



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**Estudio de la formación y estabilidad de
incrustaciones de carbonato de calcio en
campos naturalmente fracturados desde
condiciones de yacimiento hasta la superficie**

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Petrolero

P R E S E N T A

Javier Morales Hernández

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Ana Paulina Gómora Figueroa



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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

Este trabajo fue apoyado por la DGAPA-UNAM, (Proyecto PAPIIT TA-100917; Formación y Estabilidad de Incrustaciones Inorgánicas en Distintos Tipos de Tubería y su Impacto en la Producción de Hidrocarburos)

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Antecedentes..... | 10 |
| 1.1. | Propiedades estructurales y geoquímicas de yacimientos naturalmente fracturados | 10 |
| 1.1.1 | Origen del sistema fractura | 11 |
| 1.1.2 | Sistema matriz fractura | 11 |
| 1.1.3 | Clasificación de los Yacimientos Naturalmente Fracturados | 12 |
| 1.1.4 | Geoquímica de las rocas carbónicas..... | 13 |
| 1.1.4.1. | Geoquímica de calizas | 14 |
| 1.1.4.2. | Geoquímica de dolomías..... | 15 |
| 1.2. | Propiedades de los fluidos en yacimientos naturalmente fracturados | 15 |
| 1.2.1 | Propiedades de los aceites pesados..... | 16 |
| 1.2.1.1. | Compresibilidad del aceite | 17 |
| 1.2.1.2. | Factor del volumen del aceite | 17 |
| 1.2.1.3. | Relación gas-aceite..... | 18 |
| 1.2.1.4. | Densidad del aceite | 19 |
| 1.2.1.5. | Viscosidad del aceite | 20 |
| 1.2.2 | Propiedades del agua | 21 |
| 1.2.2.1. | Composición del agua | 21 |
| 1.2.2.2. | Densidad del agua | 22 |
| 1.2.2.3. | Compresibilidad del agua | 22 |
| 1.2.2.4. | Viscosidad del agua | 23 |
| 1.2.2.5. | Factor de volumen del agua..... | 24 |
| 1.2.2.6. | Solubilidad de dióxido de carbono CO ₂ en agua | 24 |
| 1.3. | Definición y características de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO₃) | 25 |
| 1.3.1 | Definición de incrustaciones | 29 |
| 1.3.2 | Propiedades físicas y químicas de las incrustaciones..... | 31 |
| 1.3.3 | Incrustaciones de Carbonato de Calcio | 32 |
| 1.3.4 | Impacto de las incrustaciones en la producción de hidrocarburos..... | 33 |
| 2 | Hipótesis y objetivos | 34 |
| 2.1. | Hipótesis | 34 |
| 2.2. | Objetivos..... | 34 |
| 3 | Desarrollo | 35 |
| 3.1. | Modelos de predicción para formación de CaCO₃ | 35 |
| 3.1.1 | Índice de saturación de Langelier | 37 |
| 3.1.2 | Índice de estabilidad de Ryznar..... | 39 |
| 3.1.2.1 | Efecto de la temperatura en la formación | 40 |
| 3.1.2.2 | Efecto del pH en la formación de incrustaciones..... | 41 |
| 3.1.3 | Índice de saturación de Stiff-Davis | 47 |
| 3.2. | Determinación de formación y estabilidad de CaCO₃ con programa PHREEQC | 53 |
| 4 | Análisis y discusión de resultados | 61 |
| 5 | Conclusiones y recomendaciones | 66 |
| 6 | Bibliografía | 68 |
| 7 | Anexo | 70 |

Lista de imágenes

| | |
|---|----|
| Figura 1.1. Porosidad vugular determinada por una tomografía (izquierda), núcleo de porosidad vugular (derecha); brechas del cretácico superior, (Martínez-Ibarra n.d.)... 12 | 12 |
| Figura 1.2. Clasificación de Yacimientos Naturalmente Fracturados de acuerdo Nelson.(Nelson 2001). 13 | 13 |
| Figura 1.3. Diagrama de cuatro unidades, celdas romboédricas mostrando las capas de súper-estructuras perpendiculares al eje "c", compuesta regularmente de capas de calcio, magnesio y carbonato.(Morrow 1982)..... 15 | 15 |
| Figura 3.1. Algunos patrones obtenidos para diversas muestras de agua.(Stiff 1951)...35 | 35 |
| Figura 3.2. Escala de pH 37 | 37 |
| Figura 3.3. Reporte del análisis de agua de formación. La muestra de agua fue tomada en superficie a condiciones ambiente a presión de 1 atm y de temperatura 24 °C. 42 | 42 |
| Figura 3.4. Algunos componentes ligeros del fluido del yacimiento, que muestra el análisis PVT. (Reporte estudio PVT, 2008)..... 43 | 43 |
| Figura 3.5. Resultados experimentales de la solubilidad del Dióxido de Carbono en soluciones acuosas del cloruro de sodio NaCl.(Rumpf et al. 1994)..... 43 | 43 |
| Figura 3.6. Valores de K para diferentes valores de temperatura dada la fuerza iónica.(Stiff & Davis 1952) 51 | 51 |
| Figura 3.7. Gráfico para conversión de partes por millón (ppm) de calcio y alcalinidad para obtener pCa y pAlc.(Stiff & Davis 1952) 52 | 52 |
| Figura 3.8. El gráfico para conversión de partes por millón (ppm) de calcio para obtener pCa, para valores mayores a 10,000 ppm, los valores del gráfico están al final del capítulo. 52 | 52 |
| Figura 3.9. Comportamiento de los minerales Ca, Mg y el gas CO ₂ , respecto a la concentración de los minerales, temperatura y el pH. 60 | 60 |
| Figura A1. Código del software PHREEQC..... 70 | 70 |
| Figura A2. Resultados de simulación con el software PHREEQC..... 71 | 71 |

Lista de Tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1. 2. Clasificación de crudos.(Roa M 2013)..... | 16 |
| Tabla 1. 3. Composición de la salmuera para dos diferentes tipos de agua (Crabtree et al. 1999)..... | 26 |
| Tabla 1. 4. Incrustaciones más comunes durante la producción de hidrocarburos | 27 |
| Tabla 3. 1. Datos para el ejercicio de comparación entre Langelier y Ryznar | 40 |
| Tabla 3. 2. Coeficientes de valores necesarios para la ecuación de Langelier y Ryznar | 40 |
| Tabla 3. 3. Valores seleccionados, para determinar el comportamiento entre Langelier y Ryznar | 40 |
| Tabla 3. 4. Comparativo de datos entre los del campo de estudio, así como los obtenidos del artículo..... | 45 |
| Tabla 3. 5. Datos para el ejercicio de comparación entre Langelier y Ryznar..... | 46 |
| Tabla 3. 6. Datos para el ejercicio de comparación entre Langelier y Ryznar..... | 46 |
| Tabla 3. 7. Datos para el ejercicio de comparación entre Langelier y Ryznar..... | 46 |
| Tabla 3. 8. Iones del agua de formación, con sus respectivas unidades..... | 49 |
| Tabla 3. 9. Condiciones de presión y temperatura para los diferentes casos de estudio. | 54 |
| Tabla 3. 10. Composición de la salmuera | 54 |
| Tabla 3. 11. Condiciones a las que se encuentra el agua de formación. | 54 |
| Tabla 3. 12. Generación de todas las fases posibles debido a la composición de la salmuera a pH de 7.3..... | 55 |
| Tabla 3. 13. Generación de todas las fases que se puedan presentar debido a la composición de la salmuera para un pH de 5.005. | 55 |
| Tabla 3. 14. Condiciones a las que se encuentra el agua de formación, a condiciones de burbuja. | 56 |
| Tabla 3. 15. Generación de todas las fases que se puedan presentar debido a la composición de la salmuera para un pH de 5.005 para el caso B..... | 57 |
| Tabla 3. 16. Condiciones a las que se encuentra el agua de formación, en la cabeza del pozo. | 58 |
| Tabla 3. 17. Generación de todas las fases que se puedan presentar debido a la composición de la salmuera para un pH de 4.993. | 59 |
| Tabla 4. 1. Análisis de resultados por los autores y el software..... | 64 |
| Tabla A1. Complemento de la Tabla 3.3. Valores seleccionados, para determinar el comportamiento entre Langelier y Ryznar, con un pH de 7.3..... | 72 |
| Tabla A2. Complemento de la Tabla 3.7. Valores seleccionados, para determinar el comportamiento entre Langelier y Ryznar, con un pH de 5.8..... | 75 |
| Tabla A3. Complementaria para valores obtenidos de la Figura 3.8. Gráfico para conversión de partes por millón (ppm) de calcio para Obtener PCa, para valores mayores a 10,000 (ppm)..... | 78 |

Abstract

Scales of Calcium Carbonate (CaCO_3) represent a big problem in the oil industry, causing operational difficulties that affect production of oil; therefore it is necessary to study the causes of scale formation and stability. Reliable prediction of calcium carbonate scaling for estimating scale production in oilfield wells and surface facilities requires both, thermodynamic models to indicate the tendency for scaling from solution and kinetic models to predict the rate of scaling, and thus, the time required to cause blockage.

In naturally fractured reservoirs there are different kinds of fluids such as gas, oil and water. Normally, at a reservoir conditions fluids exist as a mixture along with some impurities like nitrogen (N_2), carbon dioxide (CO_2) and sulfuric acid (H_2S). The latter two components might represent potential problems of corrosion and scale formation during the production and transportation of hydrocarbons. In some cases it is necessary to perform pipeline interventions (e.g. pigging) or mayor reparations (e.g. substitution of pipeline sections). Time and economical losses are generated due to the presence of calcium carbonate scale, leading to the reduction and cut of hydrocarbons production and the clogging of pipes.

The aim of this work is to study calcium carbonate scales formation from the reservoir to surface conditions, using different models informed in the literature, (e.g. Langelier, Ryznar and Stiff-Davis) to predict the scaling tendency due CaCO_3 , as well as the so called program PHREEQC to study the thermodynamics and kinetics of CaCO_3 scales. The application of such models could contribute to field scale management and the development of more effective treatments of carbonate scale during oilfield production of hydrocarbons in Mexico.

Resumen

Durante la producción de hidrocarburos se presentan sólidos y fluidos considerados como impurezas que afectan la producción de petróleo de manera importante.

El carbonato de calcio (CaCO_3) representa una impureza sólida que puede generar incrustaciones, obstruyendo las líneas de producción y transporte. Este tipo de problemas es más común en formaciones de yacimientos naturalmente fracturados y es favorecido por otro tipo de impurezas, como el dióxido de carbono (CO_2).

Las pérdidas económicas ocasionadas por las incrustaciones de CaCO_3 se ven reflejadas en la disminución y/o interrupción de la producción de hidrocarburos, además del proceso de reparación de líneas y arranque de producción que puede involucrar el empleo de químicos para controlar y para mitigar la formación de incrustaciones de CaCO_3 , así como la protección de la integridad de los equipos, líneas de producción y transporte.

Ya que las incrustaciones de CaCO_3 afectan la producción de hidrocarburos de manera significativa, es necesario realizar estudios para conocer y prevenir la formación de incrustaciones. El análisis continuo de las propiedades de los fluidos en el yacimiento, reducirá costos de una manera considerable por problemas asociados a la formación de incrustaciones de CaCO_3 .

El objetivo de este trabajo es el estudio de la formación de incrustaciones de carbonato de calcio del yacimiento hasta las condiciones de superficie, usando diferentes modelos encontrados en la literatura, (e.g. Langelier, Ryznar y Stiff-Davis) para predecir la tendencia incrustante debido al CaCO_3 , así como el programa llamado PHREEQC para estudiar el comportamiento termodinámico y cinético de las incrustaciones de CaCO_3 . La aplicación de tales modelos podría contribuir a determinar dónde encontrar las incrustaciones en campo y el desarrollo de más tratamientos efectivos para las incrustaciones de carbonato, durante la producción de hidrocarburos en México.

