

01174



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE INGENIERIA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

3  
2ej-

EFFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA COMPOSICION SOBRE  
LA VELOCIDAD DE CORROSION DE SALMUERAS PESADAS  
CONTENIDAS EN ESPACIOS ANULARES (TUBERIA DE  
REVESTIMIENTO-PRODUCCION) DE POZOS PETROLEROS.

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**MAESTRO EN INGENIERIA**  
**(PETROLERA)**

**P R E S E N T A :**  
**ING. GUILLERMO GARCIA AVILA**

ASESOR: ING. EUSEBIO CAPITANACHI GONZALEZ.



264030

MEXICO, D. F.

1998

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



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.

## AGRADECIMIENTOS

GRACIAS A DIOS NUESTRO SEÑOR, POR HABERME PERMITIDO ALCANZAR NUEVAMENTE OTRA META QUE FORTALECE MI CORAZON, GUIANDOME POR EL CAMINO DE LA VERDAD Y EL AMOR.

A MI ESPOSA, ELSA LETICIA QUIEN SIEMPRE ME HA BRINDADO SU AMOR Y CONFIANZA, EL FRUTO DE ESTE AMOR SON MIS HIJOS ADRIAN HASIM Y ELSY, A QUIENES DEDICO ESTE TRABAJO NO COMO UN EJEMPLO SINO COMO UN ESTIMULO DE QUE TODO SE PUEDE LOGRAR EN LA VIDA CON ESFUERZO Y FE.

DEDICO ESTE TRABAJO A MIS PADRES, SEÑOR JOSE GARCIA EUROZA Y SEÑORA OLIMPIA AVILA DE GARCIA (q.e.p.d.) QUIENES SIEMPRE SE SACRIFICARON PARA DARME LA OPORTUNIDAD DE SER ALGUIEN EN LA VIDA.

A MIS HERMANOS, CUÑADOS, SOBRINOS Y AMIGOS QUIENES HAN ESTADO CONMIGO DURANTE EL TRANCURSO DE LA VIDA Y COMPARTO CON USTEDES EL LOGRO QUE HE ALCANZADO.

MI MAS SINCERO AGRADECIMIENTO A MI ASESOR ING. EUSEBIO CAPITANACHI GONZALES POR SU DESINTERESADA Y SINCERA AYUDA, EN LA ELABORACION DEL PRESENTE TRABAJO.

A MIS MAESTROS, POR LOS CONOCIMIENTOS QUE EN CALIDAD DE ALUMNO RECIBI DE USTEDES, QUE ME HAN PERMITIDO ALCANZAR ESTE GRADO.

"¿Te afligen tus problemas?"

Da gracias que los tienes, ya que por ellos ocupas tu actual posición. Si no fuera por esos retos que se presentan en tu vida diaria y que solo tu habilidad y conocimientos logran vencer, otro ocuparía tu lugar.

En la vida solo triunfa aquel que enfrenta sus problemas, no quien se lamenta de ellos".

## CONTENIDO

- Lista de Tablas
- Lista de Figuras
- Resumen

	Página
1. Introducción.	i
2. Revisión de literatura.	1
3. Mecanismos de corrosión.	
3.1. Introducción.	19
3.2. Reacciones electroquímicas.	20
3.3. Polarización.	23
3.4. Pasividad.	24
3.5. Corrosión electroquímica.	25
3.6. Formas de Corrosión.	28
3.7. Determinación de la velocidad de corrosión.	38
3.8. Unidades de la velocidad de corrosión y cálculos.	39
3.9. Agua y soluciones acuosas.	41
3.10. Corrosión influenciada biológicamente.	54
3.11. Diagramas (Pourbaix) potencial/pH.	58
4. Tipos de salmueras.	
4.1. Introducción.	62
4.2. Definición y propósitos de una salmuera.	63
4.3. Aplicaciones de las salmueras.	64
4.4. Tipos de fluidos de Terminación.	66
4.5. Fluidos de Terminación libre de sólidos.	67
4.6. Propiedades y características.	72
4.7. Propiedades físicas de salmueras inorgánicas.	87
4.8. Propiedades físicas de salmueras orgánicas.	88

4.9.	Corrosión de los formiatos.	91
4.10.	Efecto de sólidos sobre las salmueras.	93
5.	Efecto de la temperatura y composición sobre la velocidad de corrosión.	
5.1.	Introducción.	95
5.2.	Efecto de la temperatura sobre la densidad de salmueras pesadas.	97
5.3.	Efecto de la densidad sobre la velocidad de corrosión.	109
6.	Consideraciones ambientales y de seguridad	
6.1.	Introducción	122
6.2.	Guía de seguridad para mezcla y manejo de salmueras inorgánicas.	123
6.3.	Perfil, salud, seguridad y ambiente de las sales inorgánicas.	129
6.4.	Biodegradación	132
6.5.	Optimizando la calidad de las salmueras de alta densidad	135
7.	Validación y discusión de resultados	
7.1.	Introducción	137
7.2.	Programa de computo	137
7.3.	Validación	140
8.	Conclusiones y Recomendaciones	148
•	Nomenclatura	150
•	Bibliografía	151
•	Apéndice	155

## LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1	Serie Galvánica en agua de mar.	30
Tabla 3.2	Comparación de MPY con expresiones métricas equivalentes	40
Tabla 3.3	Bacterias conocidas para causar Corrosión Influenciada Microbiológicamente.	57
Tabla 4.1	Clasificación de Salmueras Pesadas.	73
Tabla 4.2	Características de diversos materiales densificantes.	73
Tabla 4.3	Efecto de la composición en la Temperatura de Cristalización.	74
Tabla 4.4	Viscosidades naturales y fluidos típicos de salmueras claras.	77
Tabla 4.5	Características de los Polímeros Solubles en Agua para Control de Viscosidad, suspensión y Filtración.	77
Tabla 4.6	Propiedades de una salmuera de Bromuro de Calcio de 14.2 Lb/gal.	87
Tabla 4.7	Propiedades de una salmuera de Bromuro de Calcio de 19.2 Lb/gal.	87
Tabla 4.8	Propiedades típicas de salmuera de formiato cercanamente saturadas a 20°C.	89
Tabla 4.9	Corrosividad de un formiato de sodio al 45% w/w en un acero de alta resistencia AISI 4145.	91
Tabla 4.10	Composición de la Formulación del Formiato de Potasio Utilizado para una Prueba de Daño a la Permeabilidad.	92
Tabla 4.11	Prueba de Daño a la Permeabilidad con una Formulación del Formiato de Potasio.	92
Tabla 5.1	Valores para los parámetros y constantes de las ecuaciones 5.4 a 5.8	101
Tabla 5.2	Datos experimentales de la densidad del agua.	102
Tabla 5.3	Datos de velocidad de corrosión en salmueras de alta densidad a 350°F y 400°F (Acero N-80)	110
Tabla 5.4	Datos de velocidad de corrosión en salmueras de alta densidad (Acero 1010)	111
Tabla 6.1	Variación del pH con la densidad y la composición de las salmueras pesadas.	126
Tabla 6.2	Toxicidad de oral de varias sales.	131
Tabla 6.3	Cuadro comparativo de toxicidad de sales de formiato en especies marinas.	131
Tabla 6.4	OECD, Procedimiento de prueba aeróbica de	

	biodegradabilidad rápida.	135
Tabla 6.5	Estándares mínimos de calidad para fluidos de terminación de alta densidad.	136
Tabla 7.1	Concentraciones de las sales para preparar salmueras pesadas en el rango de 1.81-2.30 gr/cc (15.1 a 19.2 lb/gal).	139
Tabla 7.2	Comparación de resultados para el cálculo de la densidad de una salmuera.	141

## LISTA DE FIGURAS

		<b>Pagina</b>
Figura 3.1	Diagrama esquemático de la disolución de metal, liberando un ion metálico $M^{2+}$ en solución y un electrón metálico $e^-$ , los cuales son consumidos por la reducción de $H^+$ a $H_2$ .	21
Figura 3.2	Diagrama del efecto en el incremento en la velocidad de corrosión con aumentos de potencial E y polarización anódica $\epsilon_a$ .	24
Figura 3.3	Pasividad a potenciales de oxidación por arriba de $E_p$ .	25
Figura 3.4	Diagrama de las diferentes formas de corrosión.	27
Figura 3.5	Representación esquemática de una celda galvánica	31
Figura 3.6	Efecto del PH sobre la corrosión del hierro, usando HCl y NaOH para controlar el PH del agua, conteniendo oxígeno disuelto.	42
Figura 3.7	Esquema del diagrama de polarización mostrando que los efectos metalúrgicos sobre los procesos de disolución aniónicos no tienen efecto sobre la corrosión del acero al carbón o hierro, controlado por la difusión de oxígeno disuelto a $i_{lim}$ .	43
Figura 3.8	Efecto del oxígeno disuelto sobre la corrosión del hierro en agua conteniendo 165 ppm de $CaCl_2$ .	47
Figura 3.9	Efecto de la temperatura sobre el hierro en agua conteniendo oxígeno disuelto.	50
Figura 3.10	Efecto de la concentración de NaCl sobre la corrosión del hierro en soluciones aireadas.	53
Figura 3.11	Efecto de la profundidad del agua de mar sobre la corrosión del acero.	54
Figura 3.12	Diagrama de los posibles procesos los cuales ocurren durante la picadura del acero o hierro con actividad biológica.	58
Figura 3.13	Diagrama Potencial/PH mostrando la condiciones de estabilidad para el agua y sus productos de descomposición, oxígeno e hidrógeno.	61
Figura 3.14	Diagrama Pourbaix para el hierro. Todas las especies disueltas a actividades de $10^{-6}$ g-equiv/L.	61
Figura 4.1	Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de diferentes sales.	64
Figura 4.2	Densidad contra concentración de un sistema de salmuera de dos sales.	71
Figura 4.3	Densidad contra concentración de un sistema de salmuera de tres sales.	72

Figura 4.4	Rango de densidades obtenidas al preparar salmueras con las diferentes sales inorgánicas.	74
Figura 4.5	Viscosidades de salmuera de "verano" y de " invierno" conteniendo $\text{CaCl}_2$ , $\text{CaBr}_2$ y/o $\text{ZnBr}_2$ , no se añadió viscosificante.	76
Figura 4.6	Viscosidad de $\text{CaBr}_2$ - $\text{ZnBr}_2$ a Diferentes Temperaturas.	76
Figura 4.7	Curva típica de enfriamiento de una salmuera libre de sólidos.	80
Figura 4.8	Solubilidad del Bromuro de Calcio.	83
Figura 4.9	Cristalizador.	84
Figura 4.10	Temperatura de cristalización de la salmuera como una función de la densidad para el cloruro de sodio, cloruro de potasio y formiato de sodio.	89
Figura 4.11	Temperatura de cristalización de la salmuera como una función de la densidad para el formiato de potasio, acetato de potasio, cloruro y bromuro de sodio.	90
Figura 4.12	Perfil de la temperatura de cristalización del formiato de cesio.	90
Figura 4.13	Efecto de partículas de sólidos en medidas de punto de cristalización en salmuera de $\text{Br}_2\text{Ca}$ de 14.7 lb/gal.	93
Figura 5.1	Datos experimentales de la densidad a diferentes temperaturas.	103
Figura 5.2	Ajuste de los valores del agua a diferentes temperaturas por medio de una regresión polinomio de sexto grado.	104
Figura 5.3	Comparación de los valores calculados y experimentales del cloruro de calcio puro a 25° y 100°C.	105
Figura 5.4	Comparación de los valores calculados y experimentales del bromuro de calcio puro a 25° y 100°C.	105
Figura 5.5	Comparación de los valores calculados y experimentales del bromuro de cinc puro a 25° y 100°C.	106
Figura 5.6	Valores calculados de la densidad de una solución de cloruro de calcio a 25°C.	107
Figura 5.7	Valores calculados de la densidad de una solución de cloruro de calcio a 100°C.	107
Figura 5.8	Valores calculados de la densidad de una solución de bromuro de calcio a 25°C.	108
Figura 5.9	Valores calculados de la densidad de una solución de bromuro de calcio a 100°C.	108
Figura 5.10	Valores calculados de la densidad de una solución de bromuro de cinc a 25°C.	109
Figura 5.11	Valores calculados de la densidad de una solución de bromuro de cinc a 100°C.	109
Figura 5.12	Datos de la velocidad de corrosión para salmueras de $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2$ en un acero N-80 en un rango de	

	temperatura de 350-400°F.	113
Figura 5.13	Superficie ajustada por medio de una análisis de regresión multivariable empleando un modelo lineal (polinómico de segundo grado).	115
Figura 5.14	Gráfica de los valores observados (experimentales) contra los valores calculados por el modelo lineal.	115
Figura 5.15	Superficie ajustada por medio de una análisis de regresión exponencial empleando un modelo no lineal.	117
Figura 5.16	Gráfica de los valores observados (experimentales) contra los valores calculados por el modelo no lineal.	118
Figura 5.17	Datos de la velocidad de corrosión para salmueras de $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2$ en un acero 1010 en un rango de temperatura de 250-400°F.	119
Figura 5.18	Superficie ajustada por medio de una análisis de regresión multivariable empleando un modelo lineal (polinómico de segundo grado).	119
Figura 5.19	Gráfica de los valores observados (experimentales) contra los valores calculados por el modelo lineal.	120
Figura 5.20	Superficie ajustada por medio de una análisis de regresión exponencial empleando un modelo no lineal	121
Figura 5.21	Gráfica de los valores observados (experimentales) contra los valores calculados por el modelo no lineal.	122
Figura 6.1	Perfil de biodegradación para el formiato de sodio a una concentración de 31.2 mg/l, de acuerdo a la OECD protocolo 301 E	132
Figura 6.2	Perfil de biodegradación para el formiato de potasio a una concentración de 30.4 mg/l, de acuerdo a la OECD protocolo 301 E.	133
Figura 7.1	Concentración requerida para tres sales para preparar una salmuera pesada de 15.2 a 19.4 lb/gal, con una pureza del 100%.	139
Figura 7.2	Concentración requerida para tres sales para preparar una salmuera pesada de 15.1 a 19.39 lb/gal, con una pureza del 95% para el $\text{CaCl}_2$ .	140
Figura 7.3	Concentración requerida para tres sales para preparar una salmuera pesada de 15.1 a 19.5 lb/gal, con una pureza del 95% para el $\text{CaCl}_2$ .	140
Figura 7.4	Diagrama de bloques del programa principal "Salmuera" para el cálculo del perfil de densidad de una salmuera pesada y la velocidad de corrosión.	142
Figura 7.5	Ejemplo No1 del cálculo de la densidad de una salmuera pesada y la velocidad de corrosión, según referencia 12.	143
Figura 7.6	Estado mecánico del pozo exploratorio Kuzam-1.	145

Figura 7.7	Ejemplo # 2 del calculo del perfil de densidad de una salmuera pesada y la velocidad de corrosión para el pozo Kuzam-1.	146
Figura 7.8	Estado mecánico del pozo exploratorio Mison-1.	147
Figura 7.9	Ejemplo # 3 del calculo del perfil de densidad de una salmuera pesada y la velocidad de corrosión para el pozo Mison-1.	148

## RESUMEN

El objetivo de este trabajo es conocer el comportamiento de la densidad de una salmuera pesada, preparada con cloruro de calcio, bromuro de calcio y bromuro de cinc, en función de la temperatura a la que estará sujeta, su composición y sobre todo la velocidad de corrosión que ésta tendrá sobre la tubería de producción en que estará contenida.

En este trabajo se presenta el modelo propuesto por D. C. Thomas para el cálculo de la densidad de una salmuera pesada conteniendo cloruro de calcio, bromuro de calcio y bromuro de cinc, en función de su composición y temperatura. Para calcular la velocidad de corrosión se utilizó un método estadístico por medio de regresiones en tres dimensiones, para ajustar datos de laboratorio disponibles en función de la temperatura, densidad de la salmuera y el tiempo que el acero estará en contacto con la salmuera, para así obtener una ecuación que represente este fenómeno.

En esta forma es posible obtener el perfil de densidad y velocidad de corrosión que se tendría en un pozo, partiendo del cálculo de una densidad equivalente y un gradiente de temperatura, obteniendo la composición de la salmuera que se requerirá para realizar la operación que se está diseñando.

Para realizar lo anterior se presenta un programa de cómputo, el cual permite calcular el perfil de densidad y la velocidad de corrosión que se tendrá dentro del pozo y los resultados obtenidos se comparan con datos publicados en literatura de la Sociedad de Ingenieros Petroleros (Society of Petroleum Engineers). Además se presentan ejemplos con datos de pozos de la Región Marina de Petróleos Mexicanos.

Finalmente se llega a la conclusión de que la máxima corrosión se obtiene a partir de que la salmuera entra en contacto con el acero y otro aspecto que ningún autor ha considerado en el cálculo de la densidad de las salmueras, es la pureza de las sales. Además, se observó que la velocidad de corrosión disminuye en forma exponencial con respecto al tiempo.

## **CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN**

La producción y vida útil de los pozos puede mejorarse mediante la aplicación de fluidos y técnicas de terminación y reparación de pozos, comprobadas por su efectividad en la industria petrolera a nivel mundial. Los fluidos de terminación y reparación, son diseñados para controlar la presión de la formación productora mientras se realiza la terminación o se hacen trabajos de mantenimiento al pozo.

Los fluidos utilizados comúnmente en la terminación de los pozos son: agua de mar, agua dulce, diesel y fluidos de perforación y algunas veces salmueras libre de sólidos. Es obvio que la disponibilidad y economía favorecen el uso del agua de mar y agua dulce, pero sus desventajas son: baja densidad, contienen sólidos contaminantes y carecen de un control de calidad. Como fluidos empacantes no reúnen las características necesarias debido a la baja densidad y para el caso de los fluidos de perforación por su alto contenido de sólidos, provocando que no se pueda recuperar el aparejo de producción y más aún, dañar la permeabilidad de la formación productora por la invasión de las partículas en suspensión.

Se ha comprobado que de todos los fluidos de terminación y reparación de pozos, los más ventajosos son las salmueras libre de sólidos en suspensión. Las salmueras protegen la formación productora, proveen un alto rango de densidades para controlar la presión de formación, son versátiles en su manejo, y por ende son excelentes como fluidos empacantes. Sus pocas desventajas son la necesidad de utilizar equipos de seguridad adecuados para el personal y el relativo al alto costo, sin embargo, todo esto se compensa a lo largo de la vida productiva del pozo por los beneficios de realizarle una buena terminación o reparación.

Los fluidos empacantes se colocan en el espacio anular para prever una columna hidrostática necesaria para controlar el pozo en caso de que exista una falla de cualquier accesorio del aparejo de producción. También se utiliza para reducir la presión diferencial entre: el interior de la tubería de producción y el espacio anular, entre el intervalo disparado y el espacio anular.

Debido a que los yacimientos petroleros cada vez se alcanzan a mayores profundidades, y por consiguiente la presión de fondo de estos es elevada. Durante la etapa de terminación o reparación de este tipo de pozos se hace indispensable el uso de fluidos empacantes de una mayor densidad.

Normalmente en México se utilizan los fluidos de perforación o “lodos de perforación” como fluidos empacantes, lo cual lleva consigo que con el tiempo se tengan problemas en la recuperación del aparejo de producción, debido a la depositación de sólidos en el espacio anular, comprendido entre el empacador y los sellos multi-v, así como el daño ocasionado al intervalo productor también causado por los sólidos del fluido de control.

Actualmente se dispone de salmueras pesadas que sustituyen el empleo de los fluidos de perforación como fluido empacante, debido a que se disponen de rangos de densidades del orden de 1.25 gr/cc hasta 2.28 gr/cc (11.6 - 19 lb/gal), evitando los problemas anteriormente señalados.

Puesto que las salmueras pesadas son de bajo PH, debido a la hidrólisis del bromuro de zinc ( $ZnBr_2$ ), presentan las más altas velocidades de corrosión. La velocidad de corrosión de estas salmueras puede ser disminuida utilizando aditivos tales como; inhibidores de corrosión, secuestrantes de oxígeno y/o biocidas.

La corrosión se define como la degradación química (oxidación) de los metales, por la reacción con el medio ambiente. Esto se debe a que forman un sistema termodinámicamente inestable. Aunque la termodinámica indica la posibilidad de una determinada reacción no dice nada acerca de la velocidad a la que va a ocurrir. El hecho de que ciertas velocidades de reacción son lentas es lo que permite utilizar los metales.

La corrosión se ve fuertemente incrementada, debido a que los pozos son cada vez más profundos, por la presencia de grandes esfuerzos, el empleo de aleaciones de alta resistencia a los esfuerzos y la severidad del medio ambiente,

Los fenómenos de corrosión se pueden clasificar según el proceso o la forma en que se producen. La clasificación según el proceso es: la corrosión química y la electroquímica, y según la forma es posible tener; corrosión uniforme, corrosión por picadura, corrosión intergranular y corrosión bajo esfuerzos.

La clasificación según el proceso es útil cuando se estudian los mecanismos de ataque, sin embargo, si se quiere evaluar el daño producido por la corrosión, resulta más conveniente la clasificación según la forma.

Los compuestos que promueven la corrosión en el acero en las operaciones petroleras son el oxígeno, el bióxido de carbono, el ácido sulfhídrico, las salmueras y los ácidos. Así también las bacterias.

Los principios de corrosión, la velocidad a la que se deterioran los metales y los efectos de la temperatura, deben de ser entendidas para determinar el tiempo en que estos tipos de salmueras pueden estar contenidas como fluido empacante en el espacio anular (Tubería de producción-Tubería de revestimiento), con el propósito de minimizar los efectos corrosivos.

## **CAPÍTULO 2.- REVISIÓN DE LITERATURA.**

Desde años anteriores el estudio de los problemas de corrosión al utilizar salmueras pesadas en las operaciones de terminación y reparación de pozos ha tenido un gran interés en la industria petrolera, debido a los problemas que se evitan al utilizar este tipo de fluidos. Por lo anterior, un gran número de trabajos de investigación han sido desarrollados para comprender mejor los mecanismos y efectos que se desarrollan al utilizar salmueras pesadas en los espacios anulares. A continuación se describe lo más relevante de cada uno de los artículos seleccionados.

Charles M. Blair<sup>1</sup> (1972), presenta un procedimiento para medir instantáneamente la velocidad de corrosión en salmueras bajo condiciones similares a aquellas encontradas en los campos petroleros. Los ritmos de adsorción y desadsorción de un inhibidor en ambiente medianamente ácido, utilizando una salmuera anaeróbica saturada con dióxido de carbono fueron inferidos de la medición de la velocidad de corrosión. La velocidad de adsorción fue también estudiada en salmueras saturadas con ácido sulfhídrico.

Ambas velocidades de adsorción y desadsorción aparecen para ser fuertemente dependientes sobre la concentración del inhibidor durante el periodo de adsorción. Es decir, que la velocidad de corrosión es inversamente proporcional a la concentración del inhibidor cuando se alcanza el equilibrio de adsorción. De los resultados obtenidos, se sugieren métodos para mejorar la aplicación de inhibidores en el campo. Por otra parte, salmueras saturadas con dióxido de carbono a una atmósfera de presión presentarán velocidades de corrosión alrededor de un medio de aquellas presentadas por salmueras saturadas con ácido sulfhídrico a la misma presión. Los sistemas de sulfuros responden más rápidamente a los inhibidores catiónicos.

L. Wendorff<sup>2</sup> (1974), Menciona que mezclas de bromuro de calcio, cloruro de calcio y agua proporcionan una salmuera libre de sólidos con densidades arriba de 1.86 gr/cc (15.5 lb/gal). Los primeros trabajos de engravamiento, consolidación de arena y otros tipos de reparaciones fueron realizados con fluidos claros no-dañinos "salmueras", teniendo densidades muy altas. Salmueras preparadas con cloruro de calcio o mezclas de bromuro de calcio-cloruro de calcio tienen muy baja velocidad de corrosión natural. Estas velocidades de corrosión pueden disminuirse con la adición de un inhibidor. Se dispone de una serie de aditivos solubles al ácido para reducir la pérdida de fluido e incrementar la viscosidad y así poder utilizarse en cualquier situación que se tenga en un pozo petrolero, puesto que no son tóxicas y son seguras ecológicamente. Este autor presenta una serie de datos de las propiedades de la salmuera de bromuro de calcio-cloruro de calcio sin aditivos y salmueras con aditivos. La forma en que estos sistemas de salmueras pesadas pueden utilizarse para resolver problemas de pozos, también se discuten.

Los fluidos de perforación son algunas veces usados para mantener el control durante las operaciones de perforación, terminación o reparación. Cuando estos fluidos se utilizan en zonas altamente permeables, un extenso o un irreparable daño a la formación puede resultar. Tal daño puede ser minimizado o reparado por el uso de una nueva salmuera como fluido de terminación densificada con cloruro de calcio y bromuro de calcio.

James L. Rike<sup>3</sup> (1980), presenta las bondades de utilizar fluidos libres de sólidos, debido a su evidente efectividad durante las operaciones de terminación y especialmente en el incremento en la productividad del pozo.

También, menciona que aún pequeñas cantidades de sólidos (500 ppm) en los fluidos de terminación y reparación puede ser suficiente para taponar los túneles de los disparos, los canales atrás de la tubería, empacamientos de grava y las fracturas. Este taponamiento es responsable de que muchos pozos produzcan del 10 al 85% de su potencial.

Ralph S. Millhone<sup>4</sup> (1983), este autor se enfoca sobre la prevención del daño a la formación durante la terminación del pozo, a través de la adecuada selección del fluido de terminación, la presión de balance y el material para las pérdidas de circulación. Aplicaciones de campo se describen y se aboca a la prevención del daño a la formación donde sea posible. Extensas referencias son proporcionadas para buscar más detalles sobre fluidos de baja densidad, fluidos limpios y material para pérdidas de circulación no dañinos.

En 1983 Thomas E. Hudson y D. D. Schmidt<sup>5</sup>, estudiaron por primera vez el efecto de la temperatura y la composición sobre la velocidad de corrosión de salmueras pesadas. En este estudio se concluye que para proteger la inversión realizada en pozos profundos, las compañías petroleras han incrementado el uso de salmueras pesadas en las operaciones de perforación y reparación de pozos, para disminuir el daño a la formación. Existe también interés en la utilización de salmueras pesadas como fluido de empaque, debido a que contiene niveles muy bajos de partículas, lo que permite la fácil recuperación de los empacadores durante las operaciones de reparación.

El problema que se tiene al perforar pozos profundos es la alta temperatura de fondo (mayores de 162°C). Las altas temperaturas se encuentran en formaciones geopresionadas que requieren fluidos de muy altas densidades para contener la presión de formación. También, la corrosión del acero por la salmuera a altas temperaturas se debe de tomar en cuenta.

Las salmueras que contienen bromuro de cinc son más corrosivas que las salmueras preparadas solamente con cloruro de calcio y bromuro de calcio. Las soluciones de bromuro de cinc son ácidas, y la acidez de estas salmueras conduce a la corrosión por la reacción de los protones con el acero metálico para formar acero ferroso y gas hidrógeno. Cuando se intenta disminuir la acidez por corrosión agregando una base, como la cal, varios hidratos de

hidróxido de cinc se precipitan. Las velocidades de corrosión pueden solamente ser disminuidas agregando un inhibidor de corrosión.

Una variedad de salmueras se obtienen variando la concentración de  $ZnBr_2$ ,  $CaCl_2$  y agua en las formulaciones. Generalmente, las bajas concentraciones de  $ZnBr_2$ , bajan la acidez. De la experiencia obtenida, se llega a la conclusión que la velocidad de corrosión de las salmueras es una función de la densidad o sea de su concentración.

Se presentan los efectos que la temperatura y la densidad tienen sobre la velocidad de corrosión. Así, también se recomienda que cuando se utilicen salmueras pesadas a elevadas temperaturas, a éstas se debe de realizar una serie de pruebas para determinar su corrosividad antes de que se utilicen. El tipo de tubería de producción, la temperatura y el intervalo de tiempo que permanecerán en el pozo, afectará la velocidad de corrosión y deberá ser incluida en las pruebas. La mayoría de las compañías de servicio pueden proporcionar estas pruebas, si se les solicita con suficiente tiempo antes que se utilice la salmuera.

Clark and J.T. Hubbard<sup>6</sup> (1983), comentan que la aplicación de salmueras pesadas como fluidos de terminación libres de sólidos han sido excelentes tanto técnicamente como económicamente en las operaciones de terminación y reparación de pozos. El uso de sales inorgánicas tales como el cloruro de calcio, bromuro de calcio, bromuro de cinc y bromuros de sodio contribuyen al desarrollo de sistemas de sales muy complejos. Como la densidad y complejidad de estos sistemas llegan a ser más detallados, los requerimientos para realizar un óptimo diseño del fluido de terminación son de mayor importancia.

Cuando una solución de salmuera es enfriada suficientemente, se alcanza una temperatura a la cual la solución estará saturada. Por lo tanto, una disminución en la temperatura resultará en la precipitación de sales de la

solución. La temperatura a la cual una cantidad de calor es liberada y transferida entre los cristales, con tal que no ocurra un super enfriamiento, se le conoce como el punto de cristalización de la solución.

Una salmuera libre de sólidos formulada correctamente deberá tener el punto de cristalización óptimo para las condiciones de temperatura a la que ésta estará expuesta. Un procedimiento semiautomático recientemente desarrollado consiste en construir una curva de enfriamiento de cada salmuera probada. Esta curva de enfriamiento permite la determinación del potencial de superenfriamiento, de la temperatura de cristalización termodinámica y de la temperatura para disolver el último cristal.

El cristizador que se utiliza es un dispositivo que proporciona un registro permanente de la curva de enfriamiento con una razonable exactitud, lo cual ayuda en el desarrollo de tablas de la formulación de salmueras libre de sólidos, la densidad de la salmuera, y/o el ajuste del punto de cristalización y análisis de salmueras con impurezas y/o con aditivos.

Iraj Ershaghi<sup>7</sup> (1983), realizó un estudio para determinar la viscosidad de salmueras sintéticas conteniendo cloruro de sodio, cloruro de potasio y cloruro de calcio, con rangos de concentración de 0.99 a 16.667 % en peso y a temperaturas arriba de 275 °C. Del uso de los datos derivados de laboratorio, presentan un método según el cual la viscosidad de una salmuera geotérmica puede ser estimada conociendo solamente su composición.

Scheuerman<sup>8</sup> (1983), comenta que las salmueras libres de sólidos son utilizadas en operaciones de terminación y reparación de pozos y una técnica para minimizar las pérdidas de salmueras de alta densidad en el fondo, es colocando una píldora de salmuera viscosificada a través de la zona ladrona. La Hidroxietilcelulosa (HEC) es el polímero utilizado más frecuentemente para este propósito. Por lo anterior, en este artículo se discuten las propiedades de la Hidroxietilcelulosa (HEC) con una salmuera delgada y se presenta una guía

para su uso en el control de pérdidas de fluido en las operaciones de terminación y reparación de pozos.

Spies<sup>9</sup> (1983), presenta los resultados de dos años de experiencia usando salmueras de alta densidad como fluido de terminación en campos costa afuera de Texas. Esta experiencia ha resultado en un número de mejoras en los métodos de campo sobre el manejo y uso de estos fluidos en la realización de terminaciones de engravamiento en pozos anormalmente presionados. Debido a que la densidad del fluido requerida es del rango de 1.797 a 1.869 gr/cc (15.0 a 15.6 lb/gal) y el fluido tiene un costo de varios cientos de dólares por barril, el costo de pérdidas de fluido o fluido contaminado ha sido un factor de gran importancia, el cual debe considerarse siempre al llevarse a cabo estas terminaciones. Se han desarrollado métodos de terminación en un esfuerzo para minimizar los costos del fluido, mantener el control del pozo, maximizar la productividad y minimizar el tiempo de equipo en la terminación. Los métodos desarrollados incluyen aquellos para la limpieza de disparos, empacamientos de grava, remoción de sólidos, control de la densidad, control de pérdidas de fluido y prevención de la cristalización.

Joe B. Bradburn y Satish K. Karla<sup>10</sup> (1983), comentan que una excelente terminación y explotación de hidrocarburos de pozos profundos de alta presión y alta temperatura y que contenga CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S en el gas producido, pueden ser acompañados por el desarrollo de programas de mitigación de la corrosión durante las etapas iniciales de la perforación y terminación. Los programas de mitigación que han proporcionado seguridad, confiabilidad y efectividad se dirigen a tres áreas críticas; (1) selección de la tubería de producción, (2) métodos de tratamiento de la corrosión y (3) el diseño de la terminación. Estas tres áreas cuando son apropiadamente estudiadas y evaluadas, dan como resultado un programa satisfactorio para disminuir la corrosión y un pozo con una baja frecuencia de reparaciones. Además, otro aspecto importante que se

debe de considerar, es la selección del inhibidor de corrosión apropiado a cada situación particular de un pozo.

Hudson<sup>11</sup> (1983), menciona que un nuevo agente adelgazador ha sido desarrollado para el control de pérdidas de fluido de salmueras limpias. Este control es de gran interés durante la terminación y reparación de un pozo, debido a que muchas salmueras limpias son costosas (arriba de 800 dólares/bl de acuerdo a su concentración). La pérdida de estos fluidos a la formación pueden llegar a ocasionar que una terminación y/o reparación eleve significativamente su costo. Desde el punto de vista seguridad, la pérdida de salmueras hacia la formación puede crear una reducción en la presión hidrostática, lo cual podría incrementar el potencial de que se presente un descontrol en el pozo.

Los agentes desarrollados recientemente funcionan en salmueras con densidades desde 1.09 a 2.30 gr/cc (9.1 a 19.2 lb/gal). Estos agentes son superiores a los polímeros tradicionalmente usados, debido a que estos inician a crear viscosidad instantáneamente, sin la formación de "ojos de pescado". La viscosidad desarrollada en las salmueras limpias a través de la adición de estos materiales puede romperse fácilmente en la superficie con la adición de pequeñas cantidades de aditivos rompedores disponibles comúnmente. Salmueras conteniendo estos polímeros muestran poco o ningún daño permanente a la formación. Las propiedades de los materiales, como aditivos de control de pérdida de fluido, su características no dañinas y sus propiedades reológicas de salmueras adelgazadas se describen. Casos históricos soportan las ventajas de estas propiedades.

D.C. Thomas<sup>12</sup> (1984), desarrolló un modelo para predecir la densidad de una salmuera conteniendo  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  y  $\text{ZnBr}_2$  en su composición. Este modelo toma en cuenta los efectos de presión y temperatura usando datos de la

literatura y los resultados experimentales. Se presentan el desarrollo teórico y la ecuaciones que se obtuvieron en este estudio.

Este modelo ha sido comparado a datos de salmueras publicados y se ajustan a los datos correspondientes de estos pozos. El modelo predice los efectos de temperatura sobre las soluciones de cloruro de calcio, bromuro de calcio y bromuro de cinc. El efecto de la presión sobre estos fluidos es despreciable y está menos documentado, pero donde los datos están disponibles para propósitos de comparación el modelo se ajusta a temperatura arriba de 93°C (200°F).

Métodos de predicción de la densidad de las salmueras son necesarios en los cálculos de las presiones en un control de pozo, en el control de los costos de los fluidos y es el factor de mayor importancia en la optimización de los fluidos de terminación. Este trabajo presenta la primera aplicación de una moderna solución termodinámica a problemas de campo utilizando salmueras como fluido de terminación.

E.Y. Chen y R.B. Chen<sup>13</sup> (1984), comentan que el monitoreo de la corrosión microbial es siempre difícil debido a la naturaleza sensible de las bacterias y la falta de correlaciones entre la bacteria generalmente encontrada y su actividad bacterial. Este problema, por lo tanto, se incrementa en grandes campos petroleros con sistemas de agua debido a sus dimensiones y las dificultades ejemplificadas. Este artículo discute algunas técnicas de monitoreo actualmente utilizadas en la industria petrolera, sus limitaciones y posibles áreas para mejorarlas.

Akauge y P. Fotland<sup>14</sup> (1986), manifiestan que el comportamiento de fase de tres diferentes sistemas de surfactantes aniónicos SAS (Secondary Alkaline-sulfonate), SDBS (Sodium Dodecyl Sulfonate) y TBPE (Tri-Butil Phenol Ether-4 Ethoxy-Sulfonate) han sido estudiados como una función, tanto de la temperatura (0-100°C) como de la presión (1-1500 bar). Se encontró que un

incremento en la presión favorece la formación de una pequeña fase de microemulsión. Una tendencia similar es observada a elevadas temperaturas, con la excepción del TBPE el cual muestra una anómala dependencia a la temperatura. El efecto de la presión se encuentra para correlacionar con cambios en ACN (Alkane Carbon Number) para todos los sistemas surfactantes.

T.E. Hudson<sup>15</sup> (1986), trata directamente con salmueras pesadas y la corrosión de las salmueras. Métodos y técnicas son descritas, las cuales pueden ser utilizadas para el control de la corrosión. Las conclusiones relacionadas para este tema en este artículo, son basadas sobre 5,000 puntos de datos sobre corrosión generados en laboratorio y campo utilizando la tecnología. Las salmueras utilizadas en este estudio fueron de una, dos y tres mezclas de sales, cuyas densidades variaron de 1.0 a 2.30 gr/cc (8.4 a 19.2 lb/gal). Las pruebas de temperatura y presión variaron de 100° a 500°C y de 1,000 a 10,000 psi respectivamente. La duración de estas pruebas varió de 1 a 90 días y los grados de tubería utilizados fueron 1008, J-55, N-80 y P-110

A.M. Ezzat y J.J. Augsburger<sup>16</sup> (1986), realizaron una revisión a nivel mundial de las operaciones de reparación, indicando que se tienen costos extremadamente altos, debidos a las operaciones de recuperación de la tubería de producción pegada por el asentamiento de sólidos de los lodos de perforación en el espacio anular. Los lodos base agua o base aceite de altas densidades no son suspensiones estables cuando se encuentran bajo condiciones estáticas por grandes períodos de tiempo. Las altas temperaturas y/o contaminación de estos lodos con el gas o aceite producido, destruye las propiedades originales de suspensión, lo cual permite a los sólidos del lodo y materiales densificantes, asentarse en la cima del empacador y rodear la tubería de producción. Por lo tanto se deben de realizar costosas operaciones de limpieza y pesca.

Durante la limpieza, se presentan complicaciones tales como: pegadura de la tubería lavadora, fugas en la tubería de revestimiento, descontrol, daño a la formación, las cuales son muy costosas. Cuando estas complicaciones ocurren, muchos pozos tienen que ser taponados y abandonados. La mayoría de estos problemas podrían ser eliminados utilizando fluidos empacantes libres de sólidos. Una salmuera y/o mezcla de salmueras de alta densidad han sido probadas para determinar su naturaleza corrosiva. Un inhibidor inorgánico fue desarrollado y probado en el campo. Los datos obtenidos tanto de laboratorio como de campo son presentados con sus respectivas conclusiones.

En los últimos años, muchos pozos profundos en el Golfo de México con altas temperaturas y altas presiones, han sido satisfactoriamente terminados con salmueras pesadas inhibidas, las cuales fueron también utilizadas como fluido empacante. Algunos de estos pozos fueron reparados, y la tubería de producción y el empacador fueron recuperados fácilmente y no se observó una corrosión significativa.

L.N. Morgenthaler<sup>17</sup> (1986), comenta que al utilizar fluidos libre de sólidos se elimina la mayor causa de daño a la formación, que es la invasión de partículas finas. Las salmueras pesadas tienen niveles extremadamente altos de electrolitos disueltos, comparadas con el agua de formación. Es bien conocido que la disminución radical del contenido de electrolitos, puede hinchar y dispersar las arcillas y por lo tanto disminuir la permeabilidad de la formación productora.

Pruebas de flujo en una sola fase fue realizada en parte para evaluar el potencial desfavorable de la interacción roca-fluido con yacimientos típicos de arena, que podría resultar del incremento en electrolitos asociados con salmueras pesadas como fluido de terminación. La concentración de electrolitos en salmueras pesadas también aumenta la posibilidad de una desfavorable interacción con agua de formación. De los resultados obtenidos, indicaron que

interacciones desfavorables con el agua de formación son la mayor causa potencial de daño a la formación con salmueras pesadas.

La viscosidad de las salmueras pesadas, podría tender a un pobre desplazamiento de la salmuera por el aceite durante el contra flujo, después de la invasión a la formación. Pruebas de flujo en dos fases fueron realizadas para investigar el impacto de este efecto sobre la permeabilidad al aceite. Estas pruebas demostraron que la recuperación de la permeabilidad al aceite después de la invasión de la salmuera es lenta pero finalmente completa.

Dentro de sus conclusiones comentan que salmueras de 1.60 a 2.30 gr/cc (13.4 a 19.2 lb/gal) formuladas con varias combinaciones de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  y  $\text{ZnBr}_2$ , no causan daño a la formación debido a su desfavorable interacción en cualquiera de los núcleos probados. El daño observado con altas concentraciones de salmueras preparadas con  $\text{CaBr}_2$  y/o  $\text{CaCl}_2$  mayores de 1.70 gr/cc (14.2 lb/gal), es causado por la precipitación de sales de calcio solubles al ácido. Salmueras con densidades mayores de 1.70 gr/cc (14.16 lb/gal) deben de prepararse con un mínimo de 8% de  $\text{ZnBr}_2$  para bajar su PH y para prevenir la precipitación de sales. Estos resultados sugieren que la incompatibilidad de las salmueras con el agua de formación es una causa potencial de daño a la formación.

N.P. Kemp y D.C. Thomas<sup>18</sup> (1987), exponen que las soluciones electrolíticas conteniendo altas concentraciones de sales tales como el cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, bromuro de sodio y bromuro de cinc, tienen varias aplicaciones importantes en el campo petrolero. Las así llamadas "salmueras pesadas" son usadas como fluidos de terminación libre de sólidos. Las salmueras son también un mayor constituyente de muchos sistemas de fluidos de perforación, incluyendo tanto a los lodos base agua como a los lodos base aceite. Este artículo describe el comportamiento de la densidad de soluciones de salmueras conteniendo una sola sal o mezcla de sales bajo condiciones variantes de temperatura y presión. Ejemplos son dados para

utilizar el modelo de densidad derivado para calcular la presión diferencial de fondo y además el contenido de sólidos en las salmueras. El modelo propuesto se puede utilizar para temperaturas arriba de 174°C (345°F).

J.V. Fisk y D.E. Jamison<sup>19</sup> (1988), presentan las propiedades reológicas y filtración dinámica de los fluidos de perforación a temperaturas de 477°K (204°C), sistemas de presión a 101 Mpa y presiones diferenciales de 1.2 Mpa. Tres tipos de fluidos, aceite mineral, aceite diesel y agua fueron considerados a varias temperaturas y presiones.

Los datos presentados fueron obtenidos con el sistema de pruebas DYNAMIC HPHT® y un dispositivo de filtración de laboratorio. El sistema de pruebas DYNAMIC HPHT® se midió simultáneamente la reología, la densidad y las propiedades de filtración dinámica de fluidos a presiones y temperaturas de 140 Mpa y 644°K. Un reómetro de cilindros coaxiales es utilizado en este sistema. Los fluidos son filtrados radialmente a través de núcleos cilíndricos de cerámica, disponibles con varias permeabilidades y diámetro de poro promedio. El esfuerzo de corte puede ser aplicado a la interface del fluido con un cilindro coaxial rotatorio.

A.M. Ezzat<sup>20</sup> (1988), formularon un fluido de emulsión inversa compuesto de salmueras tales como NaCl, NaBr, CaBr<sub>2</sub> y ZnBr<sub>2</sub> emulsionado en aceite (diesel, crudo o aceite mineral) mezclado a un surfactante no-ionico. Pruebas de laboratorio se realizaron para definir las características de la emulsión y desarrollar métodos para controlar las propiedades reológicas del fluido y la estabilidad de la emulsión a elevadas temperaturas.

Este sistema tiene aceite como fase externa y la estabilidad de la emulsión en la mayoría de los casos esta unida a la homogeneidad y fineza de las gotas de la salmuera dispersa. La estabilidad de la emulsión también esta relacionada a sus viscosidad y a la fuerza de la película interfacial formada por el emulsificante cubriendo las gotas de salmuera.

Para aplicaciones como fluido de empaque, las emulsiones inversas libre de sólidos, ofrecen algunas ventajas sobre los lodos convencionales base aceite y base agua. El fluido es virtualmente no conductivo y por lo tanto, ofrece una mayor protección anti-corrosiva que un lodo convencional base agua y que las salmueras. Esto podría proporcionar características de protección a la formación y resolver muchos problemas tales como el hinchamiento de arcillas y la invasión de sólidos. Este nuevo tipo de fluido de terminación podría ser ideal para disparos, perforación y trabajos de engravamiento. Este tipo de emulsiones pueden ser filtradas a través de filtros menores a 10 micrones y pueden ser reutilizadas posteriormente.

Este nuevo fluido de terminación ha sido usado satisfactoriamente en el campo como fluido de empaque y como fluido de perforación, para probar un yacimiento el cual fue perforado con un lodo convencional base aceite.

M. Cikes<sup>21</sup> (1988), presentan el caso del pozo Kal-4, el cual fue terminado a la profundidad de 3,455-3,404 mts. Fue probado a un gasto máximo de 11.8 MMSCF de gas y 1,660 BPD de condensado y una presión de fondo fluyendo de 2,540 psi. Este pozo también produce H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. La presión de la formación era de 6,890 psi y una temperatura de 182°C (360°F). Posteriormente, después que el pozo fue controlado con un fluido libre de sólidos de alta densidad (salmuera de bromuro de calcio) para realizarle un reparación, fue puesto en producción. Durante las siguientes semanas la producción fue declinando rápidamente hasta no producir, debido a la acumulación de condensados en la tubería de producción. El análisis de la prueba, indicó un severo daño a la formación causado por la depositación de sulfato de calcio tanto en los disparos como en la formación. Este artículo presenta el diseño que se utilizó para vencer este daño, así como los análisis que se realizaron. También, comentan los aspectos químicos de la depositación y disolución del sulfato de calcio.

