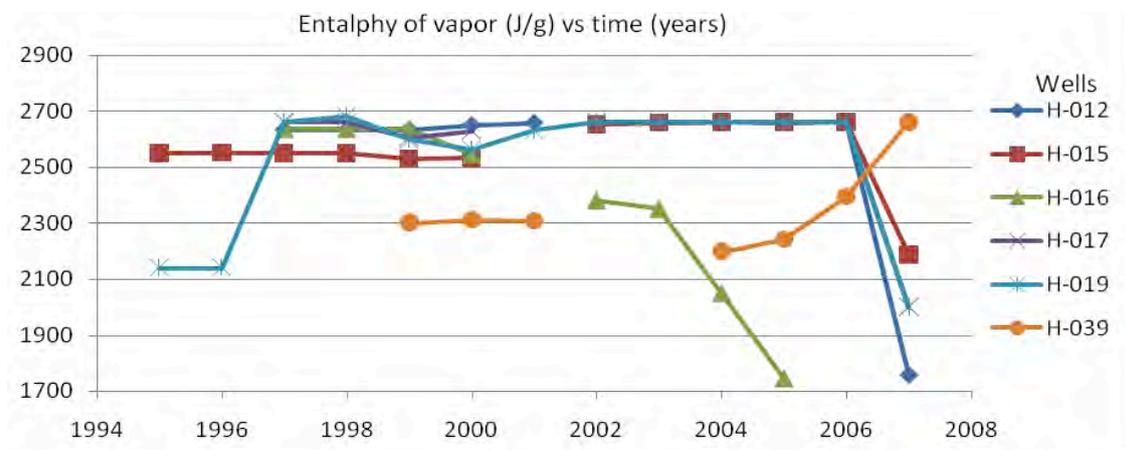


Figure 3: Updated enthalpy values of steam reservoir against time

Acknowledgments

We express our special thanks to the Gerencia de Proyectos Geotermoelectricos de la Comisión Federal de Electricidad by providing us updated data of enthalpy of fluids (brines and gases) from the geothermal wells of Los Humeros geothermal field.

References

- Arellano, V. M.; García, A.; Barragán, R. M.; Izquierdo, G.; Aragón, A. & Nieva, D., 2003. An updated conceptual model of the Los Humeros geothermal reservoir (Mexico). *Journal of Volcanology and Geothermal Research, Volume 124, Issues 1-2, Pages 67-88*
- Arnorsson, S, Gunnlaugsson, E. & Svavarsson, H., 1982. The chemistry of geothermal waters in iceland i. Calculation of aqueous speciation from 0° to 37°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta 46, 1513- 1532.*
- Cedillo Rodríguez, F., 1984. Estudio geológico de Los Humeros-Las Derrumbadas, Edos. de Pue. y Ver. Comisión Federal de Electricidad. Informe interna 17/84, 55 p.
- C.F.E. (Comisión Federal de Electricidad), 2007. Updated data from enthalpy fluid discharge of a section of wells (H-012, H-015, H-016, H-017, H-019,H-039) of the geothermal reservoir Los humeros, Puebla, Mexico. Not published
- D'Amore, F.; Rivera, J.R.; D. Giusti, D. and Rossi, R., 1990. Preliminary geochemical and thermodynamic assessment of the geothermal resources, Sulphur Springs area, St Lucia, W.I. *Applied Geochemistry, Vol. 5, pp. 587-604*
- Ellis, A.J. y Mahon, W.A.J., 1977. Chemistry and geothermal systems. Academic Press, New York, 392 p.
- Ferriz Dominguez, H. y Mahood, A., 1984. Eruption rates and compositional trends at Los Humeros Volcanic Center, Puebla., Mexico. *J. Geophys. Res, V, 89, B10, 8511-8524.*
- Garduño Monroy, V. H., Romero Ríos, F. y Torres Hernández, R., 1985. Análisis estructural del campo geotérmico de Los Humeros, Pue. Comisión Federal de Electricidad, Informe interno 26/85, 20p.
- González Partida, E.; Tello, Hinojosa, E. & Verma, M.P., 2001. Interacción agua geotérmica-manantiales en el campo geotérmico de Los Humeros, Puebla, México. *Ingeniería hidráulica en México, vol.:16, núm:2, pàg.:185*