Nomenclatura y Unidades

| | |
|------------|--|
| C_o | Compresibilidad del aceite (kg/cm^2) ⁻¹ |
| B_o | Factor del volumen del aceite $\left(\frac{\text{bls aceite @ c.y.}}{\text{bls aceite @ c.s.}}\right)$ |
| R_s | Relación gas-aceite $\left(\frac{V_g @ c.s.}{V_o @ c.s.}\right)$ |
| γ_o | Gravedad específica del aceite (adimensional) |
| °API | Grados API |
| C_w | Compresibilidad del agua (kg/cm^2) ⁻¹ |
| pH | Potencial del hidrógeno (adimensional) |
| H^+ | Hidrogeno ionizado (adimensional) |
| ISL | Índice de saturación de Langelier (adimensional) |
| pHs | Potencial del hidrógeno (medido; adimensional) |
| A B C D | Variables (adimensional) |
| SDT | Sólidos disueltos totales (mg/L) |
| T | Temperatura (°C) |
| Ca^{2+} | Calcio (mg/L) |
| | Alcalinidad (mg/L) |
| ISR | Índice de estabilidad de Ryznar (adimensional) |
| M | Molalidad (mol/kg) |
| M | Molaridad (mol/L) |
| P | Densidad (g/cm^3) |
| P | Presión (kg/cm^2) (MPa) (bar) (atm) |
| H_2CO_3 | Ácido carbónico |
| HCO_3^- | Bicarbonato |
| ISS&D | Índice de saturación de Stiff-Davis (adimensional) |
| pCa | potencial de calcio (mg/L) |
| pAlc | potencial de alcalinidad (mg/L) |

- K Constante, que depende de la temperatura y el total de concentración de sal en el agua (adimensional)
- μ Fuerza iónica (adimensional)
- C Concentración de cada ion expresado en equivalentes de ion por cada 1,000 gramos de solvente (eq/L) de los elementos presentes en el agua.
- V Valencia de cada ion (adimensional)

1 Antecedentes

1.1. Propiedades estructurales y geoquímicas de yacimientos naturalmente fracturados

La interacción de los fluidos con la roca es de gran importancia durante la explotación de hidrocarburos. Si los fluidos y la roca no se estudian con detalle pueden generarse problemas durante la producción, acondicionamiento y transporte de hidrocarburos. Por lo tanto, es necesario realizar una caracterización estática y dinámica de los yacimientos; además se requiere el estudio de la diagénesis de las rocas, así como los esfuerzos estructurales que han sufrido. En los Yacimientos Naturalmente Fracturados (YNF) del Cretácico, la principal formación productora es la brecha, que está compuesta de fragmentos de mudstone-wackestone, ocasionalmente packstone con porosidad intercrystalina, y porosidad secundaria constituida por redes de fracturas y con disolución de vugulos. Aunque la porosidad en la matriz es baja, la porosidad secundaria es alta debido al proceso de diagénesis; especialmente la porosidad vugular es abundante.¹

La generación de las formaciones carbónicas (calizas y dolomías) se presenta en ambientes sedimentarios con características muy similares. En el caso de las calizas, éstas tienen su origen en ambientes sedimentarios marinos, con poca turbidez y de oleaje tranquilo, ya que los microorganismos que participan en la formación de este tipo de rocas requieren ciertas condiciones de presión, temperatura y salinidad para sobrevivir; sin embargo, dichos microorganismos se integran a las rocas al morir, a través del ciclo del carbono. Mientras que la dolomía se forma en distintos tipos de ambientes sedimentarios, como marinos, mixtos y de tipo continental. Su estructura cristalina contiene iones de magnesio, lo que hace distinta a esta roca de la caliza.²

De manera general, los fluidos que se presentan en los YNF son aceite, gas y agua de formación. Específicamente, el agua de formación tiene un gran valor en el desarrollo de este trabajo, ya que los componentes de ésta son de gran relevancia para el estudio de la formación de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO_3). Los cationes y aniones del agua de formación junto con los gases presentes en los fluidos, como el dióxido de carbono (CO_2) y el ácido sulfhídrico (H_2S), pueden favorecer la formación de incrustaciones. Adicionalmente, estos gases son corrosivos y perjudiciales a la salud, especialmente el H_2S .³

Para este trabajo, se analizarán las propiedades de un campo de aceite pesado, en el cual el gas se encuentra en disolución con el aceite.

1.1.1 Origen del sistema fractura

Debido a que las rocas están en constante movimiento, pueden sufrir cambios radicales desde el origen de su diagénesis, tales como disoluciones y precipitaciones. Así como cambios debidos a esfuerzos de tipo estructural, fallas o plegamientos.⁴

El fracturamiento de una roca puede deberse a movimientos tectónicos de las placas, la presión de sobrecarga de una roca sobre otra, la presión que ejercen los fluidos junto con las rocas y el intemperismo (eventos meteorológicos), aunque este último sólo genera fracturas a nivel de superficie. Cabe destacar que las rocas sedimentarias pueden fracturarse por falta de agua (deshidratación) lo que ocasiona el fracturamiento debido a los esfuerzos menores.⁵

Las rocas pueden estar sometidas a diferentes esfuerzos, ya sean de tensión, de compresión o de cizalla; sin embargo, algunas rocas pueden ser plásticas o dúctiles, por lo que sólo se deformarán sin sufrir fracturas. Algunos ejemplos son la lutita y la halita (NaCl).⁴

Las rocas sedimentarias presentan estratificación, esto es, la acumulación de sedimentos, cuando se aplican esfuerzos compresionales que forman pliegues. Mientras que las fracturas son aquellas donde sólo existe una discontinuidad en la roca, sin que exista un desplazamiento de ésta. Y se denominan fallas cuando existe desplazamiento de los estratos. Lo anterior se debe a que las rocas son sometidas a varios esfuerzos y la roca no es capaz de soportarlos, resultando en el fracturamiento; las fracturas se pueden dar en cualquier tipo de roca ya sea sedimentaria, metamórfica o ígnea.⁴

1.1.2 Sistema matriz fractura

La matriz de un cuerpo rocoso está constituida por un conjunto de granos o clastos cementados y litificados por un proceso diagenético, que al ponerse en contacto con esfuerzos externos, como el movimiento de la tierra, se encontrará interrumpida por las fracturas que a su vez generarán redes que permitan el flujo de fluidos.⁵

De manera general, el cuerpo rocoso presenta una red de fracturas que permiten la extracción de hidrocarburos provenientes de la matriz. Cabe destacar que lo anterior se cumple siempre y cuando la roca no presente porosidad secundaria que impida el paso del fluido por la red de fracturas, mejor conocido como proceso de disolución y precipitación de la roca (vúgulos), que favorezcan o interrumpan el aporte de hidrocarburos.⁶

La porosidad vugular puede ser asociada con la conexión o desconexión de vúgulos. De esta forma, el efecto de los vúgulos está relacionado con su conectividad. La alta permeabilidad en áreas de vúgulos es controlada por el incremento en la disolución de las gargantas de los poros, creando un sistema interconectado.⁷

La presencia de vúgulos conectados contribuye a la porosidad y la permeabilidad efectiva, se estima que, en algunos yacimientos, la porosidad y la permeabilidad vugular pueden ser incluso más importantes que la permeabilidad de fracturas. De esta forma, en la construcción de diferentes modelos, es común encontrar que las permeabilidades de vúgulos constituyen de 3 a 5.5 Darcy.⁷

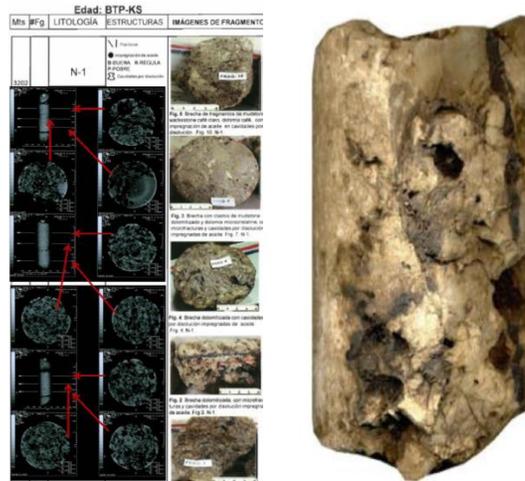


Figura 1.1 Porosidad vugular determinada por una tomografía (izquierda), núcleo de porosidad vugular (derecha); brechas del cretáceo superior.⁸

1.1.3 Clasificación de los Yacimientos Naturalmente Fracturados

Los YNF pueden ser clasificados de acuerdo con el aporte de hidrocarburos de las fracturas y la matriz de la roca; debido a que no todos los YNF se comportan de la misma manera. Se han realizado una serie de estudios que permitieron agrupar a los distintos tipos de yacimientos, dependiendo de las características de permeabilidad y porosidad, así como se indica a continuación.⁴

Tipo I. Las fracturas son las que proporcionan esencialmente la permeabilidad y la porosidad del yacimiento.

Tipo II. Las fracturas son las que proporcionan esencialmente la permeabilidad del yacimiento.

Tipo III. Las fracturas ayudan a la permeabilidad en un yacimiento ya producible.

Tipo M. Las fracturas no proporcionan porosidad adicional o permeabilidad pero crean anisotropía significativa del yacimiento o barreras de flujo.

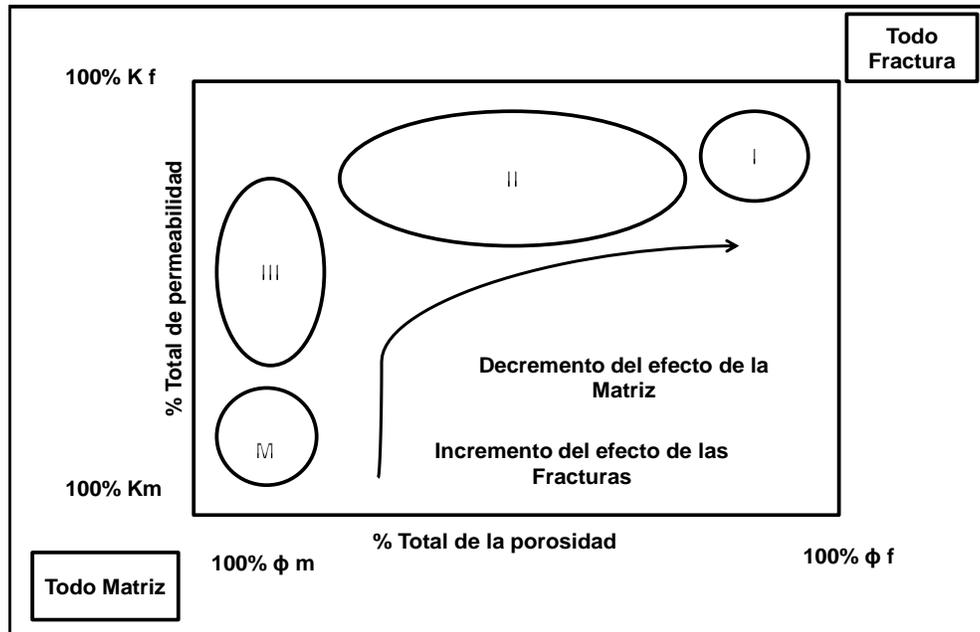


Figura 1.2. Clasificación de Yacimientos Naturalmente Fracturados de acuerdo con Nelson, 2001.

1.1.4 Geoquímica de las rocas carbónicas

La caliza representa alrededor del 10 % del volumen total de todas las rocas sedimentarias, y es la roca sedimentaria más abundante. Está compuesta del mineral calcita (CaCO_3) y se forma por medios inorgánicos, o bien, a través de procesos bioquímicos. Con independencia de su origen, la composición mineral de la caliza es idéntica, aunque existen diferentes tipos de rocas calizas, las cuales se producen bajo diversas condiciones. Las formas que tienen un origen bioquímico marino son, por mucho, las más comunes.⁵

La dolomía está relacionada con la caliza, una roca compuesta del mineral dolomita, la cual está compuesta por carbonatos de calcio y magnesio. Aunque la dolomía puede formarse por precipitación directa del agua de mar, probablemente la mayoría se origina cuando el magnesio presente en el agua reemplaza parte del calcio de la roca caliza. Esto último se ve reforzado por el hecho de que prácticamente no se encuentra dolomía reciente. Por lo que, la mayoría de la dolomía es roca antigua y pasó bastante tiempo para que se llevará a cabo la sustitución del calcio por el magnesio.⁹

En la siguiente figura 1.3 se muestra la estructura química de la calcita y de la dolomita; se puede apreciar que para la calcita que es el mineral de formación para la roca caliza, se tiene una capa de carbonato por una de calcio, y para la dolomita

se intercala una capa de carbonato por otra de calcio, seguida de una de carbonato y otra de magnesio.

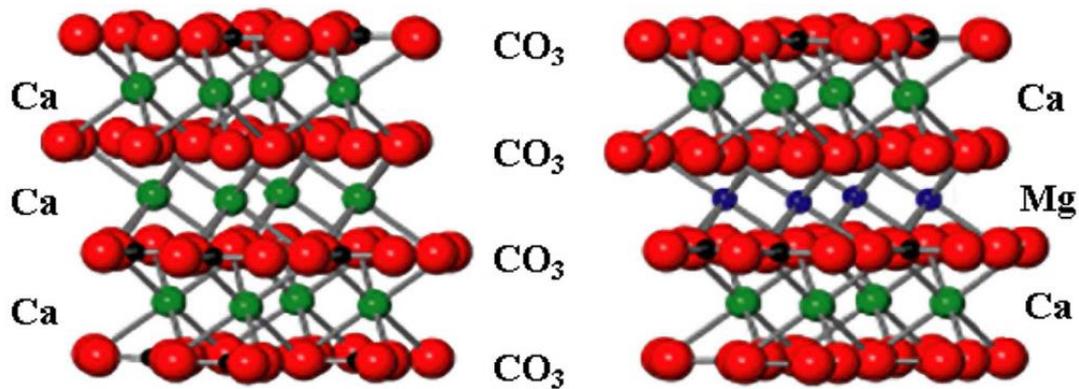


Figura 1. 3. Estructuras cristalinas de la calcita (izquierda) y dolomita (derecha).

1.1.4.1. Geoquímica de calizas

La mayoría de las calizas se forman en ambientes marinos y en presencia de microorganismos tales como los foraminíferos, bivalvos, trilobites, radiolarios, entre otros. Dichos microorganismos, requieren condiciones de oleaje de baja energía y un ambiente somero que permitan la supervivencia de los microorganismos, así como la generación de los carbonatos, constituidos por componentes ortoquímicos y aloquímicos.¹⁰

Los componentes ortoquímicos son precipitados químicos de cuencas sedimentarias, tales como la micrita y la espatita (lodo calcáreo y cristalino), los cuales dan origen a los carbonatos. Los componentes aloquímicos son organismos de origen biológico como son, bacterias y plantas que al morir se integran a la roca, haciéndola rica en componentes inorgánicos (ej. fuente de calcio).