R.H. Hausier y D.W. Stegmann<sup>22</sup> (1988), presentan un estudio que describe el comportamiento de varios inhibidores bajo diferentes condiciones, con el objetivo de determinar las concentraciones óptimas para su uso en aplicaciones de campo. Un total de 10 inhibidores de 5 clases diferentes de aditivos químicos, fueron evaluados con cuatro procedimientos de prueba diferentes (dos a presión atmosférica y diferentes PH y las otras dos a altas presiones), incrementando la severidad de la corrosión por CO<sub>2</sub>. Se establecieron curvas de comportamiento/concentración para cada inhibidor en cada una de las pruebas. De estas pruebas, la concentración efectiva de inhibidor fue definida como aquella para alcanzar una velocidad de corrosión en estado permanente de 0.1 mm/a (4 mpy) o 0.0254 mm/a (1 mpy).

Los procedimientos e inhibidores probados fueron comparados con las concentraciones efectivas. También, se observó que la concentración de inhibidor es dependiente sobre la severidad de las condiciones ambientales de corrosión, es decir, si alguno aumenta el otro también aumentará.

Los principales efectos por los cuales estos inhibidores fueron evaluados son: PH, presión parcial de CO<sub>2</sub> y velocidad. Mientras algunos inhibidores fueron sensitivos al PH otros no lo fueron, por lo que a bajos PH se debe de utilizar una concentración mayor. Solamente una formulación de un inhibidor fue afectada por las altas presiones parciales de CO<sub>2</sub>. Para todos los inhibidores, altas concentraciones de inhibidores fueron necesarias a altas velocidades.

Henry Sutano y V. A. W. Semerad<sup>23</sup> (1990), este artículo detalla la experiencia con corrosión en espacios anulares de pozos petroleros en el campo Arun en el norte de Sumatra, Indonesia. Los pozos en este campo característicamente tienen altas temperatura, altos gastos, altas presiones y los fluidos producidos contienen constituyentes potencialmente corrosivos tales como el CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S. El campo Arun ha estado en producción alrededor de 10 años y un gran número de pozos han sido reparados una o dos veces. Estas reparaciones han detectado problemas de corrosión que tienden a cambiar las

técnicas de terminación y se ha enfocado la atención sobre un método para monitorear y para detectar la corrosión en espacios anulares.

Es una práctica normal llenar el espacio anular entre la última tubería de revestimiento cementada en el pozo y el aparejo de producción con un fluido de empaque no corrosivo. Varios tipos de fluidos de empaque se han utilizado en los pozos Arun, y algunos de estos fluidos han causado problemas de corrosión no anticipados, por lo que se debe de programar una reparación, con el propósito de cambiar el fluido de empaque.

N. G. Smart<sup>24</sup> (1982), determinaron la velocidad de corrosión a temperaturas de 60°C y 120°C a varias concentraciones de soluciones de haluro de cinc. Los efectos del haluro de calcio fueron investigados. Las velocidades de corrosión fueron más bajas en soluciones conteniendo bromuros, que en soluciones conteniendo cloruros. Por otra parte, bajas velocidades de corrosión fueron observadas en soluciones conteniendo haluro de calcio que en soluciones de haluro de cinc. La naturaleza compleja de una solución de haluro de cinc se discute a detalle en este artículo. La estructura del hidrógeno enlazado en el agua fue disminuida grandemente en presencia de haluros, y una disminución máxima en hidrógeno enlazando especies se presentó en presencia de soluciones de haluro de calcio. La estructura de la interfase del fierro fue determinada después de la inmersión del fierro en una solución concentrada de haluro de cinc a 120°C por dos semanas. En una solución pura de cloruro de cinc, la superficie del espécimen llegó a estar cubierta con hidróxido de cinc. En una solución de cloruro de calcio más bromuro de calcio y bromuro de cinc, una gran cantidad de óxido ferroso ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) fue identificado sobre la superficie del cupón. En este trabajo, se investiga la electroquímica involucrada en los procesos de corrosión, la solución química de haluros de cinc concentrados y la estructura de la interfase del fierro después de su inmersión de estas soluciones a altas temperaturas.

C. Q. Simpson y R. D. Gdanski<sup>25</sup> (1993), comentan que para entender los principios fundamentales que controlan los mecanismos de inhibición de corrosión, cálculos mecánicos cuánticos han sido realizados con tres inhibidores de corrosión y sus productos de reacción, resultado del ataque de los átomos de hidrógeno. Los resultados de estos cálculos y el análisis de la diferencia de energía entre electrones fueron correlacionados con datos experimentales de pruebas de corrosión. Basados en estos datos correlacionados, una reacción para los mecanismos de inhibición es sugerida, que los factores que controlan la efectividad de inhibición sean determinados y se hacen algunas recomendaciones para mejorar los inhibidores de corrosión.

Por otra parte, el uso de un aceite refinado aromático inhibido como fluido de empaque reducirá o eliminará el agua libre en el espacio anular. Por lo tanto, la corrosión externa sobre una sarta de tubería de producción de 7" causada por la reacción de la fase de agua libre y el CO<sub>2</sub> del gas producido, no será tan severa como la corrosión provocada por lodos de emulsión inversa o salmueras de cloruro de calcio como fluido de empaque.

J. D. Downs (1993)<sup>26</sup>, comenta que después de mas de 30 años de desarrollar y mejorar, la tecnología para la formulación de haluros base salmuera, para trabajos de perforación y como fluidos de terminación, esta relativamente desarrollada. Sin embargo, las salmueras de haluro todavía exhiben ciertas deficiencias en su comportamiento que puede limitar significativamente su utilidad.

Pruebas de laboratorio indican que una serie de sistemas de salmueras orgánicas en las sales metálicas alcalinas de ácido fórmico tienen un rango prometedor de propiedades que son superiores a aquellas de las salmueras de haluros en casi todos los aspectos. Las características sobresalientes de las sales de formiato son:

- Pueden proporcionar salmueras de alta densidad que no son peligrosas y son compatibles con los aceites "crudos".

- Son biodegradables y ecológicas.
- Con su característica anti-oxidante, pueden proteger a los viscosificantes y polímeros de pérdida de fluido contra la degradación térmica arriba de 150°C.
- Son compatibles con agua de formación conteniendo sulfatos y carbonatos.

Se anticipa que las salmueras de formiatos pronto encontrarán aplicación como fluidos de perforación de alto rendimiento y como fluido de terminación para un gran número de operaciones donde los fluidos convencionales tienen dificultades para encontrar las especificaciones requeridas.

C. L. Fortenberry (1993)<sup>27</sup>, menciona en su artículo que la Espectroscopia Ultravioleta (UV) puede ser utilizada para detectar bajos niveles de inhibidores de corrosión orgánicos en el agua producida. Un método analítico se desarrolló utilizando un espectrómetro Ultravioleta. Las especificaciones de manejo, preparación de las muestras, y métodos para estabilizar muestras para análisis posteriores han sido desarrollados. El método es utilizado rutinariamente en el campo como parte de un programa de monitoreo de la corrosión. El comportamiento de los inhibidores de corrosión, entre el aceite y el agua, puede también ser observado aplicando esta técnica.

G. B. Chitwood y W. R. Coyle (1994)<sup>28</sup>, concluyeron que de acuerdo a la evidencia reunida sobre el equipo de terminación corroído, la velocidad de corrosión está fuertemente influenciada por el oxígeno disuelto. Además, datos de campo han demostrado una severa corrosión sobre el equipo fabricado de acero inoxidable 9Cr-1Mo y 17-4PH. La experiencia sugiere que mientras la corrosión es minimizada por la exclusión de oxígeno, las limitaciones prácticas de agua tratada e instalaciones superficiales de inyección requieren un enfoque diferente. El acero inoxidable Dúplex fue investigado en laboratorio y se encontró ser un acero prometedor. Subsecuentemente, equipo de terminación hecho de este material fue puesto en servicio y se comporta sin fallas.

Una vez que se ha revisado la literatura técnica publicada sobre la utilización de salmueras de alta densidad en las operaciones realizadas en la industria petrolera, se observa que una de las principales preocupaciones al utilizar salmueras pesadas, es la corrosión que estas provocan en los equipos y en las tuberías.

El alcance que se pretende al realizar este trabajo es estudiar el efecto de la temperatura y la composición de salmueras de alta densidad sobre la velocidad de corrosión. El efecto de la presión no se estudiará porque su influencia es mínima; también, se pretende desarrollar un modelo que simule estos efectos, con el propósito de prever problemas relacionados con la corrosión al emplear salmueras pesadas.

Asimismo, se tratarán aspectos ecológicos y de seguridad que se deben de considerar al utilizar y preparar salmueras de alta densidad como fluidos de terminación y reparación de pozos.

## **CAPÍTULO 3.- MECANISMOS DE CORROSIÓN.**

### **3.1. Introducción.**

La corrosión puede ser definida como un ataque destructivo de un metal por medio de una reacción química o electroquímica con su medio ambiente. Este término puede referirse a un proceso o al daño causado por tales procesos. De acuerdo a su definición general, otros materiales tales como la cerámica, el plástico o el concreto, también pueden estar sujetos a procesos de corrosión.

Existe una buena razón para tratar la corrosión metálica separadamente de la deterioración o decadencia de otros materiales. Dado que los metales tienen una alta conductividad, su corrosión es generalmente de una naturaleza electroquímica. El deterioro químico de un material eléctricamente no conductivo, tales como los plásticos y las cerámicas, está gobernada por otros principios fisicoquímicos. Al deterioro por causas físicas no se le llama corrosión, pero se describe por erosión o desgaste. Algunas veces, el ataque químico se acompaña de un deterioro físico como se describe por los términos: corrosión-erosión, desgaste corrosivo o corrosión por raspadura.

La corrosión se debe a que se forma un sistema termodinámicamente inestable. Aunque la termodinámica indica la posibilidad de una determinada reacción no dice nada a cerca de la velocidad a la que va a ocurrir.

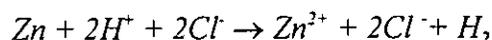
Debido a que la mayoría de los procesos de corrosión son de una naturaleza electroquímica, se iniciará con ciertos elementos electroquímicos, después sobre los tipos de procesos de corrosión y diagramas potencial-PH como bases de los estudios de corrosión. Además, se revisarán los principios de las pruebas de corrosión.

### **3.2. Reacciones Electroquímicas<sup>29</sup>.**

Un ejemplo de corrosión entre el cinc y el ácido clorhídrico se representa por la siguiente reacción:



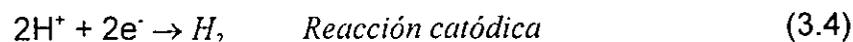
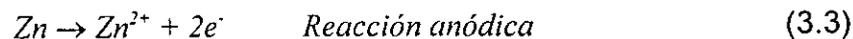
El cinc reacciona con la solución de ácido, formando cloruro de cinc soluble y liberando burbujas de hidrógeno sobre la superficie. Reacciones tales como estas son utilizadas para limpiar superficies de cualquier metal y aleación. En forma iónica la reacción es:



Eliminando  $\text{Cl}^-$  de ambos lados de la reacción, resulta:



Así, la misma reacción de corrosión podría ocurrir en ácido sulfúrico. La reacción (3.2) puede ser separada como sigue:



La reacción (3.3), se define como la reacción anódica, es una oxidación en la cual la valencia del cinc aumenta de 0 a +2, liberando electrones, mientras la reacción (3.4), se define como la reacción catódica, es una reducción en la cual el estado de oxidación del hidrógeno disminuye de +1 a 0, consumiendo electrones.

La reacción compuesta involucrando transferencia de carga o intercambio de electrones se presenta en la Figura 3.1. Los metales disueltos por la reacción (3.3) liberan electrones en el volumen de metal los cuales emigran a la superficie adjunta, donde reaccionan con el hidrógeno en solución para formar  $\text{H}_2$  por la reacción (3.4). La suma de (3.3) y (3.4), da como resultado la reacción (3.2).

Agua es requerida como medio para transportar los iones, tales como  $Zn^{2+}$  y  $H^+$ , y se le llama electrolito.

La separación de la reacción (3.2) para dar (3.3) y (3.4) con intercambio de electrones,  $e^-$ , es artificial a menos que exista alguna evidencia de que los electrones son involucrados. Cuando un exceso de electrones es suministrado a un metal en la Figura 3.1, se observa que la velocidad de corrosión, expresada por la reacción anódica (3.3), es reducida, mientras que la velocidad de reacción de evolución del hidrógeno (3.4) es incrementada. Todas las reacciones de corrosión en agua involucran una reacción anódica tal como (3.3): la aplicación de un potencial negativo con exceso de electrones siempre disminuye la velocidad de corrosión. Está es la base de la protección catódica para la mitigación de corrosión de tuberías, estructuras de perforación costa afuera y tanques de acero conteniendo agua caliente.

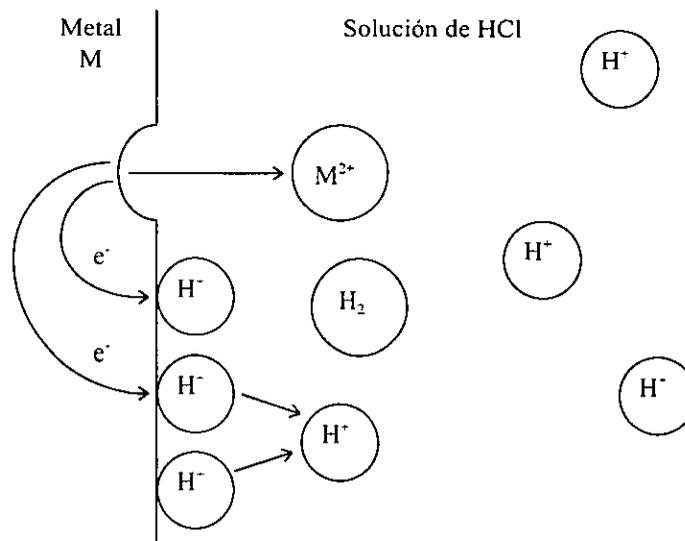


Figura 3.1.- Diagrama esquemático de la disolución de metal, liberando un ion metálico  $M^{2+}$  en solución y un electrón metálico  $e^-$ , los cuales son consumidos por la reducción de  $H^+$  a  $H_2$ <sup>(29)</sup>.

Así de esta manera, todas las reacciones corrosivas acuosas son consideradas para ser del tipo electroquímico. La mayoría de las reacciones de corrosión involucran agua ya sea en la fase líquida o en la fase condensada. Aún, algunas reacciones de corrosión "secas" sin agua comprenden la

transferencia de carga en un electrolito en estado sólido y son consideradas todavía del tipo electroquímicas.

Para metales corrosivos, la reacción anódica invariablemente es de la forma



Otros ejemplos adicionales a la reacción (3.3) son:



Reacciones de reducción catódica significantes para corrosión son unos cuantos números. La más simple y una de las más comunes es la reducción de iones de hidrógeno (3.2) en una solución ácida. Otra es la reducción de un ion óxidado en solución por una reacción redox, el ejemplo más importante es la reducción de iones férricos a iones ferrosos,



Otras reacciones, tales como



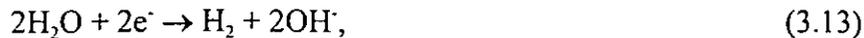
no están presentes frecuentemente y son consecuentemente menos importantes. La reducción de oxígeno disuelto es algunas veces observado en soluciones neutras o ácidas expuestas al medio ambiente. Las respectivas reacciones de reducción son:



y



En ausencia de todas las otras reacciones de reducción, el agua estará reducida por



la cual es equivalente a (3.2), considerando la disociación de agua a  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  y restando  $\text{OH}^-$  de ambos lados de la reacción.

### 3.3. Polarización

Las reacciones electroquímicas tales como las reacciones (3.3) y (3.4) proceden solamente a velocidades finitas. Si existen para que se lleve a cabo para la reacción (3.4), el potencial en la superficie llega a ser más negativo, sugiriendo que el exceso de electrones con su carga negativa se acumulan en la interfase metal-solución para reaccionar. Por lo tanto, la reacción no es suficientemente rápida para acomodar todos los electrones libres. Esta carga de potencial negativo se denomina polarización catódica. Similarmente, una deficiencia de electrones en el metal liberado por la reacción (3.3) en la interfase produce una carga de potencial positivo llamada polarización anódica. Como la deficiencia (polarización) llega a ser más grande, la tendencia para la disolución anódica será mayor. La polarización anódica, por lo tanto, representa una fuerza de acción para la corrosión por medio de la reacción anódica (3.3). Cuando el potencial superficial medido es más positivo, la fuerza de oxidación (o corrosión) de la solución aumenta debido a que la polarización anódica es más grande.

En una solución electrolítica acuosa, la superficie alcanzará un potencial en estado permanente,  $E_{corr}$ , el cual depende de la habilidad y la velocidad a la cual los electrones pueden ser intercambiados por las reacciones anódicas y catiónicas. Como el potencial superficial aumenta por arriba de  $E_{corr}$  hasta  $E$ , la velocidad de reacción anódica o velocidad de corrosión generalmente aumenta, como se muestra en la Figura 3.2. La polarización anódica se define como  $\varepsilon_a = E - E_{corr}$ . Sin polarización, la fuerza de acción más ligera podría

producir muy altas velocidades, y la línea en la Figura 3.2 podría ser horizontal con pendiente cero.

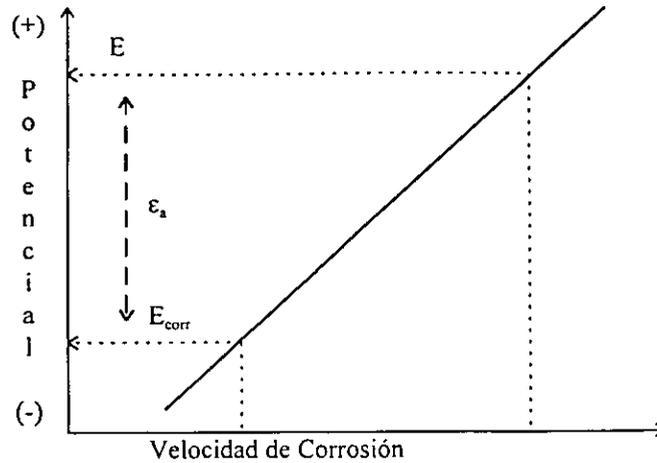


Figura 3.2. Diagrama del efecto en el incremento en la velocidad de corrosión con aumentos de potencial  $E$  y polarización anódica  $\epsilon_a$  <sup>(29)</sup>.

### 3.4. Pasividad

En cualquier metal, incluyendo al acero, níquel, cromo, titanio y cobalto, la velocidad de corrosión disminuye sobre algún potencial crítico  $E_p$ , como se muestra en la Figura 3.3. Esta resistencia a la corrosión por arriba de  $E_p$ , a pesar de una alta fuerza de acción para la corrosión ( es decir, alta polarización anódica), se define como pasividad. Por debajo de  $E_p$  las aleaciones se corroen a una velocidad relativamente alta. Las velocidades de corrosión pasiva son muy bajas; una reducción de  $10^3$  a  $10^6$  veces por debajo de la velocidad de corrosión en estado activo no es inusual. La pasividad es causada por la formación de una película superficial delgada protectora de óxido hidratado que actúa como una barrera para la reacción anódica de disolución. Dependiendo del potencial, o fuerza de oxidación de la solución, una aleación puede existir en estado pasivo por arriba de  $E_p$  o en estado activo por debajo de éste. Por ejemplo, el acero inoxidable tipo 304 está pasivo en ambientes aireados pero activo en agua salada desaireada.

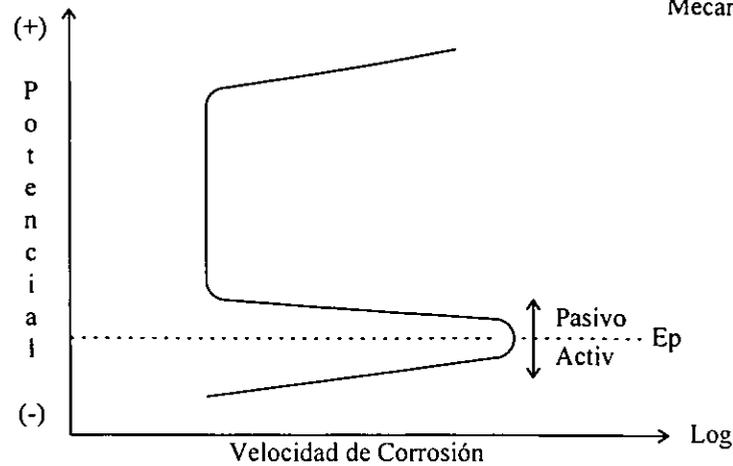


Figura 3.3.- Pasividad a potenciales de oxidación por arriba de  $E_p$ <sup>(29)</sup>.

La pasividad puede llegar a crear problemas si no se atiende. Debido a que la película pasiva es delgada y algunas veces frágil, su rompimiento puede resultar en formas localizadas impredecibles de corrosión, incluyendo picadura, corrosión en grietas y fragilización por corrosión bajo esfuerzo.

### 3.5. Corrosión Electroquímica.

La destrucción de los metales por corrosión ocurre por.

- Un ataque químico directo a altas temperaturas 260°C en ambientes secos,
- Por procesos electroquímicos a bajas temperaturas en ambientes en presencia de agua.

La corrosión ataca a los metales durante las operaciones en pozos petroleros a través de un proceso electroquímico en presencia de electrolitos contenidos en fluidos de perforación, terminación, reparación, fluidos de empaque y de los mismos fluidos contenidos en las formaciones.

Los compuestos que promueven la corrosión en el acero en las operaciones petroleras son el oxígeno, el bióxido de carbono, el ácido sulfhídrico, las salmueras y los ácidos. Así también las bacterias.

Los fenómenos de corrosión se pueden clasificar según el proceso o la forma en que estos se producen, es decir:

Segun el Proceso { *Corrosion Quimica: Aquellos casos en el que el metal reacciona con un medio no ionico(oxidacion en aire a alta temperatura).*  
*Corrosion Electroquimica: Considerados desde el punto de vista de la participacion de iones metali cos, todos los procesos son electroquimi cos. Sin embargo esta implica un transporte simultaneo de electricidad a traves de un electrolito.*

Segun la Forma { *Corrosion Uniforme*  
*Corrosion Galvanica*  
*Corrosion por Grieta*  
*Corrosion por Picadura*  
*Rompimiento Inducido Ambientalmente*  
*Fragilizacion por Hidrogeno*  
*Corrosion Inter granular*  
*Corrosion – Erosion*

Las diferentes formas de corrosión se presentan esquemáticamente en la Figura 3.4.

La clasificación según el proceso es útil cuando se estudian los mecanismo de ataque, sin embargo, si se quiere evaluar el daño por la corrosión, resulta más conveniente la clasificación según la forma.

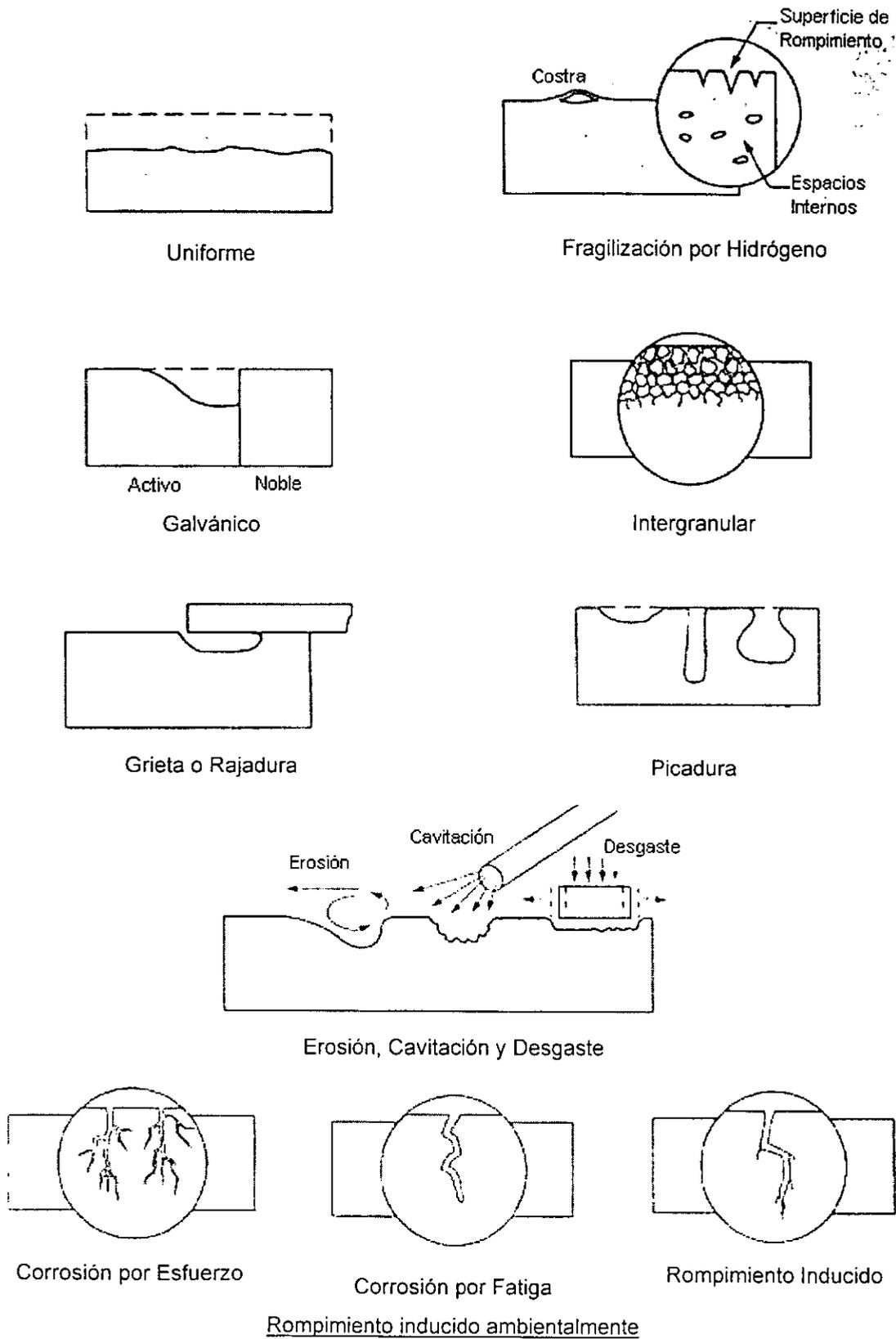


Figura 3.4.- Diagrama de las diferentes formas de corrosión<sup>(29)</sup>.

La electroquímica es la base de la teoría generalmente aceptada de la corrosión de los metales. Para que exista corrosión electroquímica deben presentarse los siguientes elementos y condiciones.

- La presencia de un potencial eléctrico que permita el intercambio continuo de iones metálicos entre la fase metálica y acuosa.
- La presencia de un ánodo y un cátodo para mantener las reacciones simultáneas de oxidación y reducción en la interfase metal-líquido.
- Un electrolito a través del cual se lleva a cabo el flujo de iones negativos y positivos.
- Un conductor externo entre el ánodo y el cátodo que cierre el circuito.

Las condiciones que promueven la oxidación son:

1. Diferencia de energía en forma de gradiente de esfuerzos o reacciones químicas a través de la superficie del metal en contacto con una solución corrosiva.
2. Diferentes concentraciones de sales u otros iones corrosivos en el electrolito.
3. Diferencia en la cantidad de depósitos, ya sean sólidos o líquidos sobre la superficie metálica.
4. Los gradientes de temperatura sobre la superficie metálica en contacto con una solución corrosiva.
5. Diferencias composicionales en los metales.
6. Diferentes grados de aeración del metal.
7. Corrientes parásitas del subsuelo.

### **3.6. Formas de Corrosión.**

La corrosión uniforme es la que más tonelaje de metal consume. Por otra parte las otras formas de corrosión localizadas son más insidiosas y difíciles de predecir y controlar. Mientras la corrosión localizada no consume tanto material,

la penetración y falla son algunas veces más rápidas. El daño por hidrógeno, es más de un resultado metalúrgico, que de una forma de corrosión.

### 3.6.1. Corrosión Uniforme.

La corrosión uniforme es una remoción uniforme y regular de metal provocada en la superficie de un cuerpo. Para la corrosión uniforme, la corrosión ambiental debe tener el mismo acceso a todas las partes de la superficie del metal y el metal así mismo debe ser metalúrgico y composicionalmente uniforme. Estos requerimientos no son comunes en los equipos operando y algún grado de no uniformidad es tolerada dentro de la definición de corrosión uniforme.

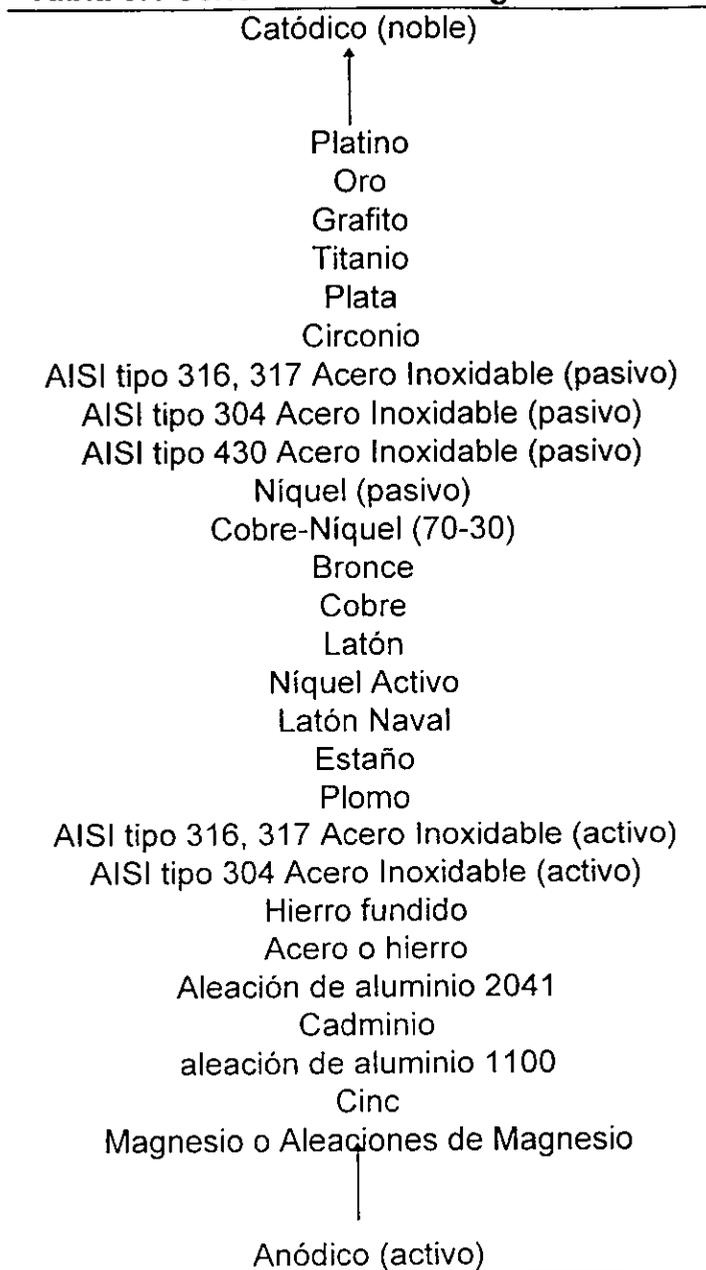
La corrosión atmosférica es probablemente el ejemplo más común de corrosión uniforme a una velocidad visualmente aparente. Otro ejemplo, frecuentemente citado es la corrosión uniforme del acero en una solución ácida. Otras formas de corrosión localizada son mucho menos predecibles y se evitan donde quiera que sea posible. Así, la corrosión uniforme es preferida desde un punto de vista técnico debido a su predecibilidad y por lo tanto, aceptable en diseño.

### 3.6.2. Corrosión Galvánica.

Cuando dos aleaciones similares son unidas en presencia de un electrolito corrosivo, una de ellas es preferentemente corroída mientras la otra se protege de la corrosión. Cualquiera de las dos aleaciones tienen diferente potencial de corrosión  $E_{corr}$ . Varias aleaciones útiles son listadas a manera de  $E_{corr}$  en la Serie Galvánica abreviada que se presenta en la Tabla 3.1. Por otra parte, cualquier aleación será preferencialmente corroída cuando se funde con otra aleación con una potencial más positivo o noble en la Serie Galvánica. Al mismo tiempo, la aleación más noble es protegida de la corrosión. El potencial

negativo, preferencialmente la aleación corroída en la unión, es decir, es activa en la Serie Galvánica.

**Tabla 3.1 Serie Galvánica en agua de mar<sup>(29)</sup>**



Aunque la serie de la Tabla 3.1 es específica para agua de mar aireada, diferencias con otras soluciones de corrosividad moderadamente alta son generalmente menores. Es notable que aceros inoxidable y el níquel pueden existir en estado tanto pasivo como activo. Un potencial inverso y una corrosión

galvánica impredecible en aceros inoxidable u otras aleaciones fundidas puede resultar sí las condiciones son suficientemente inestables para permitir que el acero inoxidable alterne entre el estado pasivo y activo.

Este tipo de corrosión galvánica se presenta cuando se suelda una brida de acero al carbón a una tubería de acero inoxidable. La brida de acero es activa con respecto a la tubería de acero inoxidable, como se muestra en la Tabla 3.1 y es corroída preferencialmente cerca de la soldadura.

Si se emplean dos metales diferentes tales como el cinc y el cobre, y si ambos se colocan en agua y se une a los metales en su parte externa al electrolito, se creará una condición de corrosión, similar a la Figura 3.5. Esta celda galvánica sencilla muestra un tipo particular de corrosión que se presenta cuando dos metales diferente son expuestos a un electrolito y son físicamente conectados exteriormente, derivándose así su nombre de corrosión galvánica.

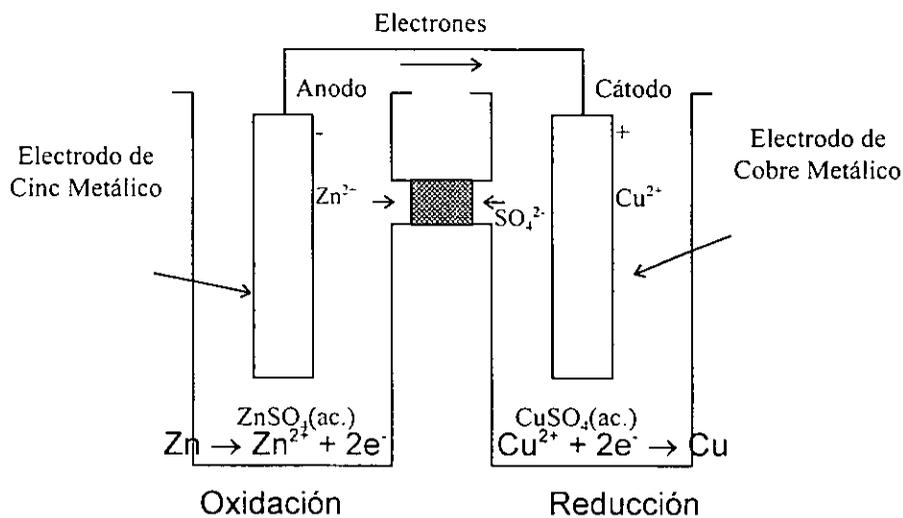


Figura 3.5.- Representación esquemática de una celda galvánica<sup>(29)</sup>.

Los átomos de cinc en contacto al perder electrones, entran al agua como iones de cinc cargados positivamente. Los electrones liberados por la oxidación

de los átomos de cinc viajarán a través del cable desde el ánodo de cinc hacia el cátodo de cobre, pero nunca lo alcanzarán debido a la reacción química que se está efectuando con el electrolito. En este proceso los átomos de agua son también ionizados, los átomos de hidrógeno en el agua se convierten en iones de hidrógeno cargados positivamente al ceder electrones y en iones hidróxilos cargados negativamente, al ganar electrones.

Los iones de hidrógeno positivos buscan obtener sus electrones perdidos y los toman del cátodo de cobre que ahora tiene en abundancia electrones que liberaron los átomos de cinc cuando fueron ionizados. Así, el ión hidrógeno se convierte en molécula de hidrógeno una vez que alcanza el balance. Los iones hidróxilos negativos comparten su exceso de electrones con los iones de cinc y también alcanzan un balance.

Si no sucede nada más en el sistema, los átomos de hidrógeno se agrupan en el cátodo de cobre en forma de gas (polarización), formando un buen escudo entre éste y el electrolito, pero el oxígeno vuelve a reaccionar y se enlaza con los átomos de hidrógeno para formar agua una vez más.

Esta acción expone al cátodo al electrolito, restableciendo el circuito eléctrico y permitiendo que el proceso de corrosión continúe.

Las reacciones electroquímicas que ocurren simultáneamente en las áreas catódicas y anódicas de los metales, provocando problemas son:

1. En el cátodo, el ión hidrógeno  $H^+$  desplaza electrones de la superficie catódica, para formar el gas hidrógeno  $H_2$ , como se mostró en la reacción (3.3).

Si existe oxígeno, los electrones son removidos del metal, por la reducción del oxígeno, de acuerdo a las reacciones (3.11) y (3.12) en una solución ácida y en una solución neutra o alcalina respectivamente.

2. En el ánodo, un ión metal por ejemplo el  $Zn^{2+}$  es liberado de su posición estructural por la pérdida de electrones y pasa a la solución como un ión

soluble, o reacciona con otro componente del medio para formar sales, es decir:



Los átomos de los metales son arreglos de estructuras de enrejados simétricos. Estos se pueden considerar como partículas que se sujetan unas con otras por sus electrones. Si un potencial eléctrico se aplica al sistema éstos electrones estarán en constante movimiento a través de la estructura enrejada del metal. Si los electrones son desprendidos de sus órbitas, el catión resultante no se mantendrá en la estructura cristalina del metal, entonces la solución electrolítica penetrará a la estructura. La corrosión electroquímica es simplemente el proceso de liberación de éstos cationes de la estructura del metal, debida a la remoción de los electrones.

Un valor positivo para un potencial de electrodo, significa que el electrodo tiene una tendencia relativamente fuerte a ganar electrones.

Al presentarse dos electrodos con signos de potencial diferente, uno positivo y otro negativo, el electrodo de potencial positivo actuará como agente oxidante. Al existir dos electrodos, ambos con signo de potencial negativo, el electrodo menos negativo siempre actúa como agente oxidante.

Se sabe que la corrosión electroquímica ocurre cuando existen: un potencial eléctrico, un ánodo y un cátodo, un electrolito y una conexión externa. Por lo tanto la corrosión cesará si se elimina cualquiera de éstos componentes, éste es el principio de reducción de la corrosión.

### 3.6.3. Corrosión por Grieta o Rajadura.

La corrosión de una aleación es algunas veces mayor en los pequeños volúmenes protegidos de la grieta creada por contacto con otros materiales. El segundo material puede ser parte de un sujetador (ya sea un tornillo, remache, arandela, etc) de la misma o diferente aleación, un depósito de lodo, arena u

otro sólido insoluble o una junta o empacamiento no metálico. La corrosión por grieta parece ser el título preferido para una grieta metal-metal. Depósitos de corrosión o junta de corrosión son términos algunas veces utilizados cuando un material no metálico forma una grieta sobre una superficie de metal. Si la grieta formada en diferentes aleaciones o si el depósito es conductivo ( por ejemplo, magnetita o grafito), la corrosión por grieta puede ser compuesta por efectos galvánicos.

La corrosión dentro de una grieta puede ser causada en exposición ambiental por la retención de agua, mientras la superficie exterior puede desaguarse y secarse.

La corrosión por grieta de aceros inoxidable en una solución salada aireada es ampliamente conocida. Los productos de corrosión de Fe, Cr y Ni, los principales componentes del acero inoxidable, se acumulan en la grieta y forman soluciones de cloruro muy ácidos en la cual las velocidades de corrosión son muy altas.

#### **3.6.4. Corrosión por Picadura.**

El ataque localizado en una superficie de alguna manera resistente produce corrosión por picadura. Las picadura pueden ser profundas, someras o sobrecortadas, como se muestra en la Figura 3.4. Los aceros inoxidable y aleaciones de níquel con cromo dependen de una película pasiva para resistir la corrosión y son especialmente susceptibles a picarse por un rompimiento local de una película en sitios aislados.

#### **3.6.5. Rompimiento Inducido Ambientalmente.**

La fractura frágil de una aleación normalmente dúctil en presencia de un ambiente que cause una corrosión uniforme mínima se define como rompimiento inducido ambientalmente (EIC, por sus siglas en ingles Environmentally Induced

Cracking). Tres relacionados pero distintos tipos de falla son incluidos en EIC: rompimiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC, por sus siglas en ingles Stress Corrosion Cracking), rompimiento por corrosión bajo fatiga (CFC, por sus siglas en ingles Corrosion Fatigue Cracking), y rompimiento inducido por hidrógeno (HIC, por sus siglas en ingles Hydrogen-Induced Cracking).

El rompimiento por corrosión bajo esfuerzo ocurre en aleaciones con un esfuerzo de tensión estático en presencia de condiciones ambientales específicas. Los metales puros son comparativamente resistentes al rompimiento por corrosión bajo esfuerzo. Una película superficial pasiva bajo condiciones de oxidación debe estar presente, y las velocidades de corrosión son consecuentemente bastante bajas. Una especie específica de disolución es algunas veces requerida. Por ejemplo, los aceros inoxidable son susceptibles en cloruros a altas temperaturas, latón en soluciones de amonio y aceros al carbón en nitratos.

El rompimiento por corrosión bajo fatiga ocurre bajo esfuerzos cíclicos en un ambiente corrosivo. La susceptibilidad a los ritmos de rompimiento por fatiga sin corrosión se incrementan frecuentemente con la presencia de un ambiente corrosivo. Tanto las aleaciones como los metales puros son susceptibles y no se requiere un ambiente específico. Marcas microscópicas son algunas veces observadas donde los productos de corrosión se acumulan durante la propagación discontinua del frente de rompimiento. Sin embargo, las marcas pueden también ser causadas por diferencias en deformaciones macroplásticas donde la propagación del rompimiento es interrumpido y marcas pueden estar presentes con poca o no visible corrosión.

El rompimiento inducido por hidrógeno es causado por la difusión del hidrógeno en las aleaciones cuando la reacción el hidrógeno evoluciona, reacción (3.4), la cual produce hidrógeno atómico en la superficie durante la corrosión, galvanizado, limpieza o protección catódica. Aunque el rompimiento de corrosión bajo esfuerzo algunas veces muestra más ramificaciones, el rompimiento tiene de alguna manera una apariencia muy similar. Sin embargo,

el rompimiento inducido por hidrógeno es acelerado por polarización catódica, mientras el rompimiento de corrosión bajo esfuerzo y bajo fatiga son eliminados.

El rompimiento inducido por hidrógeno generalmente predomina sobre el rompimiento de corrosión bajo esfuerzo en aceros al carbón y aleaciones bajas, aceros inoxidable, aleaciones de aluminio y aleaciones de titanio, los cuales han sido fundidas, tratadas térmicamente o trabajadas al frío para obtener la máxima resistencia.

### **3.6.6. Fragilización po hidrógeno.**

El rompimiento inducido por hidrógeno (HIC) y el daño de ductibilidad por niveles relativamente bajos de hidrógeno son reversibles a cierto grado, si al hidrógeno se le permite escapar por cocción a elevadas temperaturas. Otros efectos a mayores niveles de hidrógeno son generalmente irreversibles. El *ataque por hidrógeno* es la reacción de hidrógeno con carburos en acero para formar metano, resultando en la descarburación, superficies vacías y ampulosas. Las *ampollas de hidrógeno* o pequeños rompimientos por hidrógeno llegan a ser evidentes cuando los espacios internos llenados con hidrógeno erupcionan en la superficie. Los espacios vacíos son formados cuando el hidrógeno atómico emigra desde la superficie a defectos internos e inclusiones, donde el gas de hidrógeno molecular puede explotar, generando suficiente presión interna para deformar y romper el metal localmente.

### **3.6.7. Corrosión Intergranular.**

Impurezas reactivas pueden segregar, o elementos inertes tales como el cromo pueden ser reducidos a granos. Como resultado, los granos o regiones adyacentes son algo menos resistentes a la corrosión y una corrosión preferencial en los granos puede ser suficientemente severa para desprenderlos fuera de la superficie. Así, la corrosión intergranular (IGC, por sus siglas en

ingles InterGranular Corrosion), algunas veces se denomina ataque intergranular, es un problema común en algunos sistemas de aleaciones.

La mejor forma de corrosión intergranular conocida ocurre en aceros inoxidable cuando tratamientos de calor reducen las fronteras de grano del cromo por la reacción metalúrgica con carbón. La estructura resultante es susceptible o "sensitiva" a la corrosión intergranular. En rangos de temperatura de 425 a 815°C (800 a 1500°F), los carburos de cromo (principalmente  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) se precipitan en las fronteras de grano, reduciendo de esta forma la frontera de grano. Por debajo del 10% de cromo, estas áreas pierden resistencia y son preferencialmente corroídas. Por otra parte, la sensibilidad a la corrosión intergranular es un problema común durante la soldadura de aceros inoxidable.

### 3.6.8. Corrosión-Erosión y Desgaste.

La combinación de un fluido corrosivo y altas velocidades de flujo da como resultado un proceso de erosión-corrosión. El mismo fluido estancado o fluyendo a bajas velocidades causará una baja velocidad de corrosión, pero el movimiento rápido del fluido corrosivo físicamente erosiona y remueve la película protectora de la corrosión. Arena o lechadas con arena en suspensión aumentan la erosión y aceleran el ataque erosión-corrosión. El ataque generalmente sigue las direcciones de flujo y turbulencia localizadas alrededor de las superficies irregularidades. Erosión-corrosión es un problema común en tuberías de acero con flujo de condensados llevando burbujas de agua.