- Prol-Ledesma, R. M., 1998. Pre- and post-exploitation variations in hydrothermal activity in Los Humeros geothermal field, Mexico. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, Volume 83, Issues 3-4, Pages 313-333
- Robin, C. 1982. Relations volcanologie-magmatologie-geodynamique, application au passage entre volcanisme alcalin et andesitique dans le Sud Mexicain (Axe Transmexicain et Province Alcaline Oriental). These de Doc. d, Etat Univ. De Clermont-Ferrand 2503 p.
- Silvester, L. F. and Pitzer, K.S., 1976. Thermodynamics of Geothermal Brines. I. Thermodynamic Properties of vapor saturated NaCl (aq). Solutions from 0-300°C. Nat. Tech Informat. Serv. Rep. T1D-4500-R64.
- Tello, E., 2005. Estado de equilibrio soluto-mineral y saturacion de minerales de alteracion en fluidos geotermicos de alta temperatura, Tesis Doctoral. Fac. de Ingenieria: Mexico, DF, UNAM- p. 271.
- Truesdel A. H., 1991. Origin of acid fluids in geothermal reservoirs. G. R. C. Transactions, V. 15: 289-296.
- Truesdell, A.H. and White, D.E., 1973. Production of superheated steam from vapor-dominated geothermal reservoirs. *Geothermics*, v. 2, no. 3-4, p. 154-173.
- Verma M. P., Tello H. E., Arellano G. V., Nievo G. D., 1998. Acidic fluid in los Humeros geothermal reservoir: A preliminary outlook. Proceedings, Twenty third workshop on Geothermal Reservoir Engineering. Stanford University, Stanford California SGP-TR- 158 26-28.
- White, D.E., Mufler, L.J.P. and Truesdell, A.H., 1971. Vapor dominated hydrothermal systems compared with hot-water system, *Economic Geology*, v.66, no. 1,p.75-97
- Yáñez García, C. y Garcia Duran S., 1982. Exploracion de la region geotermica Los Humeros - Las Derrumbadas estados de Puebla y Veracruz. C. F. E., 97 p.

APENDICES

APENDICE A: DEDUCCIÓN DE LA ECUACION PARA EL COEFICIENTE DE FUGACIDAD EMPLEANDO LA ECUACIÓN DE ESTADO DE SOAVE REDLICH KWONG

$$\ln \phi_i^V = \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV + \ln \frac{PV^V}{n_T RT} \quad (A1)$$

Separando en integrales sencillas:

$$\frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \frac{RT}{V} dV = \int_{V^V}^{\infty} \frac{dV}{V} = \ln[V]_{V^V}^{\infty} \quad (A2)$$

Para la integral

$$\frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} dV \quad (A3)$$

Diferenciando la ecuación de estado de Soave Redlich Kwong:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{n_T RT}{(V - n_T b)} + \frac{n_T^2 a}{V(V + n_T b)} \right) \right]_{T,V,n_{j \neq i}} \quad (A4)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} = \frac{RT(V - n_T b) \frac{\partial n_T}{\partial n_i} + n_T RT \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{(V - n_T b)^2} + \frac{V(V + n_T b) \frac{\partial(n_T^2 a)}{\partial n_i} - a n_T^2 V \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{V^2(V + n_T b)^2} \quad (A5)$$

$$= \frac{RT}{V - n_T b} + \frac{n_T RT \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{(V - n_T b)^2} + \frac{2n_T \frac{\partial(n_T a)}{\partial n_i}}{V(V + n_T b)} - \frac{a n_T^2 \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{V(V + n_T b)^2} \quad (A6)$$