Otros factores a considerar durante la generación de calizas son la salinidad y el dióxido de carbono disuelto. Por ejemplo, la mayoría de los organismos no soportan salinidades elevadas. (Tabla 1.1). Por otro lado, el dióxido de carbono presente en el ambiente marino está fuertemente ligado al proceso de fotosíntesis del ecosistema y favorece la formación de la roca caliza.¹⁰

Tabla 1.1. Variación de la salinidad con respecto al ambiente depositacional.¹¹

| Tipo de agua | Salinidad partes por mil |
|-----------------------|--------------------------|
| Agua fluvial promedio | 0.11 |
| Agua de mar | 35 |
| Sistemas evaporíticos | 35 a 350 |
| Agua de formación | 7 a 270 |

1.1.4.2. Geoquímica de dolomías

La dolomía $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ es una roca compleja que presenta características muy similares a las calizas y tienen la misma apariencia física. Una diferencia importante, es la reacción de estas rocas con medio ácido. Por ejemplo, al momento de poner en contacto la dolomía con ácido clorhídrico (HCl) no se observa efervescencia (disolución); mientras que la roca caliza sí se disuelve en medio ácido.²

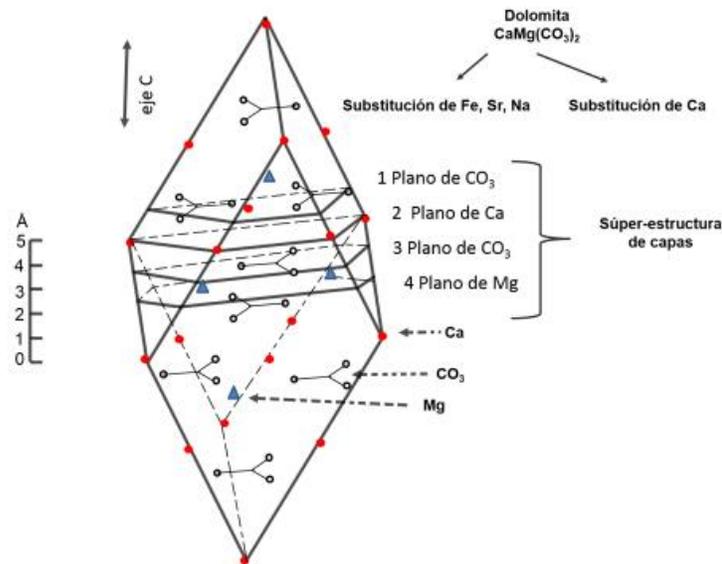


Figura 1. 4. Diagrama de cuatro unidades, celdas romboédricas mostrando las capas de súper-estructuras perpendiculares al eje "c", compuesta regularmente de capas de calcio, magnesio y carbonato.⁹

Una hipótesis de formación de la dolomía, es la mezcla de diferentes tipos de agua (aguas incompatibles), esto es, la mezcla de agua de mar con agua dulce. Dicha mezcla altera el equilibrio de solubilidad de las sales disueltas en el agua y produce la precipitación de sólidos (minerales), generándose la dolomía.²



Esquema 1.1. En la generación de la dolomía es necesario que exista magnesio y carbonato de calcio, al reaccionar estos dos compuestos el magnesio se intercambia por el calcio.⁹

1.2. Propiedades de los fluidos en yacimientos naturalmente fracturados

Los aceites pesados de campos costa afuera pueden presentar viscosidades de 42 a 1220 (cP) a condiciones de yacimiento, en algunos casos, con tirantes de

agua igual o menores a 500 m (aguas someras). Adicionalmente presentan un alto contenido de H₂S de 1.72 a 28.79 % mol, y CO₂, de 4.45 a 31% mol en la fase gaseosa. Estos gases son altamente corrosivos; además el CO₂ contribuye a la generación de incrustaciones de carbonatos.¹

En este trabajo se analizan las propiedades de un yacimiento naturalmente fracturado de aceite bajo saturado. El aceite presente en el yacimiento de estudio se caracteriza por ser un aceite pesado con densidad API de alrededor de 9.9 y viscosidad de 42 cP a condiciones de yacimiento, (259.30 kg/cm² y 122.8 °C).

1.2.1 Propiedades de los aceites pesados

El aceite pesado presenta propiedades características, tales como el punto de burbuja y densidad API, el cual normalmente es menor de 20 y mayor a 10 °API. Entre sus componentes mayoritarios se encuentran moléculas de hidrocarburos con más de treinta carbonos (C₃₀⁺) que son los principales constituyentes de este tipo de aceites, presentando una variedad de estructuras, así como complejidad del alto contenido de especies polares (ej. asfaltenos y resinas).¹

Las propiedades que indican el tipo de aceite que contiene un yacimiento están determinados, principalmente, por la viscosidad y la densidad. La viscosidad de los aceites pesados varía de 10 hasta 1,000,000 (cP); mientras que los aceites más ligeros se mantienen por debajo de los 10 (cP) a condiciones de yacimiento.¹²

Tabla 1. 1. Clasificación de crudos.³

| Aceite | Densidad (g/cm ³) | Densidad °API |
|--------------|-------------------------------|---------------|
| Extra-pesado | >1 | <10 |
| Pesado | 1.0-0.92 | 10.0-22.3 |
| Mediano | 0.92-0.87 | 22.3-31.1 |
| Ligero | 0.87-0.83 | 31.1-39 |
| Súper-ligero | <0.83 | >39 |

Otros parámetros que se toman en cuenta, son la concentración de los metales pesados, tales como el Níquel (Ni) y el Vanadio (V), presentes, así como el contenido de derivados de azufre, ácido sulfhídrico (H₂S) y dióxido de carbono (CO₂).³

Los parámetros que serán descritos a continuación están fuertemente relacionados con las propiedades de presión, volumen y temperatura de los aceites extra-pesados, como son: la compresibilidad, factor de volumen, relación aceite-gas, entre otras.

1.2.1.1. Compresibilidad del aceite

La compresibilidad del aceite se define como el cambio fraccional del volumen con respecto a la variación de la presión en un proceso isotérmico, y sus unidades son kg/cm^2 .¹³

$$c_o = -\frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dp} \right)_T \quad 1.1$$

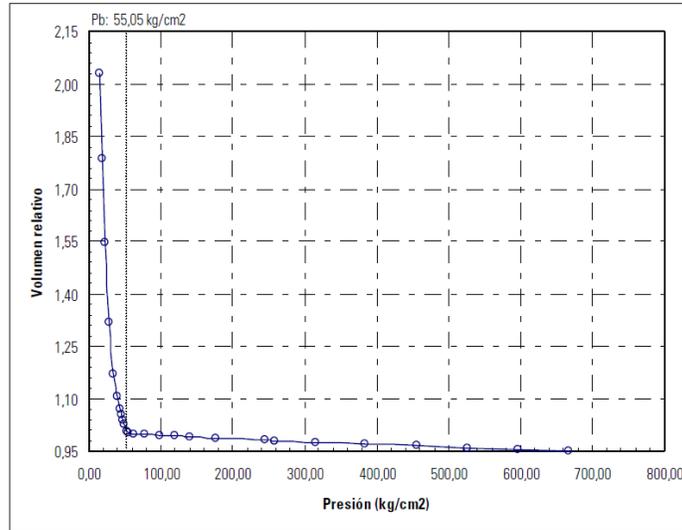


Figura 1.5. Compresibilidad para el aceite pesado de estudio en este trabajo (Reporte estudio PVT, 2008).

1.2.1.2. Factor del volumen del aceite

Conforme la presión se reduce, el volumen del fluido se incrementa hasta alcanzar el punto de burbuja, donde el gas se libera del fluido, y entonces el volumen comienza a disminuir proporcionalmente a la variación de la presión. El factor de volumen del aceite es diferente a condiciones de yacimiento en comparación con la superficie, debido al proceso de liberación del gas.¹³

$$B_o = \frac{(Volumen\ de\ aceite\ +\ gas\ disuelto)\ @\ c.y.}{Volumen\ de\ aceite\ @\ c.s.} \quad 1.2$$

O bien,

$$B_o = \frac{V_o\ @\ c.y.}{V_o\ @\ c.s.} \left(\frac{bls\ aceite\ @\ c.y.}{bls\ aceite\ @\ c.s.} \right) \quad 1.3$$

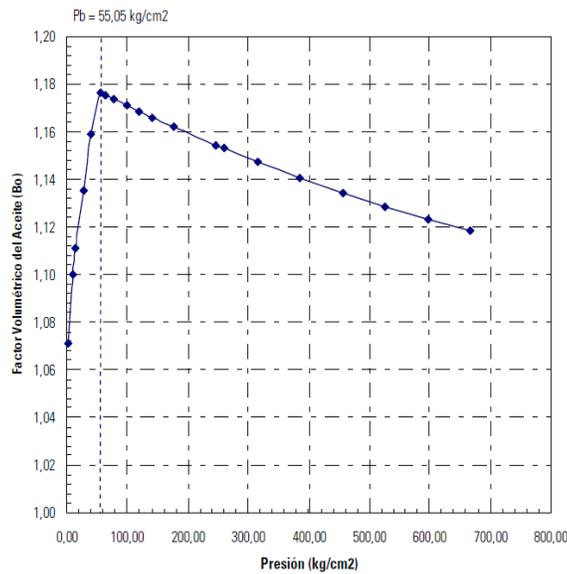


Figura 1.6. Factor de volumen para un aceite pesado de estudio en este trabajo (Reporte estudio PVT, 2008).

1.2.1.3. Relación gas-aceite

La relación de solubilidad, R_s , es el volumen de gas producido a condiciones estándar, con respecto al volumen de aceite producido a condiciones de almacenamiento.¹³

$$R_s = \frac{\text{Volumen de gas producido en superficie @ c.s.}}{\text{Volumen de aceite que entra al tanque de almacenamiento @ c.s.}} \quad 1.4$$

O bien,

$$R_s = \frac{V_g @ c.s.}{V_o @ c.s.} \quad 1.5$$

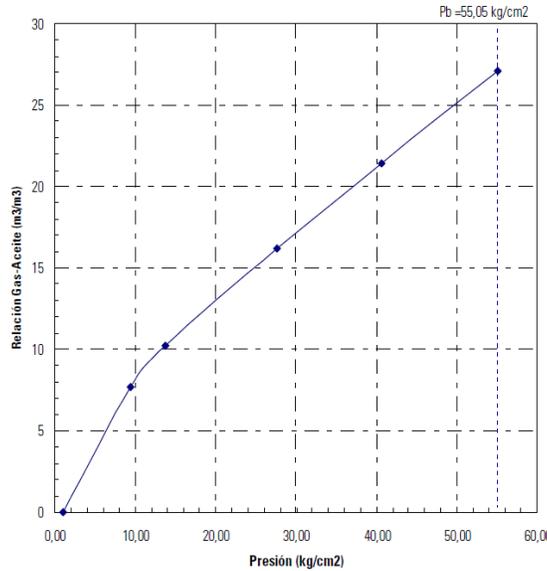


Figura 1. 7. Relación de solubilidad de gas en aceite pesado de estudio en este trabajo (Reporte estudio PVT, 2008).

1.2.1.4. Densidad del aceite

La densidad específica del aceite, γ_o , es definida como la relación de la densidad de un líquido con respecto a la del agua, ambos fluidos tomados a la misma presión y temperatura, y es adimensional.¹³

$$\gamma_o = \frac{\rho_o}{\rho_w} \quad 1.6$$

En la industria petrolera se usa la densidad °API que se define de la siguiente manera.

$$°API = \frac{141.5}{\gamma_o} - 131.5 \quad 1.7$$

Donde γ_o es la densidad específica.

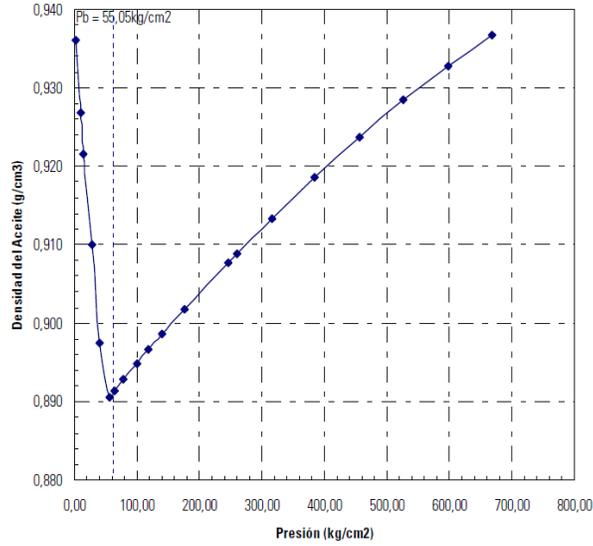


Figura 1.8. Densidad para un aceite pesado de estudio en este trabajo. (Reporte estudio PVT, 2008)

1.2.1.5. Viscosidad del aceite

La viscosidad del aceite se define como la resistencia a fluir. Y es función de la temperatura y de la presión. Conforme la temperatura aumenta, la viscosidad disminuye, y conforme la presión disminuye la viscosidad se reduce también, sus unidades están en centiPoise cP.¹³ En la figura siguiente se observa una muestra de aceite bajosaturado; el cual es característico del aceite pesado del campo de estudio.