La *cavitación* es un caso especial de erosión-corrosión. Ocurre donde la velocidad es tan alta que reducciones de presión en el flujo es suficiente para estallar las burbujas de vapor de agua, las cuales se colapsan en la superficie. Las implosiones producen presión de estallamiento extrema que rompe la película superficial y aún desaloja partículas del mismo metal. El ataque toma la forma de picaduras ásperas, la cual puede eventualmente resultar en

penetración. La cavitación ocurre en turbinas, bombas, propelas de barcos y en tuberías donde se presentan grandes cambios de presión.

*Desgaste* es otro tipo de erosión-corrosión, pero en la fase vapor. La erosión es proporcionada por pequeños movimientos repetitivos, algunos de vibración, entre el metal corroído y otro sólido en contacto bajo carga. El movimiento desgasta la película de óxido de la superficie del metal, de nuevo exponiendo el metal reactivo para aumentar la formación de óxido. El efecto está compuesto por detritos de óxido, los cuales actúan como un abrasivo adicional entre las superficies en contacto. Partículas finas rojizas de óxido de hierro se producen sobre el metal.

### **3.7.- Determinación de la Velocidad de Corrosión.**

Métodos de pruebas para medir la corrosión son fundamentales en ingeniería de corrosión. El énfasis está sobre la medición de la velocidad de corrosión uniforme por peso perdido del cupón. Sin embargo, los métodos existentes para determinar el ataque localizado son esencialmente los mismos, difiriendo solamente en la forma de los cupones y en los métodos de evaluación, los cuales son detallados en los estándares de la Sociedad Americana para prueba de materiales ASTM (por sus siglas en inglés American Society Testing Materials).

Las pruebas de corrosión pueden tener uno o más de los siguientes objetivos:

- Descartar materiales disponibles (aleaciones) para determinar el mejor para una aplicación específica.
- Determinar la probable vida de servicio de un equipo o un producto.
- Evaluar aleaciones comerciales nuevas o procesos.
- Asistir en la evaluación y desarrollo de nuevas aleaciones resistentes a la corrosión.

- Verificar que un lote de aleaciones cumple con las especificaciones de control de calidad antes de su aceptación o liberación.
- Evaluar controles ambientales y variaciones (por ejemplo, inhibidores).
- Determinar el medio más económico para reducir la corrosión.
- Estudiar los mecanismos de corrosión.

Las pruebas pueden ser realizadas en el laboratorio o en el campo. Las pruebas realizadas en laboratorio son más flexibles, más baratas y pueden tener cualquiera de los objetivos señalados, porque no se requieren modificaciones o interrupciones en los procesos de planta. Sin embargo, es casi imposible simular exactamente las condiciones de planta en el laboratorio. Las pruebas de laboratorio algunas veces buscan un determinado mecanismo, usando frecuentemente métodos electroquímicos.

### 3.8.- Unidades de la Velocidad de Corrosión y Cálculos.

La velocidad de corrosión puede ser calculada de la siguiente forma:

$$MPY = 534 W / D A t \quad (3.15)$$

Esta ecuación puede ser derivada con facilidad por medio de un análisis dimensional. Para otras unidades para W, D, A y t simplemente se debe de cambiar el valor de la constante 534. Las unidades de penetración por unidad de tiempo son más deseables desde un punto de vista ingenieril, pero el peso perdido por unidad de tiempo, en miligramos por decímetro cuadrado por día (mdd), son algunas veces utilizados en investigación. Para conversiones, se utiliza que 1 mpy = 1.44 (mdd)/gravedad específica.

La unidad MPY continua siendo la más popular para la velocidad de corrosión en el sistema Inglés, a pesar del incremento en el uso del sistema métrico en los últimos años. El rango práctico para la velocidad de corrosión

está expresado convenientemente en términos de enteros desde 0 a 200 mpy para aleaciones ferrosas en un período de tiempo (un año) útil para propósitos de ingeniería. Las conversiones equivalentes en las unidades del sistema métrico son:

Sistema Ingles		Sistema Métrico Decimal
1 mpy	=	0.0254 mm/año
1 $\mu\text{m}/\text{año}$	=	2.90 nm/hr
1metro	=	$10^3$ milímetros (mm)
		$10^6$ micrómetro ( $\mu\text{m}$ )
		$10^9$ nanómetro (nm)
		$10^{12}$ picómetro (pm)

Tabla 3.2 Comparación de MPY con expresiones métricas equivalentes<sup>(29)</sup>

Resistencia Relativa a la Corrosión <sup>a</sup>	mpy	mm/año	$\mu\text{m}/\text{año}$	nm/hr	pm/seg
Sobresaliente	< 1	< 0.02	< 25	< 2	< 1
Excelente	1 - 5	0.02 - 0.1	25 - 100	2 - 10	1 - 5
Buena	5 - 20	0.1 - 0.5	100 - 500	10 - 50	20 - 50
Regular	20 - 50	0.5 - 1	500 - 1000	50 - 150	20 - 50
Pobre	50 - 200	1 - 5	1000 - 5000	150 - 500	50 - 200
Inaceptable	200 +	5 +	5000 +	500 +	200 +

<sup>a</sup> Basada en aleaciones típicas de níquel y ferrosas. Velocidades de corrosión mayores de 5 a 20 mpy son generalmente excesivas para aleaciones más costosas, mientras velocidades sobre 200 mpy son algunas veces aceptables para materiales más baratos de sección transversal más delgada.

La Tabla 3.2 compara mpy con las unidades del sistema métrico. Las unidades mm/año equivalentes resultan en números fraccionarios y  $\mu\text{m}/\text{año}$  dan enteros muy grandes. Los enteros más pequeños deseables son producidos en términos de nm/hr y pm/seg, pero la unidad de tiempo, horas y segundos, son insignificantes desde un punto de vista de ingeniería.

La unidades métricas de velocidad de penetración probablemente serán vistas y utilizadas por futuras generaciones de ingenieros llegando a estar más

familiarizados con el sistema métrico y usar éstas más frecuentemente en especificaciones de diseño. Las unidades más prometedoras parecen ser mm/año y  $\mu\text{m/año}$  para altas y bajas velocidades de corrosión, respectivamente. La constante de proporcionalidad, 534, en la ecuación (3.15) varía dependiendo de las unidades requeridas para la velocidad de corrosión y usados para los parámetros en la ecuación:

$$\mu \text{ m / año} = \frac{87600 W}{DA t}, \quad (3.16)$$

y

$$\text{mm / año} = \frac{87.6 W}{DA t}, \quad (3.17)$$

donde W, D y t tienen las mismas unidades de la ecuación (3.15) pero el área, A, está medida en centímetros cuadrados.

### 3.9. Agua y Soluciones Acuosas.

#### 3.9.1. Efecto del PH

El efecto del PH sobre la velocidad de corrosión del hierro en aguas aireadas se muestra en la Figura 3.6. La reacción anódica representada por la reacción (3.6) para todos los valores de PH, pero la velocidad de corrosión varía debido al cambio en la reacción catódica de reducción. La velocidad de corrosión es casi constante y está determinada por la difusión uniforme del oxígeno disuelto a través del depósito en el rango intermedio de PH entre 4 a 10. En la superficie del metal del depósito, el oxígeno es reducido catódicamente por la reacción (3.11).

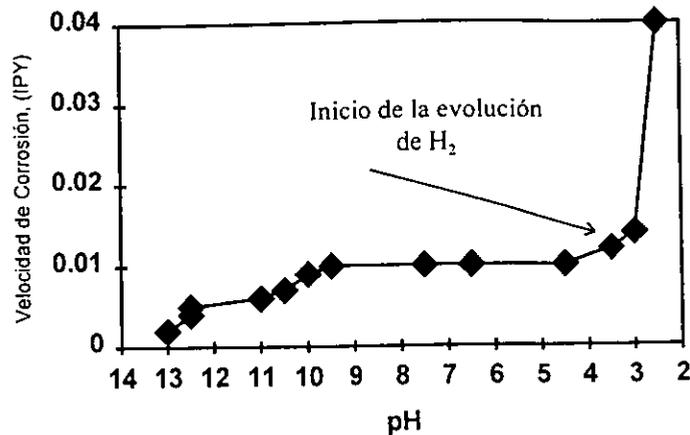


Figura 3.6.- Efecto del PH sobre la corrosión del hierro, usando HCl y NaOH para controlar el PH del agua, conteniendo oxígeno disuelto<sup>(29)</sup>.

En la mayoría de las soluciones ácidas con PH menor de 4, el óxido es soluble y se incrementa la corrosión, debido a la habilidad del  $H^+$  para reducir por medio de la reacción (3.4).

La ausencia del depósito superficial también aumenta la entrada de oxígeno disuelto, el cual, si se presenta, fomenta el incremento de la velocidad de corrosión. El oxígeno disuelto es reducido catódicamente en ácido de acuerdo a la reacción (3.12), la cual es equivalente a la reacción (3.11) en solución ácida. Las reacciones (3.4 y 3.12) ocurren simultáneamente en soluciones ácidas con oxígeno disuelto.

A valores de PH arriba de 10, la velocidad de corrosión es baja, debido a la formación de una película de óxido férrico pasiva en presencia de oxígeno disuelto. A valores de PH alrededor de 14 sin oxígeno disuelto, la velocidad de corrosión puede incrementarse cuando el ion ferrito soluble,  $HFeO_2^-$ , se forma.

La difusión de oxígeno disuelto controla la velocidad de corrosión a niveles constantes en el rango de PH de 4 a 10. Así, las variables metalúrgicas que afectan la reacción anódica (3.6) no tienen efecto sobre la velocidad de corrosión, como se muestra en la Figura 3.7. Tal no es el caso para PH ácidos menores de 4; donde la reacción catódica (3.4) esta bajo activación controlada.

La fase de carburos muestra bajos sobrevoltaje (altas velocidades) para la reducción de  $H^+$ . Así, aceros al alto carbón tienen una mayor velocidad de corrosión en soluciones ácidas que en aquellos aceros al bajo carbón.

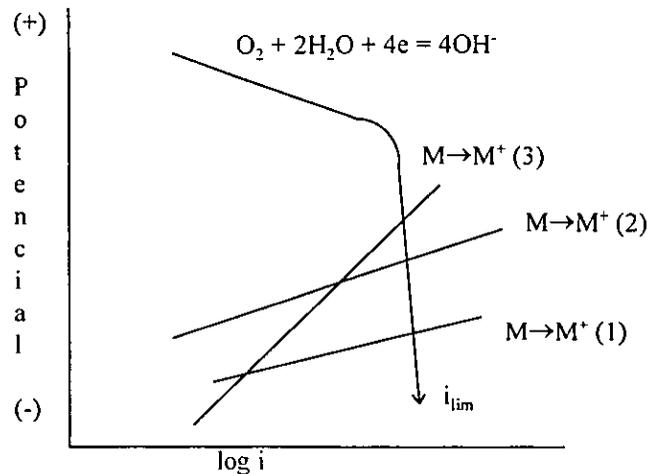


Figura 3.7.- Esquema del diagrama de polarización mostrando que los efectos metalúrgicos sobre los procesos de disolución aniónicos no tienen efecto sobre la corrosión del acero al carbón o hierro, controlado por la difusión de oxígeno disuelto a  $i_{lim}^{(29)}$ .

Para aluminios, la velocidad de corrosión es baja a PH intermedios entre 3 y 10, donde la película de óxido es estable. Como el aluminio, muchos de los materiales más comunes en construcción han incrementado la corrosión en soluciones de bajo PH, debido a la alta habilidad de oxidación del hidrógeno y la solubilidad de los óxidos. Muchos son también independientes del PH en soluciones cercanamente neutrales, donde los óxidos son estables. Otros metales comunes en la construcción, tales como el cobre, hierro y níquel, también presentan incremento de corrosión a valores de PH muy alcalinos, pero generalmente a un grado menor que el aluminio.

### 3.9.2. Efecto de salmueras<sup>30</sup>.

Las sales disueltas en el agua contribuyen fuertemente a la corrosividad de la salmuera. Esta es una de las razones por la que las salmueras de campo son muy corrosivas. La presencia de estas sales incrementan la conductividad eléctrica del agua; asimismo se incrementa su potencial para la reacción de corrosión. Adicionalmente altas concentraciones de sales disueltas, tienden a reducir la solubilidad del oxígeno.

Existe una concentración óptima de sales disueltas y oxígeno o bióxido de carbono disuelto, que generan la máxima conductividad del agua. Las sales disueltas pueden tener la característica de cambiar la naturaleza de cualquier producto de corrosión que se forma sobre el metal como resultado del proceso.

Asimismo, las sales disueltas pueden actuar para proteger al metal de la corrosión. Un ejemplo es la depositación de una cubierta de carbonato de calcio. Sin embargo, cualquier cubierta que se forme por la depositación de sales como resultado de los productos de la corrosión deberá estar distribuida uniformemente. En caso contrario, se formarán celdas de concentración entre las áreas cubiertas y descubiertas, provocando una corrosión localizada y resultando en picaduras.

Las altas densidades de las salmueras empleadas como fluidos de terminación, reparación o de empaque, tienen un gran efecto sobre la corrosión. Como se sabe, la corrosión de las salmueras es causada por una reacción electroquímica. La reacción específica que ocurre depende de los agentes corrosivos presentes en la salmuera. Salmueras que no contienen  $ZnBr_2$  tienen baja corrosividad. Salmueras de cloruro de calcio y bromuro de calcio son fluidos ligeramente alcalinos que no son corrosivos. Sin embargo, si existe oxígeno disuelto en estas salmueras, el acero reaccionará de acuerdo a:



El hierro metálico es oxidado a un ión ferroso y el oxígeno se reduce en presencia de una solución acuosa.

Los iones de cinc en salmueras que contienen cinc producen una acidez. El ácido corroe al acero a través de la siguiente reacción:



en la cual el hierro metálico es nuevamente oxidado a un ión ferroso y se produce gas hidrógeno.

La corrosión por ácido, predomina sobre la corrosión por oxígeno en salmueras de alta densidad de bromuro de cinc, debido a que muy pocas cantidades de oxígeno se pueden disolver en fluidos que contienen altas concentraciones de sales.

La corrosividad de las salmueras se prueba en el laboratorio sobre cupones de metal de tuberías utilizadas comunmente. El cupón es pesado antes y después de la prueba, y la pérdida de su peso se emplea para calcular la velocidad de corrosión, expresada en milésimas de pulgadas de penetración por año (mpy). La duración de la prueba es importante en el cálculo y en la interpretación de los resultados de los experimentos, dado que la mayor pérdida de material ocurre en los primeros días.

La naturaleza de la corrosión de las salmueras varía con su composición. Las salmueras con contenido de bromuro de cinc son ácidas y deben mantenerse así para prevenir la precipitación del hidróxido de cinc. Las altas concentraciones de las sales disueltas disminuyen la solubilidad del oxígeno a menos de 2 ppm a temperatura ambiente. La solubilidad del oxígeno es mayor en salmueras alcalinas de cloruro de calcio y bromuro de calcio dado que la cantidad de sales disueltas es menor.

El incrementar la densidad del fluido implica un incremento en la concentración de bromuro de calcio y por lo tanto se incrementa la acidez del medio. Esto provoca un aumento en la velocidad de corrosión. La velocidad de

corrosión se incrementa si se eleva la temperatura. Este efecto es más evidente en salmueras con contenido de cinc que en salmueras de baja densidad.

Aunque la velocidad de corrosión de la mayoría de las salmueras es relativamente baja, es recomendable, cuando se utilizan salmueras de alta densidad a temperaturas elevadas, sean probadas para determinar su velocidad de corrosión antes de ser empleadas.

El tipo de tubería, la temperatura y el tiempo que la salmuera estará en el pozo, pueden afectar la velocidad de corrosión, por lo que estos factores deben ser considerados en las pruebas.

### **3.9.3. Oxígeno disuelto y otros gases disueltos.**

Una considerable corrosión de hierro o acero a temperaturas casi ambientales requieren oxígeno disuelto en soluciones neutras o alcalinas, como se muestra en la Figura 3.8. Una película de magnetita protectora es estable en ausencia de oxígeno disuelto. Cualquier factor que afecte el oxígeno disuelto afectará proporcionalmente la corrosión del acero. Soluciones agitadas vigorosamente aumenta el transporte de oxígeno disuelto y por ende, aumentan la velocidad de corrosión. Un incremento en la temperatura aumentará la velocidad de corrosión; pero disminuyendo la solubilidad del oxígeno disuelto se reduce la velocidad de corrosión alrededor de los 80°C. Solutos disueltos también disminuyen la solubilidad del oxígeno disuelto y en consecuencia la velocidad de corrosión.

Diferencias en el transporte del gas disuelto con facilidad crea celdas de aeración diferenciales, lo cual resulta en corrosión localizada sobre superficies de hierro o acero a temperatura ambiente. El oxígeno disuelto algunas veces tiene entrada variable en diferentes puntos sobre grandes superficies. Aquellas de mayores entradas llegan a ser cátodos a expensas de los ánodos más cercanos los cuales se corroen preferentemente. Bajos PH desarrollados en depósitos de óxido en los ánodos, los cuales están circundados por cátodos de

PH alto, resultan de la reducción del oxígeno disuelto por reacción (3.11). El oxígeno disuelto es también crítico en corrosión en agua fría presurizada para el caso de calentadores y generadores de vapor.

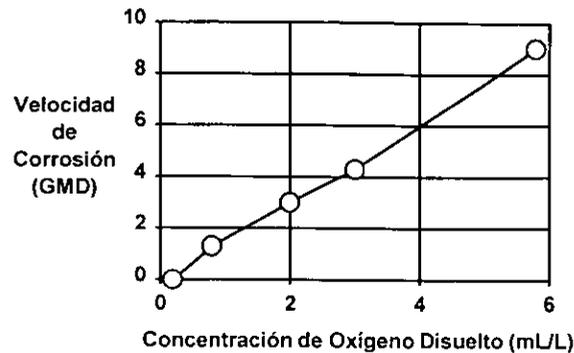


Figura 3.8.- Efecto del oxígeno disuelto sobre la corrosión del hierro en agua conteniendo 165ppm de  $\text{CaCl}_2$  <sup>(29)</sup>.

El **cloro** puede ser disuelto intencionalmente en agua como un biocida. Esto tiene poco efecto sobre la corrosión del acero si el PH es mantenido arriba de 7 para evitar la formación de ácido por hidrólisis, es decir:



Sin embargo, los cloros atacarán las aleaciones de cobre, aún a mayores valores de PH, aparentemente por la reacción con la película superficial de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

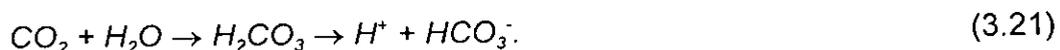
El **amonio** resulta de agregar intencionalmente  $\text{NH}_4\text{OH}$  como un ácido neutralizador. Esto tiene poco efecto en la corrosión sobre el hierro y el acero pero tiene un fuerte efecto sobre las aleaciones de cobre. El amonio forma complejos con el cobre que pueden causar una rápida corrosión general y/o fragilización por corrosión bajo esfuerzo de las aleaciones de cobre.

El dióxido de carbono disuelto del aire y de procesos químicos, tiene innumerables efectos. El dióxido de carbono del aire tiene efectos considerables sobre el PH y forma costras insolubles sobre la superficie. El dióxido de carbono es disuelto en algunos procesos químicos del agua y es inyectado en aguas

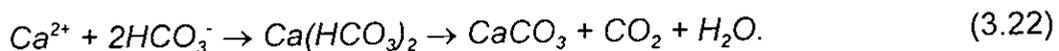
asociadas con yacimientos petroleros, donde éste aumenta la recuperación disminuyendo la viscosidad del aceite. El ácido carbónico, formado del  $\text{CO}_2$  disuelto, es medianamente corrosivo, pero películas superficiales de  $\text{FeCO}_3$  producto de la corrosión son normalmente protectoras. La erosión-corrosión puede ocurrir si flujo turbulento rompe la película superficial. Problemas de incrustaciones pueden resultar cuando el ácido disuelve carbonatos de calcio en pozos, los cuales se redepositarán posteriormente en la pared de la tubería. Dióxido de carbono disuelto a elevadas temperaturas debe también ser controlado para prevenir excesiva corrosión.

#### 3.9.4. Dureza

Aguas duras contienen calcio disuelto y cationes de magnesio y son menos corrosivas porque una película protectora de carbonato es formada sobre la superficie. Dióxido de carbono disuelto en agua forma ácido carbónico,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , y reduce el PH por disociación a  $\text{H}^+$  y el ión bicarbonato,  $\text{HCO}_3^-$ :



El equilibrio en la reacción (3.21) favorece la concentración del bicarbonato conforme el pH se incrementa. El ión bicarbonato forma carbonato de calcio insoluble,  $\text{CaCO}_3$ , película superficial en soluciones alcalinas por



Reacciones similares en agua de mar forman incrustaciones calcáreas en las soluciones alcalinas resultado de la protección catódica. Tales incrustaciones reducen la corrosión de superficies de acero, proporcionando una barrera de difusión que disminuye la velocidad de reducción del oxígeno disuelto.

La tendencia para el carbonato de calcio a precipitarse y proporcionar resistencia a la corrosión en agua es medida por el índice de saturación (**SI**)<sup>29</sup>, el cual está definido por:

$$SI = pH - pH_s, \quad (3.23)$$

donde pH es medido experimentalmente, y  $pH_s$  es el valor de pH al cual el agua está en equilibrio con  $CaCO_3$  sólido. Un valor positivo de "SI" indica que el agua tiene suficiente alcalinidad por lo que precipitará  $CaCO_3$  y reducirá la corrosión.  $pH_s$  esta dado por:

$$pH_s = (pK_2' - pk_s') + pCa + pAlk \quad (3.24)$$

Donde:

$$pK_2' = -\log_{10} (H^+)(CO_3^{2-})/(HCO_3^-)$$

$$pk_s' = -\log_{10} (Ca^{2+})(CO_3^{2-})$$

$$pCa = -\log_{10} (Ca^{2+})$$

$$pAlk = -\log_{10} (\text{alcalinidad total})$$

La alcalinidad total es la concentración (moles/litro) de ácido  $(H^+)_{tit}$ , necesario para neutralizar los iones alcalinos disueltos por análisis de titulación de acuerdo a:

$$\begin{aligned} \text{Alcalinidad Total} &= (H^+)_{tit} \\ &= 2(CO_3^{2-}) + (HCO_3^-) + (OH). \end{aligned} \quad (3.25)$$

EL "SI" en un sistema de agua doméstica es mantenido a un valor positivo con el propósito de minimizar la corrosión. Esto puede realizarse agregando cal,  $Ca(OH)_2$ , o sosa o  $Na_2CO_3$ , para disminuir los valores de  $pCa$  y  $pAlk$ . El "SI" es esencialmente una cantidad termodinámica e indica solamente tendencias y no velocidades. Así, el "SI" no se tomará en cuenta para super saturaciones de  $CaCO_3$  impredecibles o el tiempo requerido para precipitar una película protectora. Otros iones disueltos pueden codepositarse y alterar también la capacidad y velocidad de depositación del  $CaCO_3$ .

Valores negativos de "S/" pueden ser deseables en condensados y otros intercambios de calor donde depósitos de incrustaciones retardan la transferencia de calor. Frecuentemente, los inhibidores de incrustaciones tales como polifosfatos y polímeros orgánicos son agregados, los cuales retardan la depositación o actúan como dispersantes coloidales para el control de depósitos en sistemas de agua de enfriamiento.

### 3.9.5. Elevadas temperaturas.

Para aceros, calentados arriba de la temperatura ambiente inicialmente aumentará la velocidad de corrosión, como es de esperarse, pero también reducirá la solubilidad del oxígeno disuelto. Así, arriba de 80°C, la velocidad de corrosión disminuye en un sistema abierto, el cual permite el escape de oxígeno (Figura 3.9).

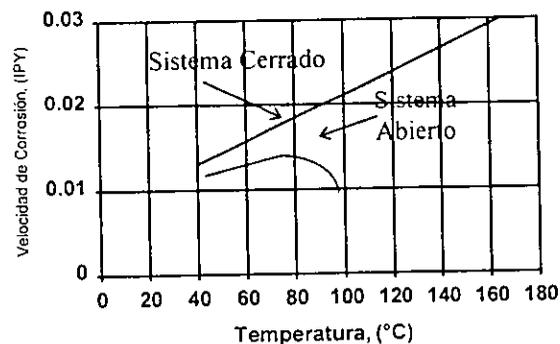


Figura 3.9.- Efecto de la temperatura sobre el hierro en agua conteniendo oxígeno disuelto<sup>(29)</sup>.

Sin embargo, en un sistema cerrado que retiene el oxígeno disuelto, la corrosión aumenta, aún arriba de los 80°C, como podría ser esperado en la mayoría de las reacciones químicas. Un riguroso control del oxígeno disuelto a valores mínimos absolutos es un requerimiento obvio para el control de la corrosión en sistemas cerrados a altas temperaturas.

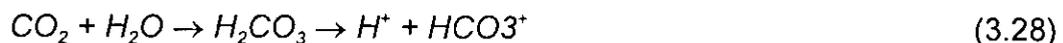
El oxígeno disuelto puede ser removido mecánicamente o químicamente. La eliminación mecánica del oxígeno involucra el calentamiento para reducir la solubilidad y expulsando el oxígeno cerca del punto de ebullición del agua o purgando con un contra flujo de gas para eliminar el oxígeno del agua.

El barrido de gases de combustión química es generalmente necesario para reducir el oxígeno disuelto a niveles aceptables para muchas aplicaciones. El Sulfito de sodio y el hidrato de nitrógeno reaccionan con el oxígeno disuelto:



Sulfito en 1 a 2 ppm estequiométricas del oxígeno disuelto (alrededor de 8 ppm sulfito/ppm de oxígeno con 0.1 a 0.2 ppm de  $CoCl_2$  como un catalizador) eliminará completamente el aire del agua en pocos minutos por la reacción que se lleva a cabo por la reacción (3.26). Sin embargo, el sulfito es inestable a altas temperaturas y el acompañamiento de un catión de metal alcalino  $Na^+$  resulta perjudicial en concentraciones de sosa cáustica  $NaOH$  sobre superficies de ebullición en calentadores y generadores de vapor.

El dióxido de carbono que se disuelve de acuerdo a la reacción:



también aumenta la corrosión en sistemas de vapor-condensado a valores inferiores de pH. Varias aminas de la forma  $R-NH_2$  son rutinariamente agregadas al vapor y a condensados para neutralizar la acidez causada por el dióxido de carbono. Estos se hidrolizan a  $OH^-$  por



los cuales neutralizan la acidez producida por la reacción (3.28). La efectividad de una amina particular, incorporando un radical específico, depende sobre la capacidad de neutralización (basicidad), estabilidad a la temperatura, y la

relación de distribución. La relación de distribución, la cual mide la volatilidad de la amina, es la relación de la amina contenida en el vapor y en la fase líquida a temperatura. La relación de distribución para algunas aminas son las siguientes:

Morfolina	0.4
Dietilaminoetanol	1.7
Dimetilisopropanolamina	1.7
Amonia	10.0

Una baja relación de distribución es deseable para prevenir pérdidas de vapor, pero una alta relación es necesaria para transportar la amina desde la alimentación de agua a través de la fase vapor a condensado.

### **3.9.6. Cloruro de Sodio y Agua de mar.**

Las sales que se tratarán en esta sección son aquellas que no alteran apreciablemente el pH cuando se disuelven en agua. El principal ejemplo es el cloruro de sodio, NaCl, el cual es abundante en agua de mar, aguas salobres, y en muchos procesos químicos del agua. El efecto de la concentración de NaCl sobre la velocidad de corrosión del hierro en soluciones aireadas a temperatura ambiente se representa esquemáticamente en la Figura 3.10. El aumento inicial en la velocidad de corrosión es debido al aumento de la conductividad de la solución. Bajas conductividades permite solamente ánodos y cátodos cercanamente espaciados y los productos de reacción anódica tienden a limitar el oxígeno por reducción catódica. Mayores conductividades permite más bajas polarizaciones con mayores corrientes de corrosión entre los ánodos y cátodos adjuntos. Sin embargo, todavía mayores sales disueltas disminuyen la solubilidad del oxígeno disuelto y la velocidad de corrosión disminuye constantemente más allá del máximo, arriba del 3% de NaCl. Otras sales

metálicas alcalinas, tales como KCl, LiCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KI, NaBr y otras, producen aproximadamente el mismo efecto que el NaCl.

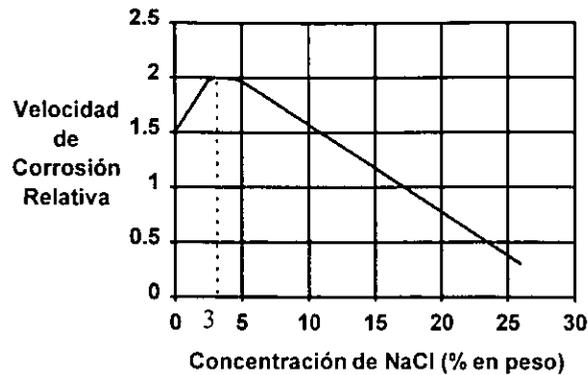
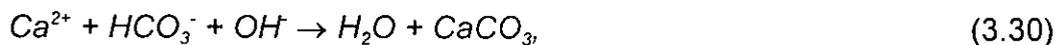


Figura 3.10.- Efecto de la concentración de NaCl sobre la corrosión del hierro en soluciones aireadas<sup>(29)</sup>.

Una solución al 3.5% de NaCl es algunas veces utilizada para simular el agua de mar a nivel laboratorio. Sin embargo, tales soluciones son algunas veces más agresivas que el agua de mar natural, especialmente hacia el acero al carbón. Esto es probablemente debido al menos en parte a concentraciones significantes de Ca<sup>2+</sup> y Mg<sup>2+</sup>. Reducciones catódicas de oxígeno disuelto por la reacción (3.11) produce condiciones de superficie ligeramente alcalina la cual precipita CaCO<sub>3</sub> y Mg(OH)<sub>2</sub>



Estos precipitados inhiben la reducción catódica y la corrosión. Sin embargo, temperaturas variables, contenido de oxígeno disuelto, corrientes, organismos biológicos y contaminantes pueden incrementar la velocidad de corrosión en aguas de mar. La actividad biológica en el agua de mar también afecta su corrosividad produciendo condiciones de grieta, ácidos y sulfuros. Así, el agua de mar es un sistema químico complejo afectado por la concentración y entrada de oxígeno disuelto, la salinidad, la concentración de iones menores, actividad biológica y contaminantes. El agua de mar sintética preparada en el laboratorio

puede ser considerada como estándar, pero la corrosividad no es como cualquier agua de mar natural.

La Figura 3.11 muestra la velocidad de corrosión de un acero al carbón como una función de la distancia desde la superficie del mar. La corrosión es máxima en la zona de olas, donde el oxígeno disuelto tiene fácil acceso y el cloro puede estar algo concentrado por el secado de películas húmedas formadas por atomización y condensación. La corrosión es algunas veces muy inferior por debajo del lecho marino, donde el oxígeno disuelto tiene menor acceso. Sin embargo, la bacteria sulfato-reductora, la cual está algunas veces presente en lecho marino, pueden incrementar la velocidad de corrosión.

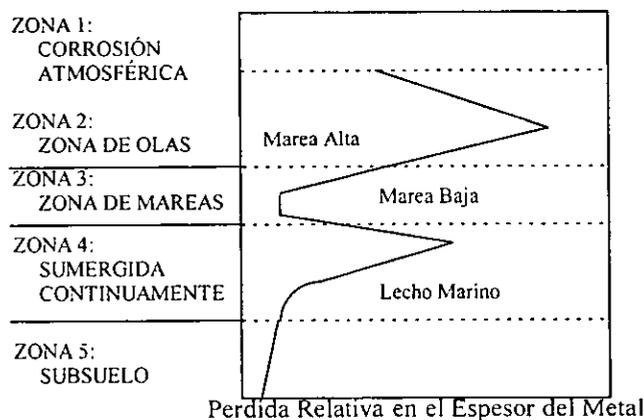


Figura 3.11.- Efecto de la profundidad del agua de mar sobre la corrosión del acero<sup>(29)</sup>.

### 3.10.- Corrosión Influenciada Biológicamente.

Los organismos biológicos son ampliamente conocidos por contribuir a la corrosión, en esta sección se mencionarán los efectos de las bacterias presentes en aguas subterráneas, agua de mar, agua doméstica e industrial.

#### 3.10.1. Efecto de Bacterias Anáerobicas sobre el Hierro.

Hierro y acero al carbón generalmente tiene más velocidades de corrosión en agua neutra sin airear y en soluciones de sal diluida, porque la

reacción de reducción catiónica disponible, reacción (3.13), ocurre muy lentamente. Sin embargo, suelos saturados y aguas de enfriamiento sin aire pueden presentar velocidades de corrosión relativamente altas atribuidas a bacterias anaeróbicas, las cuales no requieren de oxígeno para reproducirse. Como se indica en la Tabla 3.3, la bacteria anaeróbica responsable reduce sulfato, formando ácido sulfhídrico corrosivo con agua. Esta bacteria sulfato-reductora (SRB por sus siglas en inglés Sulfate-Reducing Bacteria) es uno de los microorganismos conocidos más dañinos que incrementan la corrosión. Aunque la SRB requiere condiciones anaeróbicas para su crecimiento, muchas pueden mantenerse vivas por grandes periodos en condiciones aeróbicas, listas para activarse cuando las condiciones llegan a ser favorables.

El mecanismo por el cual la SRB anaeróbica logra un aumento en la corrosión del hierro y el acero al carbón es incierto, pero en una reciente revisión sobresalen algunos aspectos importantes. En la teoría "clásica", la reacción de reducción catódica, representada por la reacción (3.4), es acelerada (despolarizada) cuando el hidrógeno, H<sub>2</sub>, reacciona con el oxígeno, O<sub>2</sub>, provocando la reducción de sulfatos, como se presenta en la siguiente reacción:



La encima hidrogenizada, poseída por ciertas SRB, ha demostrado incrementar las corrientes catódicas sobre electrodos de acero y la velocidad de corrosión debe aumentar respectivamente. Sin embargo, en otros estudios la SRB negativas hidrogenizadas fueron encontradas igualmente agresivas. Por lo tanto, condiciones anaeróbicas, ricas en sulfato invariablemente no resultan en corrosiones severas. Recientemente, los sulfuros producto de la corrosión, disueltos y sólidos, son importantes por acelerar la corrosión. Condiciones cíclicas anaeróbicas, seguida por condiciones aeróbicas, han mostrado algunas veces aumento de la actividad corrosiva. La SRB puede mantener la actividad de disolver y depositar sulfatos como agente para reducción catódica del oxígeno disuelto y otros oxidantes.

### 3.10.2. Efecto de Bacterias Aeróbicas sobre el Hierro.

Desde el punto de vista de corrosión, la bacteria aeróbica que consume oxígeno, puede desempeñar una o más funciones, tales como a) formación de limo, b) oxidación de sulfatos, c) oxidación del hierro y d) generación de ácidos por efectos secundarios (metabolismo). El limo es un polímero secretado por microorganismos para aumentar el crecimiento en el medio ambiente que se adhieren a las superficies. Muchos organismos son formadores de limo, incluyendo filamentous fungi, algas, protozoa y diatomáceas, además de las bacterias. Otras bacterias aeróbicas (Tabla 3.3), las cuales oxidan al hierro o sulfuros, también producen limo.

La bacteria sulfato-oxidante produce ácido sulfúrico, el cual es potencialmente corrosivo. Sin embargo, en presencia de sulfatos, la más importante función de los sulfato-oxidantes pueden ser para producir limos que proporcionan un ambiente anaeróbico localizado y fomenta la bacteria sulfato-reductora.

La bacteria hierro-oxidante (Tabla 3.3) oxida iones ferrosos solubles a iones férricos menos solubles,  $Fe^{3+}$ . La actividad del  $Fe^{2+}$  aumenta la velocidad de la reacción anódica, de acuerdo a la ecuación (3.6) y el ion oxidante convierte cantidades significantes de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  en el ánodo. Como resultado, tubérculos insolubles, consistiendo de óxidos férricos hidratados y de limos biológicamente secretados, crecen en las superficies. Los tubérculos pueden crecer en grandes dimensiones, lo cual es suficiente para bloquear el flujo de fluidos en una tubería.

Tabla 3.3. Bacterias conocidas para causar Corrosión Influenciada Microbiológicamente<sup>(29)</sup>.

Genero o Especie	PH	Temperatura °C	Oxígeno Requerido	Metales afectados	Acción
Bacteria <i>Desulfovibrio</i> Mejor conocida como D. desulfuricans	4-8	10-40	Anaeróbico	Hierro y acero, aceros inoxidables, cinc, aleaciones de cobre	Utiliza hidrógeno reduciendo $SO_4^{2-}$ a $S^{2-}$ y $H_2S$ ; promete la formación de películas de sulfato
<i>Desulfotomaculum</i> Mejor conocida: D. nigrificans (o Clostridium)	6-9	10-40 (algunas 45-75)	Anaeróbico	Hierro y acero, aceros inoxidables	Reduce $SO_4^{2-}$ a $S^{2-}$ y $H_2S$ (forma esporas)
Desulfomonas	---	10-40	Anaeróbico	Hierro y acero	Reduce $SO_4^{2-}$ a $S^{2-}$ y $H_2S$
<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	0.5 - 8	10-40	Aeróbico	Hierro y acero, aleaciones de cobre, concreto	Óxidos de sulfuro y sulfatos para formar $H_2SO_4$ ; daña cubiertas protectoras
<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	1-7	10-40	Aeróbico	Hierro y acero	Óxidos ferrosos ( $Fe^{2+}$ ) para férrico ( $Fe^{3+}$ )
Gallionella	7-10	20-40	Aeróbico	Hierro y acero, aceros inoxidables	Óxidos ferrosos (y manganesos) para férrico (y mangánico); promete la formación de tubérculos
SpHaerotilus	7-10	20-40	Aeróbico	Hierro y acero, aceros inoxidables	Óxidos ferrosos (y manganesos) para férrico (y mangánico); promete la formación de tubérculos
S. nats	---	---	---	Aleaciones de aluminio	
Pseudomonas	4-9	20-40	Aeróbico	Hierro y acero, aceros inoxidables	Algunos pueden reducir el $Fe^{3+}$ a $Fe^{2+}$ .
P. aeruginosa	4-8	20-40	Aeróbico	Aleaciones de aluminio	
Fungi <i>Cladosporium resinae</i>	3-7	10-45 (mejor a 30-35)	---	Aleaciones de aluminio	Produce ácido orgánico metabolizando ciertos constituyentes de combustible.

Las áreas protegidas debajo de los depósitos llegan a ser ánodos en una celda de aeración diferencial, con el oxígeno reduciéndose en la superficie metálica circundante y en el depósito conductivo eléctricamente por la reacción (3.11)

Aumentando la concentración superficial de  $\text{OH}^-$  promueve más tarde la precipitación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  o posiblemente  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ . Los tubérculos se desempeñan como refugio para la SRB anaeróbica, la cual probablemente se alimenta en la biomasa, decayendo bajo los depósitos y produce  $\text{H}_2\text{S}$ . Si existe la presencia de agua, los cloruros pueden emigrar al aérea del ánodo y se hidrolizan para más tarde acidificar el ánodo. La Figura 3.12 presenta los posibles procesos electroquímicos y biológicos. No todos son probables para ocurrir en cualquier situación dada.

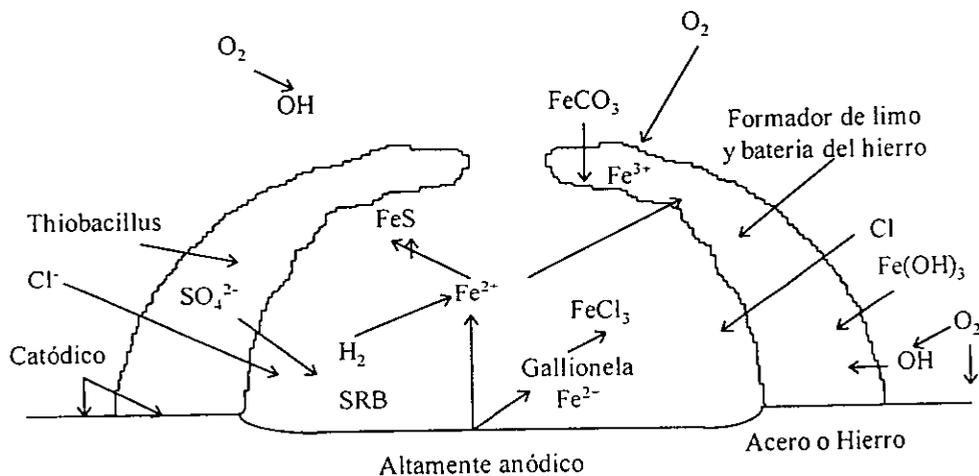


Figura 3.12. Diagrama de los posibles procesos los cuales ocurren durante la picadura del acero o hierro con actividad biológica<sup>(29)</sup>.

### 3.11. Diagramas (Pourbaix)Potencial/pH

El diagrama Potencial/pH puede ser considerado como un mapa mostrando las condiciones de solución de la fuerza de oxidación (potencial) y acidez o alcalinidad (pH) para varias posibles fases que son estables en un sistema acuoso. Las líneas de frontera en el diagrama dividen las áreas de

estabilidad para las diferentes fases. El diagrama tiene muchas aplicaciones, incluyendo baterías, celdas totales, galvanizados y metalurgia.

Los diagramas Pourbaix muestran las reacciones y productos de reacción que estarán presentes cuando el equilibrio ha sido alcanzado, considerando que todas las reacciones apropiadas han sido incluidas. De interés especial son las condiciones en las cuales la corrosión es termodinámicamente imposible. Así, el potencial y/o el PH pueden en algunos casos ser ajustados para prevenir la corrosión termodinámicamente.

Para las condiciones acostumbradas en áreas sobre el diagrama de Pourbaix donde la corrosión es posible, no se pueden hacer predicciones para la velocidad de corrosión, la cual puede ser rápida o lenta a temperaturas relativamente bajas presentes en la solución acuosa. El proceso termodinámico es generalmente más útil a altas temperaturas, donde las velocidades son mayores y el equilibrio es alcanzado relativamente rápido. Aunque el diagrama Pourbaix da las fases estables para condiciones dadas de potencial y PH, otras fases termodinámicamente inestables formadas en el pasado pueden todavía estar presentes porque estas se descomponen lentamente.

### 3.11.1 Agua y Oxígeno Disuelto

Considerando de nuevo el equilibrio entre el gas hidrógeno y una solución ácida, de acuerdo a la reacción (3.4).

Una reacción equivalente a (3.4) en una solución neutra o alcalina es

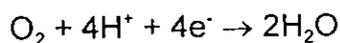


agregando suficiente  $OH^-$  en ambos lados de la reacción (3.4) resulta en {a}. Los corchetes son dados por conveniencia al señalar esta reacción y para incluirla en el diagrama Pourbaix. Así, a altos PH, donde  $OH^-$  es predominante sobre el  $H^+$ , {a} es la reacción más apropiada para considerarse. Sin embargo, debido a que las dos son equivalentes,

$$e_{H^+/H_2}^+ = e_{H^+/H_2}^{\circ} - 0.059 \cdot PH \quad (3.33)$$

La ecuación {a} demuestra claramente que la evolución electroquímica del hidrógeno representa una descomposición del agua. Para un potencial más activo que el potencial del electrodo de media celda,  $e_{H^+/H_2}^+$ , el hidrógeno esta evolucionando y el agua es inestable termodinámicamente. Esto no deberá ser tomado en cuenta que el agua repentinamente desaparecerá cuando el potencial se cambia a un valor activo. En cambio, cualquier agua se estará descomponiéndose permanentemente a un ritmo desconocido al gas hidrógeno. Aún, empezando con una solución ácida, el  $H^+$  primero será consumido por la reacción (3.4) hasta que el PH aumenta lo suficiente para que el agua se descomponga directamente a hidrógeno por {a}. Así en la Figura 3.13, abajo de la línea {a}, el agua es inestable y debe descomponerse a  $H_2$ . Arriba de la línea, el agua es estable y el gas hidrógeno, si esta presente, es oxidado a  $H^+$  o  $H_2O$ .

Como un potencial llega a ser más noble (positivo), otra reacción involucrando al agua llega a ser termodinámicamente posible. Similar a (3.4) y {a},



son reacciones equivalentes en ácido y soluciones neutras o alcalinas, respectivamente.

La Figura 3.13 está dividida en tres regiones. En la parte superior, el agua puede ser electrolizada anódicamente para formar gas oxígeno. En la parte inferior, el agua puede ser electrolizada catódicamente para formar gas hidrógeno. En la región intermedia, el agua es estable y no puede ser electrolizada. Estas dos líneas son frecuentemente superpuestas sobre el diagrama Pourbaix para materiales corrosivos, mostrando las condiciones en las cuales la corrosión causará evoflución de hidrógeno o reducirá cualquier oxígeno disuelto presente.

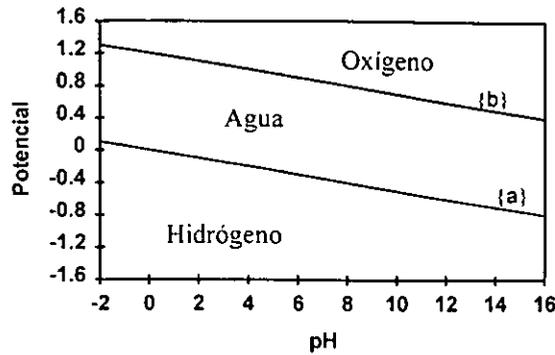


Figura 3.13. Diagrama Potencial/PH mostrando las condiciones de estabilidad para el agua y sus productos de descomposición, oxígeno e hidrógeno<sup>(29)</sup>.

En la Figura 3.14 se presenta un diagrama Pourbaix para el hierro, las áreas de este diagrama son algunas veces representadas como área pasiva, área de corrosión y área inmune, como se indica. Sin embargo, estas son solo indicadores; los ritmos reales no pueden ser manejados del diagrama, La corrosión es posible en áreas del diagrama donde iones solubles del metal son estables. El metal es posiblemente resistente a la corrosión o pasivo en áreas donde un óxido es estable. En las áreas donde solamente la forma reducida del metal es estable, el metal es termodinámicamente inmune a la corrosión. El potencial puede ser localizado en el área de inmunidad por protección catódica.