E integrando:

$$\frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} dV = \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[\frac{RT}{V - n_T b} + \frac{n_T RT \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{(V - n_T b)^2} + \frac{2n_T \frac{\partial(n_T a)}{\partial n_i}}{V(V + n_T b)} - \frac{a n_T^2 \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{V(V + n_T b)^2} \right] dV \quad (A7)$$

$$= \left[RT \ln |V - n_T b| + \frac{n_T RT \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{V - n_T b} - \frac{2n_T \frac{\partial(n_T a)}{\partial n_i}}{n_T b} \ln \left| \frac{V + n_T b}{V} \right| - \frac{a n_T^2 \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{V(V + n_T b)^2} - \frac{a n_T^2 \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{n_T^2 b^2} \ln \left| \frac{V}{V + n_T b} \right| \right]_{V^V}^{\infty} \quad (A8)$$

$$\frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV = \left[RT \ln \left| \frac{V - n_T b}{V} \right| + \frac{n_T RT \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{V - n_T b} - \frac{2n_T \frac{\partial(n_T a)}{\partial n_i}}{n_T b} \ln \left| \frac{V + n_T b}{V} \right| - \frac{a n_T^2 \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{V(V + n_T b)^2} - \frac{a n_T^2 \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{n_T^2 b^2} \ln \left| \frac{V}{V + n_T b} \right| \right]_{V^V}^{\infty} \quad (A9)$$

Aplicando límites de integración:

$$\begin{aligned}
 V \rightarrow \infty; \frac{V - n_T b}{V} \rightarrow 0; \frac{n_T RT \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{V - n_T b} \rightarrow 0; \frac{V + n_T b}{V} \rightarrow 0; \frac{a n_T^2 \frac{\partial(n_T b)}{\partial n_i}}{V(V + n_T b)^2} \rightarrow 0; \frac{V}{V + n_T b} \rightarrow 0 \\
 = RT \ln \left| \frac{v - b}{v} \right| + \frac{RT b_i}{v - b} - \frac{2a_i}{b} \ln \left| \frac{v + b}{v} \right| - \frac{ab_i}{v(v + b)} - \frac{ab_i}{b^2} \ln \left| \frac{v}{v + b} \right| \quad (A10)
 \end{aligned}$$

Simplificación:

$$\int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV = RT \ln \left| \frac{v - b}{v} \right| + b_i \left[\frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} \right] - \frac{2a_i}{b} \ln \left| \frac{v + b}{v} \right| - \frac{ab_i}{b^2} \ln \left| \frac{v}{v + b} \right| \quad (A11)$$

$$\text{Finalmente:} \quad \ln \varphi_i^V = \frac{1}{RT} \int_{V^V}^{\infty} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T,V,n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV + \ln \frac{P V^V}{n_T RT} \quad (A12)$$

$$= \frac{1}{RT} \left\{ RT \ln \left| \frac{v - b}{v} \right| + b_i \left[\frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v(v + b)} \right] - \frac{2a_i}{b} \ln \left| \frac{v + b}{v} \right| - \frac{ab_i}{b^2} \ln \left| \frac{v}{v + b} \right| \right\} + \ln \frac{P v}{RT} \quad (A13)$$

$$\ln \left| \frac{v - b}{v} \right| + b_i \left[\frac{1}{v - b} - \frac{a}{RT v(v + b)} \right] - \frac{2 \sum_i y_i a_{ij}}{RT b} \ln \left| \frac{v + b}{v} \right| - \frac{ab_i}{RT b^2} \ln \left| \frac{v}{v + b} \right| + \ln \frac{P v}{RT} \quad (A14)$$

Por lo tanto el resultado que se obtiene es:

$$\ln \varphi_i = \ln \left[\frac{P(v-b)}{RT} \right] + b_i \left[\frac{1}{(v-b)} - \frac{a}{RT v(v+b)} \right] - \frac{1}{RT b} \left(\alpha_i - \frac{ab_i}{b} \right) \ln \left[\frac{v+b}{b} \right] \quad (A15)$$

Donde:

$$\alpha_i = 2 \sum_{j=1}^n y_i a_{ij} \quad (A16)$$

APENDICE B: INTEGRACIÓN DEL TÉRMINO ΔG_{23}^0

$$\left(-\frac{1}{c_1}\right) \int_{P_{sat}}^P \left[-\frac{c_1 A}{v_0(P_{sat}+B)^A}\right] (P+B)^{A-1} \exp\left[-\frac{c_1}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A\right] dP. \quad (A1)$$

$$\int_{P_{sat}}^P e^U dU = [e^U]_{P_{sat}}^P. \quad (A2)$$

$$U = -\frac{c_1}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A. \quad (A3)$$