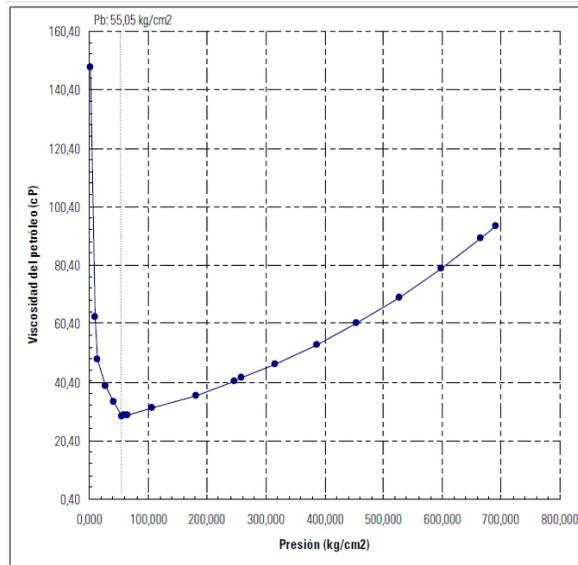


Figura 1.9. Densidad para un aceite pesado de estudio en este trabajo. (Reporte estudio PVT, 2008)

1.2.2 Propiedades del agua

El agua de formación es rica en información referente a la roca en la que reside, y puede proporcionar datos cruciales para los análisis en todas las fases de la vida productiva de un yacimiento.¹¹

Algunas de las propiedades del agua de formación, congénita o intersticial son: la densidad, la compresibilidad, el factor del volumen de formación y la viscosidad. Estas propiedades sirven como auxiliares en la determinación del comportamiento del agua de formación.¹³

Cabe destacar que dichas propiedades son fuertemente dependientes de las características químicas y físicas del agua, por ejemplo: la composición, el pH, la alcalinidad, turbidez, salinidad, entre otras.

La producción imprevista de agua, especialmente si contiene impurezas indeseadas, puede reducir significativamente el valor de un activo. Además, puede acelerar el daño de los equipos e incrementar los costos de manipulación y eliminación del agua.

1.2.2.1. Composición del agua

La composición del agua depende de una serie de parámetros que incluyen el ambiente deposicional, mineralogía de la formación, el historial de presión y temperatura, y el influjo o la migración de los fluidos. El agua que queda atrapada en los poros a medida que los sedimentos se compactan y se unen entre sí se denomina agua de formación.¹¹

El agua de formación reacciona con la roca y la composición del agua depende de la mineralogía de la formación, la temperatura y la presión. El agua varía con respecto al ambiente deposicional. En los sedimentos marinos, se trata de agua mar. En los depósitos lacustres y fluviales, se trata de agua dulce. En los depósitos evaporíticos, el agua intersticial corresponde a una salmuera de alta salinidad.

Generalmente, la salinidad del agua de formación presente (o asociada) en campos de aceite crudo es mucho más elevada que en el caso del agua de mar. El agua de formación para el campo de estudio en este trabajo se reporta con una salinidad de 153,000 ppm. Mientras que la concentración de los sólidos disueltos totales que se reportan para la misma muestra es de 151,218 ppm.

Los cationes disueltos comúnmente encontrados en el agua de formación, proveniente de campos de aceite son Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} , ocasionalmente Ba^{2+} , Li^+ , Fe^{2+} y Sr^{2+} . Los aniones más comunes son Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- , también CO_3^{2-} , NO_3^- , Br^- , I^- , BO_3^{3-} y S^{2-} .

Adicionalmente, el agua de formación puede contener gases disueltos, tales como el dióxido de carbono (CO_2) y el ácido sulfhídrico (H_2S), el nitrógeno, o bien, ácidos orgánicos, así como bacterias sulfato-reductoras, sólidos disueltos y suspendidos, y algunas de trazas de hidrocarburos.¹¹

1.2.2.2. Densidad del agua

La densidad del agua de formación a condiciones estándar está en función del número total de sólidos disueltos; por lo que se espera que la densidad del agua de formación sea mayor conforme incrementa el número de sólidos disueltos en ésta. La densidad a condiciones de yacimiento es determinada dividiendo la densidad a condiciones estándar entre el factor de volumen de formación a condiciones de yacimiento.¹³

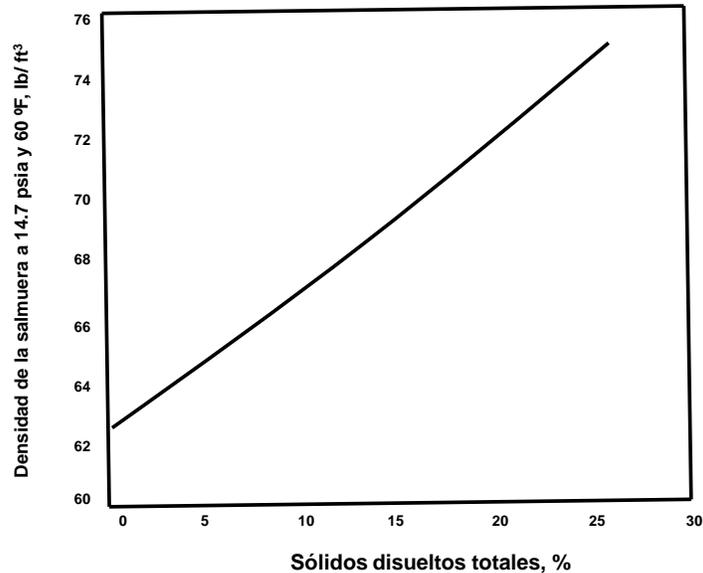


Figura 1. 10. Efecto de la salinidad en la densidad de la salmuera.¹³

1.2.2.3. Compresibilidad del agua

La compresibilidad del agua de formación se define como, el cambio fraccional del volumen con respecto a la variación de la presión a temperatura constante, sus unidades son kg/cm^2 .¹³

$$c_w = -\frac{1}{v_w} \left(\frac{dv_w}{dp} \right)_T \quad 1.8$$

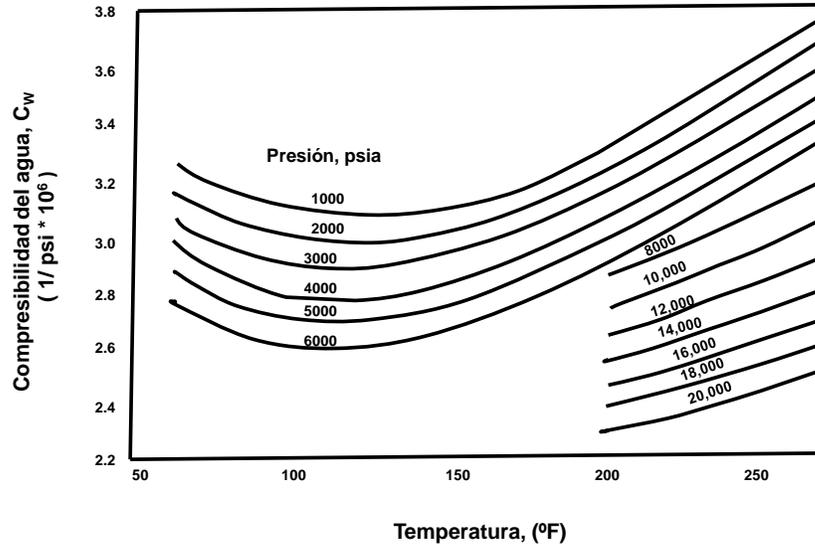


Figura 1. 11. Efecto de la salinidad en la compresibilidad de la salmuera.¹³

1.2.2.4. Viscosidad del agua

La viscosidad del agua de formación mide la resistencia al flujo ejercida por el agua, y su valor se expresa en unidades de centiPoise (cP).¹³ De manera general, la viscosidad del agua es mucho menor que la de los aceites.

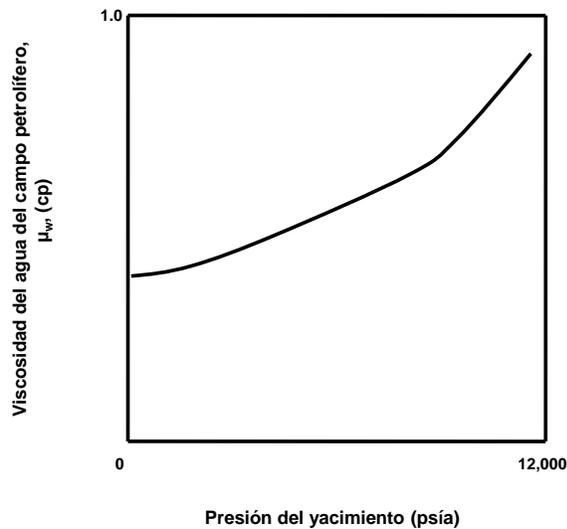


Figura 1.12. Viscosidad del agua de formación como función de la presión a temperatura del yacimiento constante.¹³

1.2.2.5. Factor de volumen del agua

El factor de volumen de formación del agua representa el cambio de volumen de la salmuera desde condiciones de yacimiento hasta condiciones de superficie. Durante la producción de agua, disminuye la presión, liberando el gas que contenido (disuelto) en el agua de formación, tal como CO_2 , H_2S y CH_4 , por lo que cambia el factor de volumen de formación. El factor de volumen del agua es casi 1.¹³ En comparación con los aceites, el agua casi no tiene gases en disolución, para el caso del campo de estudio de este trabajo se cuenta con CO_2 y H_2S , en disolución.

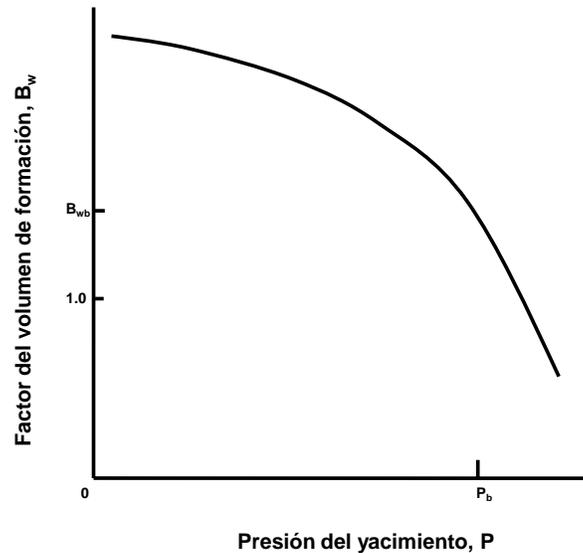


Figura 1.13. Viscosidad del agua de formación como función de la presión a temperatura del yacimiento constante.¹³

1.2.2.6. Solubilidad de dióxido de carbono CO_2 en agua

El dióxido de carbono (CO_2), tiene la capacidad de disolverse en el agua fría, principalmente en los océanos. Conforme aumenta la profundidad, la temperatura disminuye y la presión aumenta, y aumenta la concentración de CO_2 disuelto.¹³ Dado lo anterior, en los yacimientos de aceite crudo que tienen asociados un acuífero, el agua de formación puede contener una concentración importante de dióxido de carbono disuelto, para el campo de estudio de este trabajo, se estima una concentración importante de CO_2 disuelto en el agua de formación.

La disolución se produce cuando los minerales solubles en agua, como la halita, se ionizan en el agua. Además el oxígeno disuelto en agua puede oxidar a los minerales ricos en hierro. La meteorización química de los silicatos produce a menudo: (1) productos solubles que contienen iones tales como el sodio, calcio, potasio, magnesio, y sílice en solución; (2) óxidos de hierro insolubles, y (3) minerales de arcilla. Cuando el dióxido de carbono (CO_2) se disuelve en agua forma ácido carbónico, que acelera la descomposición de los silicatos por hidrólisis.⁵

1.3. Definición y características de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO₃)

Como se mencionó anteriormente, el agua de formación es rica en información referente a la roca en la que reside, y puede proporcionar datos cruciales para los análisis en todas las fases de la vida productiva de un yacimiento.

A medida que se producen los fluidos (aceite, agua, gas) del yacimiento, la reducción de presión asociada puede causar la liberación de gas de los fluidos transportados y con ello, la precipitación de sólidos, o incrustaciones en la tubería de producción y el equipamiento de fondo de pozo. Se estima que la formación de precipitados puede presentarse también en los poros del yacimiento (figura 1.14), Las incrustaciones inhiben la transferencia de calor y de fluidos, además favorecen los procesos de corrosión y/o el desarrollo de bacterias.¹⁴

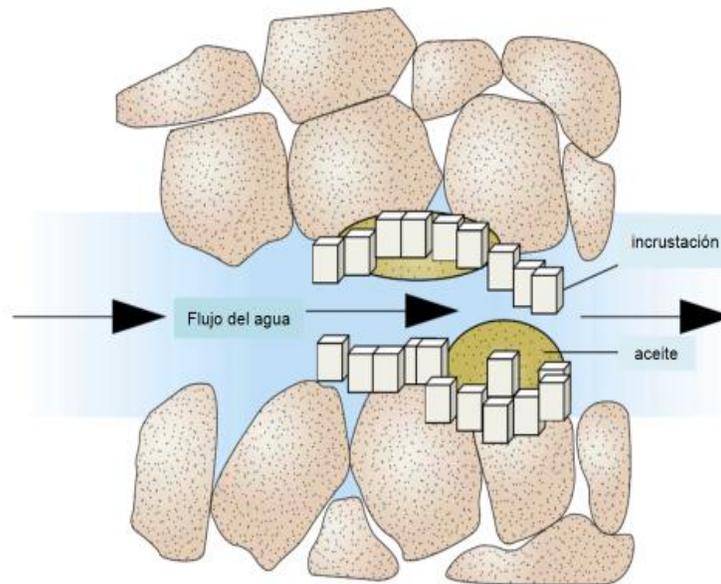


Figura 1.14. Daño a la matriz, depósito de incrustación para la restricción del flujo de fluidos a través de la formación, resultando una pérdida en la permeabilidad.¹⁵

De manera general, el agua de formación contiene metales alcalinotérreos, en forma de iones, como magnesio, calcio, bario, estroncio, y otros en concentraciones muy bajas, como sulfatos. Aunque los iones de bario y estroncio no son muy comunes son excelentes para la formación de incrustaciones, en presencia de iones sulfato, bajo otras condiciones. Cuando el agua de formación se combina con agua de mar (rica en iones de sulfato) las combinaciones de estos iones se presentan en concentraciones que exceden el producto de la solubilidad de las diferentes sales formadas, y por tanto se producen precipitados (Tabla 1.3 cantidad de iones tanto del agua de mar como el agua de formación en partes por millón (ppm)).¹⁶

Tabla 1. 2. Composición de la salmuera para dos diferentes tipos de agua.¹⁵

| Iones | Agua de formación (ppm) | Agua de mar (ppm) |
|-----------|-------------------------|-------------------|
| Sodio | 31,275 | 10,890 |
| Potasio | 654 | 460 |
| Magnesio | 379 | 1368 |
| Bario | 269 | 0 |
| Estroncio | 771 | 0 |
| Sulfato | 0 | 2,960 |
| Cloruro | 60,412 | 19,766 |
| Calcio | 5,038 | 428 |

El producto de la solubilidad de una sal puede ser excedido por varias razones: 1) debido a la evaporación de agua, 2) cambios en el pH, presión y temperatura, o bien, 3) por la introducción de iones adicionales en la solución. Comprender las propiedades de cada una de las sales formadas es esencial para utilizar el método más adecuado para el manejo y la inhibición de la formación de las incrustaciones.¹⁷

Por ejemplo, la solubilidad de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO_3), sulfato de calcio (CaSO_4) y sulfato de estroncio (SrSO_4), disminuye con un incremento en la temperatura. Mientras que la solubilidad de incrustaciones de sulfato de bario (BaSO_4) aumenta proporcionalmente con la temperatura.