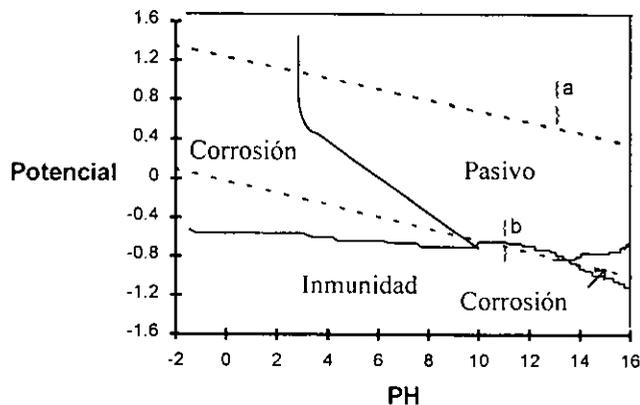


Figura 3.14. Diagrama Pourbaix para el hierro. Todas las especies disueltas a actividades de  $10^{-6}$  g-equiv/L<sup>(29)</sup>.

## CAPÍTULO 4.- TIPOS DE SALMUERAS.

### 4.1. Introducción.

El uso de salmueras, limpias, claras, libre de sólidos, con viscosidad algunas veces menor de 5 cp y densidad controlada por una cantidad y un tipo de sal disuelta en una solución, han sido ampliamente utilizadas en la industria petrolera como fluido de terminación. La ventaja de las salmueras es que pueden obtenerse densidades arriba de 2.5 gr/cc (20.83 lb/gal) sin sólidos presentes en el sistema, lo cual no daña a la formación. En los últimos años las salmueras han sido utilizadas para controlar la presión de la formación en yacimientos altamente permeables, así también se utiliza en las operaciones de reparación de pozos tales como los engravamientos de arena, moliendas, etc. Posteriormente este mismo fluido es utilizado como fluido de empaque, con el propósito de tener una columna hidrostática arriba del empacador entre la tubería de producción y la tubería de revestimiento para asegurar un sello permanente. Los fluidos de empaque también proporcionan un soporte interno contra el colapso en la parte inferior de la tubería de revestimiento y un soporte externo contra la presión interna en la parte superior de la tubería de producción. Un fluido de empaque debe tener una adecuada densidad, alta resistencia al gel para prevenir el asentamiento de partículas por largos periodos de tiempo, debe permanecer bombeable, no debe ser corrosivo, debe tener la habilidad de sellar y sobre todo no ser dañino a la formación.

El uso de sales inorgánicas en salmuera pesadas como fluidos de terminación y reparación han probado ser técnica y económicamente factibles. El uso de estas salmueras preparadas con sales de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  y  $\text{ZnBr}_2$  ha contribuido al desarrollo de fluidos de alta densidad y por lo tanto, sistemas de sales más complejos y costosos.

Actualmente se cuenta con sistemas de salmueras orgánicas a base de sales metal-alkali de ácido fórmico teniendo un prometedor rango de

propiedades que son superiores a aquellos sistemas de sales inorgánicas. Por esta razón este tipo de sistemas están encontrando aplicación como fluido de perforación de alto rendimiento y como fluido de terminación en un gran número de operaciones donde los fluido convencionales presentan problemas para cumplir con las especificaciones requeridas.

Por lo anterior, es importante entender algunos conceptos básicos tales como el significado del punto de cristalización de los sistemas de sales que se están proponiendo en el diseño de la salmuera y también como se puede alcanzar el punto de cristalización deseado, de tal manera que los costos del fluido sean mínimos. Por lo tanto, una salmuera libre de sólidos formulada correctamente tendrá el punto de cristalización óptimo para las condiciones de temperatura que se presentarán en el pozo.

#### **4.2. Definición y Propósito de una Salmuera<sup>31,32</sup>.**

Una solución de salmuera puede ser definida como una mezcla homogénea de dos o más sustancias llamadas solventes y solutos. En la Figura 4.1, se indican las curvas de solubilidad para algunas sales, las cuales son utilizadas en la industria petrolera.

El solvente presente en las salmueras empleadas como fluidos de perforación, reparación y terminación es agua y los solutos en el caso de las salmueras son las diferentes sales empleadas en su elaboración.

De igual forma el término fluido claro se refiere al agua conteniendo una sal disuelta y sin sólidos presentes en el sistema. Los fluidos son preparados por la mezcla de sales con agua con el propósito principal de incrementar su densidad.

Las propiedades importantes de un fluido claro son la densidad, temperatura de cristalización, y la compatibilidad del fluido limpio contra los fluidos de la formación.

La mayoría de los yacimientos son sensitivos a cualquier tipo de fluido que no esté contenido en la formación. Por lo tanto, cualquier fluido utilizado que es químicamente y físicamente diferente puede causar algún tipo de daño a la formación. Asimismo, el fluido seleccionado no debe provocar algún tipo de daño a la tubería por corrosión.

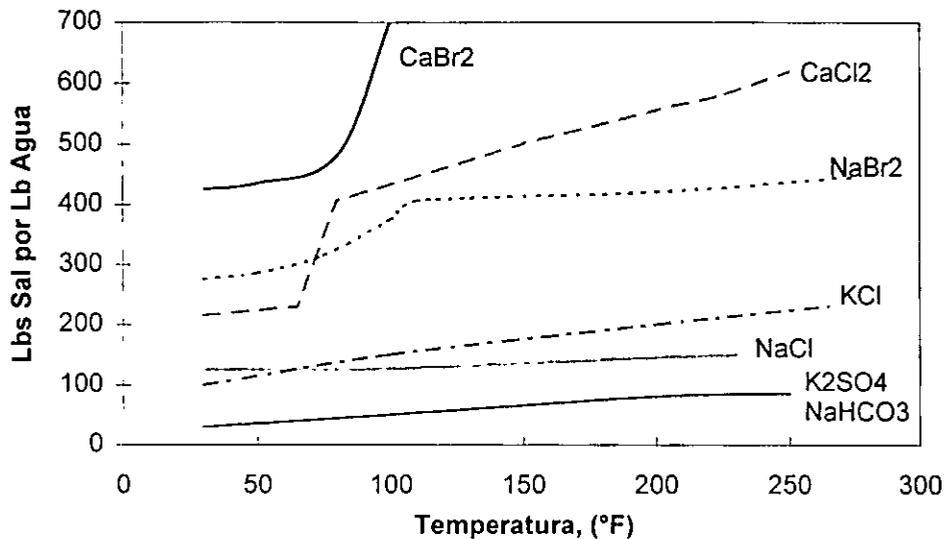


Figura 4.1.- Efecto de la temperatura sobre la solubilidad de diferentes sales<sup>32</sup>.

### 4.3. Aplicaciones de las Salmuera.

Los fluidos de terminación se utilizan con diferentes propósitos en el campo. Una de las aplicaciones puede ser la de servir como un **fluido de perforación**. En este caso el fluido desempeñará las siguientes funciones:

- 1) Controlar la presión de formación.
- 2) Remover los recortes del pozo.
- 3) Lubricar la barrena.
- 4) Enfriar la barrena.
- 5) Proteger la formación.

La terminación del pozo se lleva a cabo una vez que se perforó el mismo, con el propósito de comenzar la producción. Durante la operación de terminación el **fluido de terminación** desempeñará las siguientes funciones:

- 1) Controlar la presión de la formación.
- 2) Limpiar el pozo removiendo los recortes.
- 3) Servir como medio de transporte de empaque de grava.
- 4) Evitar el daño a la formación cuando se perfora la tubería de revestimiento.

Una vez que el pozo está produciendo se debe de limpiar con cierta frecuencia y en este caso el **fluido de reparación** desempeñará las siguientes funciones:

- 1) Controlar la presión de formación.
- 2) Limpiar el pozo.
- 3) Servir de medio de transporte para la grava.
- 4) Medio no dañino a la formación.

Una vez que el pozo está produciendo se debe dejar un fluido de empaque entre el revestimiento y la tubería de producción. La función de este **fluido de empaque** es la de reducir la diferencia de presión hidrostática entre el revestimiento y la formación. Al ser utilizada una salmuera como fluido de empaque, la misma cumplirá las siguientes funciones:

- 1) Controlar la presión hidrostática.
- 2) Balancear las presiones entre el revestimiento y la tubería de producción.
- 3) Sirve como el medio a través del cual se utilizan los inhibidores de corrosión.
- 4) Evitar la depositación de sólidos,

#### 4.4. Tipos de Fluidos de Terminación.

Todos los fluidos que se utilizan para la preparación y reparación de un pozo caen bajo esta denominación. Incluyen fluidos de baja densidad y gases, hasta salmuera de elevada densidad. Como se mencionó anteriormente, se pueden usar para perforar, terminar, reparar y controlar un pozo. Pueden ser base agua, base aceite, salmueras libre de sólidos y salmueras cargadas de sólidos. El requerimiento principal es que no debe causar daño a la formación. De acuerdo a su composición los fluidos de terminación se clasifican de la siguiente forma:

1. Fluidos Base Aceite
  - a) Petróleo crudo
  - b) Aceite Diesel
  - c) Aceite Mineral
  - d) Aceite Vegetal
  
2. Fluidos de Agua Clara
  - a) Agua de formación (salada o dulce)
  - b) Agua de Mar
  - c) Agua salada Preparada
  
3. Lodos Convencionales Base agua.
  
4. Emulsiones Inversas.

Los fluidos claros son aquellos que no contienen ningún tipo de sólidos en suspensión, mientras los que utilizan sólidos solubles en ácido, dependen de los mismos para lograr las densidades requeridas.

#### 4.5. Fluidos de Terminación Libre de Sólidos.

Estas salmueras libre de sólidos se pueden clasificar en tres clases:

Clase I. Salmueras de Una Sal (Orgánica o Inorgánica).

Clase II. Salmuera de Dos Sales.

Clase III. Salmuera de Tres Sales.

##### 4.5.1 Salmueras de Una Sal.

Como su nombre lo indica las salmueras se formulan solubilizando una sola sal en agua fresca. Salmueras que caen en esta categoría son.

- Cloruro de Sodio.
- Cloruro de Potasio.
- Cloruro de Calcio.
- Bromuro de Sodio.
- Formiato de Sodio
- Formiato de Potasio
- Formiato de Calcio
- Formiato de Cedio

Debido a que contienen una sola sal en su formulación, su composición es fácil de entender, siendo ajustada la densidad agregando sal o agua.

##### Salmuera de Cloruro de Sodio

Esta es la salmuera más frecuentemente utilizada. Se logra solubilizando NaCl en agua con una densidad máxima de 1.20 gr/cc a 15.5°C (10 lb/gal a

60°F). La preparación de salmueras hasta una densidad de 1.16 gr/cc (9.7 lb/gal) es fácil, pero para llegar hasta la densidad máxima de 1.20 gr/cc (10 lb/gal) puede dificultarse por la lenta solubilización del NaCl a altas concentraciones. La corrosión de la salmuera es baja pero con la adición de un inhibidor se reduce aún más.

#### Salmuera de Cloruro de Potasio

Estas salmuera de cloruro de potasio, KCl, son excelentes fluidos para la terminación de formaciones sensibles al agua, y donde las densidades requeridas no son más de 1.16 gr/cc (9.7 lb/gal). La corrosión producida por esta salmuera es baja y se puede reducir aún más con un aditivo. La corrosión se reduce aún más manteniendo el pH del sistema entre 7-10.

#### Salmuera de Cloruro de Calcio

La salmuera de  $\text{CaCl}_2$  es mezclada con facilidad hasta una densidad de 11.6 lb/gal. A mayores densidades puede haber problemas en lugares fríos ya que el punto de cristalización de la salmuera para 1.39 gr/cc (11.6 lb/gal) será de 6.67°C (44°F). Generalmente la sal de  $\text{CaCl}_2$  se presenta en tres grados: 94-97%; 89-92% y 77-80% de pureza. Por conveniencia se recomienda el uso del grado más puro. Al mezclar la sal con agua se produce una reacción exotérmica con el desprendimiento de considerables cantidades de calor. La corrosión producida por la salmuera en un rango de pH de 7-10 es baja. Pero con la adición de un inhibidor de corrosión puede ser menor.

#### Salmuera de Bromuro de Sodio

La densidad máxima lograda por esta salmuera es de 1.49 gr/cc (12.4 lb/gal) y se utiliza generalmente cuando se espera la presencia de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). La salmuera puede ser mezclada con NaCl y la corrosión que se

produce es baja. El costo de la sal es más elevado, pero se justifica su uso cuando el  $\text{CO}_2$  se espera o está presente.

#### Salmuera a base de Formiatos<sup>26,46,47,48</sup>.

El término salmuera de formiato se refiere en general a tres componentes primarios disueltos en agua, los cuales son: formiato de sodio ( $\text{NaCOOH}$ ), formiato de potasio ( $\text{KCOOH}$ ) y formiato de cesio ( $\text{CsCOOH}$ ). Cada uno de estos es químicamente clasificado como una sal metal-álkali de ácido fórmico. Estas sales ofrecen propiedades que en muchos aspectos son superiores a sus predecesoras como los bromuros de cinc y bromuros de calcio, sobre todo en el aspecto ambiental.

Las principales ventajas de estas salmueras de formiato son:

1. No son peligrosas y son compatibles con la empaquetadura más común en los equipos de perforación.
2. No provocan daño ambiental y son rápidamente biodegradables.
3. Tienen un poder anti-oxidante y su estructura puede ayudar a proteger a polímeros viscosificante o de pérdida de fluido contra la degradación térmica a temperatura arriba de  $150^\circ\text{C}$  ( $302^\circ\text{F}$ ).
4. Son probablemente compatibles con el agua de la formación conteniendo sulfatos y carbonatos, por lo tanto reducen la posibilidad de daño a la permeabilidad por la precipitación de sales.
5. Presentan una alta solubilidad en agua.

#### **4.5.2 Salmueras de Dos Sales.**

Como su nombre lo indica las salmueras se formulan solubilizando dos sales en agua fresca. La Salmuera que cae en esta categoría es:

- Cloruro de Calcio/Bromuro de Calcio

#### Salmuera de Cloruro de Calcio/Bromuro de Calcio

Los ingredientes básicos del sistema son  $\text{CaCl}_2$  y  $\text{CaBr}_2$ . El rango de pH de la salmuera es entre 7-9. La base, la forma una solución de  $\text{CaBr}_2$  de 1.69 a 1.72 gr/cc (14.1 a 14.3 lb/gal) y se incrementa la densidad agregando  $\text{CaCl}_2$  en forma de polvo. Como regla general cada 1.80 gr/cc (15 lb/gal) de  $\text{CaCl}_2$  producirá un incremento de la densidad de 0.1 lb/gal por barril de salmuera. La salmuera de este grupo de 1.81 gr/cc (15.1 lb/gal) cristaliza a una temperatura de 18.3°C (65°F), por lo que hace que su uso sea muy limitado y de acuerdo a los requerimientos de la temperatura se pueden formular salmueras de verano e invierno.

Salmueras de verano son aquellas que tienen un punto de cristalización de más de 7.22°C (45°F) siendo las de invierno las que tienen el punto de cristalización por debajo de -3.89°C (25°F). Se debe tener en cuenta al momento de diseñar el tipo de salmuera a emplear, que el punto de cristalización de cualquier salmuera es inversamente proporcional a su costo. La corrosión producida por la salmuera es reducida ya que el pH está por debajo de 7. La corrosión de esta salmuera en un acero N-80 es menos de 5 mpy. Como en las salmueras anteriores se recomienda el uso de un inhibidor de corrosión si la temperatura no es muy elevada. La viscosidad de las salmueras de  $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2$  se debe de incrementar con aditivos. No existen problemas de cristalización en los rangos de densidades entre 1.40 y 1.62 gr/cc (11.7 y 13.5 lb/gal).

En la Figura 4.2 se presentan las diferentes densidades que se pueden preparar con estas sales en función de su porcentaje en peso.

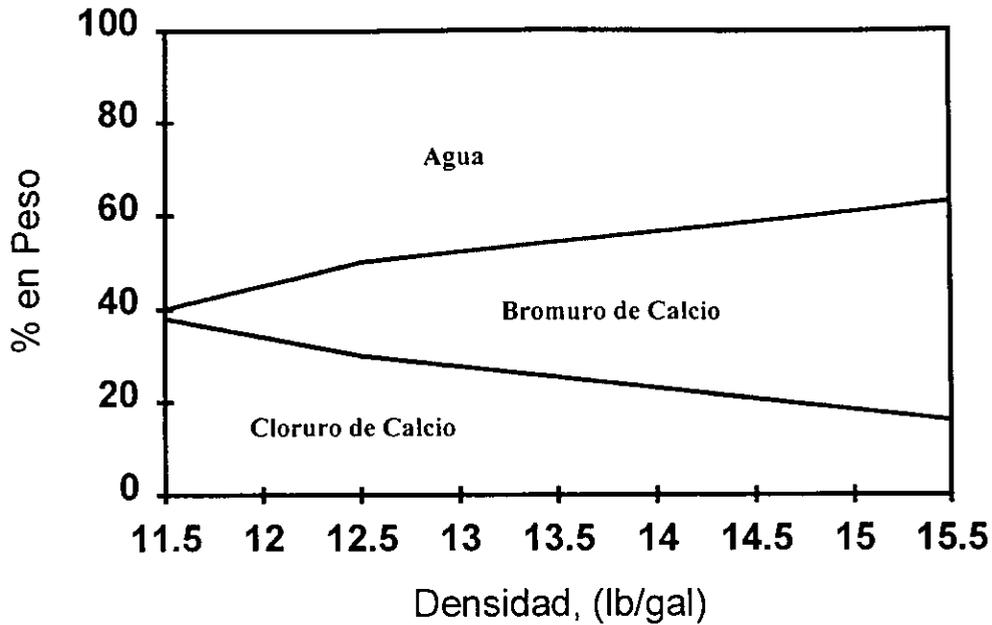


Figura 4.2.- Densidad contra concentración de un sistema de salmuera de dos sales<sup>32</sup>.

### 4.5.3 Salmueras de Tres Sales.

Las salmueras de cloruro de calcio/bromuro de calcio/bromuro de cinc pertenecen a esta clase. A temperaturas altas la corrosión de la salmuera es elevada y se requiere la presencia de inhibidores de corrosión para controlarla.

En la Figura 4.3 se presentan las diferentes densidades que se puede obtener al preparar una salmuera con tres sales, en función de su porcentaje en peso.

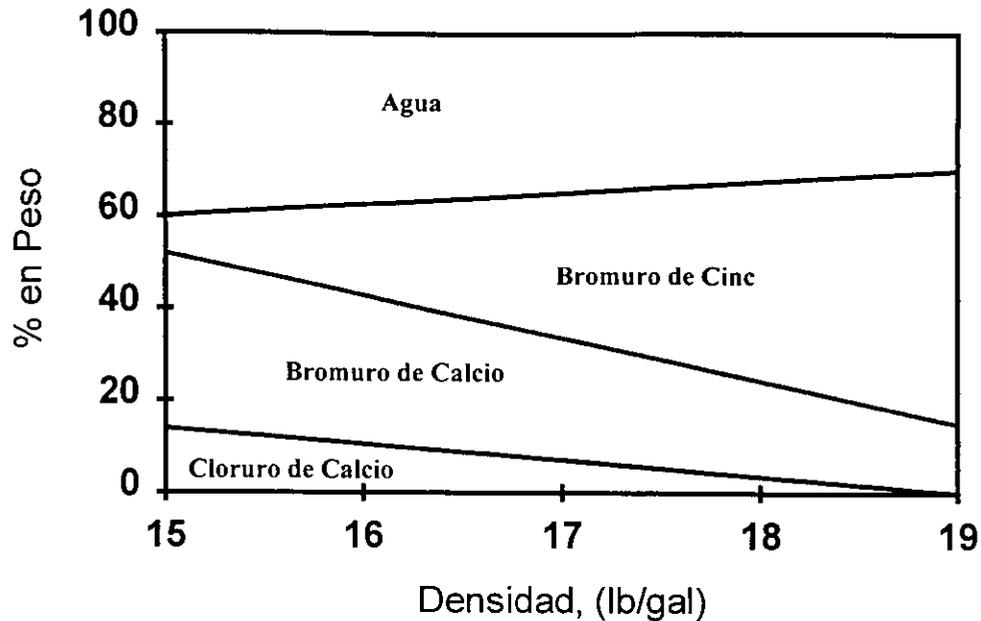


Figura 4.3.- Densidad contra concentración de un sistema de salmuera de tres sales<sup>32</sup>.

En resumen, la Tabla 4.1 presenta la clasificación de las salmueras pesadas, así como su definición química y la máxima densidad que se puede alcanzar al utilizar cada una de estas sales.

#### 4.6 Propiedades y Características.

Las propiedades requeridas de los fluidos varía con cada aplicación, siendo la protección de la formación productora la preocupación fundamental en cada uno de los casos en que se requiera un fluido de terminación.

##### 4.6.1 Densidad.

Una de las funciones más importantes de una salmuera libre de sólidos es la de controlar la presión de formación. Como en el caso de los fluidos de perforación, la densidad no debe exceder la presión de formación. La Figura 4.4 presenta el rango de densidades que se pueden obtener al utilizar las salmueras

con diferentes concentraciones. En casos especiales se puede utilizar material densificante en combinación con las salmueras. En estos casos las características de estos fluidos, se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.1.- Clasificación de Salmueras Pesadas

Clase	Definición Química	Máxima Densidad
Clase I	NaCl	Densidad Máxima 10 lb/gal
	KCl	Densidad Máxima 9.7 lb/gal
	CaCl <sub>2</sub>	Densidad Máxima 11.8 lb/gal
	CaCl <sub>2</sub> /NaCl	Densidad Máxima 11.1 lb/gal
	NaBr(*)	Densidad Máxima 12.4 lb/gal
	NaHCOO	Densidad Máxima 11.2 lb/gal
	KHCOO	Densidad Máxima 13.3 lb/gal
	CsHCOO	Densidad Máxima 19.8 lb/gal
Clase II	Estas salmueras contienen CaCl <sub>2</sub> y CaBr <sub>2</sub> , es decir cationes de Ca <sup>2+</sup> y aniones de Cl <sup>-</sup> y Br <sup>-</sup> .	Las densidades máximas son: Salmuera de verano 15.1 lb/gal Salmuera de invierno 14.6 lb/gal
Clase III	Salmueras que contienen diferentes concentraciones de CaCl <sub>2</sub> , CaBr <sub>2</sub> y ZnBr <sub>2</sub> .	La densidad máxima es de 19.2 lb/gal. La máxima densidad practicable es de 18.5 lb/gal.

(\*) El NaBr se utiliza especialmente para presencia de CO<sub>2</sub>.

Tabla 4.2.- Características de diversos materiales densificantes<sup>32</sup>.

Material	Rango de Densidad (lb/gal)	Solubilidad en Ácido
CaCO <sub>3</sub>	10-14	98%
FeCO <sub>3</sub>	10-18	90%
BaSO <sub>4</sub>	10-21	0%

La densidad de las salmueras libres de sólidos es una función de la temperatura y en cada caso se deben hacer las correcciones correspondientes .

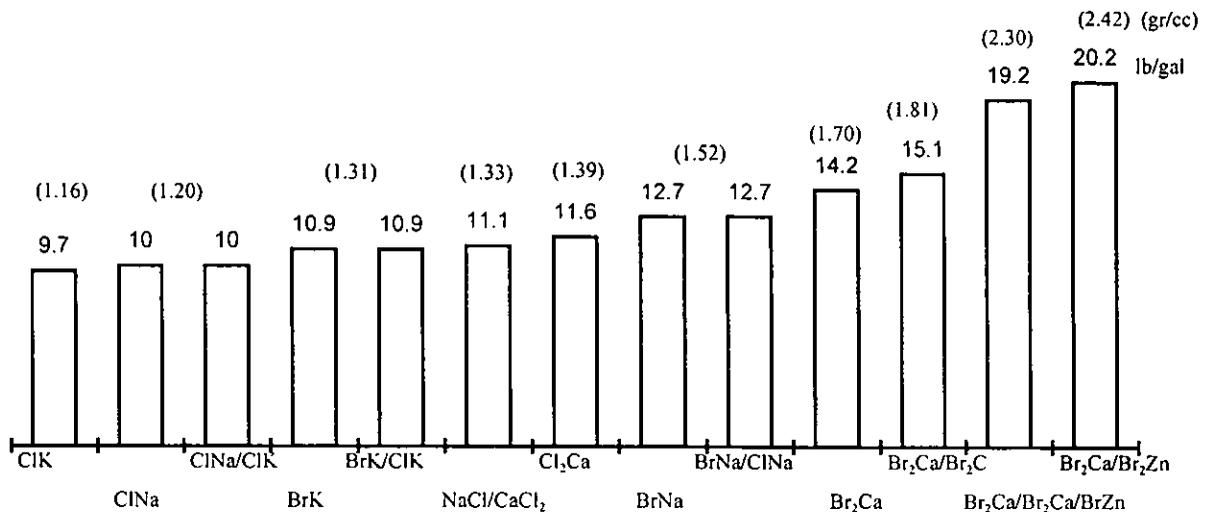


Figura 4.4.- Rango de densidades obtenidas al preparar salmueras<sup>32</sup>.  
con las diferentes sales inorgánicas.

Uno de los principales factores que afectan la densidad en cualquier sistema de salmuera es la temperatura. Esto se puede observar en la Tabla 4.3, donde se considera una salmuera de CaCl<sub>2</sub> y CaBr<sub>2</sub> a diferentes concentraciones, tomando como referencia el cambio en la temperatura de cristalización.

Tabla 4.3.- Efecto de la composición en la Temperatura de Cristalización<sup>32</sup>.

Densidad de Salmuera		Composición de 1 bl de Solución			Temperatura de Cristalización	
lb/gal	gr/cc	lbs CaCl <sub>2</sub>	lbs CaBr <sub>2</sub>	lbs H <sub>2</sub> O	°F	°C
14.2	1.70	129	220	247	59	15
14.2	1.70	69	270	257	50	10
14.2	1.70	--	334	262	10	-12.2

#### 4.6.2 Viscosidad.

La viscosidad proporciona al fluido la capacidad de limpieza del pozo. El viscosificante más utilizado en los fluidos de terminación es el HEC (HidroxiEtilCelulosa). Es un polímero altamente refinado parcialmente soluble en agua y ácido, que deja un residuo muy bajo. Otros viscosificantes utilizados son: asbestos, goma guar y arcillas, pero ninguno posee las características de solubilidad del HEC.

La Figura 4.5 muestra el efecto de la densidad de una salmuera sobre la viscosidad para mezclas preparadas en verano e invierno. En esta gráfica se observa que la viscosidad se incrementa al someter la salmuera a una mayor temperatura.

Así mismo, en la Figura 4.6 observamos el efecto de la viscosidad a tres diferentes temperatura utilizando una salmuera de  $\text{Br}_2\text{Ca}-\text{Br}_2\text{Zn}$  y se ve que a una temperatura de  $18^\circ\text{C}$  ( $65^\circ\text{F}$ ) la viscosidad es mayor con respecto a una salmuera sometida a una temperatura de  $79^\circ\text{C}$  ( $175^\circ\text{F}$ )

En la Tabla 4.4 se presentan las viscosidades que se obtienen para diferentes salmueras a distintas densidades.

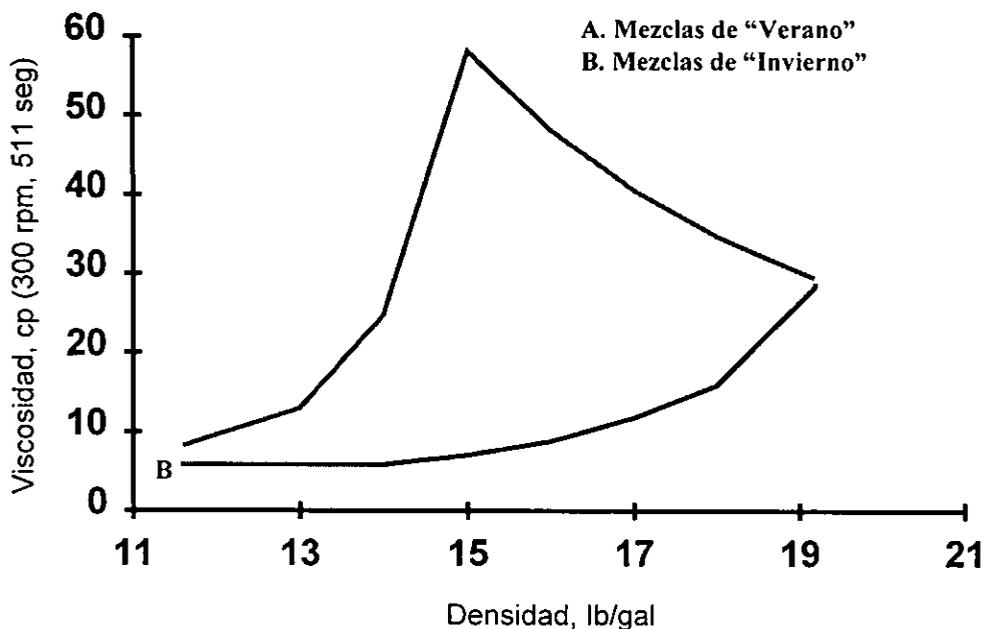


Figura 4.5.- Viscosidades de salmuera de "verano" y de " invierno" conteniendo  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  y/o  $\text{ZnBr}_2$ , no se añadió viscosificante<sup>32</sup>.

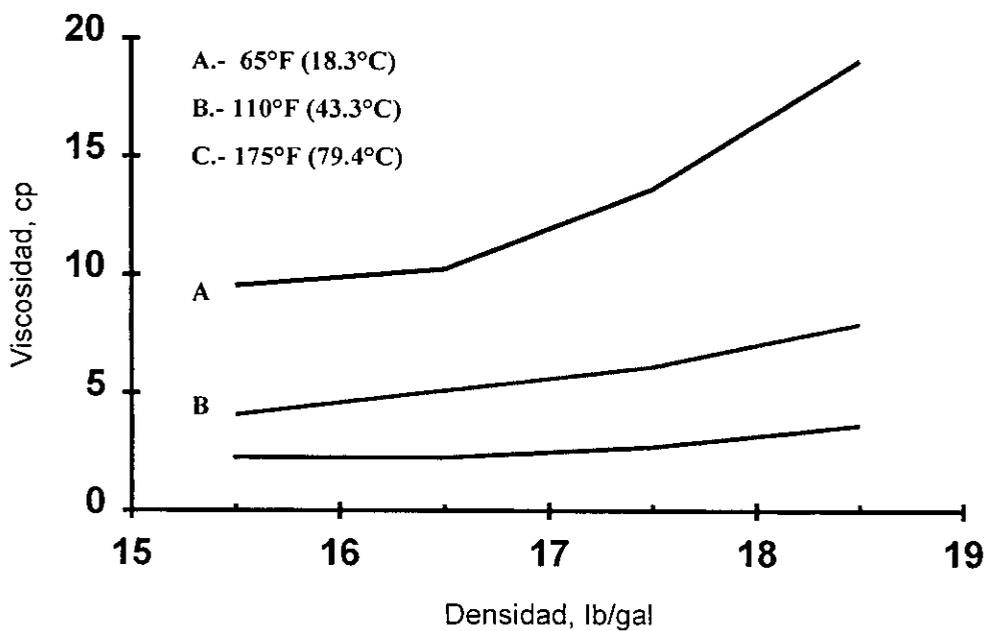


Figura 4.6.- Viscosidad de  $\text{CaBr}_2$  -  $\text{ZnBr}_2$  a Diferentes Temperaturas<sup>32</sup>.

Tabla 4.4.- Viscosidades naturales y fluidos típicos de salmueras claras<sup>32</sup>.

Densidad		Tipo de Fluido	Sal	Viscosidad
(lb/gal)	(gr/cc)		(%) Peso	(cp)
10.8	1.29	BrK	33.2	2
12.2	1.46	BrNa	43.2	2
11.6	1.39	Cl <sub>2</sub> Ca	38.0	7
14.2	1.70	CaCl <sub>2</sub> / CaBr <sub>2</sub>	53.5	8
15.1	1.81	CaCl <sub>2</sub> / CaBr <sub>2</sub>	61.5	38
17.0	2.04	ZnBr <sub>2</sub> / CaBr <sub>2</sub>	67.1	12
19.2	2.30	ZnBr <sub>2</sub> / CaBr <sub>2</sub>	75.0	27

#### 4.6.3 Filtrado<sup>38</sup>.

Como en los fluidos de perforación, en la mayoría de los casos es deseable tener algún control del filtrado del fluido. La mejor solución es la utilización de carbonato de calcio molido y seleccionado con CMC. El carbonato de calcio como se sabe es completamente soluble en ácido y se usa como material densificante.

La Tabla 4.5 presenta el comportamiento de diferentes polímeros en cada una de las características señaladas anteriormente.

Tabla 4.5.- Características de los Polímeros Solubles en Agua para Control de Viscosidad, Suspensión y Filtración<sup>38</sup>.

Polímero	Tipo	Viscosidad	Suspensión	Filtración	Solubilidad	Tolerancia
HEC	NI	Excelente	Pobre	Pobre	Excelente	Excelente
HEMC	NI	Excelente	Pobre	Pobre	Bueno	Excelente
CMC	A	Bueno	Pobre	Bueno	Pobre	Pobre
XC-Polímero	A	Pobre	Excelente	Pobre	Bueno	Pobre
PAC	A	Pobre	Bueno	Bueno	Pobre	Pobre
Almidón	NI	Pobre	Pobre	Bueno	Pobre	Bueno
Guar	NI	Excelente	Pobre	Pobre	Bueno	Bueno
Poliacrilato	A	Pobre	Pobre	Bueno	Insoluble	Pobre
Asbesto	NI	Bueno	Excelente	Bueno	Insoluble	Excelente

NI = No iónico A = Aniónico

\*Todos los productos son estables hasta 250°F menos los asbestos que son estables hasta 400°F.

#### 4.6.4 Cristalización<sup>6, 33, 34</sup>.

Una salmuera con alta densidad, diseñada con un punto de cristalización muy alto incrementa los costos del fluido, debido a las pérdidas día-equipos que son resultado de la cristalización del fluido en las líneas de bombeo o en los tanques de almacenamiento. A la inversa, el diseño de una salmuera con un punto de cristalización excesivamente bajo puede incrementar los costos del fluido en un 40%.

El punto de cristalización de una salmuera de dos o tres sales de alta densidad, puede ser modificado por medio del ajuste en la concentración de las sales. Por lo tanto, salmueras de una densidad dada, pueden diseñarse con numerosos puntos de cristalización a diferentes costos. El punto de cristalización más bajo generalmente implica un incremento en los costos para obtenerlo. Por lo anterior, para diseñar una salmuera pesada es necesario entender los procesos de cristalización, entendiéndolo por cristalización como el límite de solubilidad. Todas las sales tienen una solubilidad específica en agua que varía con la temperatura.

Cuando una salmuera pesada se enfría bastante, se alcanzará una temperatura a la cual la solución estará saturada. Posteriormente al disminuir la temperatura resultará en la precipitación de sales en la solución. La temperatura a la cual esto ocurre se le conoce como punto de cristalización para un sistema en particular, sin que haya ocurrido un super enfriamiento. El super enfriamiento se presenta cuando la temperatura alcanzada está varios grados abajo del punto de cristalización, sin la formación de cristales.

Los procesos involucrados en la cristalización de una solución de sal, tienen varias etapas y dependen de algunas variables tales como el tipo y contenido de sal, la velocidad de enfriamiento y el grado de agitación. En la práctica, los cristales empiezan a formarse en el líquido conforme los cristales se comportan inestablemente a una temperatura abajo del punto de cristalización.

#### 4.6.4.1 Etapas del Proceso de Cristalización

Cada salmuera tiene un punto al cual la cristalización o el congelamiento puede ocurrir. En este sentido es importante conocer el concepto y definición del punto de cristalización y punto de congelamiento, de acuerdo a la norma API-RP-13J sección 2<sup>35</sup>, se tiene que:

El **primer cristal que aparece** (First Crystal To Appear FCTA) es la temperatura a la cual el primer cristal se forma al enfriar la salmuera y se denomina punto de congelamiento. Esto se lleva a cabo durante el ciclo de enfriamiento, y es la temperatura a la cual los cristales comienzan a formarse. El FCTA incluirá generalmente algún efecto de sobreenfriamiento (enfriamiento por debajo de la temperatura de cristalización).

La **temperatura de cristalización verdadera** (True Crystallization Temperatura), tiene lugar durante el ciclo de enfriamiento, y es la temperatura máxima alcanzada después del sobreenfriamiento mínimo, o es el punto de inflexión en los casos en que no exista sobreenfriamiento.

El **último cristal que desaparece** (Last Crystal To Dissappear LCTD) es la temperatura a la cual el último cristal va a desaparecer cuando la salmuera es calentada o es el punto de inflexión en la curva de calentamiento. Generalmente se utiliza al LCTD como medida del punto de cristalización de una salmuera. Los cambios diarios o periódicos de la temperatura de diferentes lugares se debe tener en cuenta al formular una salmuera, recordando que una salmuera es de verano cuando el LCTD es más de 45°F. La salmuera será de invierno cuando el LCTD está por debajo de 25°F. No es económico formular salmueras con el punto de cristalización más bajo que el necesario ya que ello incrementará considerablemente el costo de la salmuera. Si se formula una salmuera con un LCTD mucho más bajo de lo necesario, el costo de la misma será mucho mayor.

En la Figura 4.7 se presenta una curva típica de enfriamiento de una salmuera, señalando esquemáticamente los diferentes puntos de cristalización que se presentan al someter dicha salmuera a variaciones de temperatura.

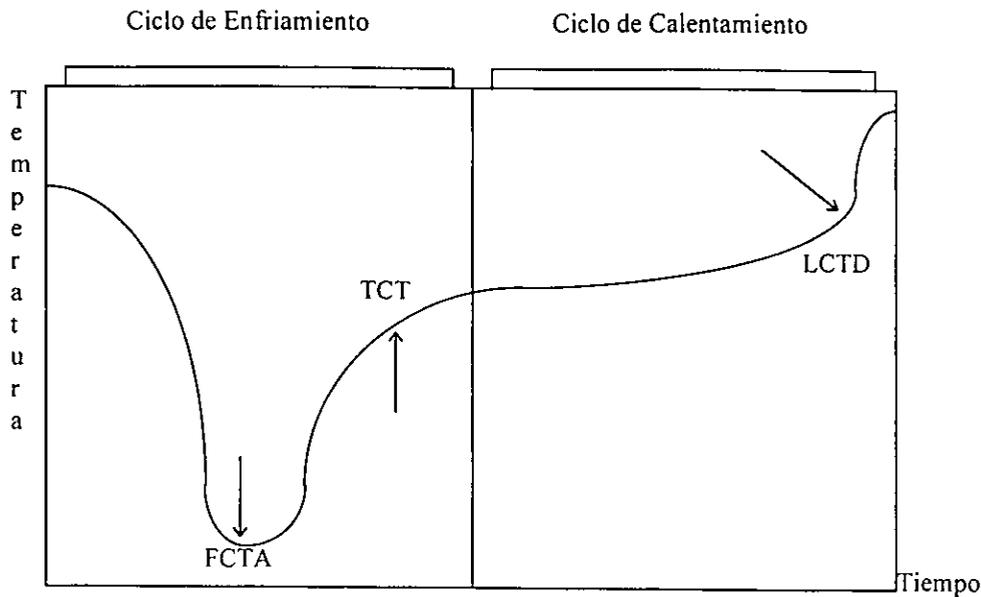


Figura 4.7.- Curva típica de enfriamiento de una salmuera libre de sólidos<sup>35</sup>.

#### 4.6.4.2 Mecanismos de Cristalización<sup>6</sup>.

La mayoría de las investigaciones concernientes a cristalización, han sido aplicadas por ingenieros químicos como un método de purificación o recuperación de material sólido. Un ejemplo simplificado de este proceso es la manufactura del cloruro de sodio por medio de la evaporación. En aplicaciones en la industria petrolera es deseable evitar los procesos de cristalización. Sin embargo, las características físicas y térmicas observadas en los procesos industriales de cristalización, pueden ser usadas para entender mejor estos fluidos, especialmente cuando estas características son combinadas con las mediciones exactas de densidad y cristalización. Los mecanismos involucrados con la cristalización son super enfriamiento, nucleación y desarrollo del cristal.

## **Super Enfriamiento.**

Cuando una solución de salmuera es suficientemente enfriada, una temperatura es alcanzada cuando la solución llegará a estar saturada. Más allá del enfriamiento puede resultar en una solución super enfriada; esto es, una solución donde la solubilidad de una sal ha sido excedida, pero sin ocurrir todavía la precipitación de la sal. Cuando la solución es super enfriada ésta no es estable, y por lo tanto predicciones confiables del grado de super enfriamiento no son posibles.

## **Nucleación.**

El enfriamiento de un salmuera a su límite de solubilidad o temperatura de cristalización puede no ser suficiente para producir cristalización. Antes que la cristalización pueda proceder, la nucleación debe ocurrir para proporcionar sitios en los cuales los cristales puedan desarrollarse.

La nucleación es un estado teórico donde grupos coagulados de iones en solución llegan a estar orientados en un cristal enrejado y se desarrollan para formar cristales.

El fenómeno por el cual un cristal es nucleado dentro de un fluido homogéneo no está completamente definido. Los factores por los cuales se promueve la nucleación son: flujo térmico, agitación mecánica, impurezas y cristalización termodinámica. De estos cuatro factores, el flujo térmico, la agitación mecánica y las impurezas son parámetros que se pueden controlar.

La densidad de flujo térmico, o la velocidad de transferencia de calor, pueden contribuir a la nucleación permitiendo que transcurra el tiempo suficiente antes que pueda ocurrir un super enfriamiento severo. Algunos estudios han indicado que super enfriamientos extremos, producidos por un rápido enfriamiento puede en algunos casos retardar la cristalización. Esto ha sido demostrado en pruebas de laboratorio, donde enfriando rápidamente muestras,

las cuales no han sido mezcladas y alcanzado el punto de super enfriamiento mayores de 15°F (- 9.4°C) abajo de la temperatura de cristalización.

La agitación también contribuye a la nucleación. El mecanismo no es conocido explícitamente, pero disturbios mecánicos reducen la amplitud de la zona metaestable antes de la nucleación.

Otro factor en nucleación es aquel de las impurezas sólidas, tales como el polvo y la tierra. Estas impurezas pueden contener sitios reactivos los cuales causan la nucleación y resulta el desarrollo de cristales.

#### **4.6.4.3 Desarrollo del Cristal.**

Tan pronto como un centro de crecimiento estable ha sido formado en un super enfriamiento, empiezan a crecer los cristales en tamaño visible. Conforme el cristal va creciendo, sales hidratadas y/o sin hidratar salen de la solución, variando la concentración de la solución.

Como el soluto sufre este cambio de fase, una cantidad de calor es liberada y transferida entre los cristales y la solución. La energía liberada es referida como el calor de cristalización. El calor de cristalización no es directamente importante en aplicaciones de campo de sistemas de salmueras. Sin embargo, este efecto de calor combinado con la nucleación y el desarrollo del cristal es utilizado para medir los puntos de cristalización de una salmuera.

#### **4.6.4.4 Aplicaciones**

Investigaciones realizadas por H. A. Miers<sup>6</sup> estudiando la relación de super saturación (super enfriamiento), nucleación y el desarrollo de la cristalización, pueden usarse para describir los procesos de cristalización observados en las salmueras (Figura 4.8). Los máximos puntos de super enfriamiento son indicados por la línea A. Esta línea es variable y no es posible predecirla. La línea continua, B, representa la temperatura de cristalización

termodinámica. La línea B' indica el límite de solubilidad de la sal. Debido a que la temperatura de cristalización termodinámica no es frecuentemente medida sin algún grado de super enfriamiento, el punto registrado puede estar ligeramente abajo del límite de solubilidad. Las técnicas actuales no permiten definir la línea B'. La línea C define la temperatura para disolver el último cristal.

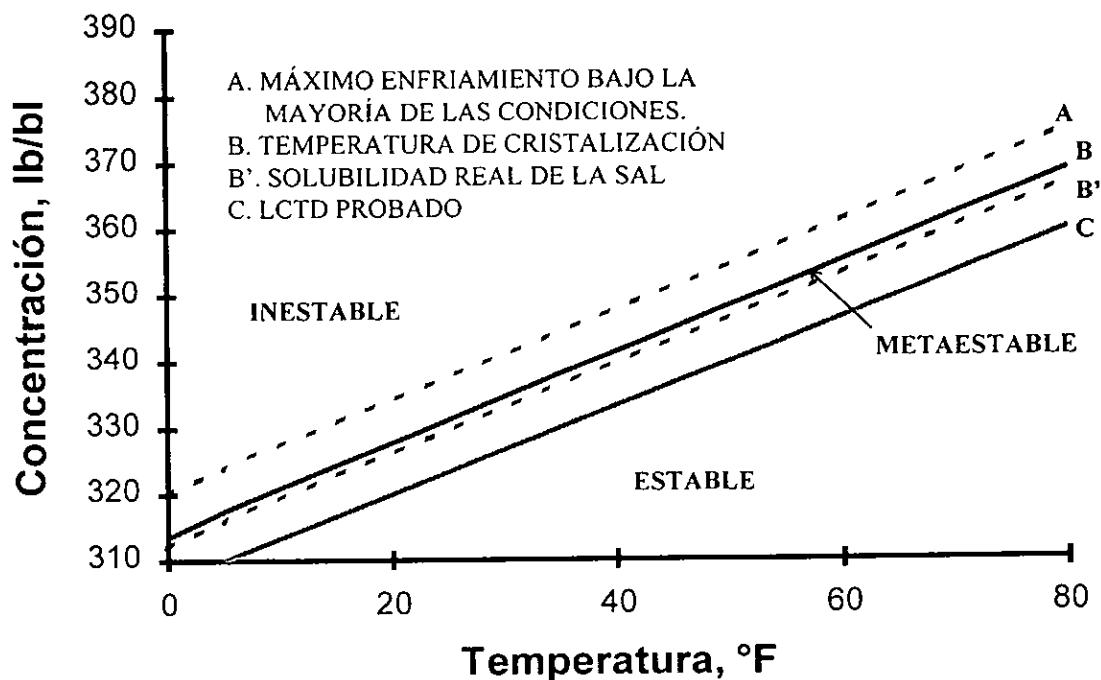


Figura 4.8.- Solubilidad del Bromuro de Calcio<sup>6</sup>.