$$dU = \left[-\frac{c_1 A}{v_0(P_{sat}+B)^A}\right] (P+B)^{A-1} dP. \quad (A4)$$

$$= -\frac{1}{c_1} \exp\left[-\frac{c_1}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A\right]_{P_{sat}}^P. \quad (A5)$$

$$= -\frac{1}{c_1} \exp\left[-\frac{c_1}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A\right] - \left\{-\frac{1}{c_1} \exp\left[-\frac{c_1}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P_{sat}+B)^A\right]\right\}. \quad (A6)$$

$$= \frac{1}{c_1} \left\{ \exp\left[-\frac{c_1}{v_0}\right] - \exp\left[-\frac{c_1(P+B)^A}{v_0(P_{sat}+B)^A}\right] \right\}. \quad (A7)$$

$$= \frac{1}{c_1} \left\{ \exp\left[-\frac{C_1}{v_0}\right] - \exp[-C_1 \rho_{P,T}] \right\}. \quad (A8)$$

APENDICE C: INTEGRACIÓN DEL TÉRMINO ΔG_{24}^0 :

$$\int_{P_{sat}}^P \exp \left[\frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A \right] dP. \quad (B1)$$

$$\text{Si } f(P) = \exp \left[\frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A \right]. \quad (B2)$$

Haciendo el cambio de variable:

$$x = \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A. \quad (B3)$$

$$\therefore f(x) = e^x. \quad (B4)$$

Con aproximación polinomial:

$$f(x) = e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!}. \quad (B5)$$

Usando los 4 primeros términos de la aproximación polinomial:

$$f(x) = e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6}. \quad (B6)$$

Sustituyendo la ecuación (B3) en la ecuación (B6) se obtiene la siguiente expresión:

$$f(P) = 1 + \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A + \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}} (P+B)^{2A} + \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}} (P+B)^{3A}. \quad (B7)$$

(Morse & Feshback, 1953; Korn & Korn, 1968; Arfken & Weber, 1985; Knopp, 1996; Krantz, 1999; Mathews & Howell; 2006)

$$\therefore \int_{P_{sat}}^P \exp \left[\frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A \right] dP =. \quad (B8)$$

$$= \int_{P_{sat}}^P \left[1 + \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} (P+B)^A + \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}} (P+B)^{2A} \dots \right. \\ \left. + \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}} (P+B)^{3A} \right] dP. \quad (B9)$$

$$\int_{P_{sat}}^P dP + \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} \int_{P_{sat}}^P (P+B)^A dP \dots \\ + \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}} \int_{P_{sat}}^P (P+B)^{2A} dP + \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}} \int_{P_{sat}}^P (P+B)^{3A} dP. \quad (B10)$$

$$= \left[P + \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A} \frac{(P+B)^{A+1}}{(A+1)} + \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}} \frac{(P+B)^{2A+1}}{(2A+1)} + \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}} \frac{(P+B)^{3A+1}}{(3A+1)} \right]_{P_{sat}}^P. \quad (B11)$$

$$= \left[P + \frac{C_2(P+B)^{A+1}}{v_0(P_{sat}+B)^A(A+1)} + \frac{C_2^2(P+B)^{2A+1}}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}(2A+1)} \dots \right. \\ \left. + \frac{C_2^3(P+B)^{3A+1}}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}(3A+1)} \right] - \dots \\ - \left[P_{sat} + \frac{C_2(P_{sat}+B)^{A+1}}{v_0(P_{sat}+B)^A(A+1)} + \frac{C_2^2(P_{sat}+B)^{2A+1}}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}(2A+1)} + \frac{C_2^3(P_{sat}+B)^{3A+1}}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}(3A+1)} \right]. \quad (B12)$$

$$= P - P_{sat} + \frac{C_2}{v_0(P_{sat}+B)^A(A+1)} [(P+B)^{A+1} - (P_{sat}+B)^{A+1}] + \\ \frac{C_2^2}{2v_0^2(P_{sat}+B)^{2A}(2A+1)} [(P+B)^{2A+1} - (P_{sat}+B)^{2A+1}] + \\ \frac{C_2^3}{6v_0^3(P_{sat}+B)^{3A}(3A+1)} [(P+B)^{3A+1} - (P_{sat}+B)^{3A+1}]. \quad (B13)$$