Las incrustaciones pueden formarse en cualquier punto del sistema de producción y también pueden ser generadas por la mezcla de aguas con diferentes composiciones, conocidas como incompatibles. Además, los cambios en la concentración presente (presión parcial) de impurezas, como el CO_2 y H_2S pueden favorecer su formación.¹⁶

Frecuentemente, las concentraciones elevadas de iones sulfatos, presentes en el agua de mar, son las principales causantes de la generación de incrustaciones. Cuando ésta se pone en contacto con el agua de formación, puede reaccionar con los iones presentes en el agua, para dar lugar a precipitados insolubles.

Particularmente, las incrustaciones de CaSO_4 y BaSO_4 constituyen un problema común cuando se inyecta agua de mar en los pozos (la cual contiene sulfatos), en formaciones que contienen bario o estroncio. También se produce cuando los sulfatos provenientes de la invasión del fluido de perforación interactúan con el agua de formación.

Dichas incrustaciones pueden depositarse en la formación o en la tubería de producción. Las tuberías parcialmente obturadas pueden limpiarse a veces con herramientas de reparación de pozos que emplean abrasivos, o bien, mediante la acción de chorros de limpieza. Sin embargo, en algunos casos es necesario llevar a cabo la extracción de la tubería y su reemplazo a un costo significativo. O bien, el empleo constante de químicos para la remoción de las incrustaciones formadas.¹⁸

La formación geológica de los yacimientos naturalmente fracturados se encuentra compuesta principalmente por carbonatos de calcio (calizas) y carbonatos de calcio y magnesio (dolomías), lo que implica que el agua de formación de estos campos sea rica en iones Ca^{2+} y Mg^{2+} . Es importante recordar que uno de los factores más importantes en la generación de incrustaciones se debe a la interacción de aguas con composición distinta (aguas incompatibles).

Tabla 1. 3. Incrustaciones más comunes durante la producción de hidrocarburos

| Nombre | Fórmula Química | Variables Primarias |
|---|--|--|
| Carbonato de calcio | CaCO_3 | Presión parcial de CO_2 , temperatura, concentración total de sales disueltas, pH |
| Sulfato de Calcio: a) yeso; b) sulfato de calcio hemihidratado; c) anhidrita | a) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ b) $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ c) CaSO_4 | Temperatura, concentración total de sales disueltas, presión |
| Sulfato de bario | BaSO_4 | Temperatura y presión |
| Sulfato de estroncio | SrSO_4 | Temperatura, concentración total de sales disueltas, presión |
| Sales de Hierro: a) Carbonato de Hierro (II) b) Sulfuro de Hierro(II) c) Hidróxido de Hierro (II) d)Hidróxido de Hierro (III) | a) FeCO_3 b) FeS c) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ d) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ | Corrosión, gases disueltos, pH |

Adquirir experiencia sobre la prevención y el manejo de diferentes incrustaciones sólidas es esencial y esto debe comenzar desde la documentación sobre el comportamiento y propiedades de las salmueras o aguas de formación de los yacimientos. En la figura 1.15 se observa la solubilidad en agua para diferentes sales. La solubilidad del carbonato de calcio (CaCO_3) disminuye al aumentar la temperatura, debido a la liberación del CO_2 disuelto en el agua (figura 1.15). Adicionalmente, la tendencia para la formación de CaCO_3 incrementa con el aumento del valor de pH (valores por arriba de 7); asimismo, las caídas de presión permiten que el dióxido de carbono disuelto en el agua escape de la solución, causando un incremento del pH y por tanto, un incremento en la tendencia para formar dichas incrustaciones.¹⁵

En el caso del yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y sus derivados (hemihidrato y anhidrita), la solubilidad de estos en agua es mayor que la del CaCO_3 ; sin embargo, la tendencia de la solubilidad con respecto a la temperatura es la misma, es decir, a mayor temperatura menor solubilidad. La predicción de la formación de incrustaciones de yeso no es sencilla; por ejemplo, se ha observado que la anhidrita (CaSO_4) precipita a partir de los 40 °C, mientras que el yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) precipita a los 100 °C.

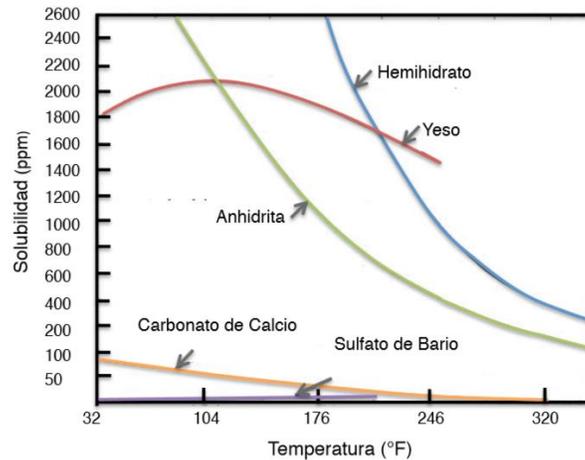


Figura 1.15. Solubilidad en agua de las incrustaciones comunes a presión atmosférica.¹⁹

Por otro lado, los sulfatos de calcio y bario son más solubles a presiones elevadas, por lo que es común observar la precipitación de incrustaciones de sulfatos con la disminución de la presión durante la producción, donde se observa que las incrustaciones se depositan alrededor de las paredes del pozo durante las perforaciones, también se depositan en la bomba del fondo de pozo.¹⁵

Otros factores que afectan directamente la solubilidad de las incrustaciones de bario, estroncio y calcio, es la salinidad, o mejor dicho, la concentración de otras sales presentes (fuerza iónica); así como el pH. Por ejemplo, a mayor salinidad, mayor es la solubilidad de las incrustaciones de bario y estroncio. Por otro lado, se ha observado que a menor pH (valores menores a 7) mayor será la solubilidad de las incrustaciones de calcio. La predicción de la formación de las incrustaciones de carbonatos requiere considerar las variaciones en la presión, temperatura y composición del agua.²⁰

Adicionalmente, es necesario conocer las interacciones (reacciones químicas) entre la salmuera y el dióxido de carbono (CO_2) en la fase gas. A condiciones de yacimiento donde la temperatura puede llegar hasta los $200\text{ }^\circ\text{C}$, y presiones cercanas a $1,000\text{ kg/cm}^2$.²¹

Como se mencionó anteriormente, la solubilidad del carbonato de calcio depende fuertemente de la cantidad de CO_2 disuelto en el agua. La solubilidad del CaCO_3 se incrementa con el aumento de la presión parcial de CO_2 , dicho efecto se ve menos pronunciado al incrementar la temperatura; por lo que en cualquier punto del sistema donde se presente una caída de presión, la presión parcial del CO_2 en la fase gas disminuye (se libera), afectando el valor del pH del agua.¹⁴

Frecuentemente, las incrustaciones de CaCO_3 se encuentran en las paredes del pozo. A diferencia de las incrustaciones de sulfato de bario, es posible controlar la formación de incrustaciones de carbonato de calcio a través de agentes inhibidores de incrustaciones en medio ácido. Normalmente, los inhibidores previenen la cristalización de las incrustaciones en las paredes del pozo, por lo que éstas no se adhieren a las superficies sólidas.¹⁵

1.3.1 Definición de incrustaciones

El término de incrustaciones se maneja de diferente forma ya que diferentes autores lo manejan como cristales, mientras otros lo manejan como sólidos de precipitación. La precipitación del carbonato de calcio es promovida por el agua de formación que contiene iones en solución y la liberación del dióxido de carbono de la salmuera, en la tubería de producción contribuyen a la precipitación de sólidos que obstruyen el paso del flujo de fluidos en las tuberías de yacimientos petroleros.¹⁸

La formación de cristales se debe a la precipitación del carbonato de calcio por sobre-saturación, durante la cual existe un acomodo de las moléculas para dar paso a la formación de incrustaciones, considerando un flujo laminar.²²

El proceso de formación de incrustaciones se lleva a cabo mediante diferentes pasos como son: 1) nucleación, 2) aglomeración y 3) crecimiento.

Nucleación: Proceso en que las pequeñas partículas sólidas disueltas o partículas suspendidas en el flujo de fluidos, encuentran un medido de alojamiento o de estancamiento en la tubería, para depositarse (figura 1.16).²³

Aglomeración: Al conjunto de partículas que se encuentran agrupadas, poco a poco se aglomeran una tras otra sin perder el agrupamiento de otras partículas (figura 1.15).

Crecimiento: Los procesos descritos con anterioridad son fundamentales, para que se pueda generar el crecimiento de los cristales, al conjunto de la aglomeración construido por partículas en suspensión, seguirán creciendo conforme el flujo de fluidos que pase por esa tubería tenga los minerales necesarios para su construcción, Figura (1.16).

Para que las incrustaciones puedan generarse, es necesario una superficie irregular, a nivel microscópico, este es el caso de las tuberías de producción, ya que a simple vista dichas irregularidades no son visibles.²³ En otras palabras, conforme avanza la producción de un pozo, en un YNF que tiene un acuífero asociado, éste producirá aceite, gas y mayor corte de agua. Nótese que la fase gas puede presentar CO₂ y parte de dicho gas se disuelve en el agua. De manera natural, la presión decae y el dióxido de carbono (junto con los demás gases presentes en la mezcla de fluidos) es liberado. Dado que el agua de formación contiene iones de Ca²⁺ y Mg²⁺ cambia el equilibrio químico de las especies disueltas en el agua de formación, generando incrustaciones de carbonato de calcio.

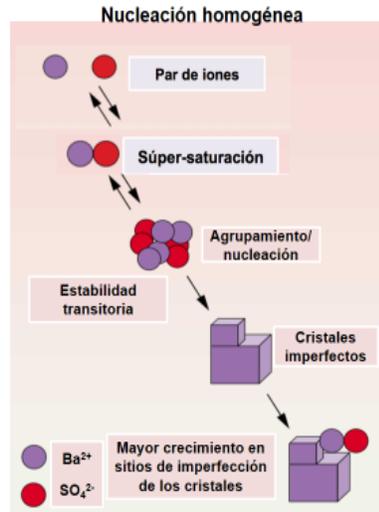


Figura 1.16. El proceso de nucleación, comienza con el crecimiento de las incrustaciones en soluciones súper-saturadas con iones, formando pares en una solución de cristales.¹⁵

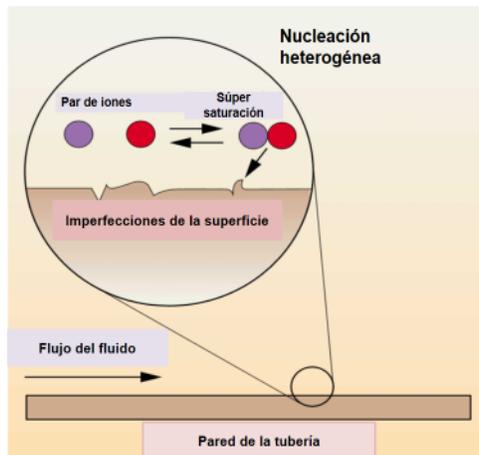


Figura 1.17. Las incrustaciones pueden también crecer en la imperfecciones o defectos de la superficie pre-existente, tales como las asperezas en la superficie de la tubería, llamada nucleación heterogénea.¹⁵

La temperatura a la cual se han realizado experimentos para la formación de las incrustaciones de carbonato de calcio están entre 25 y 40 ° C. Aunque muchas veces por ser tan impredecible la formación de incrustaciones no se visualiza o no se tienen registradas con exactitud el rango de temperaturas a la cual son favorecidas las incrustaciones (figura 1.18), y con respecto a la presión serán favorecidas las incrustaciones de $CaCO_3$ conforme decrezca la presión y comience a liberarse el CO_2 .¹⁵