Miers<sup>37</sup> hace referencia a tres condiciones relativas a la cristalización. Las zonas estable, metaestable e inestable indican cuando la cristalización es improbable; donde la solución es inestable; y cuando la cristalización es altamente probable. Las líneas A y B' en la Figura 4.8 definen una área metaestable para las soluciones, debido a que la línea A (super enfriamiento) no es posible predecirla, la frontera exacta entre las condiciones inestable y metaestable de una solución no puede ser definida. Las líneas A y B' delimitan la zona metaestable. El área abajo de la línea B' es definida como la zona estable.

#### 4.6.4.5 Procedimiento de Prueba para la Cristalización<sup>6</sup>.

La complejidad del sistema de cristalización y la falta de datos termodinámicos específicos sobre la formación de los cristales, hace que los cálculos de la temperatura de cristalización sean extremadamente difíciles. Métodos computarizados han sido desarrollados para aplicaciones en la cristalización industrial.

Para propósitos prácticos, la mayoría de los métodos confiables para la determinación de la temperatura de cristalización de salmueras es por medio de la experimentación, usando un cristizador tal como muestra esquemáticamente en la Figura 4.9.

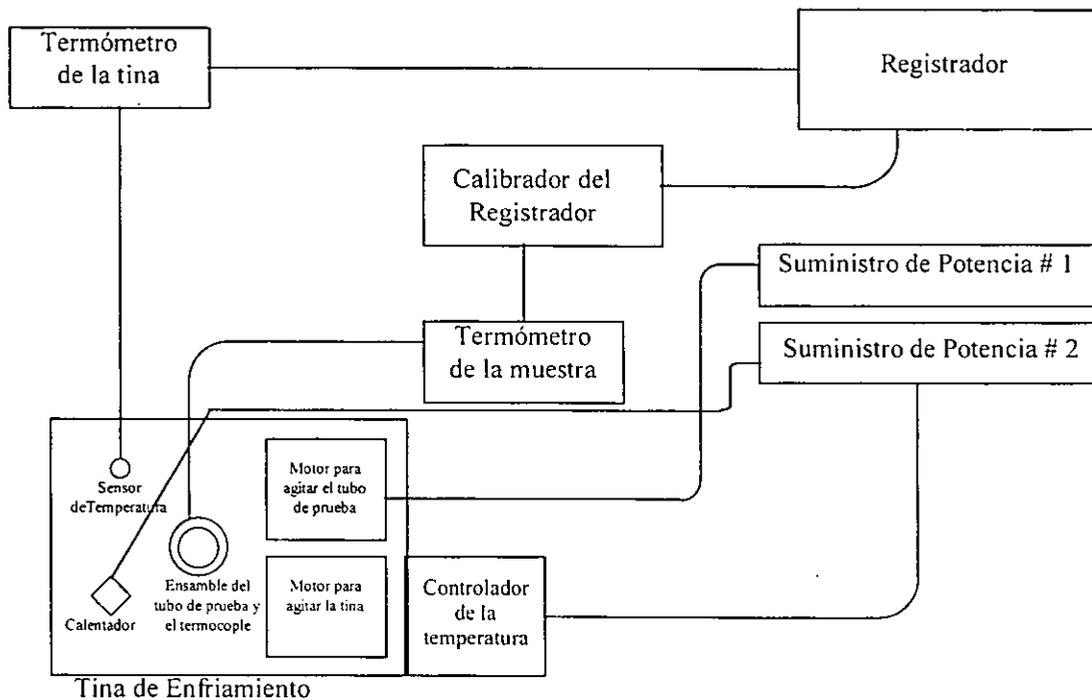


Figura 4.9.- Cristizador<sup>6</sup>.

#### 4.6.4.6 Equipo de Prueba

El cristalizador consiste de una tina refrigerante con un elemento térmico conectado a un termostato. esta combinación permite incrementar o disminuir la temperatura en la tina a un ritmo controlado. La tina de enfriamiento y el envase de la muestra están equipados con dispositivos de agitación para la adecuada mezcla. Sensores de temperatura están conectados a cada uno de los dispositivos y a un registrador, de tal manera que la temperatura pueda ser monitoreada y la temperatura de la salmuera pueda ser graficada contra el tiempo.

#### 4.6.4.6 Punto de Cristalización de Salmueras de Sales múltiples.

Cuando la sal menos soluble es mezclada a su concentración máxima para una formación dada, se puede aplicar lo siguiente:

1. El punto de cristalización depende de la sal menos soluble.
  2. El cloruro de sodio cristalizará primero en una salmuera de cloruro de sodio / cloruro de calcio.
  3. El cloruro de calcio cristalizará primero en una salmuera de cloruro de calcio / bromuro de calcio.
  4. El bromuro de calcio cristalizará primero en una salmuera de bromuro de calcio / bromuro de cinc.
  5. El cloruro de calcio cristalizará primero en una salmuera de cloruro de calcio / bromuro de calcio / bromuro de cinc.
1. El punto de cristalización se puede variar disminuyendo la concentración de la sal menos soluble:

- a) Salmueras que contienen bromuro de calcio y cloruro de calcio de 15 lb/gal tienen un punto de cristalización de 66°F (19°C) pero puede bajarse agregando bromuro de cinc.
- b) Existen formulaciones de invierno para todas las densidades.
- c) El bromuro de cinc se usa normalmente en salmueras cuando la densidad es mayor de 15.1 lb/gal pero puede usarse en densidades tan bajas como 14 lb/gal para obtener puntos de cristalización aceptables.
- d) Se pueden hacer modificaciones en el campo si se conoce la composición de la salmuera de campo y las relaciones de sales máximas deseables son conocidas para las condiciones de operación en superficie.

#### **4.6.5 Temperaturas de Operación en Superficie.**

1. La salmuera en tanques no se enfría rápidamente en climas fríos.
2. La cristalización será un problema en las líneas si no son circuladas adecuadamente.
3. En instalaciones costa afuera, la salmuera contenida entre la tubería de revestimiento y el nivel del mar puede cristalizar si la temperatura del mar está por debajo de la temperatura de cristalización.

#### 4.7 Propiedades Físicas de Salmueras Inorgánicas.

En las Tablas 4.6 y 4.7 se presentan las propiedades físicas de una salmuera de bromuro de calcio.

Tabla 4.6.- Propiedades de una salmuera de Bromuro de Calcio de 14.2 Lb/gal<sup>37</sup>.

PROPIEDAD	VALORES DE 14.2 lb/gal (1.70 gr/cc) SALMUERA DE CaBr <sub>2</sub>
Densidad a 70°F (21°C), lb/gal	14.2 (1.70 gr/cc)
Punto de Cristalización, TCT, (LCTD), °F [°C]	8°F (12°F) [- 13°C (-11°C)]
Concentración, % de sal	53.5
pH Mínimo, Dilución 1-10	7
Capacidad Calorífica a 70°F (21°C) Cal/gr/°F	0.47
Viscosidad a 70°F (21°C), cp	8
Coefficiente de Expansión Térmica a 120°F (49°C), (bls/bls/°Fx10 <sup>-4</sup> )	2.94

Tabla 4.7.- Propiedades de una salmuera de Bromuro de Calcio de 19.2 Lb/gal<sup>37</sup>.

PROPIEDAD	VALORES DE 19.2 lb/gal (2.30 gr/cc) SALMUERA DE ZnBr <sub>2</sub> /CaBr <sub>2</sub>
Densidad a 70°F (21°C), lb/gal	19.2 (2.30 gr/cc)
Punto de Cristalización, TCT, (LCTD), °F [°C]	14°F (17°F) [-10°C (-8°C)]
Concentración, % de sal	75
pH mínimo, Dilución 1-10	4
Capacidad Calorífica a 70°F (21°C), Cal/gr/°F	25
Viscosidad a 70°F (21°C), cp	27
Coefficiente de Expansión Térmica a 120°F (49°C), (bls/bls/°Fx10 <sup>-4</sup> )	4.61

#### 4.8 Características Físicas de Salmueras Orgánicas<sup>26</sup>.

Se ha encontrado que sales de sodio, potasio y cesio de ácido fórmico tienen excepcionalmente una alta solubilidad en agua, creando soluciones densas y alcalinas con una viscosidad relativamente baja (Tabla 4.8). La solubilidad de estas salmueras aumenta con la posición ascendente del metal álcali en la Tabla Periódica. Por ejemplo, la solubilidad del formiato de sodio de aproximadamente 45% w/w en agua a 20°C da una salmuera con una densidad de 1.33 gr/cc (11 lb/gal), mientras el formiato de cesio monohidratado puede ser solubilizado al 83% w/w bajo las mismas condiciones para tener una salmuera con una densidad de 2.367 gr/cc (19.72 lb/gal). Es posible crear un rango de salmueras orgánicas divalentes libres, basadas en una o más de estas sales de formiato, que pueden igualar el espectro completo de densidades ofrecidas por las soluciones de sales inorgánicas actualmente utilizadas en las operaciones de perforación, terminación y reparación. Los formiatos al igual que las sales inorgánicas, no tienen partículas sólidas suspendidas al obtener esas densidades y por lo tanto, son candidatos ideales para muchas aplicaciones en la industria petrolera.

Al llevar a cabo estas densidades, los formiatos conservan excepcionalmente bajas viscosidades. Un formiato de sodio líquido a densidad de 1.2 gr/cc (gravedad específica del agua 1 g/ml) tiene una viscosidad de aproximadamente 3 cp. Para el formiato de potasio con una densidad de 1.4 gr/cc su viscosidad es de 3 cp y es solamente cerca de 10 cp a 1.5 gr/cc. El comportamiento verdaderamente espectacular de los formiatos con respecto a su baja viscosidad, se encuentra para el caso del formiato de cesio, por ejemplo una salmuera de formiato de cesio con una densidad de 2.367 gr/cc (19.2 lb/gal), tiene una viscosidad cinemática de 2.8 cSt., en comparación una salmuera de bromuro de cinc a la misma densidad tiene una viscosidad cinemática de 23 cSt.

Tabla 4.8.- Propiedades típicas de salmuera de formiato cercanamente saturas a 20°C<sup>26</sup>.

Salmuera	Concentración (% w/w)	Densidad		Viscosidad (cSt.)	pH
		(lb/gal)	(gr/cc)		
Formiato de Sodio	45	11.2	1.34	7.1	9.4
Formiato de Potasio	76	13.3	1.60	10.9	10.6
Formiato de Cesio	83*	19.8	2.37	2.8	9.0
Bromuro de Cinc	--	19.8	2.37	23.0	--

Las salmuera de formiato tienen curvas de cristalización verdadera que generalmente se compara bien con aquellas de las sales inorgánicas cubriendo el mismo rango de densidades (Figuras 4.10-4.12). El formiato de cesio tiene su punto de cristalización verdadero a -53°C (-63.4°F) a una concentración del 75% w/w en agua (densidad de la solución de 1.93 gr/cc).

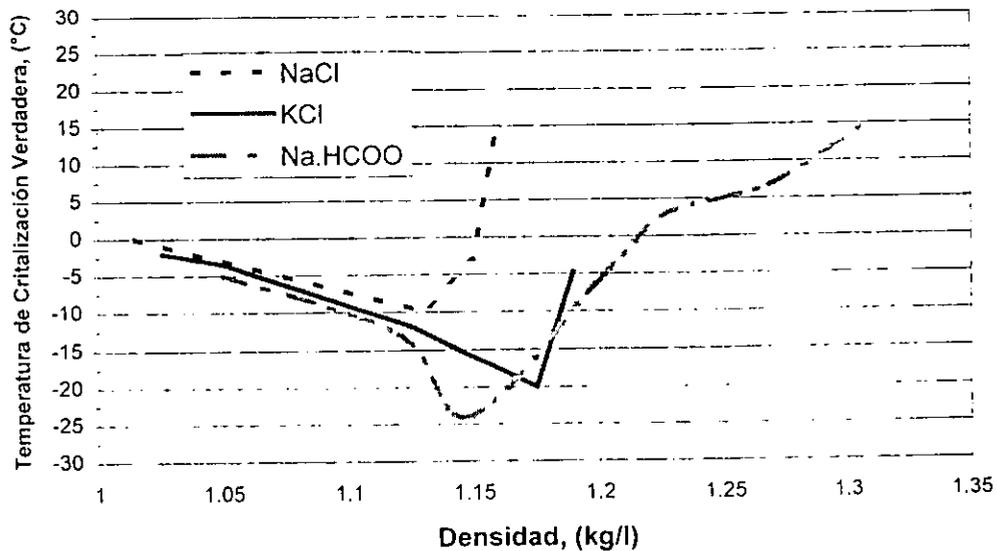


Figura 4.10.- Temperatura de cristalización de la salmuera como una función de la densidad para el cloruro de sodio, cloruro de potasio y formiato de sodio<sup>25</sup>.

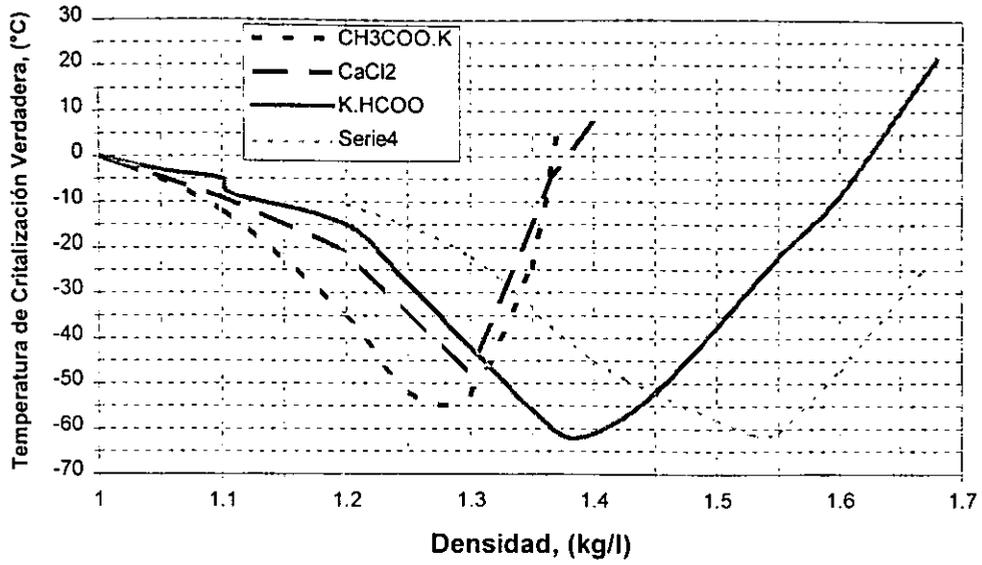


Figura 4.11.- Temperatura de cristalización de la salmuera como una función de la densidad para el formiato de potasio, acetato de potasio, cloruro y bromuro de sodio<sup>26</sup>.

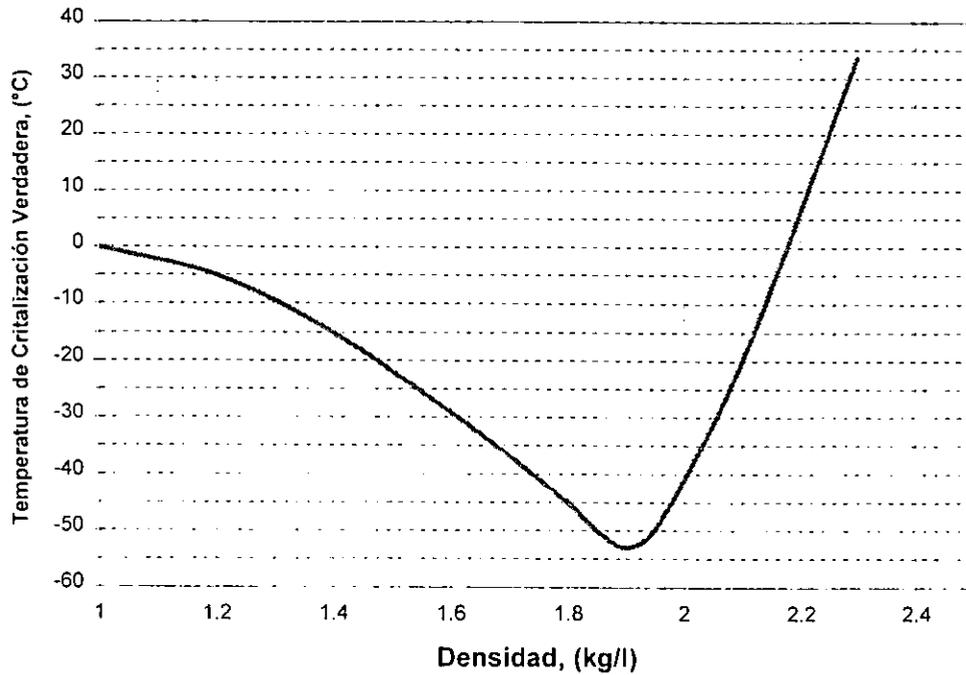


Figura 4.12.- Perfil de la temperatura de cristalización del formiato de cesio<sup>26</sup>.

#### 4.9 Corrosión de los Formiatos<sup>26</sup>

Las sales de carboxilato son menos corrosivas hacia los metales base ferrosa que las sales de haluros tradicionalmente usados en los sistemas de salmueras en la industria petrolera. Estudios de corrosión electroquímica en aceros AISI 4145 con un formiato de sodio al 45% w/w han confirmado solamente un ligero efecto de corrosión a velocidades < 1 mm/año (Tabla 4.9). Ningún efecto de rompimiento por corrosión bajo esfuerzo (SCC), se ha observado en este mismo acero en presencia de salmueras de formiato de alta densidad.

Tabla 4.9.- Corrosividad de un formiato de sodio al 45% w/w en un acero de alta resistencia AISI 4145<sup>26</sup>.

Condiciones de Prueba			Velocidad de Corrosión (mm/y)
Temperatura °C	pH	Aireado	
20	9.5	+	0.2 - 0.6
80	9.5	+	0.8 - 1.0
120	9.5	-	despreciable

#### Daño a la Formación

Las salmueras de formiato metal-álcali no contienen cationes divalentes y puede considerarse ser compatible con aguas de la formación conteniendo iones sulfatos o carbonatos. Aún las sales divalentes metal-tierra-alcálicas del ácido fórmico son altamente solubles y como un resultado de esto es improbable

que cualquier daño de precipitados podría ser formado a través del contacto entre la salmuera de formiato y los componentes del agua en la formación. Un experimento preliminar de la respuesta de la permeabilidad en el cual un fluido de perforación base formiato (ver Tabla 4.10 para su composición) fue pasado a través de un muestra de un yacimiento de arena de 22 md mostrando pocos signos de daño (Tabla 4.11).

Tabla 4.10.- Composición de la Formulación del Formiato de Potasio Utilizado para una Prueba de Daño a la Permeabilidad<sup>26</sup>.

Componente	Concentración	Unidades
75% w/w salmuera de formiato de potasio	0.52	(bls)
Agua	0.46	(bls)
Xantana	1.1	(ppb)
PAC	5.0	(ppb)
Carbonato de cal ferroso micro fino	10.0	(ppb)

Tabla 4.11- Prueba de Daño a la Permeabilidad con una Formulación del Formiato de Potasio<sup>26</sup>.

Permeabilidad Inicial de la Muestra (md)	Pérdida Dinámica de Fluido (mls/cm <sup>2</sup> /min)	Respuesta de la Permeabilidad de la muestra (md)	Permeabilidad % Respuesta
21.9	0.006	19.9	91

Condiciones:

- Temperatura 25°C
- Permeabilidad inicial a una presión de queroseno de 413 kPa
- Lodo fluido a través del núcleo por 1 hora a 758 kPa a un gasto de 8 litros/min (equivalente a una velocidad de flujo de 152 m/min a través del núcleo)
- Respuesta de la permeabilidad a una presión de queroseno de 413 kPa.

#### 4.10 Efecto de Sólidos sobre las Salmueras.

Las impurezas sólidas pueden contener lugares reactivos los cuales pueden causar la nucleación y crecimiento de cristales con un mínimo super enfriamiento. Poca información está disponible describiendo el efecto de los sólidos sobre la cristalización de sistemas de salmueras. Pruebas de laboratorio utilizando el cristizador han confirmado el efecto de los sólidos en los procesos de cristalización. La Figura 4.13 ilustra el efecto de partículas de barita sobre la medición de la cristalización de una salmuera de bromuro de calcio de 1.77 gr/cc (14.7 lb/gal) a muy bajas velocidades de agitación. El máximo super enfriamiento ocurrió en la salmuera después de la filtración a través de un filtro de 0.45 micrón. Sin sólidos presentes, el super enfriamiento fue observado a 37°F (2.7°C) en la salmuera libre de sólidos. La adición de más de 10 mg/l de sólidos suspendidos no mostró cambio en la reducción del super enfriamiento.

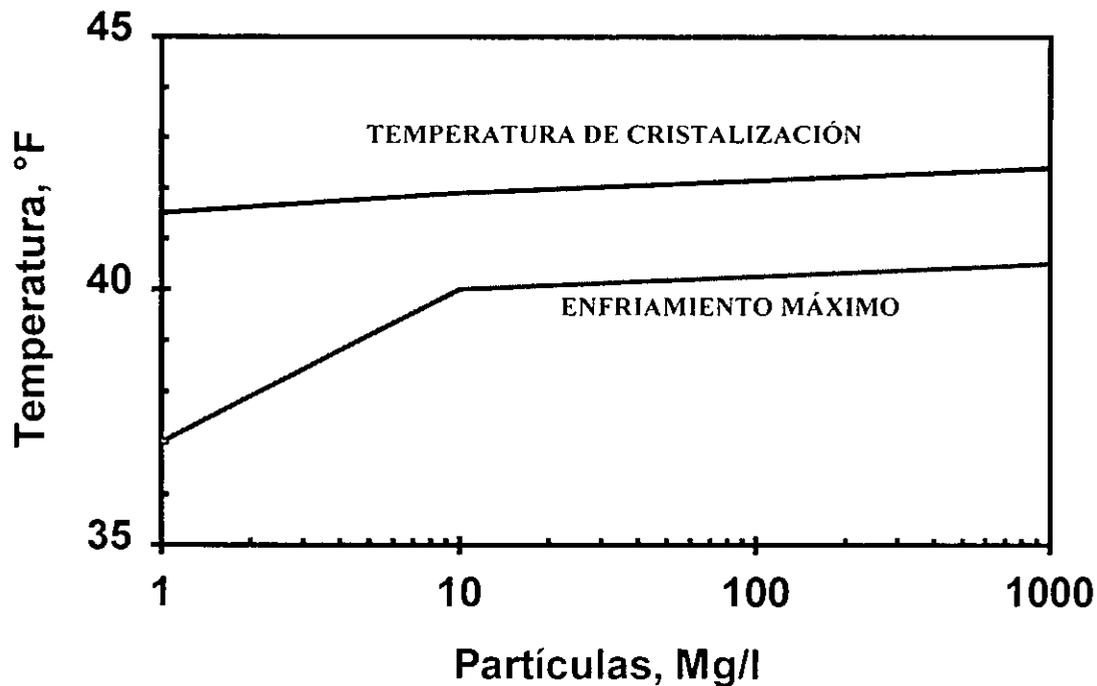


Figura 4.13.- Efecto de partículas de sólidos en medidas de punto de cristalización en salmuera de Br<sub>2</sub>Ca de 14.7 lb/gal<sup>6</sup>.

La presencia de sólidos ligeramente cambia la temperatura de cristalización termodinámica de la salmuera probada. Una diferencia en la temperatura de cristalización termodinámica de  $0.7^{\circ}\text{F}$  ( $-17.39^{\circ}\text{C}$ ) fue medido entre la muestra libre de sólidos y la muestra con  $1,000\text{ mg/l}$ . El cambio observado probablemente no está directamente relacionado al contenido de sólidos, pero ocurre debido al enfriamiento de la tina al enfriar la solución antes de que ésta pueda estabilizarse. Pruebas realizadas con el cristizador confirman que la contaminación de la salmuera con sólidos reduce el potencial de super enfriamiento de una solución de sal, pero no afecta la solubilidad de la sal.

## **CAPÍTULO 5.- EFECTO DE LA TEMPERATURA Y COMPOSICIÓN SOBRE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN.**

### **5.1. Introducción.**

Una manera de proteger la inversión realizada al perforar o terminar pozos profundos, las compañías petroleras han incrementado el uso de salmueras con el propósito de prevenir el daño a la formación, provocado algunas veces por las partículas sólidas que contienen los fluidos de perforación..

También las salmueras pesadas se utilizan como fluido de empaque, debido a que no contienen sólidos en suspensión y por ende permite la fácil recuperación de los empacadores durante las operaciones de reparación.

Uno de los problemas más comunes que se presentan al perforar pozos profundos es la alta temperatura de fondo (mayores de 325°F). Estas altas temperaturas son algunas veces encontradas en formaciones geopresionadas que requieren fluidos de muy altas densidades para contener la presión de la formación. La corrosión del acero por las salmueras a altas temperaturas es un problema que debe considerarse al diseñar un pozo en cada una de sus etapas.

Las salmueras que contienen bromuro de cinc son más corrosivas que las salmueras que contienen solamente cloruro de calcio y bromuro de calcio. Las soluciones limpias conteniendo bromuro de cinc son ácidas. La acidez de estas salmueras produce corrosión por la reacción de protones con el acero metálico para formar hierro ferroso y gas hidrógeno (reacción 3.19). Si se intenta disminuir la acidez agregando una base, tal como la cal, varios hidratos de hidróxido de cinc llegan a precipitarse. La velocidad de corrosión puede solamente ser disminuida agregando un inhibidor de corrosión diseñado para inhibir la reacción que se presenta entre las salmueras y el acero de las tuberías.

Un gran rango de densidades de salmueras se alcanza variando la concentración de  $ZnBr_2$ ,  $CaCl_2$  y agua en la formulación. Por otra parte ésta densidad deberá ser corregida por los efectos de presión y temperatura a la cual estará expuesta en el pozo. También, se deberá de conocer la velocidad de corrosión que produce la salmuera que se utilice con el propósito de utilizar los inhibidores de corrosión adecuados.

Por estas razones en este capítulo se analizan los efectos de la temperatura y la composición de la salmueras pesadas sobre la velocidad de corrosión. Para esto se parte de modelo propuesto por Thomas<sup>12</sup> para calcular la densidad de una salmuera conteniendo  $CaCl_2$ ,  $CaBr_2$  y  $ZnBr_2$  a partir de su composición. Este modelo toma en cuenta los efectos de presión y temperatura utilizando resultados experimentales. Como este modelo considera el efecto de la temperatura sobre la densidad de una salmuera, el siguiente paso es desarrollar una correlación que considere el efecto de la densidad de la salmuera sobre la velocidad de corrosión a partir de datos publicados sobre estos experimentos<sup>5,37,38</sup>.

Para llevar a cabo la primera parte de este estudio, se desarrollará un programa de cómputo, que a partir de datos de presión y temperatura de fondo calcule la densidad requerida para controlar la presión de la formación y con esta densidad se determinará la composición de la salmuera y estará en función de la temperatura y la composición de cada una de las sales, así como el perfil de densidad requerido a cada profundidad y finalmente con la correlación que se desarrolle de la densidad contra la velocidad de corrosión, el programa calculará la velocidad de corrosión que se tendrá al utilizar la salmuera propuesta en función de la temperatura y composición.

## 5.2. Efecto de la Temperatura sobre la Densidad de Salmueras Pesadas.

Las salmueras libres de sólidos son utilizadas por la industria petrolera para proporcionar una columna hidrostática suficiente para contener la presión ejercida por formación en un ambiente libre de sólidos. El interés de la industria se manifiesta en la gran cantidad de artículos publicados sobre este tema, en los cuales se discuten los beneficios y propiedades de estos fluidos.

Uno de los aspectos más importantes que se deben considerar al diseñar el fluido de control "salmuera" es la temperatura a la cual este fluido está expuesto, debido a que el punto de cristalización de las salmueras está en función de la temperatura. Por consiguiente un mal diseño de la salmuera puede provocar el taponamiento de la tubería de producción y de las líneas superficiales.

A continuación se presenta el método para calcular la densidad de una salmuera considerando el efecto de la temperatura y su composición.

### 5.2.1 Modelo para el Cálculo de la Densidad de Salmueras Pesadas<sup>12</sup>.

La densidad de cualquier solución puede ser representada por la siguiente ecuación general:

$$\rho = \frac{\sum_i X_i M_i}{\sum_i X_i \phi_{vi}} \quad (5.1)$$

donde cada componente de la solución contribuye en la masa y en el volumen total de la solución. Las contribuciones de la masa son consideradas a través de la fracción mol ( $X_i$ ) y el peso molecular ( $M_i$ ) de cada uno de los componentes de dicha solución. Las contribuciones del volumen son determinadas a partir del volumen molal aparente ( $\phi_{vi}$ ) de cada componente y la fracción mol del componente.

La densidad de cualquier solución es una función de su composición, temperatura y presión a la que estará sometida. Cada una de estas contribuciones debe ser conocida antes de que la densidad de una solución sea calculada con exactitud a diferentes presiones y temperaturas. Al utilizar unidades de fracción mol, la ecuación (5.1) se vuelve problemática en el manejo de unidades consistentes, motivo por el cual dicha ecuación estará representada por términos más simples, con el propósito de que las unidades sean consistentes, es decir<sup>12</sup>:

$$\rho = \frac{m_C M_C + m_B M_B + m_Z M_Z + 1000}{m_C \phi_{VC} + m_B \phi_{VB} + m_Z \phi_{VZ} + 1000 / \rho_w + MLX} \quad (5.2)$$

La densidad del agua deberá estar referida a la misma presión y temperatura a la cual se van a realizar los cálculos de la densidad de la solución.

El volumen molal aparente,  $\phi_v$ , para cualquier sal como función de la presión y la temperatura se representa por la siguiente ecuación general<sup>12</sup>:

$$\phi_v = \phi_v(m) + \int_{T_0}^T \phi_E(m, T) dT + \int_1^p \phi_K(m, T) dP \quad (5.3)$$

Los tres segmentos de esta ecuación deben ser determinados independientemente y se presentarán por separado.

El primer término,  $\phi_v(m)$ , incluye los efectos de la composición de una sal y toma en cuenta un término para el efecto de la interacción electrostática de los iones desarrollado por Debye y Hückel<sup>12</sup>.

$$\phi_v(m) = \phi_v^0 + \frac{3\sqrt{3} A_1 m^{1/2}}{1 + \sqrt{3} m^{1/2}} + Am + Bm^2 + Cm^3 \quad (5.4)$$

La solución termodinámica permite determinar valores para el primero y segundo término, mientras que los otros deben ser empíricamente evaluados por

medio de datos experimentales. Sin embargo, los recientes desarrollos teóricos sugieren que la forma de la ecuación (5.4) es correcta. El factor  $3 \sqrt{3} A_v$  (9.73905) es reemplazado por 11.03686 para el bromuro de cinc debido al efecto de complejos solubles que se forman a altas concentraciones.

El segundo término, referente a la expansión de la solución,  $\phi_E$ , considera los efectos de la temperatura sobre el volumen molal aparente. La expansibilidad, representada por la siguiente ecuación, es una función de la temperatura y de la composición del fluido<sup>12</sup>:

$$\phi_E(m, T) = (D + E m^{1/2}) + (F + G m^{1/2})T \quad (5.5)$$

El tercer término,  $\phi_K$ , o compresibilidad, describe los efectos de la presión sobre el volumen molal aparente, es también una función de la composición y temperatura del fluido. La compresibilidad esta representada por<sup>12</sup>:

$$\phi_K(m, T) = H + I m^{1/2} \quad (5.6)$$

donde H e I están representadas por:

$$H = H_0 + H_1 + H_2 T^2 \quad (5.7)$$

$$I = I_0 + I_1 + I_2 T^2 \quad (5.8)$$

Afortunadamente, esta dependencia de la temperatura es similar para cada una de las sales de interés. Los datos sobre compresibilidad son escasos y difíciles de conseguir para la mayoría de las sales. Consecuentemente, la compresibilidad reportada en este trabajo esta limitada a valores de temperatura de 100°C (373°K). La densidad que se calculará variará a muy elevadas temperaturas, esto es debido a la base de datos que se utilizó para determinar los parámetros.

A concentraciones de sales muy altas, comúnmente utilizadas en la preparación de una salmuera, el efecto de la interacción entre cada una de las sales debe ser incluido para proporcionar el mejor ajuste a los datos experimentales. El denominador de la ecuación (5.2) tiene un término denominado "MIX", el cual representa esta interacción entre cada una de las sales a altas concentraciones<sup>12</sup>:

$$MIX = J m_C m_B + K m_C m_Z + L m_B m_Z + N m_C^2 + P m_B^2 + Q m_Z^2 \quad (5.9)$$

Los términos de las ecuaciones anteriores se determinaron por medio de regresiones de los datos experimentales publicados<sup>12</sup> para rangos de temperatura de 15 a 100°C (273 y 373 °K). Los valores de los coeficientes y las constantes para cada una de las sales se presentan en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Valores para los parámetros y constantes de las ecuaciones 5.4 a 5.8<sup>12</sup>

a.- Parámetros para las ecuaciones 5.4 a 5.8

Parámetro	CaCl <sub>2</sub> (C)	CaBr <sub>2</sub> (B)	ZnBr <sub>2</sub> (Z)
$\phi_r^o$	18.22	32.01	20.04
A	2.5830	1.938	15.476
B	-0.2624	0.2538	-3.106
C	0.01598	-0.0636	0.1981
D	1.4270	1.645	0.82282
E	-0.4265	-0.5171	-0.1981
F	-0.004437	-0.004998	-0.001989
G	0.001353	0.001597	0.000482
H <sub>0</sub>	-631.89 x 10 <sup>-4</sup>	-631.89 x 10 <sup>-4</sup>	-631.89 x 10 <sup>-4</sup>
H <sub>1</sub>	3.254 x 10 <sup>-4</sup>	3.254 x 10 <sup>-4</sup>	3.254 x 10 <sup>-4</sup>
H <sub>2</sub>	0.0047 x 10 <sup>-4</sup>	0.0047 x 10 <sup>-4</sup>	0.0047 x 10 <sup>-4</sup>
I <sub>0</sub>	470.26 x 10 <sup>-4</sup>	470.26 x 10 <sup>-4</sup>	470.26 x 10 <sup>-4</sup>
I <sub>1</sub>	-2.668 x 10 <sup>-4</sup>	-2.668 x 10 <sup>-4</sup>	-2.668 x 10 <sup>-4</sup>
I <sub>2</sub>	0.0039 x 10 <sup>-4</sup>	0.0039 x 10 <sup>-4</sup>	0.0039 x 10 <sup>-4</sup>

## b.- Coeficientes de Mezcla

Coeficiente	
J	2.52329
K	0.89882
L	1.15538
N	-0.56774
P	-0.21947
Q	-0.79082

Por otra parte, la ecuación (5.2) requiere el dato de la densidad del agua a la temperatura deseada. Este trabajo utiliza los datos experimentales de la densidad del agua a varias temperatura<sup>36</sup>, como se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2.- Datos experimentales de la densidad del agua<sup>36</sup>.

Temperatura, (°C)	Densidad, (gr/cc)	Temperatura, (°C)	Densidad, (gr/cc)	Temperatura, (°C)	Densidad, (gr/cc)
-10	0.99815	20	0.99823	50	0.98807
-9	0.99843	21	0.99802	51	0.98762
-8	0.99869	22	0.99780	52	0.98715
-7	0.99892	23	0.99757	53	0.98669
-6	0.99912	24	0.99733	54	0.98621
-5	0.99930	25	0.99708	55	0.98573
-4	0.99945	26	0.99682	60	0.98324
-3	0.99958	27	0.99655	65	0.98059
-2	0.99970	28	0.99627	70	0.97781
-1	0.99979	29	0.99598	75	0.97489
0	0.99987	30	0.99568	80	0.97183
1	0.99993	31	0.99537	85	0.96865
2	0.99997	32	0.99506	90	0.96534
3	0.99999	33	0.99473	95	0.96192
4	1.00000	34	0.99440	100	0.95838
5	0.99999	35	0.99406	110	0.95100
6	0.99997	36	0.99371	120	0.94340
7	0.99993	37	0.99336	130	0.93520
8	0.99988	38	0.99300	140	0.92640
9	0.99981	39	0.99263	150	0.91730
10	0.99973	40	0.99225	160	0.90750
11	0.99963	41	0.99187	170	0.89730
12	0.99952	42	0.99147	180	0.88660
13	0.99940	43	0.99107	190	0.87500
14	0.99927	44	0.99066	200	0.86280
15	0.99913	45	0.99025	210	0.85000
16	0.99987	46	0.98982	220	0.83700
17	0.99880	47	0.98940	230	0.82300
18	0.99862	48	0.98896	240	0.80900
19	0.99843	49	0.98852	250	0.78400

Estos valores se graficarón y se obtuvo la curva representada en la Figura 5.1 y por medio de una regresión poynomial, se realizaron varios ajuste con diferentes grados del polinomio y el mejor ajuste a los datos experimentales se obtuvo con un polinomio de sexto grado, como se observa en la Figura 5.2. El polinomio de sexto grado que se obtuvo está representado por la siguiente ecuación:

$$\rho_w = -4 \times 10^{-15} T^6 + 3 \times 10^{-12} T^5 - 8 \times 10^{-10} T^4 + 1 \times 10^{-7} T^3 - 1 \times 10^{-5} T^2 + 8 \times 10^{-3} T + 0.9999 \quad (5.10)$$

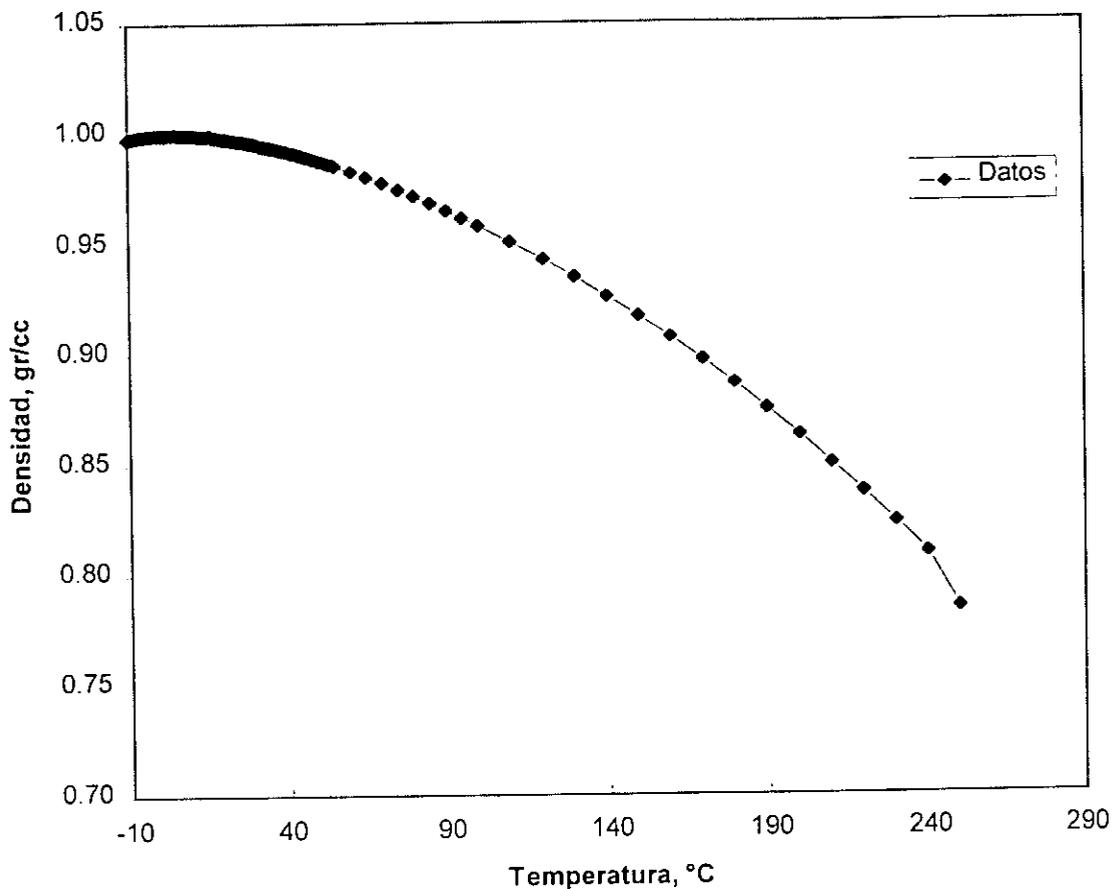


Figura 5.1.- Datos experimentales de la densidad a diferentes temperaturas<sup>36</sup>.

Para validar el resultado de la ecuaciones anteriores se realizó un programa de cómputo en lenguaje Q-BASIC.

La primera fase de programación consistió en calcular la densidad de soluciones puras para cada una de las tres sales (cloruro de calcio, bromuro de calcio y bromuro de cinc) y comparar los resultados obtenidos con los valores publicados a dos diferentes temperaturas, para este caso fueron de 25° y 100°C (298° y 373°K) como se observan en las Figuras 5.3 a 5.5.

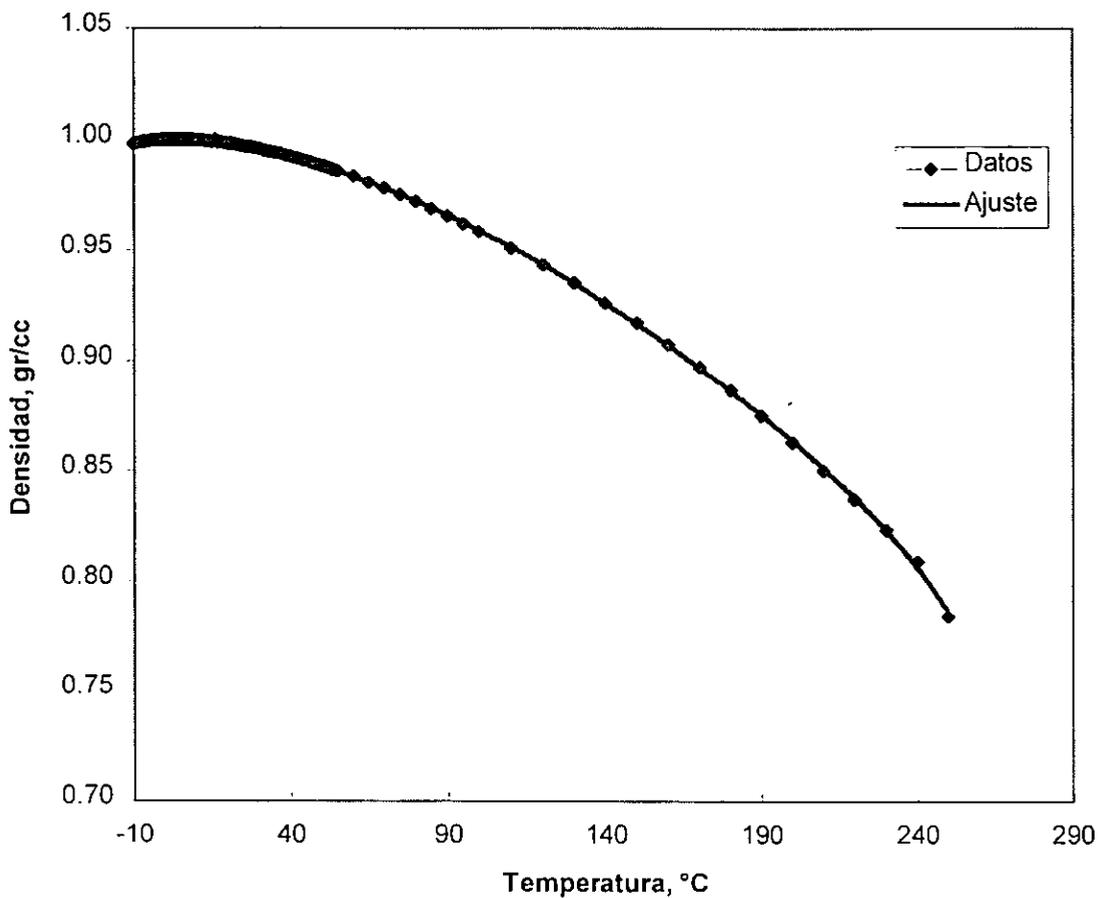


Figura 5.2.- Ajuste de los valores del agua a diferentes temperaturas por medio de una regresión polinomial de sexto grado.

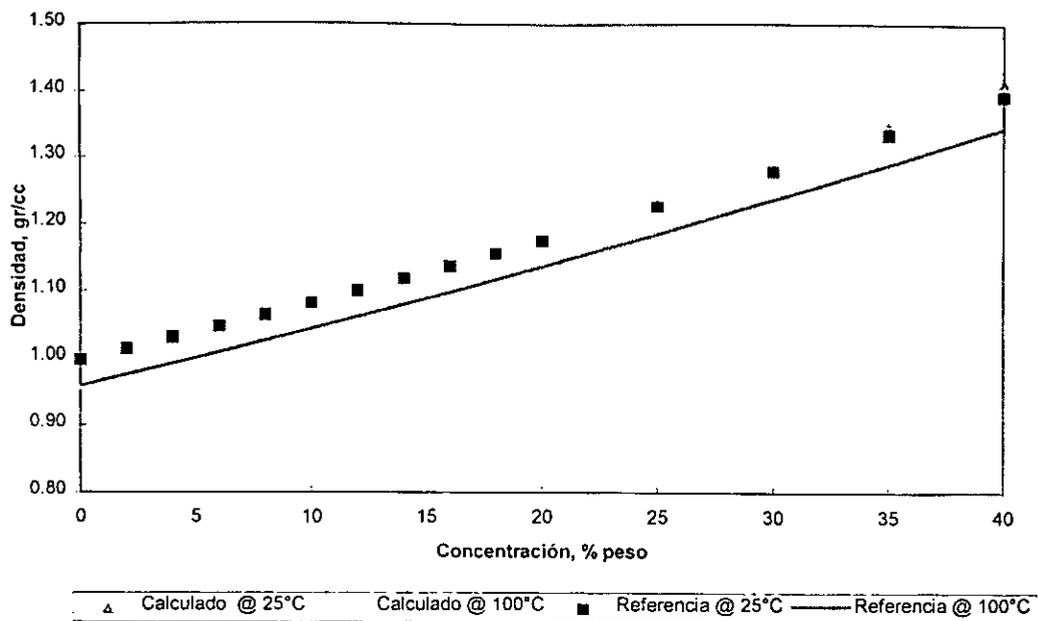


Figura 5.3.- Comparación de los valores calculados y experimentales del cloruro de calcio puro a 25° y 100°C.

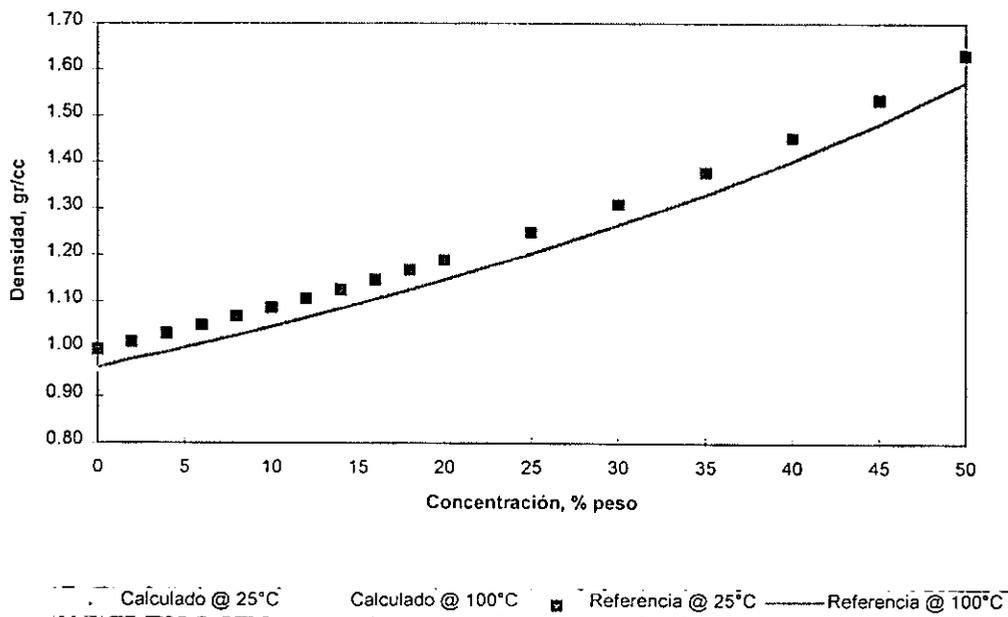


Figura 5.4.- Comparación de los valores calculados y experimentales del bromuro de calcio puro a 25° y 100°C.

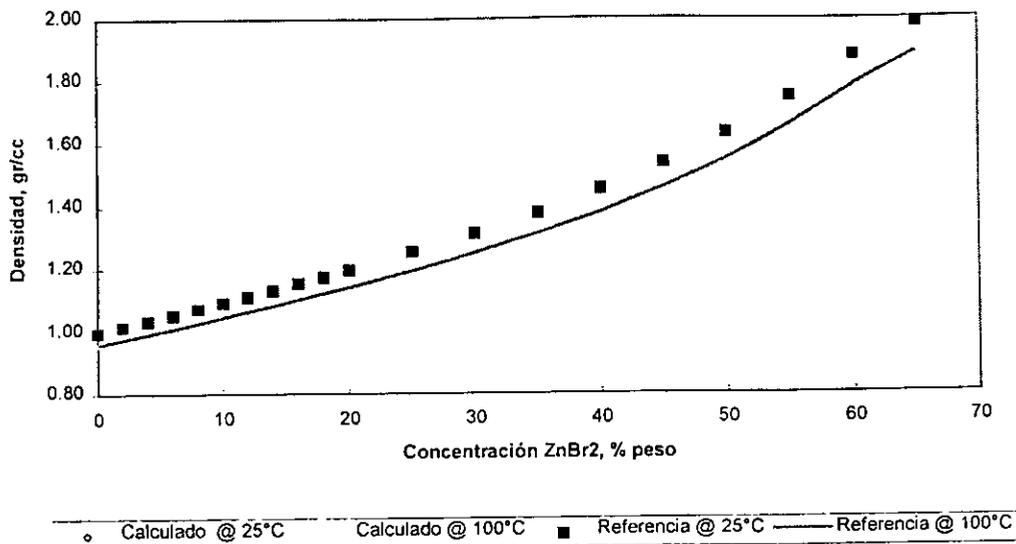


Figura 5.5.- Comparación de los valores calculados y experimentales del bromuro de cinc puro a 25° y 100°C.

Como se observa en cada una de las figuras correspondientes a las sales de cloruro de calcio, bromuro de calcio y bromuro de cinc (Figura 5.3 a 5.5), el ajuste de las ecuaciones es casi perfecto a excepción de la Figura 5.3 correspondiente a la sal de cloruro de calcio, en donde se aprecia una separación entre las curvas para cada una de las temperaturas. **Estudiando cual es el motivo de esta separación, se concluye que los autores de este modelo no consideraron la pureza de este tipo de sal.**

Comercialmente se encuentran purezas del cloruro de calcio del orden de 75 al 97%, la más común es la pureza entre 94-97%. En las Figuras 5.6 y 5.7 se presentan los cálculos de la densidad de una solución de cloruro de calcio a diferentes purezas.

Como se observa en las Figuras 5.6 y 5.7 el mejor ajuste de los valores calculados respecto a los experimentales, corresponden a la sal con una pureza de 94-97%. Por lo tanto, en los cálculos sucesivos se empleará esta última concentración para el cloruro de calcio.

Los mismos cálculos se realizaron para las sales de bromuro de calcio y bromuro de cinc a diferentes pureza y se comprobó que la densidad calculada por medio del programa corresponde a una pureza del 100% (Figuras 5.8 y 5.11).

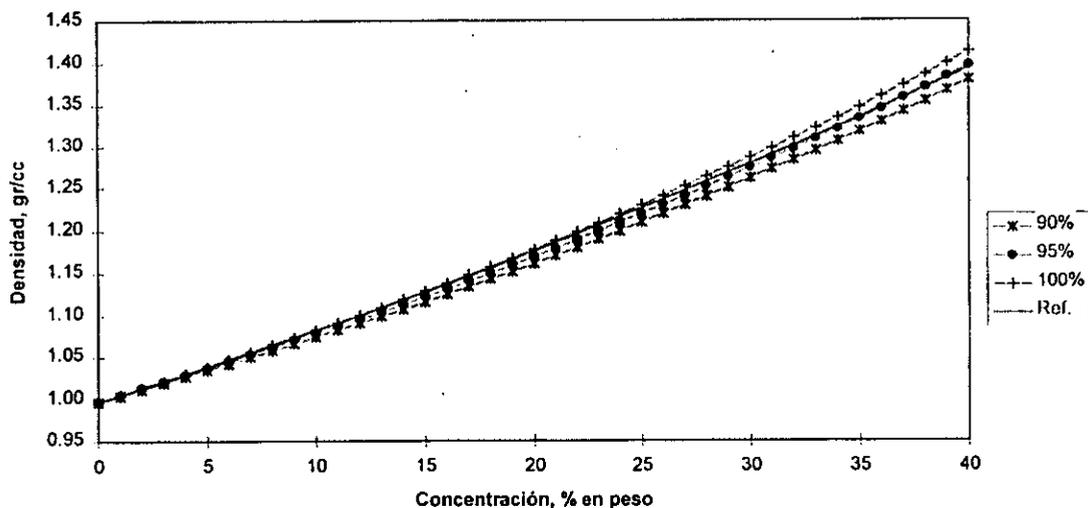


Figura 5.6.- Valores calculados de la densidad de una solución de cloruro de calcio a 25°C.

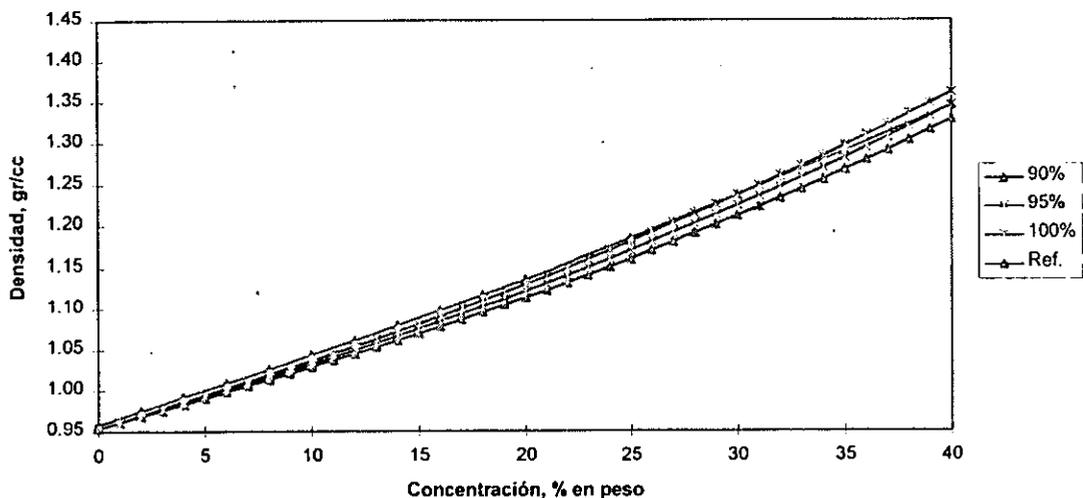


Figura 5.7.- Valores calculados de la densidad de una solución de cloruro de calcio a 100°C.

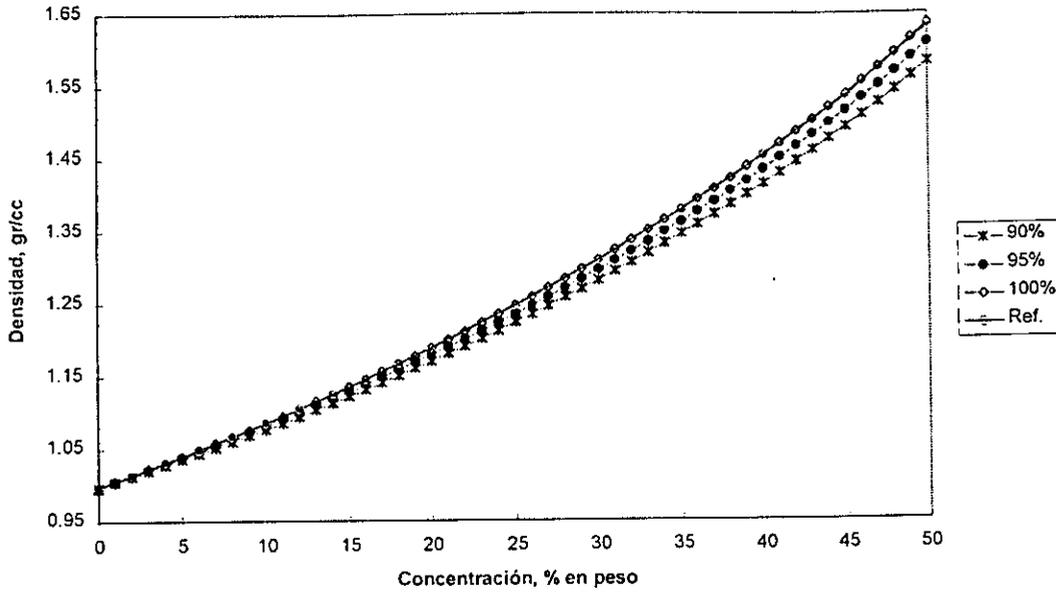


Figura 5.8.- Valores calculados de la densidad de una solución de bromuro de calcio a 25°C.

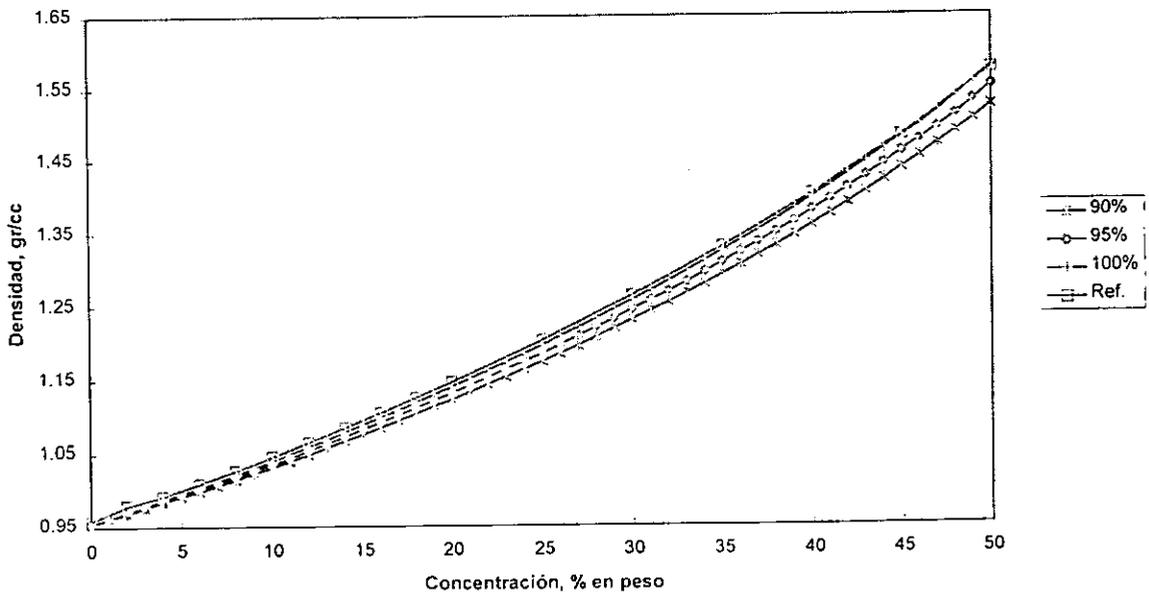


Figura 5.9.- Valores calculados de la densidad de una solución de bromuro de calcio a 100°C.

F

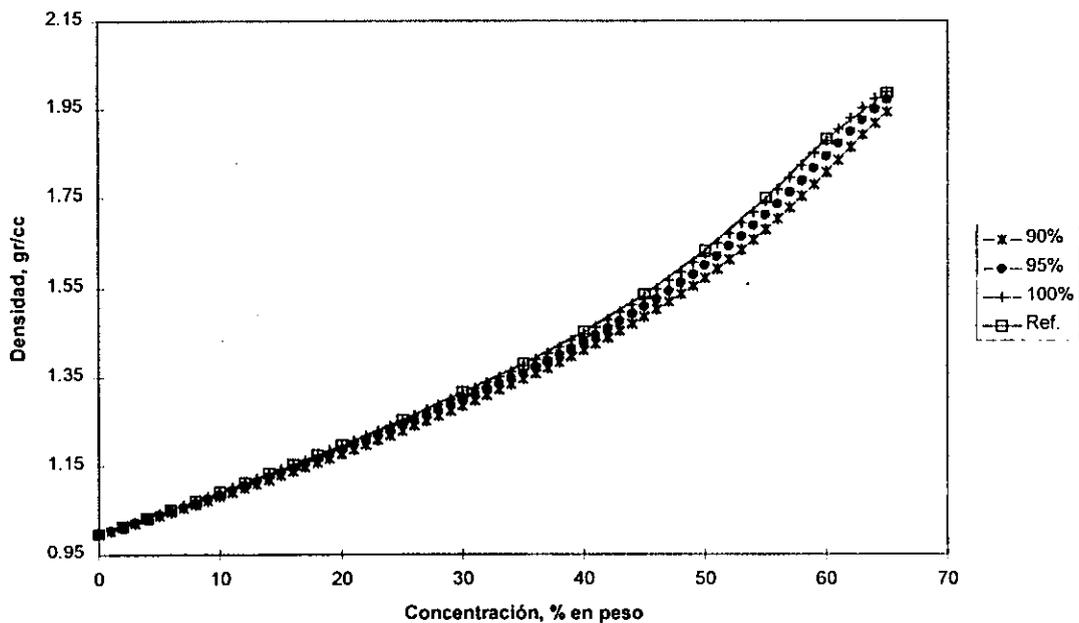


Figura 5.10.- Valores calculados de la densidad de una solución de bromuro de cinc a 25°C.

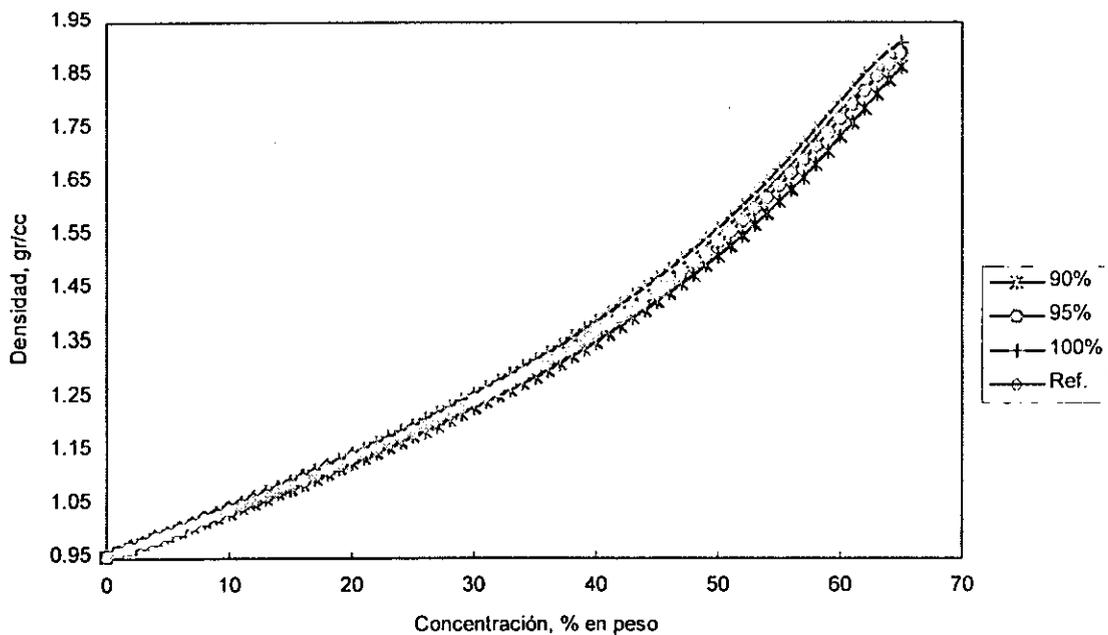


Figura 5.11.- Valores calculados de la densidad de una solución de bromuro de cinc a 100°C.

### 5.3. Efecto de la Densidad sobre la Velocidad de Corrosión.

En esta sección se presenta un método para calcular la velocidad de corrosión provocada por el uso de salmueras de alta densidad a partir de datos experimentales publicados sobre este tema. Dichos datos presentan la velocidad de corrosión en función de la densidad de la salmuera, temperatura a la que se realizaron los experimentos, tipo de acero que se empleó y el tiempo que se expuso el espécimen a estas salmueras. En las Tablas 5.3 y 5.4 se muestran los grupos de datos que se tuvieron disponibles para este trabajo.

En la Tabla 5.3 se presentan los valores<sup>12</sup> obtenidos con una salmuera preparada con  $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2$  a diferentes concentraciones y a temperatura de 350°F y 400°F, respectivamente; asimismo, se presentan los valores obtenidos a diferentes tiempos de exposición del acero en la salmuera bajo estas condiciones. En este caso se utilizó un tipo de acero N-80, el cual es uno de los más comunes en las operaciones de terminación y reparación de pozos.

Tabla 5.3.- Datos de velocidad de corrosión en salmueras de alta densidad a 350°F y 400°F (Acero N-80)

<b>Salmuera <math>\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2</math> @ 350°F</b>				
<b>Densidad (Lb/gal)</b>	<b>Tiempo, (Días)</b>			
	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>30</b>
<b>15.00</b>	135	47	24	18
<b>16.00</b>	110	18	28	19
<b>17.00</b>	75	20	11	10
<b>18.00</b>	130	24	20	24
<b>19.20</b>	890	160	74	50

<b>Salmuera <math>\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2</math> @ 400°F</b>				
<b>Densidad (Lb/gal)</b>	<b>Tiempo, (Días)</b>			
	<b>1</b>	<b>7</b>	<b>14</b>	<b>30</b>
<b>15.00</b>	99	47	24	24
<b>16.00</b>	70	18	31	25
<b>17.00</b>	160	28	25	23
<b>18.00</b>	255	35	29	21
<b>19.20</b>	890	185	101	50

La Tabla 5.4 también presenta los valores obtenidos con una salmuera preparada con  $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2$  a diferentes concentraciones y temperaturas<sup>37</sup>, así como a diferentes tiempos de exposición del acero en la salmuera bajo estas condiciones. En este caso se utilizó un tipo de acero 1010, el cual es más resistente que el tipo N-80.

Tabla 5.4.- Datos de velocidad de corrosión en salmueras de alta densidad  
(Acero 1010)

Salmuera $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2$ @ 250°F			
Densidad (Lb/gal)	Tiempo, (Días)		
	1	7	30
15.50	6.80	8.30	2.70
16.00	9.80	6.30	3.80
16.50	6.10	9.80	4.10
17.50	9.70	23.80	5.30
18.00	15.90	11.90	8.90

Salmuera $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2$ @ 300°F			
Densidad (Lb/gal)	Tiempo, (Días)		
	1	7	30
15.50	19.90	6.40	2.70
16.00	15.20	8.00	3.80
16.50	15.30	6.80	4.10
17.50	26.50	11.80	5.30
18.00	47.40	26.00	8.90

Salmuera $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2$ @ 350°F			
Densidad (Lb/gal)	Tiempo, (Días)		
	1	7	30
15.50	52.90	13.30	---
16.00	29.10	29.10	10.40
16.50	20.70	20.70	---
17.50	33.70	33.70	---
18.00	48.80	48.80	4.90

Salmuera $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2$ @ 400°F			
Densidad (Lb/gal)	Tiempo, (Días)		
	1	7	30
16.00	129.60	35.60	9.70
17.50	127.00	45.30	---
18.00	145.00	44.00	12.00

Actualmente los análisis de regresión son una de las técnicas estadísticas más empleadas para desarrollar una relación cuantitativa entre la variable dependiente y una o más variables independientes<sup>39,40</sup>. Esta técnica utiliza datos experimentales sobre las variables pertinentes para desarrollar una relación numérica mostrando la influencia de las variables independientes sobre la variable dependiente del sistema.

En ingeniería el análisis de regresión puede ser aplicado para correlacionar datos en una amplia variedad de problemas desde una simple correlación de propiedades físicas al análisis de un sistema industrial complejo. Si no se conoce nada de la teoría acerca de la relación entre las variables en cuestión, una función puede ser considerada y ajustada a los datos experimentales del sistema. Frecuentemente una función lineal es considerada. En otros casos donde una función lineal no se ajusta apropiadamente a los datos experimentales, se puede utilizar una función polinómica o exponencial.

En este trabajo se utilizó esta técnica para que de acuerdo a los resultados experimentales presentados en las Tablas 5.3 y 5.4 se pueda encontrar una simple ecuación que exprese la relación entre cada una de las variables involucradas. La velocidad de corrosión se considerará como la variable dependiente y la densidad, el tiempo y la temperatura como variables independientes.

Para realizar este análisis se empleó un paquete de computación denominado STATISTICA para WINDOWS versión 3.0, debido a que los análisis de regresión de cualquier tipo ya sean lineales o no-lineales son muy complejos. A continuación se presenta la metodología desarrollada para obtener una ecuación que nos represente la velocidad de corrosión en función de la densidad de la salmuera, temperatura y el tiempo de exposición del acero.

El primer paso fue emplear una regresión lineal en tres dimensiones teniendo como variable dependiente a la velocidad de corrosión en el eje "z" y dos variables independientes en este caso fueron la densidad de la salmuera en el eje "x" y el tiempo de exposición del acero en la salmuera en el eje "y". En la Figura 5.12 se presentan los datos presentados en la Tabla 5.3.

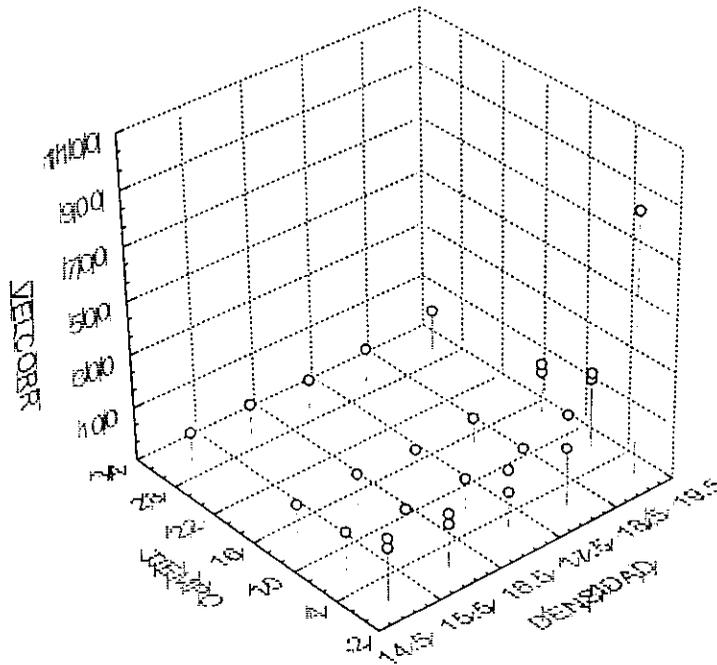


Figura 5.12.- Datos de la velocidad de corrosión para salmueras de  $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2$  en un acero N-80 en un rango de temperatura de 350-400°F.

Por medio del programa de cómputo se realizó el análisis de regresión multivariable ajustando una superficie a los datos de la Figura 5.12. La gráfica del ajuste obtenido de acuerdo a un modelo cuadrático se presenta en la Figura 5.12. A esta superficie se ajustó una ecuación polinómica de segundo grado representada por la ecuación general de la forma:

$$Z = \beta_0 + \beta_1 X + \beta_2 Y + \beta_3 X^2 + \beta_4 XY + \beta_5 Y^2 \quad (5.11)$$

En este modelo Z es la velocidad de corrosión (mpy), X es la densidad de la salmuera (Lb/gal) y Y es el tiempo de exposición del espécimen en la salmuera (días). Los parámetros  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ , y  $\beta_5$  denominados coeficientes de regresión se desconocen y son estimados por medio del programa de cómputo estadístico, obteniendo los siguientes valores:

$$\beta_0 = 7,680$$

$$\beta_1 = -977.648$$

$$\beta_2 = 40.98$$

$$7 \quad \beta_3 = 31.674$$

$$\beta_4 = -4.195$$

$$\beta_5 = 0.733$$

por la tanto, la ecuación 5.11 estará representada por:

$$Z = 7680 - 977.648 * X + 40.98 * Y + 31.674 * X^2 - 4.195 * X * Y + 0.733 * Y^2 \quad (5.12)$$

La superficie ajustada se presenta en la Figura 5.13, así como la ecuación correspondiente. Para probar el ajuste obtenido con la ecuación 5.12 existe una manera de hacerlo, esto es, graficar los valores observados (experimentales) contra los valores calculados, como se observa en la Figura 5.14.

De acuerdo al análisis realizado se obtuvo un coeficiente de correlación, R, con un valor de 0.56686. Este coeficiente es interpretado de la siguiente manera; si no existe correlación entre la variable dependiente y las variables independientes se tendrá un valor de R igual a 0.0 y por otro lado cuando se tiene una excelente correlación o ajuste, el valor de R será de 1.0. Por lo tanto R puede tomar valores entre 0 y 1. En nuestro caso particular, el valor de R obtenido nos indica que se tiene una pobre correlación entre la densidad de la salmuera y el tiempo con respecto a la velocidad de corrosión generada en el acero tipo N-80.

$$z = 7.68e3 - 977.648*x + 40.98*y + 31.674*x*x - 4.195*x*y + 0.733*y*y$$

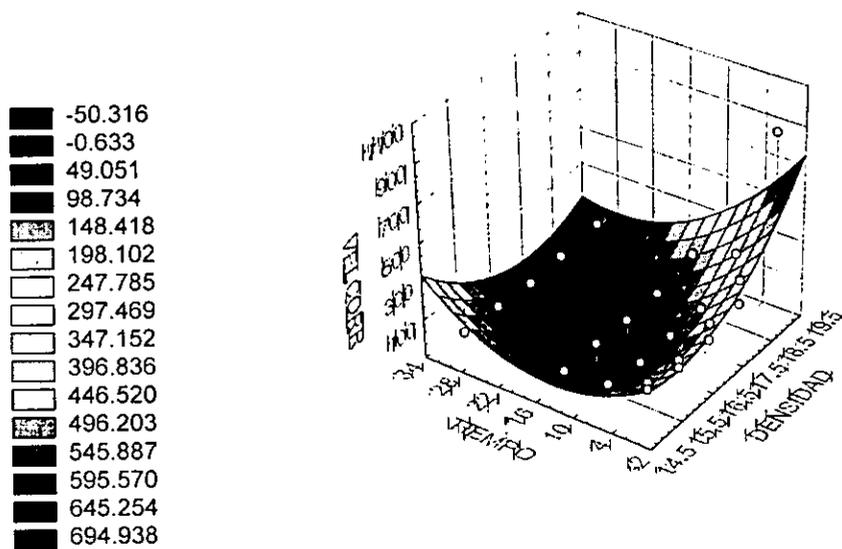


Figura 5.13.- Superficie ajustada por medio de un análisis de regresión multivariable empleando un modelo lineal (polinómico de segundo grado).

Valores Calculados vs Valores Observados  
 Variable Dependiente: Velocidad de Corrosión  
 Factor de Correlación: R = .56686

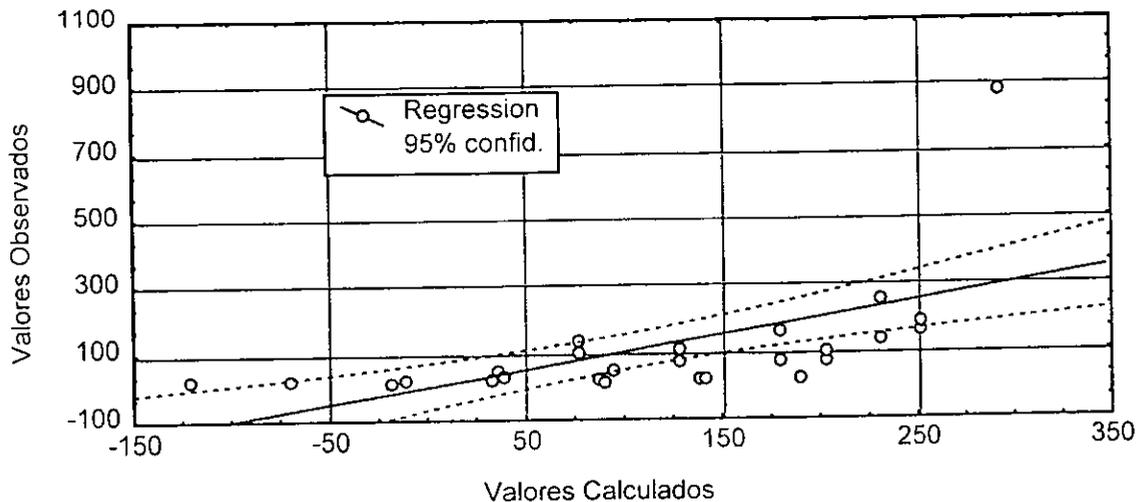


Figura 5.14.- Gráfica de los valores observados (experimentales) contra los valores calculados por el modelo lineal.

Otra manera de verificar el ajuste obtenido por medio de un análisis de regresión es utilizando el coeficiente de determinación, R<sup>2</sup>. Este valor es un

indicador de que tan bien el modelo se ajusta a los datos, por ejemplo, un valor de  $R^2$  cercano a 1.0 nos indicará que los valores obtenidos por medio del modelo utilizado o propuesto tienen un buen ajuste a los datos experimentales. En nuestro caso, el valor de  $R^2$  obtenido utilizando un modelo lineal fue de 0.3213 que al igual que el valor de  $R$  sugiere un pobre ajuste.

En este caso no se tuvo éxito al emplear el modelo lineal, debido a que el ajuste obtenido fue pobre y por lo tanto será necesario utilizar un modelo no lineal. Con el programa STATISTICA se utilizó el modelo no lineal de crecimiento exponencial para ajustar los datos de la tabla 5.3.

El modelo de crecimiento exponencial está representado por la siguiente ecuación general,

$$Z = \beta_0 + EXP(\beta_1 + \beta_2 X + \beta_3 Y) \quad (5.13)$$

Al igual que en la ecuación 5.11,  $Z$  es la velocidad de corrosión,  $X$  es la densidad de la salmuera y  $Y$  es el tiempo de exposición del espécimen en la salmuera. Los parámetros  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ , y  $\beta_3$  son los coeficientes de regresión y son estimados por medio del programa de cómputo STATISTICA, obteniendo la gráfica de la Figura 5.15 representando este ajuste y los siguientes valores:

$$\beta_0 = 36.06298$$

$$\beta_1 = -17.708$$

$$\beta_2 = 1.288576$$

$$\beta_3 = -0.3034438$$

por lo tanto, la ecuación 5.13 estará representada por:

$$Z = 36.06298 + EXP(-17.708 + 1.288576 * X - 0.3034438 * Y) \quad (5.14)$$

Model: Exponential growth ( $y=c+\exp(b_0+b_1*x_1+b_2*x_2 \dots)$ )  
 $z=36.06298+\exp(-17.708+(1.288576)*x+(-0.3034438)*y)$

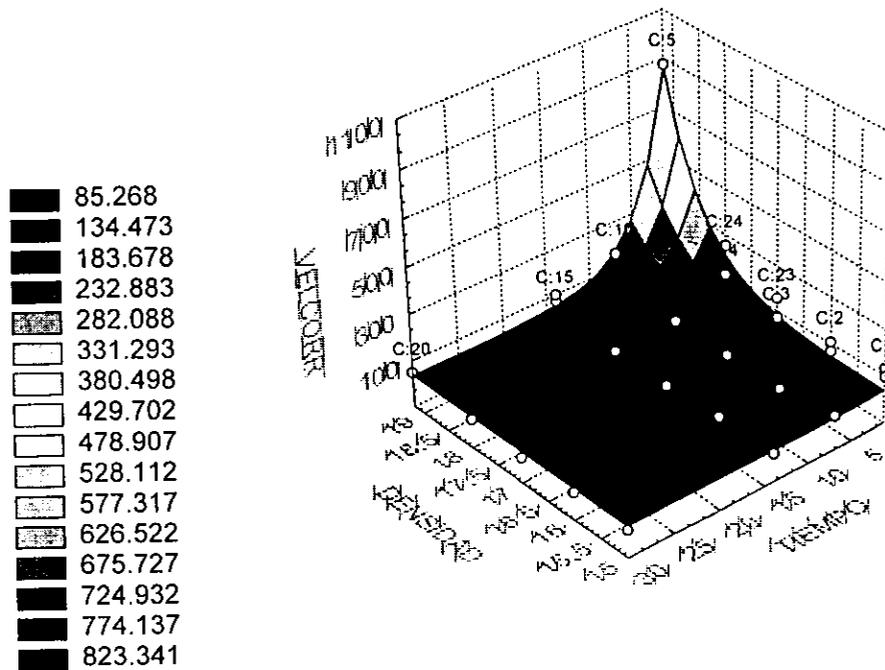


Figura 5.15.- Superficie ajustada por medio de un análisis de regresión exponencial empleando un modelo no lineal.

De acuerdo al análisis de regresión no lineal se obtuvo un coeficiente de correlación, R, con una valor de 0.98441, el cual se representa en la Figura 5.16. Este valor nos indica que existe una excelente correlación entre la variable dependiente (velocidad de corrosión) y las variables independientes (densidad de la salmuera y el tiempo de exposición del acero N-80 dentro de la salmuera)

Por otra parte, el valor del coeficiente de determinación, R<sup>2</sup>, fue de 0.9922, indicando que el modelo se ajusta casi perfectamente a los datos experimentales.

Por lo anterior, la ecuación 5.14 se utilizará para el cálculo de la velocidad de corrosión en función de la densidad y del tiempo.

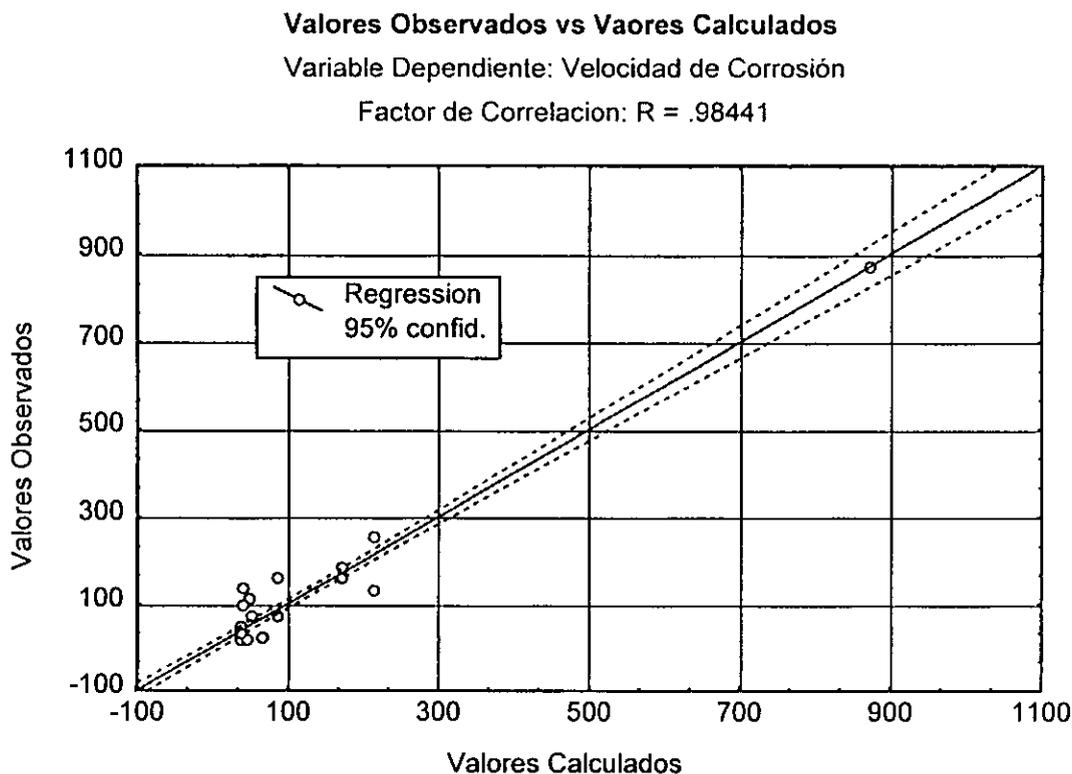


Figura 5.16.- Gráfica de los valores observados (experimentales) contra los valores calculados por el modelo no lineal.

Como se puede observar la temperatura no fue considerada como una variable independiente en estos análisis, debido que al llevar al cabo diferentes arreglos de las variables independientes (por ejemplo, Densidad-Temperatura y Temperatura-Tiempo) no se encontró ningún tipo de correlación con respecto a la variable dependiente, en este caso era la velocidad de corrosión. Así también los coeficientes de correlación, R, y el coeficiente de determinación,  $R^2$ , daban un valor igual a cero.

Cabe mencionar que para el cálculo de la densidad de la salmuera, ésta será corregida por la temperatura a la que estará expuesta y por su composición.

Por lo anterior, podemos considerar que la ecuación 5.14 o la velocidad de corrosión está en función de la densidad de la salmuera, la temperatura y el tiempo de exposición del acero dentro de la salmuera.

Para los datos de la Tabla 5.4 se realizó los mismos análisis de regresión, encontrando un pobre ajuste en los dos modelos tanto el lineal como el no lineal. Estos análisis se presentan en las Figura 5-17 a 5-21.

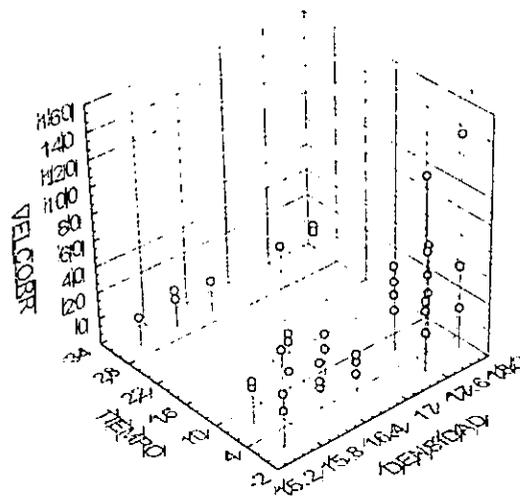


Figura 5.17.- Datos de la velocidad de corrosión para salmueras de  $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2$  en un acero 1010 en un rango de temperatura de 250-400°F.

$$z = 1.12e3 - 140.769 * x + 2.451 * y + 4.56 * x * x - 0.395 * x * y + 0.095 * y * y$$

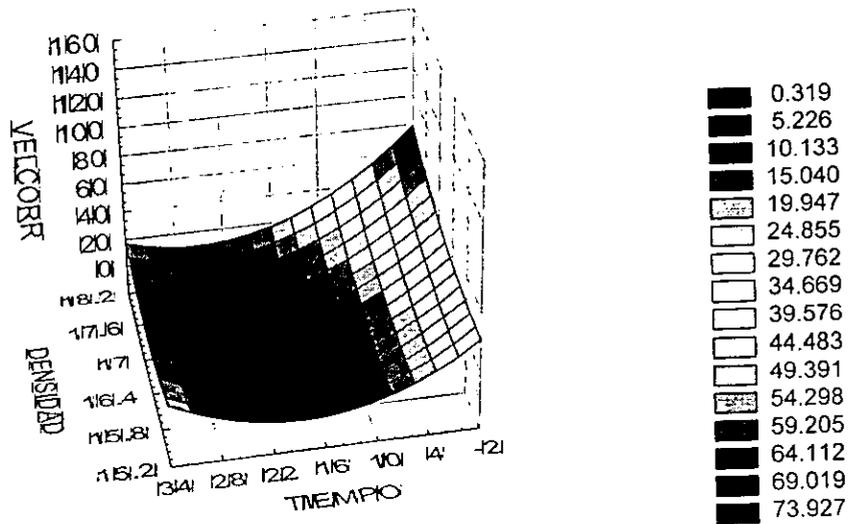


Figura 5.18.- Superficie ajustada por medio de un análisis de regresión multivariable empleando un modelo lineal (polinómico de segundo grado).

En este caso, los coeficientes de regresión  $\beta_0$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ ,  $\beta_4$ , y  $\beta_5$  estimados por medio del programa de cómputo STATISTICA, fueron los siguientes:

$$\beta_0 = 1,120$$

$$\beta_1 = -140.769$$

$$\beta_2 = 2.451$$

$$\beta_3 = 4.56$$

$$\beta_4 = -0.395$$

$$\beta_5 = 0.095$$

por la tanto, la ecuación 5.11 para este caso estará representada por:

$$Z = 1120 - 140.769 * X + 2.451 * Y + 4.56 * X^2 - 0.395 * X * Y + 0.095 * Y^2 \quad (5.15)$$

De acuerdo al análisis de regresión lineal se obtuvo un coeficiente de correlación, R, con una valor de 0.4875. Este valor nos indica que existe pobre correlación entre la variable dependiente y las variables independientes como se puede observar en la Figura 5.19.

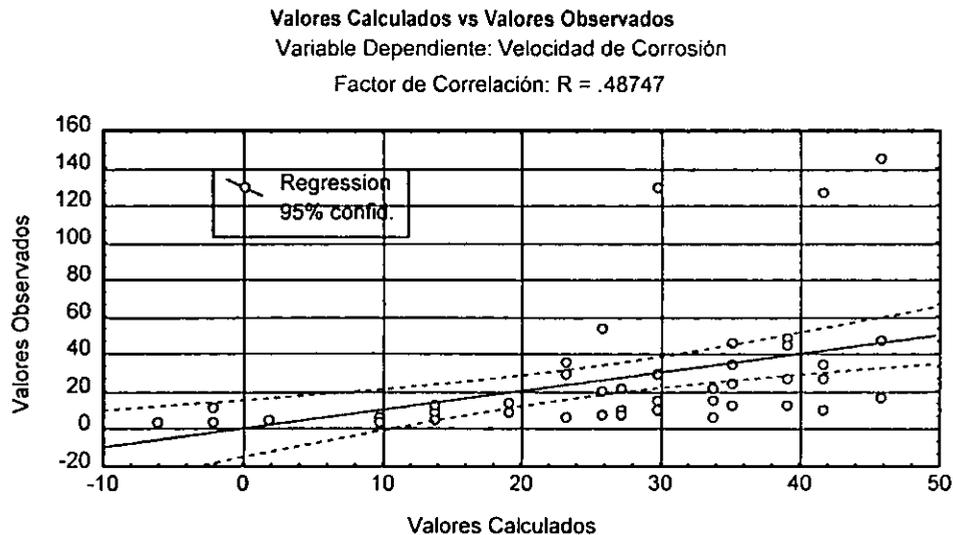


Figura 5.19.- Gráfica de los valores observados (experimentales) contra los valores calculados por el modelo lineal.