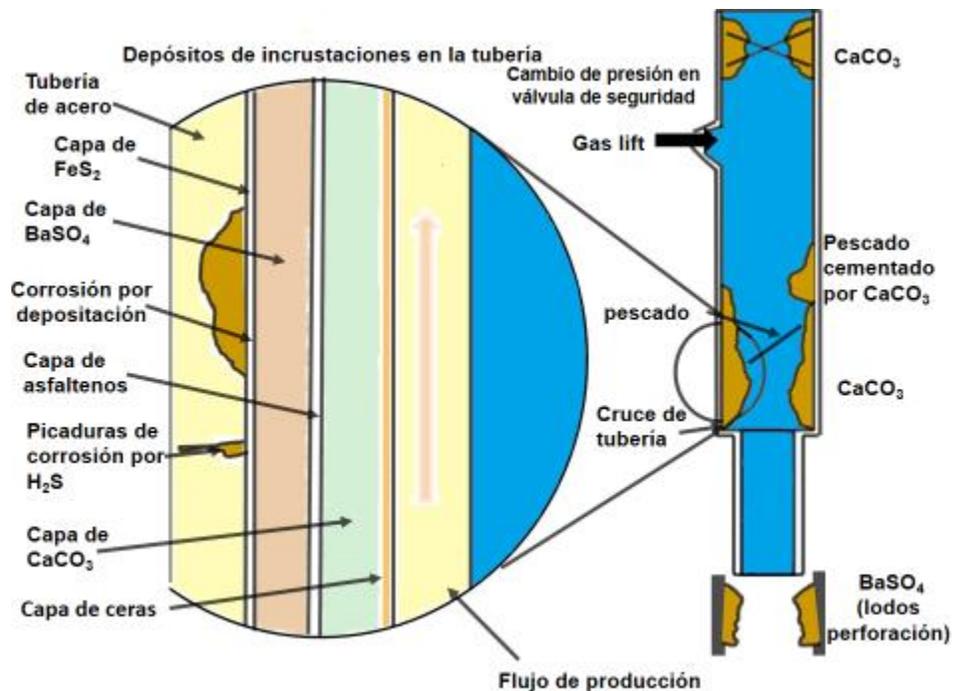


Figura 1.18. Incrustaciones en la tubería, las incrustaciones pueden ubicarse desde el fondo del pozo hasta la superficie, donde la producción se restringe a través de la tubería, bloqueando niples, pescados, válvulas de seguridad y los mandriles del gas-lift. ¹⁵

1.3.2 Propiedades físicas y químicas de las incrustaciones

Los dos carbonatos más comunes presentes en los YNF son la calcita, CaCO_3 (carbonato de calcio) y la dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (carbonato de calcio y magnesio). Estos minerales son similares desde el punto de vista físico por lo que son difíciles de distinguir entre sí. Sin embargo, es posible distinguirlos utilizando ácido clorhídrico diluido, ya que la calcita reacciona rápidamente mientras que para la dolomita reacciona de manera lenta. Ambos tienen un brillo vítreo, una dureza entre 3 y 4 en la escala de Mohs y una exfoliación romboédrica casi perfecta. ⁵

La cristalización del CaCO_3 , puede presentarse en tres diferentes formas, éstas son: la calcita, la vaterita y la aragonita que son los minerales un poco inestables termodinámicamente hablando. Mientras que la forma más estable del carbonato de calcio es el mineral calcita, esto se debe al acomodo de las moléculas y en la forma en que cristaliza el CaCO_3 .²³ La calcita cristaliza en forma romboédrica, mientras que la vaterita cristaliza en forma esférica y la aragonita cristalizan en forma hexagonal. ¹⁸

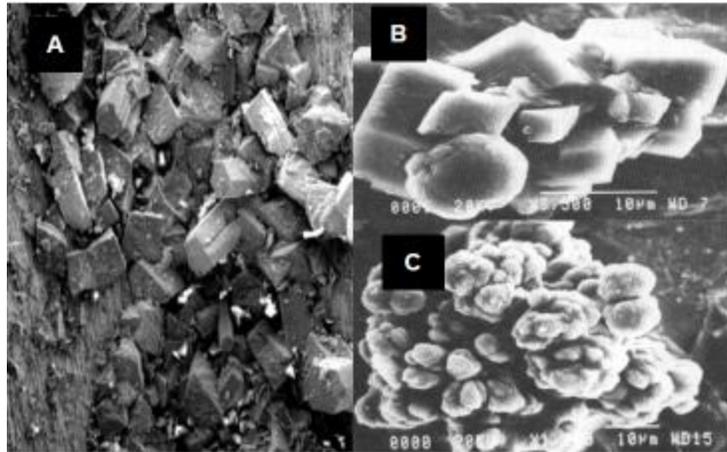


Figura 1.19. A) Cristalización de la aragonita en forma hexagonal B) Cristalización de la calcita en forma romboédrica C) cristalización de la vaterita en forma esférica.^{23 17}

1.3.3 Incrustaciones de Carbonato de Calcio

El CaCO_3 es una sal inorgánica de color blanco con una densidad cercana a 2.92 g/cm^3 . Sus formas minerales principales son la calcita y la aragonita. El carbonato de calcio es soluble en ácido clorhídrico (HCl, 4%) en frío, y presenta una solubilidad limitada en ácido sulfúrico (H_2SO_4) y fluorhídrico (HF). Como se mencionó anteriormente, la precipitación de carbonato de calcio es provocada por la alteración del equilibrio químico de carbonato-bicarbonato en presencia de dióxido de carbono.¹⁴

Cuando un equilibrio es alterado, éste se desplaza en la dirección de reactivos o productos hasta alcanzar nuevamente el equilibrio, de acuerdo con el principio de Le Châtelier (Ley de masas) el cual establece que todo sistema en equilibrio que experimenta un cambio en la concentración, la temperatura, el volumen o la presión, variará para contrarrestar dicho cambio, ver esquema 1.2.



Esquema 1.2. Precipitación de carbonato de calcio. A mayor liberación del dióxido de carbono (CO_2) el equilibrio de la reacción se desplaza a la derecha (productos), formando así una mayor cantidad de carbonato de calcio precipitado.¹⁴

Si se eleva la presión de un sistema de gases en equilibrio, la reacción se desplaza en la dirección en la que desaparecen moles de gas, a fin de minimizar el cambio en la presión (del lado de los productos donde se encuentra el CO_2). Por el contrario, si disminuye la presión, la reacción se desplazará en el sentido en que aumenten las moles totales de gas, lo que ayudará a que la presión no se reduzca. Es importante hacer notar que, a bajas temperaturas la reacción requiere más tiempo, ya que se reduce la movilidad de las partículas involucradas.¹⁴

1.3.4 Impacto de las incrustaciones en la producción de hidrocarburos

El impacto de las incrustaciones de carbonato de calcio se considera severo y se traduce en pérdidas económicas importantes para la industria petrolera. La obstrucción de tuberías por donde fluye el hidrocarburo, tiende a reducirse hasta en un 40% del flujo común que debe circular por la tubería, aunque muchas tuberías son taponadas por completo.¹⁵

La técnica de eliminación de incrustaciones debe ser rápida, sin dañar el pozo la tubería o el ambiente de la formación, y efectuarlo con efectiva prevención; a menudo se usan disolventes para detener la declinación de la producción, la mejor técnica para la eliminación de las incrustaciones depende del conocimiento del tipo, cuantificación, composición y textura de las incrustaciones.

Eliminar incrustaciones con técnicas químicas es a menudo el primer enfoque que se tiene por el bajo costo que implica, especialmente cuando las incrustaciones no son accesibles de eliminar, o bien cuando los mecanismos convencionales para su eliminación son poco efectivos y además costosos; por ejemplo, los minerales carbónicos son altamente solubles en ácido clorhídrico y por lo que pueden ser disueltos fácilmente, ocurre lo contrario con las incrustaciones de sulfato por su baja de solubilidad; por lo que el ácido clorhídrico es normalmente la primera elección para el tratamiento de incrustaciones de CaCO_3 , por la rápida reacción que produce el ácido clorhídrico con respecto a las incrustaciones.

Ahora bien, cuando se generan incrustaciones de baja dureza, como la halita, se puede usar el método de inyección a chorro por agua remover las incrustaciones de la tubería, pero ¿Qué pasa si las incrustaciones presentan mayor dureza y menor solubilidad? este es el caso de sulfato bario, sulfato de estroncio o sulfato de calcio, las cuales son mucho menos solubles, donde se emplean métodos como la demolición por rotación usando una barrena o un martillo para desprender las incrustaciones de la pared del pozo. De igual manera pueden emplearse métodos químicos para la remoción de las incrustaciones.

Existen otros métodos como: el uso de explosivos para desprender las incrustaciones, también inyección de gas por válvulas con ayuda del martillo demoledor o la barrena. Todas estas técnicas que se mencionan requieren de una inversión considerable de tiempo y dinero para aplicarse adecuadamente, la obstrucción de la tubería debido a las incrustaciones genera que el flujo de fluidos deje de pasar por la tubería generando retrasos en las actividades de explotación que se traducen en pérdidas económicas.

Para las condiciones estudiadas en este trabajo, se estima la posible formación de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO_3), por lo que una de las opciones más viables para remover incrustaciones es la aplicación de diferentes tipos de ácidos y la inyección de químicos que inhiban la formación de incrustaciones. La toma constante y oportuna de muestras e información podrían evitar problemas derivados de la formación de incrustaciones de cualquier tipo, lo cual involucra el monitoreo de pozos un análisis detallado de los fluidos producidos.¹⁵

2 Hipótesis y objetivos

2.1. Hipótesis

El agua de formación que se sustrae de yacimiento con otros fluidos que éste aporta, tales como aceite y gas, son de gran importancia para la industria petrolera. Sin embargo, es una práctica común no analizar las propiedades del agua de formación por no tener valor comercial, entonces ¿Por qué es importante el agua de formación? Los minerales que contiene el agua de formación, así como los gases disueltos en ella, como el dióxido de carbono (CO_2) y el ácido sulfhídrico (H_2S), (los cuales, mezclados con agua son corrosivos) pueden favorecer la precipitación de incrustaciones.

Las incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3) que se generan a lo largo de las tuberías, dependen de las condiciones de presión y temperatura; además de la cantidad de CO_2 que originalmente se encuentra disuelto en el agua de formación con otros minerales presentes. Estas incrustaciones pueden ser altamente perjudiciales para la producción en Yacimientos Naturalmente Fracturados (YNF), ya que éstas reducen de manera significativa la producción, generando pérdidas económicas significativas. Estudiar las condiciones a las cuales se forman las incrustaciones de carbonato de calcio puede generar información de valor para evitar y/o controlar su formación y así evitar pérdidas económicas.

2.2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es:

- ❖ Realizar un análisis sobre la formación de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO_3) que afectan a la producción de hidrocarburos.

Objetivos Específicos:

- ❖ Analizar la formación de incrustaciones de carbonato de calcio en Yacimientos Naturalmente Fracturados (YNF) a través de:
 - Índice de saturación de Langelier
 - Índice de estabilidad de Ryznar
 - Índice de saturación de Stiff-Davis
- ❖ Realizar un análisis sobre la formación y estabilidad de incrustaciones para el agua de formación (salmuera) de un campo de crudo pesado, a diferentes condiciones de presión y temperatura usando el software PHREEQC, así como diferentes concentraciones de CO_2 disuelto en el agua de formación provenientes del yacimiento.

3 Desarrollo

3.1. Modelos de predicción para formación de CaCO_3

En la industria petrolera existen diferentes problemáticas asociadas a la producción de hidrocarburos, las cuales en su mayoría no pueden evitarse debido a que no existen métodos, experimentos o técnicas adecuadas para su prevención.

Las incrustaciones inorgánicas son un problema frecuente que se presenta en el sistema de producción durante la explotación de campos petroleros. La toma y análisis de muestras de los fluidos producidos, principalmente del agua de formación, puede aportar información valiosa para entender y tratar los problemas que se presenten durante la producción, tales como la obstrucción de las tuberías debido a la formación de dichas incrustaciones.

Un diagrama Stiff-Davis de agua de formación presenta patrones característicos que dependen de los iones que contiene el agua. En la siguiente figura se presentan diferentes patrones para muestras de agua con composición mineralógica distinta (sales). En los patrones de la figura se observan líneas verticales (punteadas) que representan una concentración de cero para los iones positivos (cationes: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} y Fe^{3+}) y una concentración de cero para iones negativos (aniones: Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-}). La identificación de la concentración de los cationes se realiza del lado izquierdo, mientras que la concentración de los aniones se ubica e incrementa hacia la derecha. La composición específica de cada muestra dará como resultado un patrón característico. Las unidades empleadas en el análisis de agua son partes por millón (*ppm*) o miliequivalentes (*me*); de esta forma, la composición química del agua se muestra en los patrones.²⁴

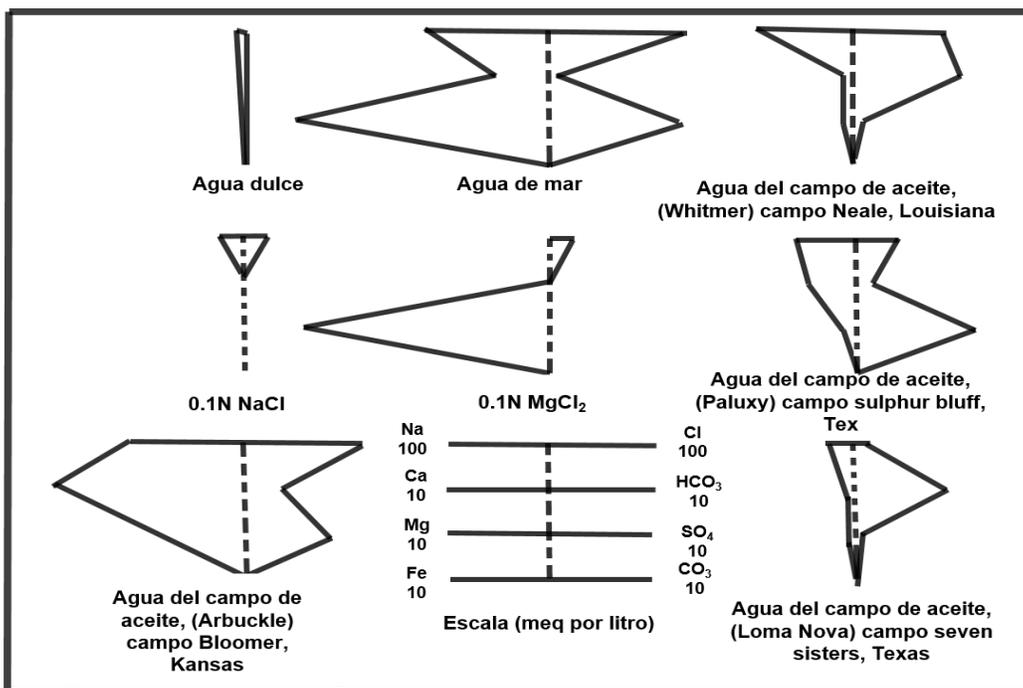


Figura 3 1. Algunos patrones obtenidos para diversas muestras de agua.²⁴

La información que proporciona el análisis Stiff-Davis junto con los métodos descritos a continuación permite predecir de manera sencilla, la formación de incrustaciones, con base en la información que proporcionan los diagramas de Stiff-Davis.