Debido al pobre ajuste obtenido empleando el modelo lineal, se realizó un análisis empleando el modelo de crecimiento exponencial (Figura 5.20), obteniendo los siguientes valores de los coeficientes de regresión:

$$\beta_0 = 5.114822$$

$$\beta_1 = -3.438531$$

$$\beta_2 = 0.4223188$$

$$\beta_3 = -0.1254513$$

por la tanto, la ecuación 5.13 estará representada por:

$$Z = 5.114822 + EXP(-3.438531 + 0.4223188 * X - 0.1254513 * Y) \quad (5.16)$$

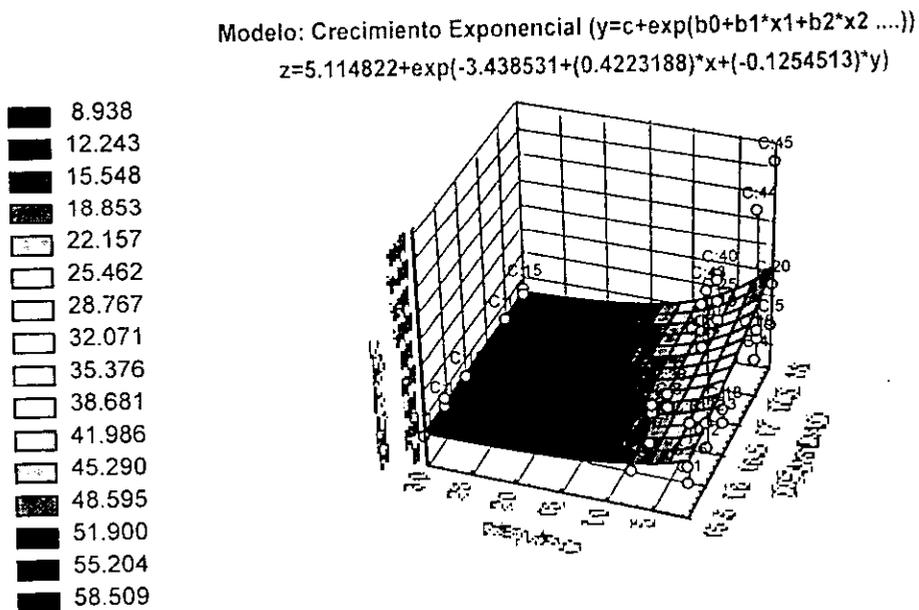


Figura 5.20.- Superficie ajustada por medio de un análisis de regresión exponencial empleando un modelo no lineal.

De acuerdo al análisis de regresión no lineal se obtuvo un coeficiente de correlación, R, con un valor de 0.54803 (Figura 5.21). Este valor nos indica que existe igualmente una pobre correlación entre la variable dependiente (velocidad

de corrosión) y las variables independientes (densidad de la salmuera y el tiempo de exposición del acero 1010 dentro de la salmuera)

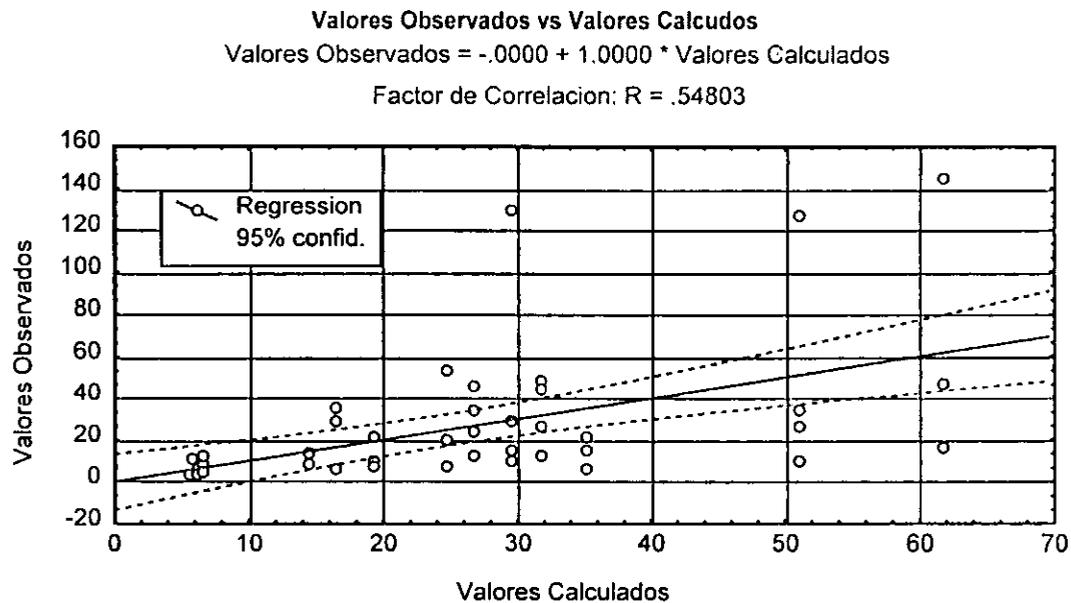


Figura 5.21.- Gráfica de los valores observados (experimentales) contra los valores calculados por el modelo no lineal.

Como puede observarse, el análisis de regresión es una herramienta estadística poderosa para obtener una ecuación que represente el comportamiento de un conjunto de variables, ya que en la mayoría de los casos los valores de estas variables se obtienen experimentalmente y se desea conocer su variabilidad con respecto a una de las variables independientes. Así mismo, este tipo de análisis se puede realizar en cualquier tipo de actividad, dado que la confiabilidad de los resultados obtenidos es casi del cien porciento cuando los estudios experimentales son llevados acabo con la mayor precisión posible.

## CAPÍTULO 6- CONSIDERACIONES DE SEGURIDAD Y AMBIENTALES

### 6.1. Introducción.

En los últimos años los fluidos no dañinos, principalmente las sales orgánicas e inorgánicas, han probado ser muy efectivas en una gran cantidad de aplicaciones en las operaciones de perforación, terminación y reparación de pozos. Los resultados satisfactorios en la aplicación de estos sistemas de fluidos de alta densidad, requiere de una mejor planeación y mejoras en los procedimientos operacionales, así como un mejor entendimiento de las propiedades físicas de los fluidos; una evaluación del beneficio económico óptimo del fluido en los proyectos de terminación y sobre todo el impacto ambiental que pudiera tener el fluido de control que se vaya a seleccionar.

Debido a la alta toxicidad de las salmueras pesadas, en este capítulo se mencionarán las medidas de seguridad más importantes que se deben tomar en cuenta durante la preparación, transporte y operación con este tipo de sistemas.

Por otra parte, se comentan algunos aspectos de seguridad, salud y contaminación utilizando sales orgánicas, tales como las salmueras de formiatos.

Las pruebas de biodegradabilidad de los aditivos químicos de los fluidos de perforación está llegando a ser un requerimiento para su uso en algunos países del Mar del Norte y también será requisito en otros países, tales como el nuestro, debido a los problemas ambientales que enfrenta actualmente la industria petrolera. Por esta razón en este capítulo se tratarán algunos conceptos relacionados a esto.

Debido a que el potencial económico de las salmueras pesadas radica en su reutilización, en este capítulo se dará una guía para comprobar la calidad de la salmuera pesada cuando pasa por este proceso, dado que las compañías de servicio no tienen un criterio estándar para la restauración de una salmuera.

## 6.2. Guía de seguridad para la mezcla y manejo de salmueras inorgánicas<sup>42</sup>.

Las salmueras de alta densidad tienen propiedades químicas únicas, por razones de seguridad personal, deben ser manejadas de una manera diferente a como se manejan los fluidos de perforación convencionales.

El manejo de estos sistemas de salmueras implican dos aspectos básicos:

- a) Instrucción al personal.
- b) Equipo adecuado de seguridad.

Antes de comenzar con su jornada de trabajo, cada persona debe estar consciente de las propiedades y manejo de la salmuera que se está utilizando. En el campo el personal debe llevar puesto el equipo de seguridad necesario para la ejecución del proyecto. Una buena preparación y trabajo de equipo, durante la operación, asegurará el éxito de esta operación sin tener algún tipo de accidente.

Una salmuera es simplemente una disolución de una sal o combinación de sales en agua. Entre las sales disponibles comercialmente están: el cloruro de sodio, cloruro de potasio, cloruro de calcio, bromuro de sodio, bromuro de calcio, bromuro de cinc y recientemente las sales de formiato (sodio, potasio y cesio). Estas sales como compuestos químicos son utilizados en una variedad de actividades y a continuación se tratarán algunas propiedades físicas y químicas que pueden afectar la seguridad del personal y las precauciones que se deben tomar para prevenir accidentes durante el manejo de estos productos.

### 6.2.1. Absorción de agua

Debido a la alta concentración de sal en este tipo de sistemas, las salmueras pesadas tienen la característica de absorber agua de su alrededor (naturaleza hidrocópica). La mayoría de las personas no tomamos en cuenta esta propiedad como para considerarla un aspecto importante de seguridad.

A medida que la humedad es removida, el cuero del calzado se encoge dando como resultado una disminución en el tamaño de éste.

Las salmueras pesadas absorben el agua de la piel al igual que lo hacen los álcalis fuertes como la sosa cáustica, pero la absorción por la sosa cáustica es mucho más rápida y ocasiona quemaduras químicas y dolor, si la piel no es lavada rápidamente.

Las salmueras no causan dolor inmediato cuando caen sobre la piel, pero si lo causan cuando éstas salpican a los ojos, nariz, boca, heridas abiertas o rasguños. Esta ausencia de síntomas causa un falso sentido de seguridad de tal manera que todo el personal sin el debido conocimiento, tiende a dejarse estas soluciones sobre su piel por el resto de su turno de trabajo sin removerla. En el momento en que aparece la sensación de quemaduras, ya se ha desarrollado una quemadura química. La ropa que se ha mojado con salmuera, debe ser lavada rápidamente. Se debe tener en cuenta que las áreas de la piel que están sujetas a constante fricción con la ropa contaminada se irritará mucho más rápido que aquellas donde no la hay.

### 6.2.2 pH

Normalmente las soluciones diluidas de sales neutras manifiestan un pH de 7.0, a menos que haya hidrólisis. Sin embargo, en la práctica el pH de los sistemas de salmueras concentradas se desvía apreciablemente del punto

neutro, debido principalmente a las altas concentraciones de sal. De hecho las concentraciones de sales son tan elevadas que es difícil medir el pH con precisión.

El pH de las salmuera varía entre 7.5 a 1.5, es decir, de ligeramente básica a muy ácido (ver Tabla 6.1), el hecho de que el pH de estos sistemas es muy diferente del pH de los lodos de perforación (9.0 a 13.0), hace necesario que las salmueras sean manejadas de modo diferente a los lodos de perforación.

Tabla 6.1 Variación del pH con la densidad y la composición de las salmueras pesadas<sup>42</sup>.

Salmuera	Densidad, lb/gal	pH Típico
ClNa/BrNa	9.0 - 12.5	7.0 - 8.0
CaCl <sub>2</sub>	11.6	6.5 - 7.5
CaBr <sub>2</sub>	14.2	6.5 - 7.5
CaCl <sub>2</sub> / CaBr <sub>2</sub>	15.0	6.0 - 7.0
CaCl <sub>2</sub> / CaBr <sub>2</sub> / ZnBr <sub>2</sub>	16.0	4.5 - 5.0
CaCl <sub>2</sub> / CaBr <sub>2</sub> / ZnBr <sub>2</sub>	18.0	2.5 - 3.0
Cl <sub>2</sub> Ca/ Br <sub>2</sub> Ca/ Br <sub>2</sub> Zn	19.0	1.5 - 2.0

### 6.2.3 Contacto con los ojos y mucosas.

Las salmueras pesadas irritan en forma inmediata los ojos, las mucosas, heridas abiertas o rasguños. La posibilidad de daño permanente se incrementa con el tiempo de contacto, por lo tanto, no se debe perder tiempo. Se debe lavar la parte afectada inmediatamente con mucha agua por unos 15 minutos y recurrir al médico.

#### **6.2.4 Ingestión.**

Si alguna persona ingiere salmuera, se debe tomar uno o dos vasos de agua e inducir al vómito. Esto no se debe hacer si la víctima está inconsciente. Procurar una atención médica inmediatamente.

#### **6.2.5 Ropa de seguridad.**

El tipo y número de indumentaria de seguridad que puede utilizarse variará de acuerdo a la tarea específica que se esté realizando; sin embargo, el casco de seguridad, anteojos de seguridad, guantes de goma y botas de goma con punta de acero, debe ser el equipo de seguridad mínimo necesario que se requiere cuando se trabaja con o en los alrededores de las salmueras.

Los anteojos deben ser diseñados, para aislar los ojos y la piel alrededor de ellos de las salpicaduras de salmueras desde cualquier ángulo. Los guantes de goma son para evitar el contacto directo de las sales y salmueras con la piel de las manos. Estos deben ser llevados debajo de los guantes de trabajo para evitar que se dañen. Botas de goma en vez de botas de cuero, deben ser utilizadas porque como se mencionó anteriormente, el cuero se encogerá al contacto con la salmuera.

Un delantal de goma o plástico, debe ser utilizado cuando se manejan los sacos que contienen las sales y un impermeable cuando se hacen los viajes, para meter o sacar la tubería en el pozo. Los mismos deben ser lavados una vez terminado el trabajo. Las mascarillas desechables para respirar son de gran importancia cuando se mezclan los productos secos, sobre todos aquellos que son polvos muy finos tal como el bromuro de calcio.

### 6.2.6 Equipos de seguridad.

Es una excelente medida de seguridad el instalar una fuente de agua fresca lo más cerca y prácticamente posible a las áreas de trabajo para los casos en que se requiera lavar los ojos o bañarse. Los sitios más indicados para esto son: en el piso de perforación, cerca de las temblorinas y sobre las presas.

Esencialmente, el cloruro de potasio, el cloruro de sodio y el bromuro de sodio no son irritantes, y muy poco irritantes durante el contacto prolongado con la piel. El cloruro de calcio y el bromuro de calcio pueden ser irritantes a la piel, debido a su naturaleza ácida. El bromuro de cinc, es mucho más irritante que los demás.

El cloruro de calcio y el bromuro de calcio, deben ser lavados con agua y jabón en un lapso de pocos minutos, no más de diez minutos. El bromuro de cinc, debido a su naturaleza ácida, debe ser lavado inmediatamente. Se debe tener siempre en cuenta que la ropa contaminada con estas salmueras sí no se lava puede ocasionar quemaduras químicas en la piel. Es recomendable la utilización de los limpiadores de tubería, ya que estos no solamente reducen la pérdida de la salmuera, si no que previenen que ésta se derrame en el piso de trabajo y sobre los trabajadores. Las salmueras ponen el piso resbaladizo, por lo tanto, es bueno tomar las medidas preventivas de seguridad necesarias para evitar un accidente por esta causa.

### 6.2.7 Temperatura.

Otras de las precauciones que se deben tomar en cuenta es la temperatura. Por ejemplo, preparar una solución del 34% de cloruro de calcio al disolverse en el agua, debido a sus propiedades exotérmicas se observa un incremento en la temperatura de aproximadamente 78°C. Si el agua que se utiliza para la mezcla es 21°C, la temperatura resultante de la solución será aproximadamente 99°C.

Por lo tanto, se debe de utilizar agua a temperatura ambiente para estas mezclas.

### **6.2.8 Entrenamiento.**

El personal que trabaja con las salmueras debe ser instruido en los siguientes aspectos.

- a) Descripción de las salmueras y las propiedades que afectan su seguridad.
- b) Equipo de seguridad en el equipo, razones por la que está allí, su localización, cuándo usarlo y cómo usarlo.
- c) La ropa de seguridad: por qué, cuándo y cómo usarla.
- d) Procedimientos específicos de seguridad.

### **6.2.9 Consideraciones Ambientales<sup>43</sup>.**

**A) Cloruro de calcio y Bromuro de calcio.**- El cloruro de calcio ha sido bien examinado como un resultado de su uso extensivo en el mantenimiento de caminos. Un reporte de 1970 de la Highway Research Board of the National Academy of Science, mencionó que cuando este producto es usado de acuerdo con las prácticas recomendadas, el cloruro de calcio no presenta daño a plantas, gente o manantiales.

Los iones de calcio y cloruro están presentes a altos niveles en el área del Golfo: en el agua de mar, el ion bromuro esta presente en el rango de 50 a 60 ppm. El cinc también está presente en el agua de mar pero en pequeñas cantidades.

Derrames accidentales del bromuro de calcio en mínimas cantidades no debería poner en peligro la vida marina o afluentes de agua.

**B) Bromuro de cinc.-** Existe una gran cantidad de literatura sobre el efecto del cinc en los vertebrados marinos, plantas acuáticas y pescados de agua fresca. Estudios de campo indican que el ión cinc puede rápidamente bioacumularse en algunas de estas especies y que algunas de las especies tienen muy baja tolerancia a esto. Medidas de seguridad se deberán tomar para asegurar que cualquier material que contenga cinc no entre a un afluente de agua y/o yacimiento en concentraciones que sean dañinas para el futuro uso del agua.

Para todas las operaciones de limpieza que involucren fluidos a base de bromuro de cinc deberán ser realizadas con las más estrictas medidas de seguridad, en especial en las operaciones costa afuera donde no se debe de derramar este tipo de fluidos hacia el mar.

### **6.3 Perfil Salud, Seguridad y Ambiente de las sales orgánicas<sup>26</sup>.**

Las sales metal-álcali de ácido fórmico son sustancia relativamente benignas desde una perspectiva de salud, seguridad y ambiental HSE (por sus siglas en inglés Health, Safety and Environmental). Datos obtenidos recientemente sobre sus propiedades toxicológicas indican que estas sales representan un riesgo mínimo para usuarios potenciales. La irritación de la piel y ojos es mínima y la toxicidad oral LD<sub>50</sub> (rat) para el formiato de sodio y el formiato de potasio es de 11.2 g/kg (grs de la sustancia probada/kgs peso del cuerpo) y 5.5 g/kg respectivamente (Tabla 6.2). Bajo la legislación EC, estas sales son clasificadas como "prácticamente no-tóxicas". Pruebas preliminares llevadas a cabo, por Shell Research Sittingbourne indican que el formiato de cesio no es irritante a la piel y a los ojos, y tiene una toxicidad oral LD<sub>50</sub> (rat) en el rango de 0.2-2.0 g/kg. Es notable que la mayoría de las sales de cesio tienen valores de toxicidad oral LD<sub>50</sub> (rat) en el rango de 1-3 g/kg (Tabla 6.3).

Tabla 6.2.- Toxicidad de oral de varias sales<sup>26</sup>.

Sal	Toxicidad Oral (mg/kg)*
Cloruro de Cesio	2600
Sulfato de Cesio	2830
Nitrato de Cesio	2390
Formiato de Cesio	200-2000**
Cloruro de Calcio	1000
Cloruro de Potasio	2600
Carbonato de Potasio	1870
Formiato de Potasio	5500
Cloruro de Sodio	3000
Bromuro de Sodio	3500
Formiato de Sodio	11200
Bromuro de Cinc	1000

\* Procedimiento de prueba LD<sub>50</sub> usando ratas y ratones (mg de la sustancia probada por kg peso del cuerpo)

\*\* Resultado de pruebas preliminares.

Tabla 6.3.- Cuadro comparativo de toxicidad de sales de formiato en especies marinas<sup>26</sup>.

Sal	Toxicidad-96 horas LC <sub>50</sub> (mg/l)		
	Rodaballo Juvenil	Camarón Café	Trucha Arcoiris
Formiato de Sodio	6100	6200	> 1000
Formiato de Potasio	1700	1300	3500
Formiato de Cesio	260	91	2100
Acetato de Potasio	1900	1800	5100
Cloruro de Potasio	1800	1000	4100

Los perfiles de toxicidad acuáticos para los formiatos son buenos, particularmente para las sales de sodio y potasio. La respuesta de organismos acuáticos a la presencia del formiato de cesio es generalmente aceptable y este compuesto podría ser clasificado bajo la legislación EC como "prácticamente no

tóxico" (por ejemplo, para la trucha arcoiris) o "ligeramente tóxico" (por ejemplo, para el camarón café).

Similar a los aniones de haluro, cualquier anión de formiato entrando a un ambiente acuoso y llegando a estar diluido, tendrá un tiempo de residencia corto como resultado de su rápida biodegradabilidad. Las pruebas de biodegradabilidad de acuerdo a los protocolos OECD 301D y 301E, muestran que los formiatos de interés son clasificados como "rápidamente biodegradables", es decir, > 70% biodegradado en 28 días (ver Figuras 6.1 y 6.2).

Se debe observar que mientras el anión formiato es esencialmente mineralizado, los cationes metal alcali permanecen sin cambio en el ambiente.

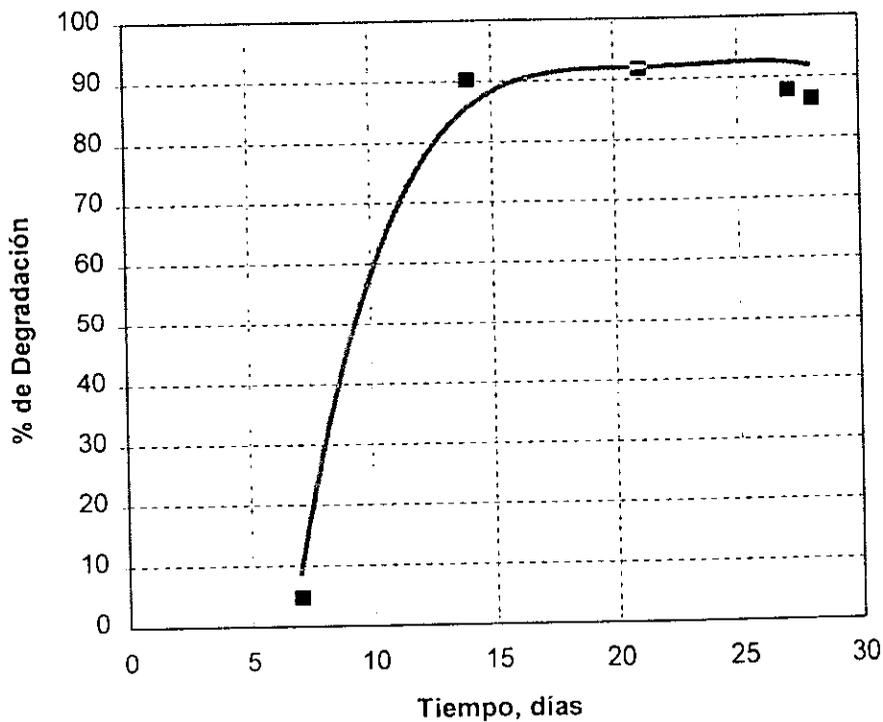


Figura 6.1.- Perfil de biodegradación para el formiato de sodio a una concentración de 31.2 mg/l, de acuerdo a la OECD protocolo 301 E<sup>26</sup>.

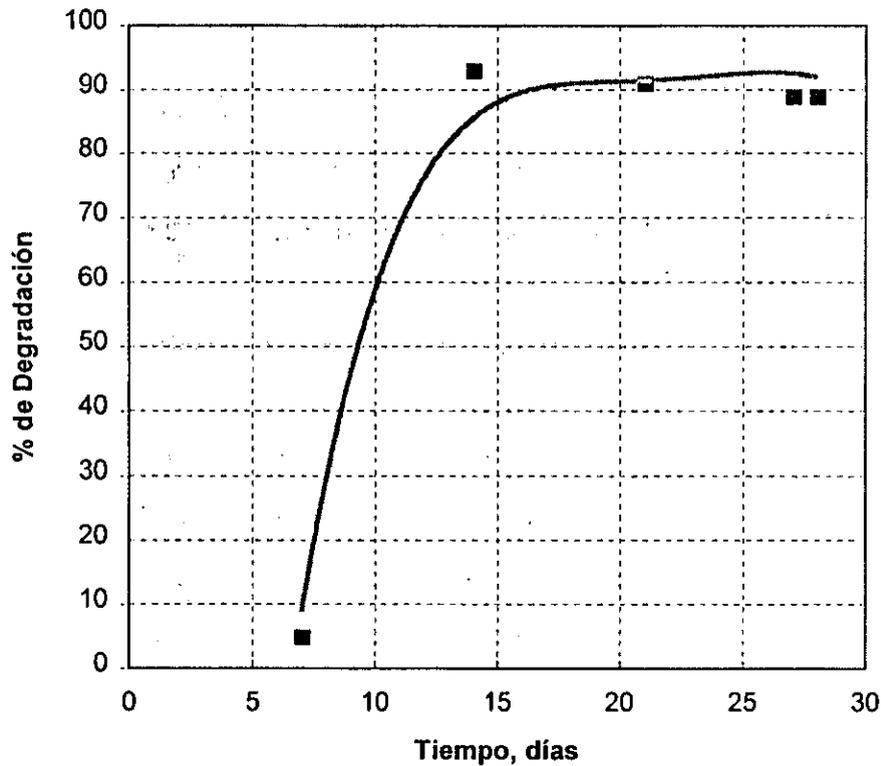


Figura 6.2.- Perfil de biodegradación para el formiato de potasio a una concentración de 30.4 mg/l, de acuerdo a la OECD protocolo 301 E<sup>26</sup>.

#### 6.4 Biodegradación<sup>44</sup>.

Biodegradación puede ser definida como la destrucción de químicos por medio de la acción biológica de organismos vivos. La biodegradación es generalmente facilitada cuando a los organismos se les permite adaptarse a los aditivos químicos con el tiempo y este periodo de ajuste es referido como aclimatación o adaptación con respecto a ese aditivo químico en particular. Algunos aditivos químicos se biodegradan muy rápidamente bajo condiciones relativamente desfavorables que no es necesaria aclimatación o adaptación y estos aditivos químicos pueden frecuentemente ser biodegradados en la mayoría de los ambientes. Pruebas de biodegradabilidad designadas para identificar este grupo de aditivos químicos son definidas como **pruebas de**

**biodegradabilidad rápida.** Aditivos químicos que muestran resultados negativos en las pruebas de biodegradabilidad rápida pueden todavía degradarse bajo condiciones más favorables. Pruebas de biodegradabilidad designadas para evaluar la biodegradación bajo condiciones más favorables usando organismos aclimatados son denominadas como **pruebas de biodegradabilidad inherente.**

La biodegradación puede ocurrir en la presencia de oxígeno ( $O_2$ ), referida como biodegradación aeróbica, o en ausencia de oxígeno, referida como biodegradación anaeróbica. La biodegradación puede solamente ser parcial, tal que el inicio u origen químico es significativamente alterado o degradado al punto donde este ya no es detectable (biodegradación primaria), aunque los productos remanentes de la biodegradación, los cuales son aditivos químicos relativamente complejos capaces de degradarse posteriormente. La **última** biodegradación ocurre cuando se llega al punto donde el origen químico es separado en el producto final más simple.

#### **6.4.1 Procedimiento de pruebas de biodegradación.**

Los procedimientos de pruebas de biodegradación tratan de simular en un laboratorio ambiental controlado, el proceso de biodegradación natural encontrado en la naturaleza. Típicamente una pequeña concentración del material de prueba es expuesto a un grupo de organismos biológicos ( un material usado en una inoculación) en un cóctel nutriente y el progreso de la biodegradación es monitoreado por medio de la desaparición del químico de prueba (análisis específico) o por análisis no-específico.

Ejemplos de técnicas de análisis no específicos son la desaparición del Carbón Orgánico Disuelto (DOC), la evolución del dióxido de carbono o el consumo de oxígeno en pruebas aeróbicas o la evolución del metano en pruebas anaeróbicas con organismos metanogénicos.

El grado de biodegradación es frecuentemente determinado comparando la desaparición de los químicos monitoreados con la cantidad originalmente presente o teóricamente requerida de oxígeno o comparando la evolución de los químicos monitoreados con la cantidad teórica esperada de oxígeno.

#### 6.4.2 Pruebas de biodegradabilidad rápida.

La Comunidad Económica Europea (EEC por sus siglas en inglés European Economic Community) y la Organización para la Cooperación Económica y Desarrollo (OECD por sus siglas en inglés Organization for Economic Cooperation and Development) han publicado quizás la más extensa colección de procedimientos estandarizado sobre biodegradación. En la Tabla 6.4 se presenta el actual procedimiento de prueba OECD para biodegradabilidad rápida.

Tabla 6.4.- OECD, Procedimiento de prueba aeróbica de biodegradabilidad rápida<sup>44</sup>.

Procedimiento de prueba	n° OECD	Material Inoculado	Material de Prueba		Parámetro Utilizado	Duración (días)	Tipo de Prueba
			Limitaciones	Concentración			
AFNOR Modificado	301A	-Afluente municipal	Agua Soluble No - volátil No inhibido No absorbente	40 mg/L. Carbón Orgánico	DOC	≤ 42 días	Frasco agitado
Stumm Modificado	301B	-Cieno Activo -Afluente Municipal -Planta Tratamiento	No-volátil No inhibido No absorbente	10 mg/L-20 mg/L	CO <sub>2</sub>	≥ 28 días	Respirométrica
MITI (I) Modificado	301C	-Cieno Activo de laboratorio	No-volátil No inhibido Aislado y no reactivo	100 mg/L	O <sub>2</sub> , consumido a presión etc.	14 días	Respirométrica
Botella Cerrada	301D	-Cieno Activo de laboratorio --Agua superficial o mezcla	No inhibido	2 mg/L-10 mg/L	O <sub>2</sub>	≥ 28 días	BOD
OECD Modificada	301E	-Suelo de Jardín -Afluente Secundario -Agua superficial o mezcla	Agua Soluble No-volátil No inhibido No absorbente	5 mg/L-40 mg/L. DOC	DOC	28 días	Frasco agitado
Botella Cerrada (Con agua de mar)	Todavía no asignada	Ocurriendo Naturalmente	No inhibido	2 mg/L-10 mg/L	O <sub>2</sub>	≥ 28 días	BOD
Frasco Agitado (Con agua de mar)	Todavía no asignada	Ocurriendo Naturalmente	Agua Soluble No-volátil No inhibido No absorbente	5 mg/L-40 mg/L. DOC	DOC	≤ 60 días	Frasco agitado

## 6.5 Optimizando la Calidad de las Salmueras de Alta Densidad<sup>45</sup>.

Los beneficios derivados del uso de salmueras pesadas de alta densidad son conocidos ampliamente. El uso de estas salmueras llegó a ser rentable en los 70's cuando se desarrolló la tecnología para su reacondicionamiento y así poder reutilizar las salmueras hasta consumirlas completamente. Recientemente, existen muchas compañías de servicio que quieren minimizar los costos del reacondicionamiento de las salmueras y en la mayoría de las veces los estándares de calidad no se cumplen. Por ésto, en la Tabla 6.5. se presentan las especificaciones mínimas que se debe cumplir para aceptar una salmuera, cuando ésta pasa por el proceso de restauración.

Tabla 6.5.- Estándares mínimos de calidad para fluidos<sup>45</sup>.  
de terminación de alta densidad.

Parámetro	Especificación
Color	Incoloro <sup>(1)</sup>
Claridad	Cristal claro
Olor	Ninguno
Materia extraña	Ausente
NTU (Relación de Turbides)	Menor que 10 unidades
Punto de cedencia	No mayor que 1 lb/100ft <sup>2</sup>
Hierro	Menor que 10 ppm
Cinc	Menor que 10 ppm <sup>(2)</sup>
Otros metales pesados	Menor que 10 ppm
Polisacaridos	Pasar prueba <sup>(3)</sup>
Compatibilidad	Pasar prueba <sup>(4)</sup>
Alcalinidad	Menor que 200 ppm como CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>
Sulfatos	Menor que 100 ppm
Densidad	Como se especificó <sup>(5)</sup>
TCT/LTCD	Como se especificó <sup>(5)</sup>
sal	Como se especificó <sup>(5)</sup>
pH	Como se especificó <sup>(6)</sup>
Calcio/magnesio	100 ppm <sup>(7)</sup>

<sup>(1)</sup> Salmuera conteniendo sales de cinc (bromuro de cinc) son ligeramente amarilla a ámbar.

- (2) Salmueras libres de cinc.
- (3) Hidrólisis ácida seguida por color desarrollado con defenilamina no produce más que un ligero color azul.
- (4) Las salmueras de cloruro de calcio-bromuro de calcio no deben producir precipitados sobre 50:50 diluido con agua destilada (o desionizada) o especificación de fluidos en existencia; es decir, 11.6 lb/gal  $\text{CaCl}_2$ ; 15.1 lb/gal  $\text{CaCl}_2$ ; 19.2 lb/gal  $\text{CaBr}_2 - \text{ZnBr}_2$ .  
 Las salmueras de bromuro de cinc deben pasar la misma prueba, con la excepción de agua destilada.
- (5) Densidad, TCT/LCTD (Temperature Crystallization True/Last Crystal to Dissolve) y especificaciones de ensaye de sal se establecen a los estándares mínimos de acuerdo a las formulaciones específicas de la salmuera. Ejemplos de especificación de fluidos en existencia son las siguientes:

11.6 lb/gal $\text{CaCl}_2$	Densidad = 11.6 Lb/gal mínimo
% $\text{CaCl}_2$	38% en peso mínimo
TCT/LCTD	34°F/45°F máximo

14.2 lb/gal $\text{CaBr}_2$	Densidad = 14.2 Lb/gal mínimo
% $\text{CaBr}_2$	51.1% en peso mínimo
TCT/LCTD	0°F/6°F máximo

19.2 lb/gal $\text{CaBr}_2 - \text{ZnBr}_2$	Densidad = 19.2 Lb/gal mínimo
% $\text{ZnBr}_2$	52.8% en peso mínimo
% $\text{CaBr}_2$	22.8% en peso máximo
TCT/LCTD	10°F/19°F máximo

- (6) El pH de una salmuera densa como medida por medio de una inmersión directa con pH es establecido de acuerdo a la composición y densidad de la salmuera. Ejemplos de especificaciones del pH de un fluido en existencia son:

10.0 Lb/gal $\text{ClNa}$	pH 6.5 - 7.5
12.5 Lb/gal $\text{BrNa}$	pH 6.5 - 7.5
11.6 Lb/gal $\text{CaCl}_2$	pH 6.5 - 7.5
14.2 Lb/gal $\text{CaBr}_2$	pH 6.5 - 7.5
19.2 Lb/gal $\text{CaBr}_2 - \text{ZnBr}_2$	pH 0.8 - 2.0
17.0 Lb/gal $\text{Br}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CaBr}_2 - \text{ZnBr}_2$	pH 3.0 - 4.0

- (7) Salmueras de sodio y potasio.

## **CAPÍTULO 7.- VALIDACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

### **7.1. Introducción.**

En este capítulo se presenta el programa de cómputo desarrollado, el cual determina la composición de la salmuera de acuerdo a una densidad equivalente calculada, después calcula el perfil de densidad con respecto a la profundidad y el perfil de la velocidad de corrosión que se tendrá. La validación del modelo para el cálculo de la densidad de salmueras y de la ecuación para calcular la velocidad de corrosión bajo ciertas condiciones se discutió en el Capítulo 5.

Posteriormente se presenta un ejemplo comparando los resultados obtenidos con este trabajo contra datos publicados en la literatura por la Sociedad de Ingenieros Petroleros (Society of Petroleum Engineers) y finalmente se presentan algunos ejemplos con datos de pozos de la Región Marina de Petróleos Mexicanos.

### **7.2. Programa de Cómputo.**

Para realizar el programa de cómputo se utilizó el lenguaje de programación Quick Basic, versión 4.5. Este programa permite calcular una densidad equivalente y de esta forma determinar la concentración de las tres sales ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ) que se utilizarán para preparar la salmuera pesada. Para realizar esto, la primera etapa de programación consistió en crear una subrutina denominada "DenSal", la cual nos permitiera calcular la densidad de salmueras pesadas a diferentes concentraciones a condiciones estandar de temperatura y presión, los resultados obtenidos se almacenaron en un archivo de datos que posteriormente fue editado para así obtener la Figura 7.1.

Como se puede observar en la Figura 7.1, el rango de densidades de las salmueras pesadas es de 1.82 a 2.33 gr/cc (15.21 a 19.4 lb/gal) a temperatura ambiente. Asimismo, esta Figura concuerda con la Figura 4.3 que presenta la densidad contra concentración de un sistema de tres sales<sup>32</sup>.

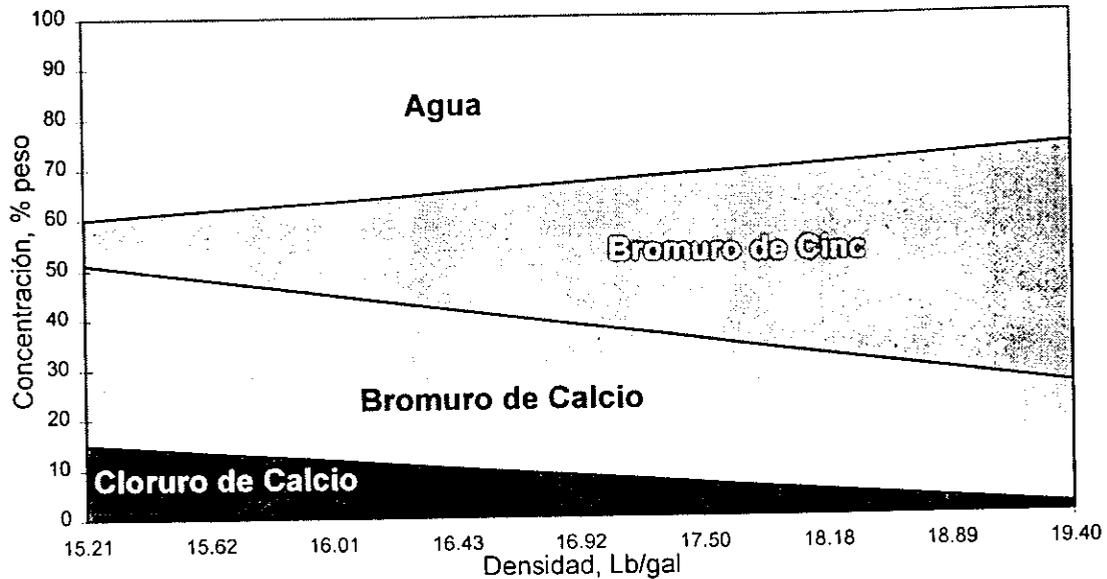


Figura 7.1.- Concentración requerida para tres sales para preparar una salmuera pesada de 15.2 a 19.4 lb/gal, con una pureza del 100%.

En este primer cálculo de la concentración de las sales requeridas, para preparar una salmuera a diferentes densidades, no se considero el efecto de la pureza de la sal de cloruro de calcio, por lo que en el programa de cómputo se tendrá la opción de introducir la pureza de esta sal. Las concentraciones máxima y mínima para cada una de las sales se presentan en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Concentraciones de las sales para preparar salmueras pesadas en el rango de 1.81-2.30 gr/cc (15.1 a 19.2 lb/gal)<sup>32</sup>.

Tipo de Sal	Concentración Máxima	Concentración Mínima
CaCl <sub>2</sub>	15	0
CaBr <sub>2</sub>	36.1	22.8
ZnBr <sub>2</sub>	52.8	8.9

En la Figura 7.2 se puede observar el cambio de la densidad de la salmuera considerando una pureza del 95% del cloruro de calcio, en este caso el rango de la densidad está entre 15.10 a 19.39 lb/gal

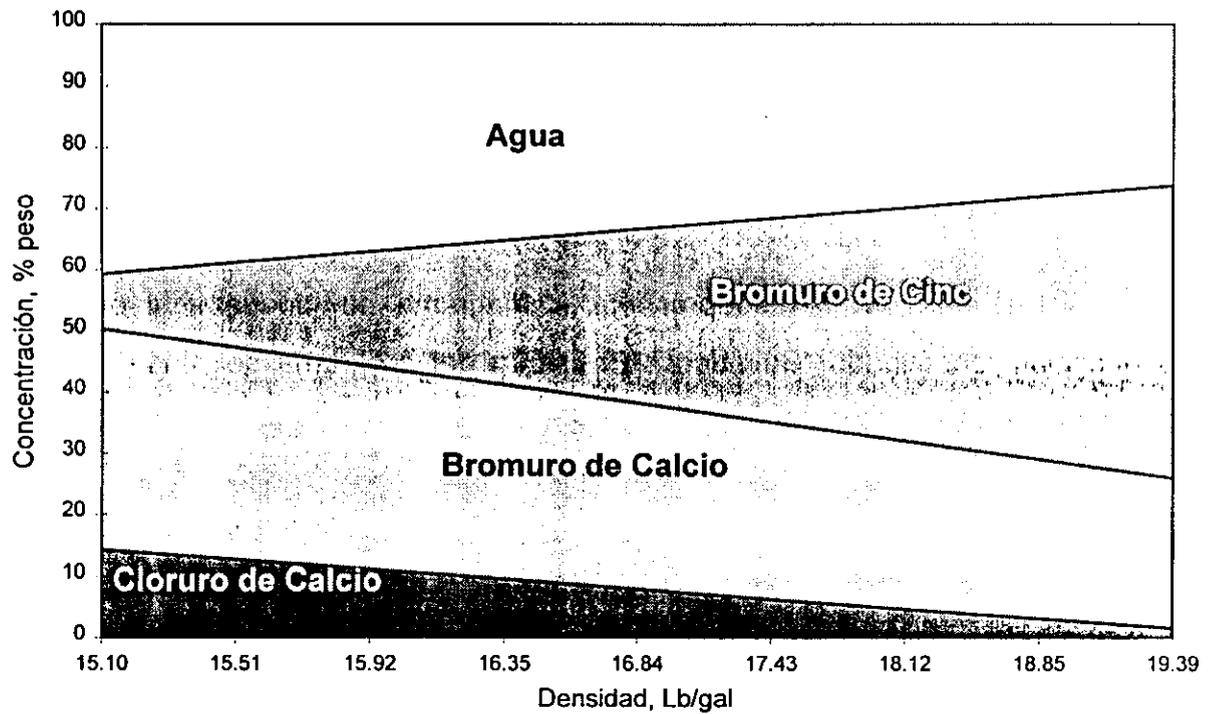


Figura 7.2.- Concentración requerida para tres sales para preparar una salmuera pesada de 15.1 a 19.39 lb/gal, con una pureza del 95% para el  $\text{CaCl}_2$ .

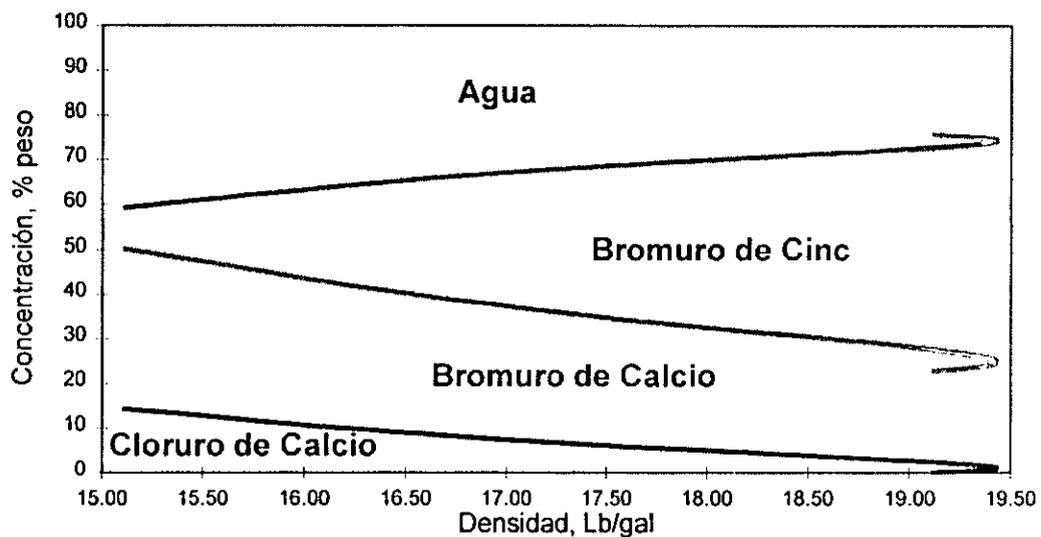


Figura 7.3.- Concentración requerida para tres sales para preparar una salmuera pesada de 15.1 a 19.5 lb/gal, con una pureza del 95% para el  $\text{CaCl}_2$ .

Si esta misma gráfica se hace del tipo de líneas, se observará otro comportamiento a altas concentraciones, como se presenta en la Figura 7.3. Este comportamiento se debe a que el modelo utilizado para calcular la densidad de salmueras pesadas está limitado para densidades mayores de 2.25 gr/cc (18.8 lb/gal), debido al modelo empleado para ajustar los datos de laboratorio, disponibles para la sal de bromuro de cinc y así obtener una ecuación que represente el comportamiento de esta sal.

En la Figura 7.4 se presenta el diagrama de bloques del programa principal denominado "Salmuera". El listado del programa se presenta en el Apéndice A.

### 7.3 Validación.

La validación global del programa se realizó comparando los resultados publicados en la referencia 12. Como se puede observar en la Tabla 7.2 la densidad de fondo calculada en ambos casos es la misma debido a que el programa inicia calculando una densidad equivalente, la concentración calculada difiere de la determinada por la referencia, pero no es comercial. La densidad de superficie calculada fue de 16.69 lb/gal, existiendo una diferencia de 0.26 lb/gal (0.03 gr/cc) con respecto a la calculada por la referencia. En la Figura 7.5 se presenta los perfiles de densidad y velocidad de corrosión calculados para este caso, considerando un tiempo de 10 días.

Tabla 7.2. Comparación de resultados para el cálculo de la densidad de una salmuera.