Langelier, Ryznar y Stiff-Davis realizaron estudios sobre la formación de incrustaciones de carbonato de calcio tomando en cuenta ciertos parámetros como la temperatura, el pH, la alcalinidad, sólidos disueltos.

ALCALINIDAD: Se define como la capacidad que tiene el agua de neutralizar ácidos y aceptar protones, es decir, representa el total de las especies básicas que puedan ser neutralizadas en una muestra de agua, y esto se determina por la cantidad de carbonatos, bicarbonatos (HCO_3^-), silicatos (SiO_3^{2-}) e hidróxidos (OH^-).²⁵

SÓLIDOS DISUELTOS TOTALES: Definidos como la materia resultante de la evaporación a una temperatura entre 103 y 105 °C, los cuales se clasifican en partículas disueltas, suspendidas y sedimentables. Los sólidos suspendidos o filtrables se caracterizan por presentar un diámetro de partícula generalmente entre 10 y 100 micras (responsables de causar turbidez).²⁶

K: Es una constante, que depende de la temperatura y el total de concentración de sal en el agua.²⁰

FUERZA IÓNICA (μ): La fuerza iónica de una disolución es una función de la concentración de todos los iones presentes en ella. Se influyen por una serie de interacciones electrostáticas, como las fuerzas de atracción entre iones con cargas opuestas y de repulsión entre los iones con un mismo sentido de cargas; la agitación térmica que producen los iones en sus movimientos de atracción y repulsión.²⁷

TEMPERATURA: La temperatura es una magnitud referida a las nociones comunes de calor medible, por ejemplo mediante un termómetro. Se define como una magnitud escalar relacionada con la energía interna de un sistema termodinámico, la energía interna conocida como «energía cinética», que es la energía asociada a los movimientos de las partículas del sistema, sea en un sentido traslacional, rotacional, o en forma de vibraciones. A medida que sea mayor la energía cinética de un sistema, se observa que éste se encuentra más «caliente»; es decir, que su temperatura es mayor y conforme disminuye la energía cinética de un sistema tiende a enfriarse, la temperatura es menor.²⁸

pH: El pH es acrónimo de *potencial de hidrógeno*, e indica la concentración de protones o iones de hidrógeno en una solución.²⁵

$$pH = -\log[H^+] \quad 3.1$$

Donde: $[H^+]$ es la concentración de iones hidrógeno en mol/L.

El pH expresa la fuerza de un ácido, o bien, la capacidad de disociación de éste en el agua. El rango de pH es de 0 a 14 en escala del agua, y se determina que de 0 a 7, el valor de pH es ácido y de 7 a 14 es básico o alcalino, mientras que los valores cercanos a 7 son neutros como se muestran a continuación en la siguiente figura 3.2.²⁵

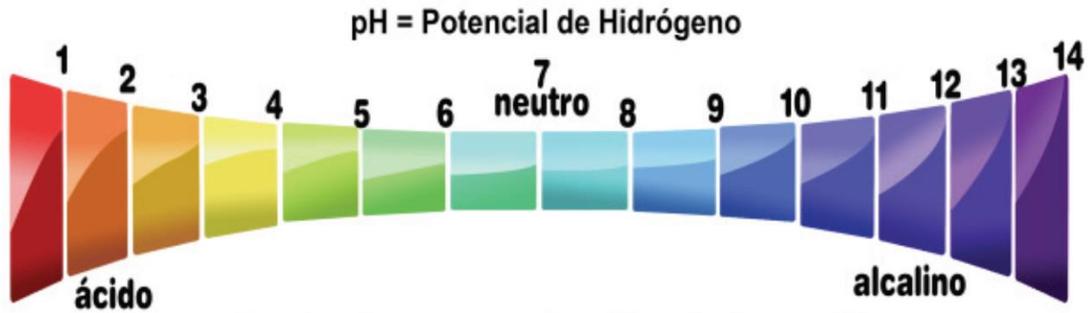


Figura 3 2. Escala de pH

3.1.1 Índice de saturación de Langelier

También conocido como el índice de estabilidad de Langelier, que se utiliza para predecir la estabilidad del carbonato de calcio en el agua. Indica si el agua analizada formará o disolverá precipitados, o bien, si se mantendrá en equilibrio.²⁹

Wilfred Langelier desarrolló un método para predecir el pH, en el cual el agua está saturada con carbonato de calcio, denominada como pHs o pH (medido). El ISL es expresado entonces como la diferencia entre el sistema actual de pH(medido) y el valor de saturación de pH:³⁰

$$ISL = pH(\text{medido}) - pH \quad 3.2$$

Donde el pH (medido), o el pH_s; y pH se definen de la siguiente forma:³⁰

$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D) \quad 3.3$$

Donde;

$$A = \frac{[\log_{10}(SDT) - 1]}{10} \quad 3.4$$

$$B = -13.12 * \log_{10}(T + 273) + 34.55 \quad 3.5$$

$$C = \log_{10} \left(Ca_{CaCO_3}^{2+} \right) - 0.4 \quad 3.6$$

$$D = \log_{10} \left(\text{alcalinidad}_{CaCO_3} \right) \quad 3.7$$

- Para ISL > 0, el agua se encuentra súper-saturada y tiende a precipitar una capa incrustante de CaCO₃.
- Para ISL = 0, el agua se encuentra saturada y en equilibrio con el CaCO₃. No hay formación de incrustaciones ni disolución de CaCO₃.
- Para ISL < 0, el agua se encuentra bajo-saturada y tiende a disolver CaCO₃, también se le denomina agua corrosiva.

En la práctica, una muestra de agua que exhibe un ISL entre ± 0.5 se considera como diluyente o no incrustante por CaCO₃. El ISL es dependiente de la temperatura, volviéndose más positivo con el incremento de la temperatura. Por ejemplo, en casos donde se evalúa el agua de pozo, la temperatura del agua dentro del pozo es más alta que en el laboratorio (en superficie) donde se lleva a cabo la determinación del ISL.

Este incremento en la temperatura puede provocar la formación de incrustaciones, por el contrario, la reducción de la temperatura presentará menor formación de incrustaciones.

El análisis del agua del pozo, arrojó los siguientes resultados; pH = 7.3, sólidos disueltos totales (SDT) = 151,218 mg/L, Calcio = 14,400 mg/L en equivalentes de CaCO₃, alcalinidad = 316 mg/L en equivalentes de CaCO₃. De la ecuación 3.2 tenemos el pHs se define como:

Se sustituyen los valores en las ecuaciones 3.4, 3.5, 3.6, 3.7.

Sustituyendo los valores en la ecuación 3.3:

$$pHs = (9.3 + 0.41796 + 2.1075) - (3.7583 + 2.499)$$

$$\text{pHs (a } 24^{\circ}\text{C)} = 5.58$$

Sustituyendo en la ecuación 3.2

$$\text{ISL (a } 24^{\circ}\text{C)} = -1.74$$

Para la muestra de agua analizada en este ejemplo se observa que no hay tendencia a la formación de incrustaciones de carbonato de calcio a las condiciones antes descritas, ya que el índice de saturación de Langelier señala que a valores por debajo de cero el agua se encuentra bajo-saturada y tiende a disolver CaCO_3 , también se le denomina agua corrosiva. Es importante mencionar que este método es utilizado para el análisis de muestras de agua con bajo contenido de sales.

3.1.2 Índice de estabilidad de Ryznar

Fue diseñado con la finalidad de correlacionar una base de datos empíricos a partir del espesor de las incrustaciones formadas en sistemas de agua para consumo humano. Al igual que el índice de saturación de Langelier, el índice de Ryznar se basa en el concepto de saturación. El ISR pretende cuantificar la relación entre la saturación del carbonato de calcio y la formación de incrustaciones y se expresa de la siguiente forma:³¹

$$\text{ISR} = 2(\text{pHs}) - \text{pH} \quad 3.8$$

La correlación empírica del índice de estabilidad de Ryznar se puede resumir de la siguiente manera:

- $\text{ISR} \ll 6$ La tendencia a precipitar incrustaciones incrementa.
- $\text{ISR} \gg 7$ El agua es ligeramente corrosiva, no hay formación de una capa protectora (CaCO_3) que inhiba la corrosión.
- $\text{ISR} \gg 8$ La corrosión se convierte en un problema potencial.

Empleando los datos anteriormente descritos para el método de Langelier; $\text{pH} = 7.3$, $\text{SDT} = 151,218 \text{ mg/L}$, $\text{Calcio} = 14,400 \text{ mg/L}$, $\text{alcalinidad} = 316 \text{ mg/L}$ y a partir de las ecuaciones 3.3 y 3.8 se obtiene que el pHs es de 5.58; así que para calcular el índice de estabilidad de Ryznar sustituimos en la ecuación 3.8.

$$\text{IRS } 24^{\circ}\text{C} = 3.86$$

Se observa que a pesar de presentar una temperatura baja existe precipitación de carbonato de calcio (hay formación de incrustaciones); para las condiciones propuestas por Ryznar, a valores mucho menores a 6 hay tendencia a la presencia de incrustaciones de carbonato de calcio. Al igual que lo obtenido mediante el índice de saturación de Langelier.

3.1.2.1 Efecto de la temperatura en la formación

A continuación, se presenta el análisis comparativo entre el Índice de saturación de Langelier y el Índice de estabilidad de Ryznar a diferentes condiciones de temperatura (ver Apéndice) (desde el yacimiento hasta la superficie, para un pozo en estudio).

Tabla 3. 1. Datos para el ejercicio de comparación entre Langelier y Ryznar

| Componentes | Símbolo | Cantidad | Unidades |
|-----------------------------------|-------------|----------|----------|
| Potencial del Hidrógeno | pH | 7.3 | |
| Sólidos Disueltos Totales | SDT | 151,218 | mg/L |
| Equivalencia de CaCO ₃ | Ca | 14,400 | mg/L |
| Equivalencia de CaCO ₃ | Alcalinidad | 316 | mg/L |

Tabla 3. 2. Coeficientes de valores necesarios para la ecuación de Langelier y Ryznar

| | |
|---|-------------|
| A | 0.417960349 |
| B | 3.758362492 |
| C | 2.499687083 |

Tabla 3. 3. Valores seleccionados, para determinar el comportamiento entre Langelier y Ryznar

| Temperatura (°C) | B | pHs | Índice de saturación de Langelier (ISL) | Índice de estabilidad de Ryznar (ISR) |
|------------------|------------|-------------|---|---------------------------------------|
| 122.8 | 0.47111764 | 3.931028411 | 3.36897159 | 0.56205682 |
| 86.8 | 1.01447759 | 4.474388368 | 2.82561163 | 1.64877674 |
| 50.8 | 1.6151678 | 5.075078576 | 2.22492142 | 2.85015715 |
| 24.8 | 2.09210802 | 5.552018797 | 1.7479812 | 3.80403759 |
| 15.8 | 2.26696488 | 5.726875656 | 1.57312434 | 4.15375131 |

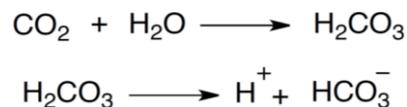
Se puede concluir que, tanto para el método de Langelier como el de Ryznar, a mayores temperaturas se forman incrustaciones y conforme tiende a reducir la temperatura se reduce la formación de incrustaciones de carbonato de calcio. Langelier menciona que valores por encima de cero se formarían incrustaciones y Ryznar dice que valores menores a 6 se formarían incrustaciones de carbonato de calcio, por el análisis podemos también concluir que las incrustaciones se forman al

inicio de la tubería de producción, por la temperatura que es más elevada que en superficie, y es debido al gradiente de temperatura.

3.1.2.2 Efecto del pH en la formación de incrustaciones

El dióxido de carbono disuelto en el agua de formación juega un papel determinante en la formación de incrustaciones. A continuación se presenta el análisis de efecto del CO₂ disuelto en el agua de formación del pozo en estudio, el pH y la formación de incrustaciones, mediante los Índices de Langelier y Ryznar.