	Referencia 12	Salmuera
Densidad Equivalente, Lb/gal	16.02	16.02
Densidad en Superficie, Lb/gal	16.43	16.69
Concentración de CaCl <sub>2</sub> , %W	13.40	8.43
Concentración de CaBr <sub>2</sub> , %W	38.50	30.51
Concentración de ZnBr <sub>2</sub> , %W	13.60	16.02
Pureza del CaCl <sub>2</sub> , %W	?	97

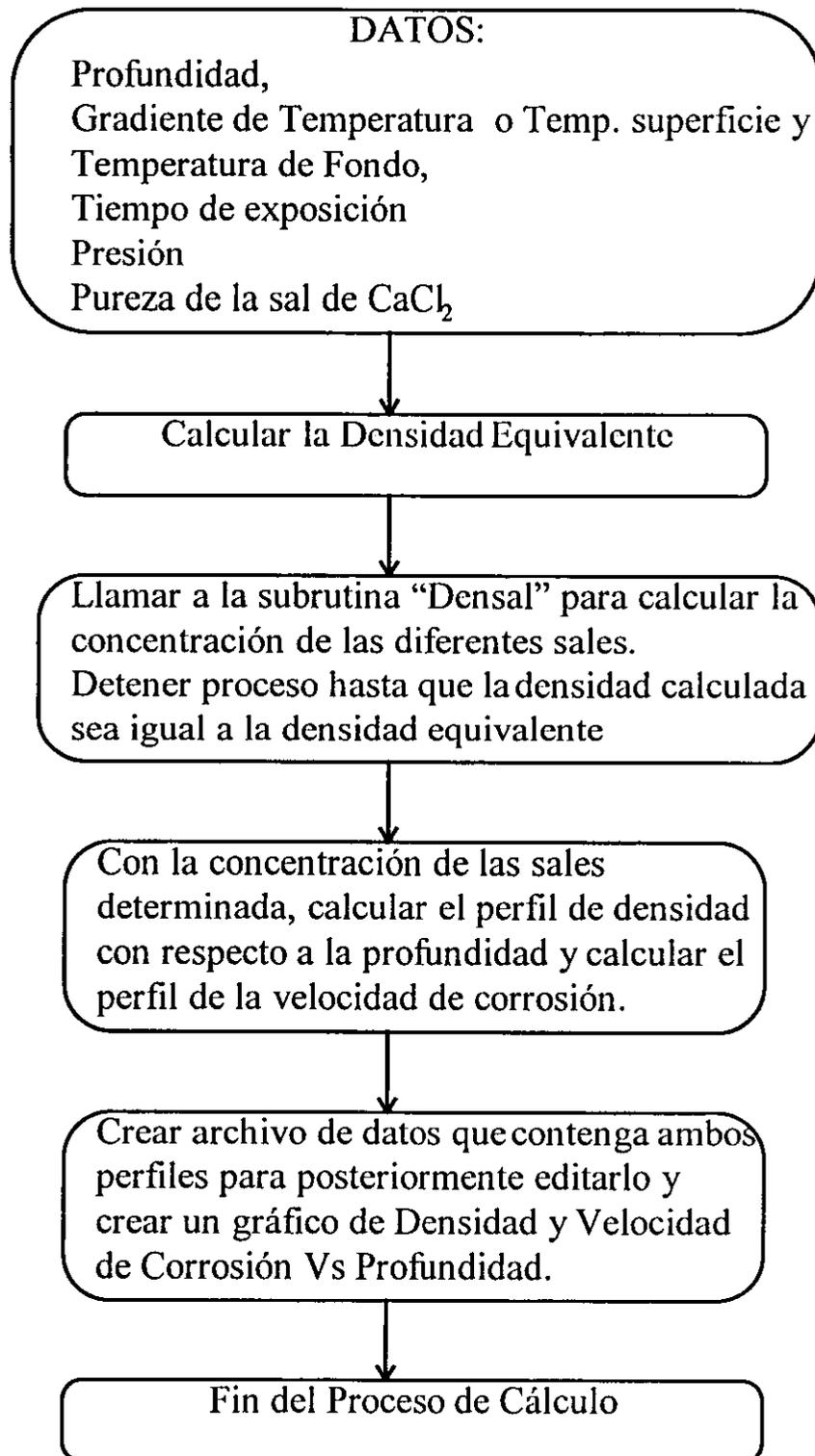


Figura 7.4.- Diagrama de bloques del programa principal "Salmuera" para el cálculo del perfil de densidad de una salmuera pesada y la velocidad de corrosión.

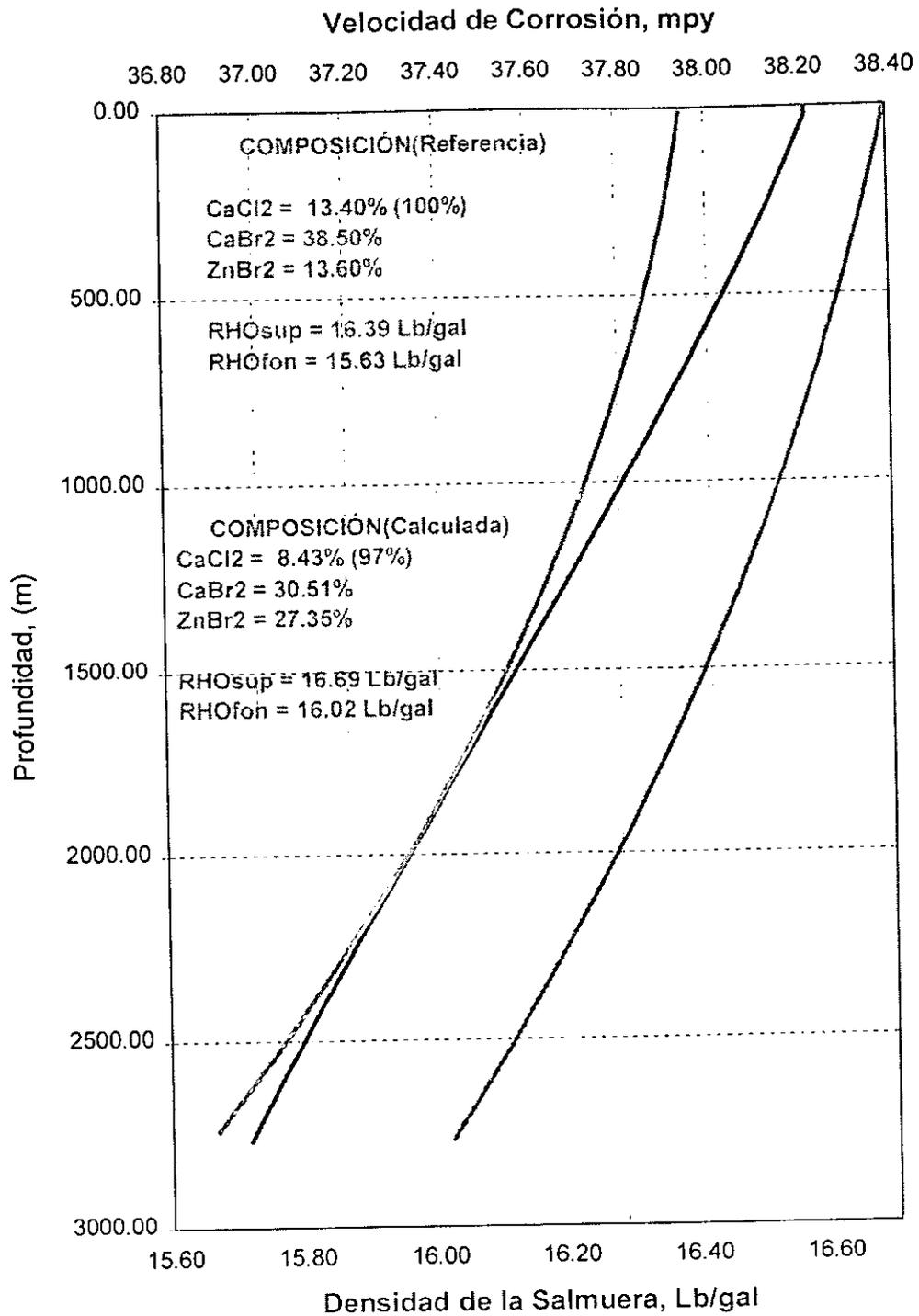
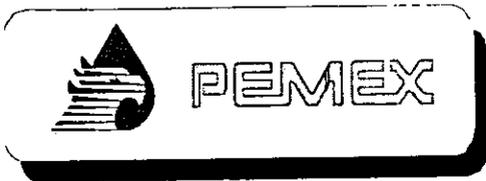


Figura 7.5.- Ejemplo No1 del cálculo de la densidad de una salmuera pesada y la velocidad de corrosión, según referencia 12.

A continuación se presentan dos ejemplos con datos de los pozos exploratorios Kuzam-1 y Mison-1A de la Región Marina de Petróleos Mexicanos.

En la Figura 7.6 se presenta el estado mecánico del pozo Kuzam-1, en este pozo se probó el intervalo 6140-6150 md perteneciente a la formación Cretácico Inferior. En la terminación de este pozo se utilizó como fluido de empaque una salmuera de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  y  $\text{ZnBr}_2$  con una densidad de 1.94 gr/cc (16.66 lb/gal). Utilizando el programa de computo presentado en este trabajo se obtuvo una densidad equivalente de 1.91 gr/cc (15.92 lb/gal) con concentraciones de 7.52%, 29.90% y 29.36% de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  y  $\text{ZnBr}_2$ , respectivamente. Por otra parte, en la Figura 7.7 se presenta el perfil de densidad y el perfil de velocidad de corrosión que se presenta en los primeros días de la intervención. Como puede observarse, la mayor corrosión se obtiene en los primeros días de la prueba, el mayor efecto se tiene en la superficie con un valor de 88 mpy, por otra parte se observa que la velocidad de corrosión disminuye con respecto al tiempo y a la profundidad.

En la Figura 7.8 se presenta el estado mecánico del pozo Mison-1A en este pozo se probó el intervalo 5895-5910 mts perteneciente a la formación Jurásico Superior Kimmeridgiano. En la terminación de este pozo se utilizó como fluido de empaque una salmuera de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  y  $\text{ZnBr}_2$  con una densidad de 2.04 gr/cc (16.99 lb/gal). Utilizando el programa de computo se obtuvo una densidad equivalente de 2.00 gr/cc (16.65 lb/gal) con concentraciones de 4.38%, 26.93% y 39.18% de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  y  $\text{ZnBr}_2$ , respectivamente. Por otra parte, en la Figura 7.9 se presenta el perfil de densidad y el perfil de velocidad de corrosión que se presenta en los primeros días de la intervención. Como puede observarse al igual que la Figura 7.7, la mayor corrosión se obtiene en los primeros días de la prueba, el mayor efecto se tiene en la superficie con un valor de 325 mpy, y de igual forma se observa que la velocidad de corrosión disminuye con respecto al tiempo y a la profundidad. En ambos casos la velocidad de corrosión es inversamente proporcional la densidad de la salmuera.



PETROLEOS MEXICANOS  
REGION MARINA  
SUBGERENCIA DE INGENIERIA Y  
DISEÑO

POZO: KUZAM-1

PLATAFORMA: SONAT-87

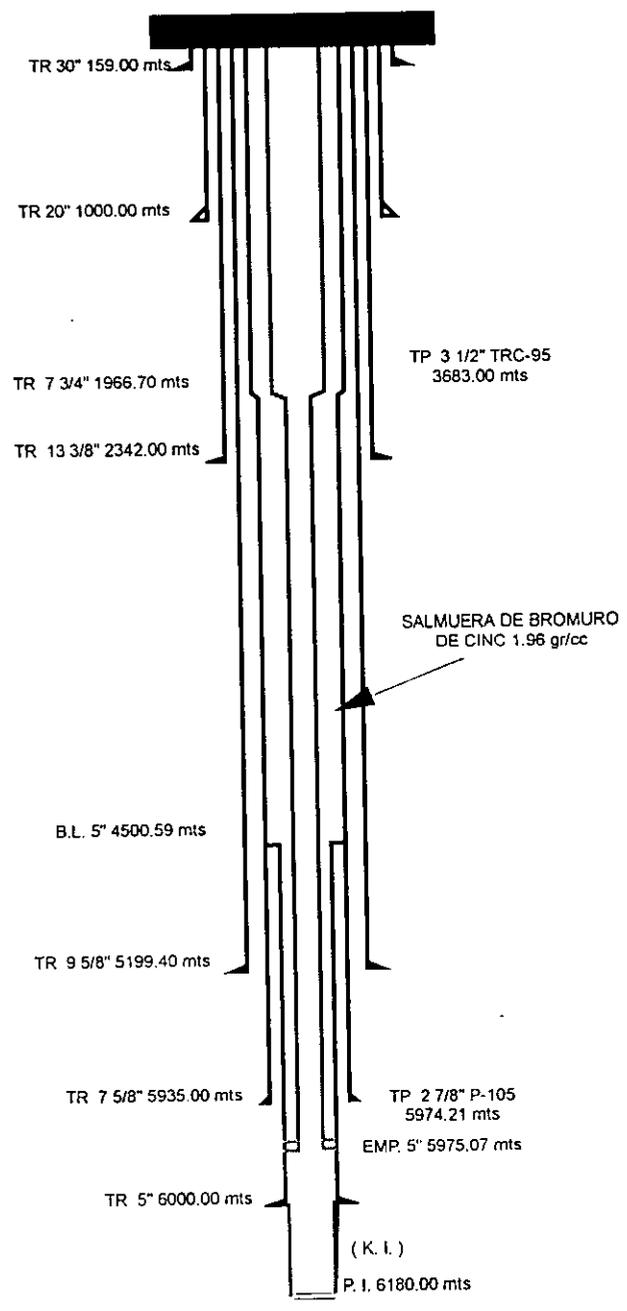


Figura 7.6.- Estado mecánico del pozo exploratorio Kuzam-1.

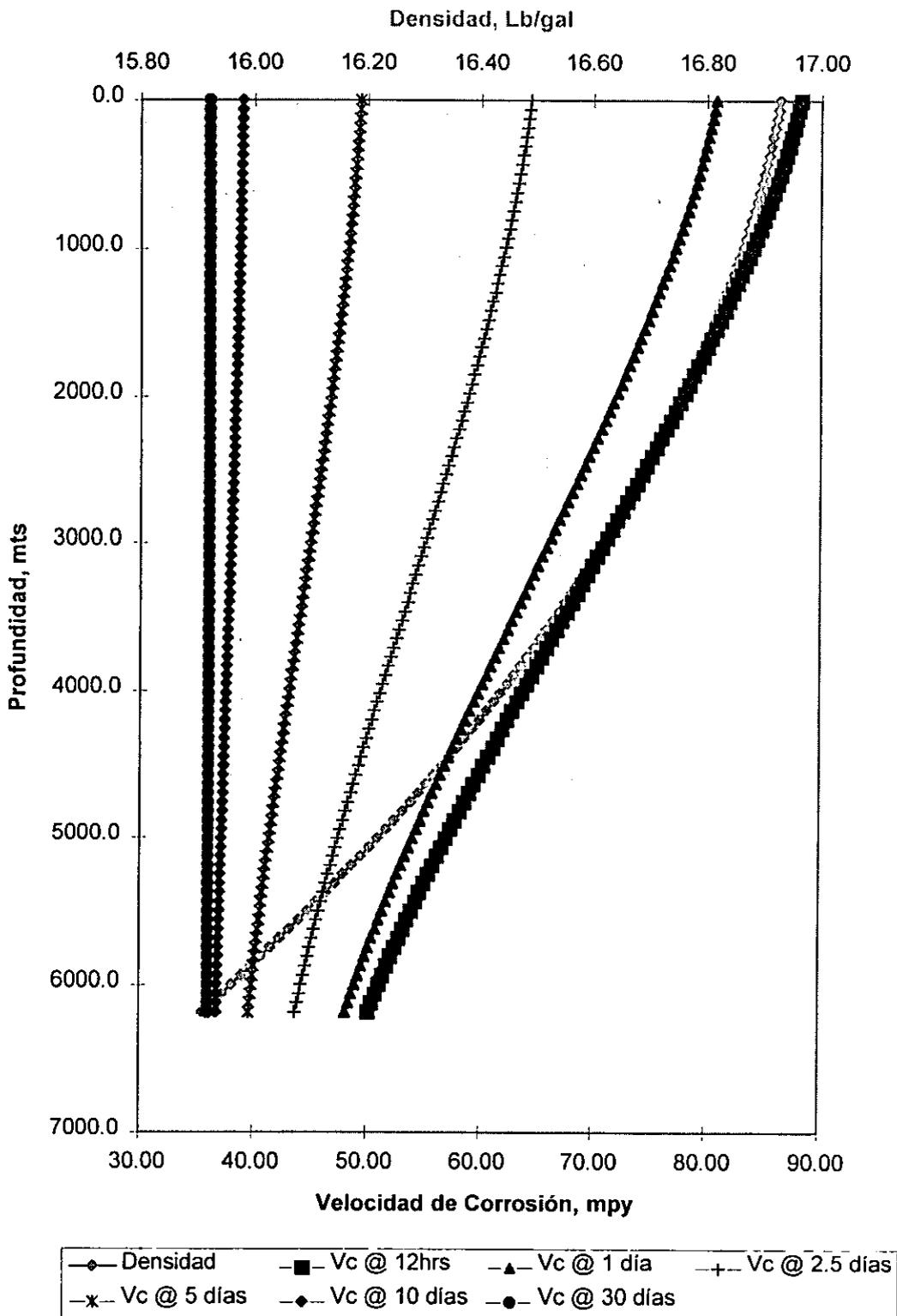
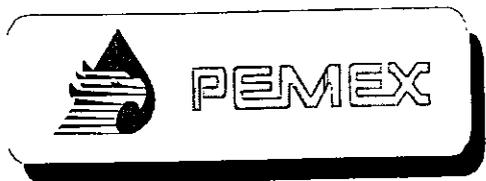


Figura 7.7.- Ejemplo # 2 del calculo del perfil de densidad de una salmuera pesada y la velocidad de corrosión para el pozo Kuzam-1.



PETROLEOS MEXICANOS  
REGION MARINA  
SUBGERENCIA DE INGENIERIA Y  
DISEÑO

POZO: MISON-1A

PLATAFORMA: OCEAN CHAMPION

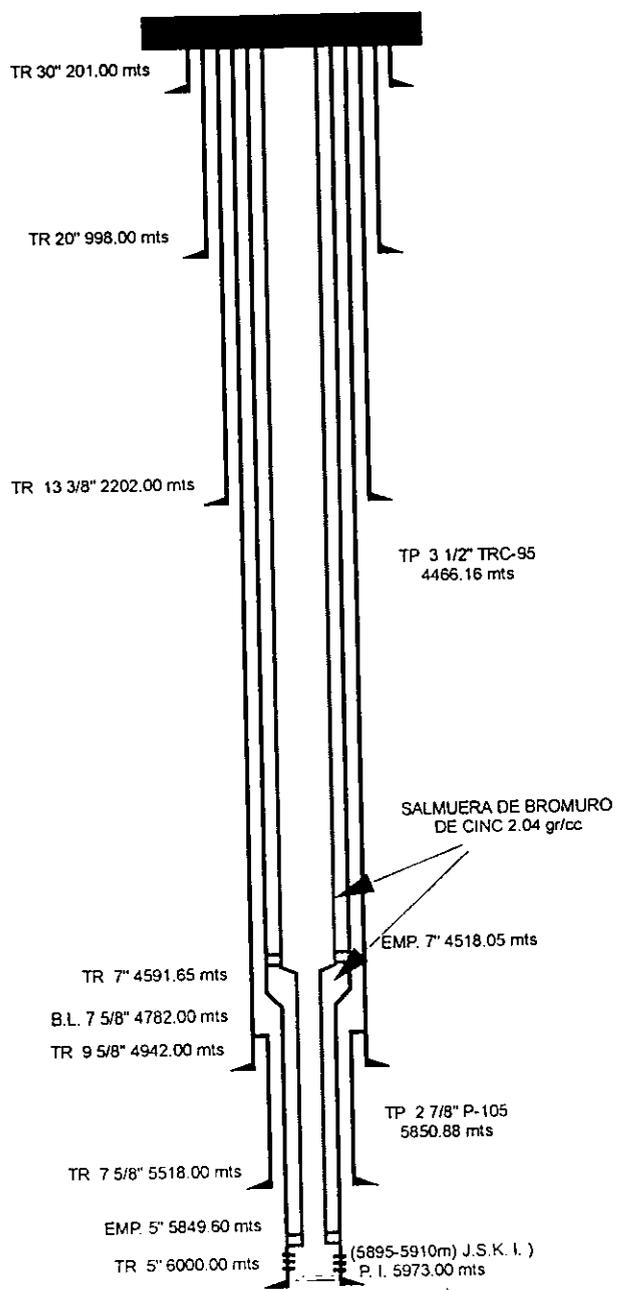


Figura 7.8.- Estado mecánico del pozo exploratorio Mison-1A.

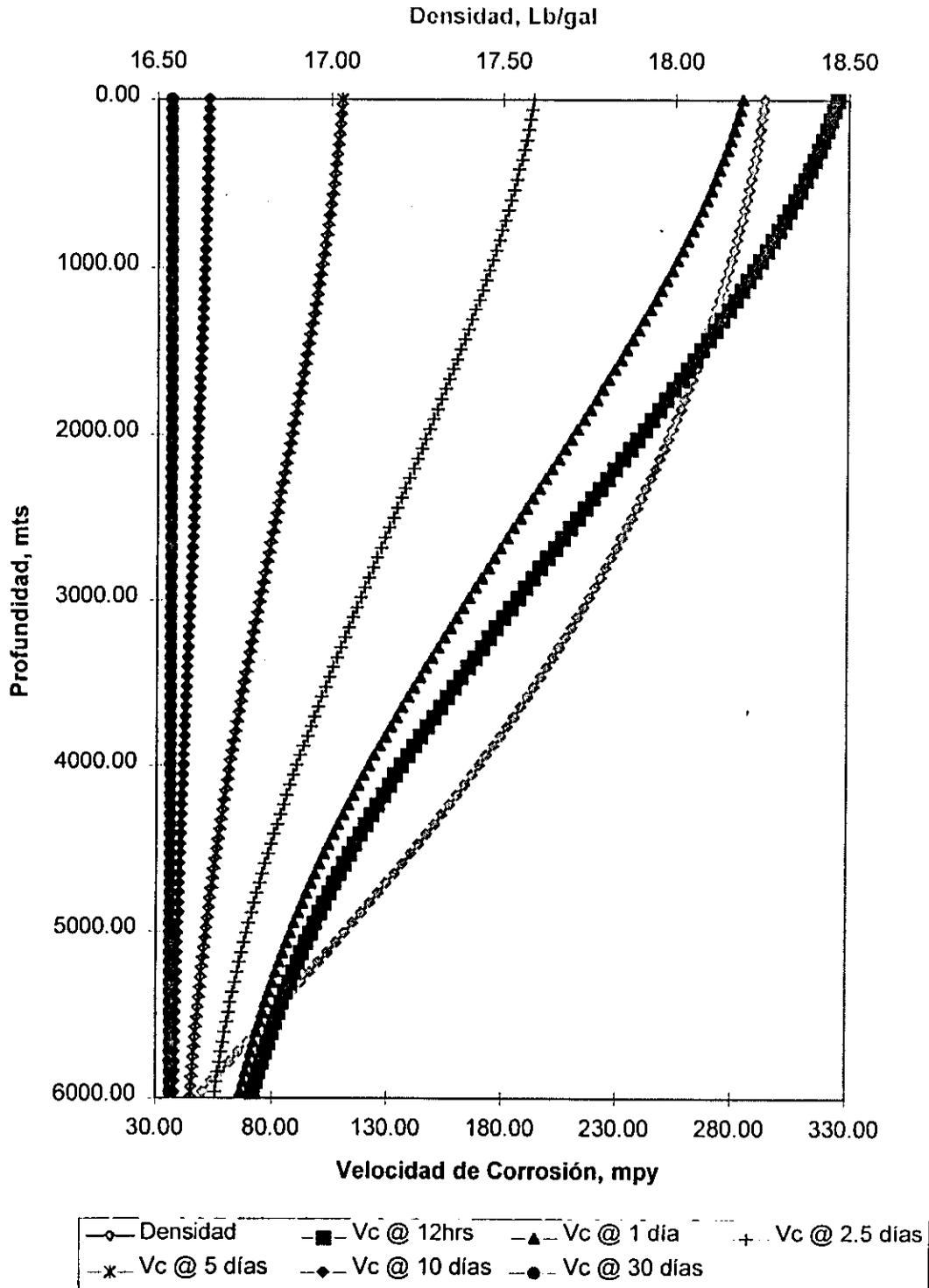


Figura 7.9.- Ejemplo # 3 del calculo del perfil de densidad de una salmuera pesada y la velocidad de corrosión para el pozo Mison No 1A.

## **CAPÍTULO 8.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

### **8.1.- Conclusiones**

- El modelo desarrollado para el cálculo de la densidad de una salmuera pesada conteniendo  $\text{CaCl}_2/\text{CaBr}_2/\text{ZnBr}_2$ , a diferencia de otros métodos, considera el efecto de la pureza de las sales y determina la velocidad de corrosión para una tubería de producción tipo N-80.
- El modelo para el cálculo de la densidad de una salmuera pesada está limitado a una densidad máxima de 2.25 gr/cc (18.8 Lb/gal) y el cálculo de la velocidad de corrosión es para tubería fabricada con acero tipo N-80.
- El conocimiento de los mecanismos de corrosión es básico para realizar cualquier tipo de estudios sobre corrosión.
- La diferencia entre el modelo desarrollado y el de referencia, en cuanto al cálculo de la densidad fue de 0.30 lb/gal (0.036 gr/cc).
- Al realizar el análisis estadístico para determinar la velocidad de corrosión se observó que las variables de mayor peso fueron el tiempo y la densidad de la salmuera. Al considerar la temperatura como una variable en este análisis, los resultados obtenidos no fueron confiables, quizás debido a que la densidad de la salmuera se consideró como una función de la temperatura y de la concentración de las sales.
- Con este trabajo se puede registrar la velocidad de corrosión de una tubería contenida en una salmuera pesada en los primeras horas y en dado caso cambiar el tipo de tubería de producción o utilizar un aditivo químico para disminuir el efecto de la corrosión.

## 8.2.- Recomendaciones.

- ◆ Se debe de adaptar este modelo para otros tipos de aceros.
- ◆ Ampliar este mismo estudio para las nuevas salmueras orgánicas (a base de formiatos), las cuales son la tercera generación de las salmueras.
- ◆ Es conveniente considerar la utilización de los programas estadísticos de cómputo en cualquier tipo de estudio, ya que son una gran herramienta en la solución de problemas que implican el manejar varias variables, siempre que se tengan datos de laboratorio disponibles para conocer el comportamiento de la variable de interés.

## NOMENCLATURA

Variable	Descripción	Unidades
W	Perdida de Peso	mg
D	Densidad del Acero	gr/cc
A	Area	pg <sup>2</sup>
t	Tiempo	horas
MPY	Milímetros de pulgada de penetración por año.	mm/año
$\rho$	Densidad de la solución	gr/cc
m	Concentración del componente	moles/kg de agua
M	Peso Molecular del componente	gr/mol
$\phi_V$	Volumen Molar aparente del componente	cc/gr-mol
$\rho_w$	Densidad del agua	gr/cc
MIX	Interacción de los componente a altas concentraciones	
C	Sales de cloruro de calcio	
B	Sales de bromuro de calcio	
Z	Sales bromuro de cinc.	
$\phi_V (m)$	Efecto de la composición	
$\phi_E$	Efecto de la expansión de la solución	
$\phi_K$	Efecto de la compresibilidad de la solución	
R	Coefficiente de correlación	
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinación	
$\beta$	Coefficientes de regresión	

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Charles M Blair, Jr and Eva Mako.- "Adsorption and Desorption of Corrosion Inhibitors in Anaerobic Brine". SPE 4222- December 1972.
2. Wendorff.- "New Solids-Free, High Density Brines Solve Many Workover and Completion Problems". SPE 4788-February 1974
3. James L. Rike.- "The Relationship Between Clean Fluids and Effective Completion". SPE 9426 - September, 1980
4. Ralph S. Millhone.- "Completion Fluids for Maximizing Productivity-State of the Art". JPT - January 1983.
5. Thomas E. Hudson and D. D. Schmidt.- "Effect of temperature and Composition on the corrosion rate of heavyweight Brine". Drilling, February 1983.
6. Clark and J.T. Hubbard.- "Technique for Thermodynamic Crystallization Temperature of Brine Fluids". SPE 11674, March 1983.
7. Iraj Ershaghi, Doddy Abdassah, Mohammad R. Bonakdar and Saif Ahmad.- "Estimation of Geothermal Brine Viscosity". JPT - March 1983.
8. Scheuerman.- "Guidelines for Using HEC Polymers for Viscosifying solid-Free Completion and Workover Brines". JPT - February, 1983.
9. Spies, A.K. Himmatramka, J.R. Smith and D.C. Thomas.- "Field Experience Utilizing High-Density Brines as Completion Fluids". JPT, May 1983. (SPE 9425, September 1980).
10. Joe B. Bradburn and Satish K. Karla.- "Corrosion Mitigation - A Critical Facet of Well Completion Design". JPT - September, 1983.
11. Hudson, M.D. Coffey, C. W. Sauer Jr. and A.S. Teot.- " Fluid-Loss Control Trough the Use of a Liquid-Thickened Completion and Workover Brine". JPT - October, 1983.
12. Thomas.- "Pressure and Temperature Effects on Brine Completion Fluid Density". SPE 12489. February 1984.
13. Chen and R.B. Chen.- "Monitoring Microbial Corrosion in Large Oilfield Water Systems". JPT - July, 1984.

14. Akauge and P. Fotland.- "The Effect of Pressure and Temperature on the Phase Behavior of Microemulsions". SPE/DOE 14932, April 1986.
15. Hudson.- "Corrosivity of Heavyweight Brines - Understanding It and Techniques Operators can Use to Control It.". OTC 5266, May 1986.
16. Ezzat and J.J. Augsburger.- "Solids-Free, High-Density Brines for Packer Fluid Applications". SPE 15628, October 1986.
17. Morgenthaler.- "Formation Damage Test of High Density Brines Completion Fluids". SPE Production Engineering, November 1986.
18. Kemp and D.C. Thomas.- "Density Modeling for Pure and Mixed-Salt Brines as a Function of Composition, Temperature, and Pressure". SPE/IADC, March 1987.
19. Fisk and D.E. Jamison.- "Physical Properties of Drilling Fluids at High Temperatures and Pressures". IADC/SPE 17200, February 1988.
20. Ezzat and S.R. Blattel.- "Solids-Free, Brine-Oil Emulsion for Well Completion". SPE 17161. February 1988.
21. Cikes, B. Vranjesevic, M. Tomic and O. Jamnicky.- "A Successful Treatment of Formation Damage Caused by High-Density Brine". SPE 18383. October 1988.
22. Hausier and D.W. Stegmann.- "Studies Relating to the Predictiveness of Corrosion Inhibitor Evaluations in Laboratory and Field Environments". SPE 18369. October 1988.
23. Henry Sutano and V. A. W. Semerad.- "Annulus Corrosion in High-Temperature gas Wells". SPE Production Engineering, August 1990.
24. G. Smart, R. C. Bhardwaj and J. O'M. Bockris.- "Kinetic, Solution, and Interfacial Aspects of Iron Corrosion in Heavy Brine Solutions. CORROSION-SEPTEMBER 1992.
25. Simpson II and R. D. Gdanski.- " The Investigation of the Corrosion Inhibition Mechanism Utilizing AB Initio Quantum Mechanical Calculations". SPE 25216. March 1993.
26. Downs.- "Formate brines: Novel Drilling and Completion Fluids for Demanding Environments". SPE 25177. March 1993.

27. Fortenbery Jr., N. J. Grahmann, C. D. Miller and A. J. Son.- "Analysis of Residual Corrosion Inhibitors in Oilfield Brines". SPE 26607 - October 1993.
28. Chitwood and W. R. Coyle.- "New Options To Eliminate Corrosion of Completion equipment in Water Injection Service". SPE 27853 - March 1994
29. Denny A. Jones.- "Principles and Prevention of Corrosion". Maxwell Macmillan International Editions
30. Benito Ortis Sanchez.- "Diseño de Aparejos de Producción por Metalurgia". Tesis de Maestria. UNAM-DEPFI, 1991.
31. Baroid Drilling Fluids.- "Fluidos de Reparación y Terminación". México, Agosto 1992
32. Synergy Fluids.- "Como Incrementar la Producción de un Campo, Empleando salmueras Durante la Perforación y/o Terminación de los Pozos". Mexico,
33. Gary Poole.- "Clear Water Brines Minimize Formation Damage".- Oil & Gas Journal, July 13, 1981 (151, 153,155, 157, 159 & 161
34. David E. Clark and Tim Hubbard.- "New Method cuts Cost of Finding Crystallization Point of Solids-Free Heavy Brines". Oil & Gas Journal, February 8, 1982 (124-126).
35. "Recommended Practice for Testing Heavy Brines". API recommended practice 13J (RP13J). First Edition, June 1, 1986. Section 2.
36. Robert H. Perry and Cecil H. Chilton.- "Chemical Engineers' Handbook".- Fifth Edition. McGraw-Hill Kogakusha, LTD.
37. Synergy Fluids.- "Como Incrementar la Producción de un Campo, Empleando Salmueras Durante la Perforación y/o Terminación de los Pozos"
38. Baroid Drilling Fluids.- "Fluidos de Reparación y Terminación".
39. Douglas C. Montgomery and Elizabeth A. Peck.- "Introduction to Linear Regresion Analysis". Wiley Seriesn in Probability and Mathenatical Statistics.
40. R. Draper and H. Smith.- "Applied Regresion Analysis". Wiley Seriesn in Probability and Mathenatical Statistics. Second Adition.

41. Robert M. Bethea, Benjamin S. Duran and Thomas L. Boullion.- "Statistical Methods for Engineers and Scientists. Third Edition. Marcel Dekker, Inc.
42. OSCA de México.- "Guía de Salmueras". Abril, 1992
43. The Dow Chemical Company.- "Bromide Completion Fluids". November, 1980.
44. R. G. Bland, D. K. Clapper, N. M. Fleming and C. A. Hood.- "Biodegradation and Drilling Fluid Chemical". SPE 25754 - February 1993.
45. E. Foxenberg, L. R. Houchin and P. H. Javora.- "Optimization the Quality of High-Density Brines for Maximum Performance and Economic Value". SPE 24784 - October 1992.
46. J.D. Downs.- "Formate brines: New Solutions to Deep Slim-Hole Drilling". SPE 24973. November 1992.
47. Mark S. Ramsey and Jon A. Shipp.- "Formate Brines: New Fluids For Drilling and Completions". Petroleum Engineer International. January 1996.
48. Ojvind Svendsen, J.K. Toften, D.S. Marshall and C.L. Hermansson.- "Use of a Novel Drill-In Fluid Based on Potassium Formate brine on the First Open Hole Completion in the Gullfakss Field". SPE/IADC 29409. February 1996.

## APÉNDICE A

### LISTADO DEL PROGRAMA DE COMPUTO "DENSAL"

```
DECLARE SUB Cuadro ()
DECLARE SUB RhoSal ()
CLS
'10/10/96
Ren = 1: Col = 1: ancho = 78: Largo = 22
CALL Cuadro
COLOR 15, 1
LOCATE 3, 15: PRINT " Universidad Nacional Autónoma de México"
LOCATE 5, 15: PRINT " División de Estudios de Posgrado"
LOCATE 7, 15: PRINT " Facultad de Ingeniería"
LOCATE 10, 15: PRINT "Cálculo de la Densidad de Salmueras Pesadas"
LOCATE 11, 15: PRINT " y la Velocidad de Corrosión"
LOCATE 15, 15: PRINT " Asesor: Ing. Eusebio Capitanachi González"
LOCATE 17, 15: PRINT " Elaboro: Ing. Guillermo García Avila"
LOCATE 20, 25: PRINT "Oprime cualquier tecla"
DO
LOOP WHILE INKEY$ = ""
```

'Definición de los Archivos a Utilizar.

```
OPEN "C:\Atrabajo\Tesis\KUZAM15.dat" FOR OUTPUT AS #1
```

'Datos

```
Depth = 20277 'ft
```

```
Tsup = 291 '°K
```

```
Tfon = 416 '°K
```

```
Deltap = 16786.11 'psi
```

```
Pucl = .94 'Pureza de la sal de cloruro de calcio
```

```
Numint = 100
```

```
Tiem = 15 'Días
```

'Pantalla de Resultados de la Composición de la Salmuera

```
CLS
```

```
'COLOR 14, 9, 8
```

```
'PRINT " CÁLCULO DE LA COMPOSICIÓN DE LA SALMUERA
```

```
"
```

```
'PRINT " Densidad CaCl2 CaBr2 ZnBr2 "
```

```
'PRINT " Calculada (%) mol/ (%) mol/ (%) mol/"
```

```
'PRINT " lb/gal W Kgw W Kgw W Kgw"
```

'VIEW PRINT 6 TO 25

'1.- Calcula la densidad equivalente

$$\text{Rhoe} = \text{Deltap} / (.052 * \text{Depth})$$

'2.- Calcula la concentración de la salmuera

Temp = Tfon

Nint = 1000

Wcl = 15 \* Pucl: Wca = 36.1: Wzn = 8.9

Wclf = 0: Wcaf = 22.8: Wznf = 52.8

Incl = ABS((Wcl - Wclf) / (Nint - 1))

Inca = ABS((Wca - Wcaf) / (Nint - 1))

Inzn = ABS((Wzn - Wznf) / (Nint - 1))

n = 1

DO

CALL RhoSal

'Verifica si se encontro la concentración de la salmuera

sust = ABS(Rhos - Rhoe)

'Impresión de Resultados en Pantalla

COLOR 15, 9, 8

PRINT USING " ###.### ###.## ##.### ###.## ##.### ##.###

##.#### "; Rhos; Wcl; m1; Wca; m2; Wzn; m3

Wcl = Wcl - Incl

Wca = Wca - Inca

Wzn = Wzn + Inzn

IF sust < .01 OR n = Nint - 1 THEN EXIT DO

n = n + 1

LOOP

'PRINT " Densidad Equivalente = "; Rhoe

DO

LOOP WHILE INKEY\$ = ""

'3.- Cálculo del perfil de Densidad y la Velocidad de Corrosión

'Pantalla de Resultados

CLS

VIEW PRINT

```

COLOR 14, 9, 8
PRINT "          R E S U L T A D O S          "
PRINT "    Profundidad  Temperatura  Densidad  Velocidad  "
PRINT "    Vertical    °F          Salmuera  Corrosión  "
PRINT "      mts                lb/gal    mpy    "
VIEW PRINT 5 TO 25

```

'Inicio de cálculos

```

Gprof = (Depth / 3.28) / Numint
Gtemp = (Tfon - Tsup) / Numint
Temp = Tsup

```

FOR i = 1 TO Numint + 1

'3.1.- Cálculo de la Densidad de la Salmuera en Función de (T,m)

CALL RhoSal

'3.2.- Cálculo de la Velocidad de Corrosión en Función de (T,m,t)

```

Vcorr = 36.06298 + EXP(-17.708 + (1.288576 * Rhos) - (.3034438 * Tiem))

```

'Almacenamiento de los resultados en el archivo

WRITE #1, Prof, Temp, Rhos, Vcorr

'Impresión de Resultados en Pantalla

```

COLOR 15, 9, 8
PRINT USING "    #####.##    ###.##    ##.###    ###.##";
Prof; Temp; Rhos; Vcorr
Temp = Temp + Gtemp
Prof = i * Gprof

```

NEXT i

'Cierre de los archivos de trabajo

CLOSE #1

END

SUB Cuadro

SHARED Ren, Col, ancho, Largo

COLOR 15, 9, 8

LOCATE Ren, Col: PRINT CHR\$(201); STRING\$(ancho, 205); CHR\$(187)

FOR i = 1 TO Largo

```

Ri = Ren + i
LOCATE Ri, Col: PRINT CHR$(186); SPC(ancho); CHR$(186)
NEXT
LOCATE Ri, Col: PRINT CHR$(200); STRING$(ancho, 205); CHR$(188)

END SUB

```

```

SUB RhoSal
SHARED Temp, Wcl, Wca, Wzn, m1, m2, m3, Rhos

```

```

'Parametros
PHIV01 = 18.22: PHIV02 = 32.01: PHIV03 = 20.04
A1 = 2.583: A2 = 1.938: A3 = 15.476
B1 = -.2624: B2 = .2538: B3 = -3.106
C1 = .01598: C2 = -.0636: C3 = .1981
D1 = 1.427: D2 = 1.645: D3 = .82282
E1 = -.4265: E2 = -.5171: E3 = -.1981
F1 = -.004437: F2 = -.004998: F3 = -.001989
G1 = .001353: G2 = .001597: G3 = .000482
H01 = -.063189: H02 = -.061269: H03 = -.063115
H11 = .0003254: H12 = .0003254: H13 = .0003254
H21 = 4.7E-07: H22 = 4.7E-07: H23 = 4.7E-07
I01 = .047026: I02 = .047026: I03 = .047026
I11 = -.0002668: I12 = -.0002668: I13 = -.0002668
I21 = 3.9E-07: I22 = 3.9E-07: I23 = 3.9E-07
W1 = 110.99: W2 = 199.9: W3 = 225.19

```

```

Wm1 = Wcl: Wm2 = Wca: Wm3 = Wzn

```

```

'Coeficientes de mezclas

```

```

CJ = 2.52329
CK = .89882
CL = 1.15538
CN = -.56774
CP = -.21947
CQ = -.79082

```

```

'Inicio de los Cálculos

```

```

'1.- Cálculo de la densidad del agua @ Temperatura, gr/cc

```

```

Tc = Temp - 273.16
RHOw = -(4E-15 * Tc ^ 6) + (3E-12 * Tc ^ 5) - (8E-10 * Tc ^ 4) + (.0000001 * Tc
^ 3) - (.00001 * Tc ^ 2) + (.00008 * Tc) + .9999

```

'2.- Cálculo del porcentaje en peso del agua, %W

$$W_{\text{agua}} = 100 - W_{m1} - W_{m2} - W_{m3}$$

'3.- Cálculo del peso molal de cada sal, mol/Kg agua

$$m_1 = (1000 * W_{m1}) / (W_1 * W_{\text{agua}})$$

$$m_2 = (1000 * W_{m2}) / (W_2 * W_{\text{agua}})$$

$$m_3 = (1000 * W_{m3}) / (W_3 * W_{\text{agua}})$$

'4.- Cálculo del Volumen Molal aparente, (cm<sup>3</sup>/mol)

$$PHIV_c = PHIV_{01} + ((9.73905 * m_1^{.5}) / (1 + 1.7321 * m_1^{.5})) + (A_1 * m_1) + (B_1 * m_1^2) + (C_1 * m_1^3)$$

$$PHIV_b = PHIV_{02} + ((9.73905 * m_2^{.5}) / (1 + 1.7321 * m_2^{.5})) + (A_2 * m_2) + (B_2 * m_2^2) + (C_2 * m_2^3)$$

$$PHIV_z = PHIV_{03} + ((11.03686 * m_3^{.5}) / (1 + 1.7321 * m_3^{.5})) + (A_3 * m_3) + (B_3 * m_3^2) + (C_3 * m_3^3)$$

'5.- Cálculo de la Expansibilidad molal aparente, (cm<sup>3</sup>/mol\*°K)

$$PHIE_c = D_1 + (E_1 * m_1^{.5}) + ((F_1 + (G_1 * m_1^{.5})) * \text{Temp})$$

$$PHIE_b = D_2 + (E_2 * m_2^{.5}) + ((F_2 + (G_2 * m_2^{.5})) * \text{Temp})$$

$$PHIE_z = D_3 + (E_3 * m_3^{.5}) + ((F_3 + (G_3 * m_3^{.5})) * \text{Temp})$$

'6.- Cálculo de la Compresibilidad molal aparente, (cm<sup>3</sup>/mol\*B)

$$H_c = H_{01} + (H_{11} * \text{Temp}) + (H_{21} * \text{Temp}^2)$$

$$I_c = I_{01} + (I_{11} * \text{Temp}) + (I_{21} * \text{Temp}^2)$$

$$PHIK_c = H_c + (I_c * m_1^{.5})$$

$$H_b = H_{02} + (H_{12} * \text{Temp}) + (H_{22} * \text{Temp}^2)$$

$$I_b = I_{02} + (I_{12} * \text{Temp}) + (I_{22} * \text{Temp}^2)$$

$$PHIK_b = H_b + (I_b * m_2^{.5})$$

$$H_z = H_{03} + (H_{13} * \text{Temp}) + (H_{23} * \text{Temp}^2)$$

$$I_z = I_{03} + (I_{13} * \text{Temp}) + (I_{23} * \text{Temp}^2)$$

$$PHIK_z = H_z + (I_z * m_3^{.5})$$

'7.- Cálculo del Volumen Molal aparente, (cm<sup>3</sup>/mol)

$$PHIV_{cc} = PHIV_c + PHIE_c - PHIK_c$$

$$PHIV_{bb} = PHIV_b + PHIE_b - PHIK_b$$

$$PHIV_{zz} = PHIV_z + PHIE_z - PHIK_z$$

'8.- Cálculo del Factor MIX

$$\text{MIXc} = (\text{CJ} * \text{m1} * \text{m2}) + (\text{CK} * \text{m1} * \text{m3}) + (\text{CL} * \text{m2} * \text{m3}) + (\text{CN} * \text{m1} ^ 2) + (\text{CP} * \text{m2} ^ 2) + (\text{CQ} * \text{m3} ^ 2)$$

'9.- Cálculo de la densidad en gr/cc

$$\text{Nume} = (\text{m1} * \text{W1}) + (\text{m2} * \text{W2}) + (\text{m3} * \text{W3}) + 1000$$

$$\text{Denom} = (\text{m1} * \text{PHIVcc}) + (\text{m2} * \text{PHIVbb}) + (\text{m3} * \text{PHIVzz}) + (1000 / \text{RHOW}) + \text{MIXc}$$

$$\text{Rhos} = (\text{Nume} / \text{Denom}) * 8.34$$

$$\text{Wm1} = \text{Wc1}$$

$$\text{Wm2} = \text{Wc2}$$

$$\text{Wm3} = \text{Wc3}$$

END SUB