El agua de formación sufre diversas variaciones químicas durante la producción de fluidos del yacimiento. Por ejemplo, el dióxido de carbono se puede encontrar disuelto en agua de formación, que se produce junto con el aceite crudo y puede dar origen a problemas de corrosión y/o generación de incrustaciones de carbonato de calcio. En el siguiente esquema se aprecia la reacción del dióxido de carbono en agua.



Esquema 3.1. El esquema muestra que el dióxido de carbono que reacciona con agua y se forma ácido carbónico, y este a su vez, libera un hidrógeno ionizado (en medio acuoso), generando el bicarbonato (HCO₃⁻) que es el que muchas veces muestran los análisis de agua del yacimiento en los laboratorios.

Es importante destacar que las condiciones de yacimiento para el campo en estudio presentado en este trabajo son T_y= 122.8 °C y P_y = 259.3 kgf/cm². Lo que se requiere para hacer el análisis adecuado de la cantidad de CO₂ disuelto en el agua es contar con datos de muestras de agua de formación preservadas (a condiciones de yacimiento). Lamentablemente no es una práctica común tomar muestras de agua preservada para su análisis en laboratorio y se trabajará con los datos obtenidos del Stiff-Davis, el análisis PVT y datos experimentales publicados previamente.³²

En el ejercicio pasado donde se varió la temperatura, se tuvo un pH casi neutro de 7.3 que fue reportado en el reporte de estudio (Stiff-Davis), en este ejercicio se analizará el CO₂ disuelto en una salmuera de salinidad conocida; dando lugar a la variación del pH, y se determinará, la posible formación de incrustaciones de carbonato de calcio.

Las siguientes figuras muestran los valores utilizados para el análisis realizado; la figura 3.3, exhibe los resultados de los análisis de agua, la figura 3.4, muestra la composición del fluido del yacimiento, cuáles son sus principales componentes, y en la figura 3.5, se observa el valor del contenido de dióxido de carbono disuelto en salmuera, a una salinidad variable, así como a diferentes valores de presión y temperatura, (Rump y colaboradores).

FORMACION: Cretácico
INTERVALO: 4385-4410 md
PROFUNDIDAD: Superficie

| PROPIEDADES FISICAS | | | SOLIDOS EN SOLUCION | | |
|---------------------|------------------------------|---------|----------------------|-----------|---------|
| DENSIDAD | 1.11 | A 24° C | SOLIDOS TOTALES: | 151218 | |
| P H: | 7.3 | | SILICE SOLUBLE: | 32.20 | |
| RESISTIVIDAD : | - | OHM-M | OXIDO FERRICO: | 8.58 | |
| TURBIDEZ: | 44.00 | NFTU | DUREZA TOTAL: | 39000.00 | |
| COLOR: | 243.00 | Pt/Co | DUREZA AL CALCIO: | 36000.00 | |
| OLOR: | Característico a sulfhídrico | | ALCALINIDAD ° F °: | 0.00 | |
| TEMP. AMBIENTE: | 24 °C | | ALCALINIDAD ° M °: | 316.00 | |
| | | | SALINIDAD (NaCl)ppm: | 153000.00 | |
| GASES EN SOLUCION | | | | | |
| | ACIDO SULFIHIDRICO: | | (mg/l) | | |
| | OXIGENO DISUELTO: | | (mg/l) | | |
| | BIOXIDO DE CARBONO: | | (mg/l) | | |
| IONES DISUELTOS | | | | | |
| CATIONES | (MG/L) | (MEQ/L) | ANIONES | (MG/L) | (MEQ/L) |
| SODIO | 42462.35 | 1846.19 | CLORUROS | 92335.50 | 2601.09 |
| CALCIO | 14400.00 | 720.00 | BICARBONATO | 385.52 | 6.32 |
| MAGNESIO | 729.00 | 59.76 | SULFATOS | 900.00 | 18.75 |
| FIERRO | 6.00 | 0.21 | CARBONATO | 0.00 | 0.00 |

DIAGRAMA DE ANALISIS

Observaciones: Muestra con características de agua de formación.

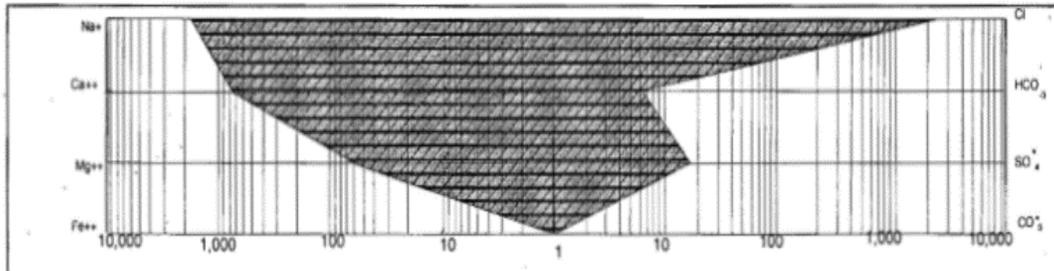


Figura 3.3. Reporte del análisis de agua de formación. La muestra de agua fue tomada en superficie a condiciones ambiente a presión de 1 atm y de temperatura 24 °C.

| Componentes | Gas del Flash | | Líquido del Flash | | Fluido de Yacimiento | |
|-------------|---------------|--------|-------------------|-------|----------------------|-------|
| | % Peso | % Mol | % Peso | % Mol | % Peso | % Mol |
| N2 | 4,175 | 5,428 | 0,000 | 0,000 | 0,165 | 2,140 |
| CO2 | 19,549 | 16,179 | 0,000 | 0,000 | 0,774 | 6,378 |
| H2S | 19,660 | 21,012 | 0,000 | 0,000 | 0,778 | 8,283 |
| C1 | 10,525 | 23,896 | 0,000 | 0,000 | 0,417 | 9,420 |
| C2 | 7,351 | 8,904 | 0,002 | 0,032 | 0,293 | 3,530 |
| C3 | 13,888 | 11,471 | 0,014 | 0,186 | 0,563 | 4,635 |
| i-C4 | 2,106 | 1,320 | 0,006 | 0,060 | 0,089 | 0,557 |
| n-C4 | 8,397 | 5,262 | 0,034 | 0,340 | 0,365 | 2,280 |
| i-C5 | 3,195 | 1,613 | 0,038 | 0,305 | 0,163 | 0,821 |
| n-C5 | 4,324 | 2,183 | 0,065 | 0,517 | 0,233 | 1,174 |
| C6 | 4,209 | 1,779 | 0,287 | 1,916 | 0,442 | 1,862 |
| Mciclo-C5 | 0,277 | 0,120 | 0,033 | 0,228 | 0,043 | 0,185 |
| Benceno | 0,024 | 0,011 | 0,014 | 0,102 | 0,014 | 0,066 |
| Ciclo-C6 | 0,250 | 0,108 | 0,047 | 0,320 | 0,055 | 0,236 |
| C7 | 1,092 | 0,397 | 0,210 | 1,208 | 0,245 | 0,888 |
| Mciclo-C6 | 0,081 | 0,030 | 0,036 | 0,212 | 0,038 | 0,140 |
| Tolueno | 0,081 | 0,032 | 0,050 | 0,312 | 0,051 | 0,202 |
| C8 | 0,442 | 0,141 | 0,344 | 1,733 | 0,348 | 1,105 |
| C2-Benzeno | 0,012 | 0,004 | 0,031 | 0,168 | 0,030 | 0,103 |
| m&p-Xileno | 0,023 | 0,008 | 0,060 | 0,324 | 0,058 | 0,199 |
| o-Xileno | 0,055 | 0,019 | 0,057 | 0,310 | 0,057 | 0,195 |
| C9 | 0,209 | 0,063 | 0,507 | 2,411 | 0,495 | 1,485 |
| C10 | 0,074 | 0,020 | 0,847 | 3,636 | 0,817 | 2,210 |
| C11 | 0,000 | 0,000 | 0,879 | 3,438 | 0,844 | 2,083 |
| C12 | 0,000 | 0,000 | 0,855 | 3,054 | 0,821 | 1,850 |
| C13 | 0,000 | 0,000 | 0,826 | 2,715 | 0,793 | 1,645 |
| C14 | 0,000 | 0,000 | 0,747 | 2,260 | 0,717 | 1,369 |

Figura 3.4. Algunos componentes ligeros del fluido del yacimiento, que muestra el análisis PVT. (Reporte estudio PVT, 2008).

| T (K) | $\bar{m}_{CO_2}^a$ | \bar{m}_{NaCl}^a | p^b | T (K) | $\bar{m}_{CO_2}^a$ | \bar{m}_{NaCl}^a | p^b |
|---------|--------------------|--------------------|-------|---------|--------------------|--------------------|-------|
| 313.16 | 0.0497 | 3.997 | 0.467 | 432.97 | 0.0000 | 4.003 | 0.515 |
| 313.14 | 0.0995 | 3.997 | 0.911 | 432.86 | 0.0506 | 4.003 | 1.662 |
| 313.14 | 0.1996 | 3.997 | 1.900 | 432.96 | 0.1013 | 4.003 | 2.858 |
| 313.19 | 0.3098 | 3.997 | 3.147 | 432.95 | 0.2188 | 4.003 | 5.912 |
| 313.19 | 0.4529 | 3.997 | 5.123 | 432.98 | 0.3254 | 4.003 | 9.048 |
| 313.19 | 0.5497 | 3.997 | 6.917 | 313.31 | 0.0517 | 5.999 | 0.602 |
| 333.13 | 0.0509 | 3.997 | 0.625 | 313.22 | 0.1035 | 5.999 | 1.232 |
| 333.16 | 0.0909 | 3.997 | 1.141 | 313.28 | 0.2074 | 5.999 | 2.640 |
| 333.16 | 0.1073 | 3.997 | 1.328 | 313.27 | 0.3133 | 5.999 | 4.430 |
| 333.15 | 0.1922 | 3.997 | 2.514 | 313.31 | 0.4177 | 5.999 | 6.799 |
| 333.16 | 0.2184 | 3.997 | 2.871 | 313.19 | 0.4693 | 5.999 | 8.427 |
| 333.14 | 0.2570 | 3.997 | 3.521 | 333.12 | 0.0526 | 5.999 | 0.820 |
| 333.17 | 0.3305 | 3.997 | 4.737 | 333.12 | 0.1047 | 5.999 | 1.678 |
| 333.15 | 0.4472 | 3.997 | 7.303 | 333.10 | 0.2106 | 5.999 | 3.657 |
| 333.16 | 0.5272 | 3.997 | 9.642 | 333.00 | 0.3388 | 5.999 | 6.844 |
| 353.12 | 0.0505 | 4.001 | 0.817 | 333.05 | 0.3965 | 5.999 | 8.670 |
| 353.12 | 0.1014 | 4.001 | 1.642 | 353.12 | 0.0509 | 5.999 | 0.997 |
| 353.10 | 0.2032 | 4.001 | 3.387 | 353.11 | 0.1021 | 5.999 | 2.032 |
| 353.10 | 0.3084 | 4.001 | 5.592 | 353.08 | 0.2043 | 5.999 | 4.394 |
| 353.12 | 0.3594 | 4.001 | 6.940 | 353.10 | 0.3085 | 5.999 | 7.610 |
| 353.11 | 0.4116 | 4.001 | 8.337 | 353.08 | 0.3553 | 5.999 | 9.044 |
| 353.11 | 0.4613 | 4.001 | 9.637 | 393.09 | 0.0000 | 5.999 | 0.151 |
| 393.06 | 0.0000 | 4.003 | 0.169 | 393.17 | 0.0518 | 5.999 | 1.421 |
| 393.07 | 0.0518 | 4.001 | 1.204 | 393.14 | 0.1031 | 5.999 | 2.778 |
| 393.19 | 0.1035 | 4.003 | 2.331 | 393.13 | 0.2067 | 5.999 | 5.937 |
| 393.10 | 0.2084 | 4.001 | 4.742 | 393.12 | 0.3049 | 5.999 | 9.135 |
| 393.19 | 0.3135 | 4.003 | 7.650 | 413.10 | 0.0000 | 5.999 | 0.275 |
| 393.12 | 0.3657 | 4.003 | 9.328 | 413.09 | 0.0511 | 5.999 | 1.661 |
| 413.06 | 0.0000 | 4.003 | 0.301 | 413.09 | 0.1024 | 5.999 | 3.195 |
| 413.07 | 0.0505 | 4.003 | 1.393 | 413.09 | 0.2051 | 5.999 | 6.291 |
| 413.08 | 0.1011 | 4.003 | 2.550 | 413.12 | 0.2878 | 5.999 | 9.201 |
| 413.09 | 0.2027 | 4.003 | 5.042 | 433.12 | 0.0000 | 5.999 | 0.471 |
| 413.07 | 0.3272 | 4.003 | 8.671 | 433.07 | 0.0512 | 5.999 | 1.898 |
| | | | | 433.05 | 0.1025 | 5.999 | 3.406 |
| | | | | 433.08 | 0.2052 | 5.999 | 6.578 |
| | | | | 433.05 | 0.2743 | 5.999 | 8.981 |

Figura 3.5. Resultados experimentales de la solubilidad del Dióxido de Carbono en soluciones acuosas del cloruro de sodio NaCl.³²

El análisis Stiff-Davis de la salmuera proveniente del campo de estudio, presenta una salinidad de 153,000 ppm. Es deseable conocer la cantidad de dióxido de carbono disuelto en el agua de formación a las condiciones de yacimiento para tener una idea más clara del comportamiento de la salmuera a dichas condiciones. La concentración de dióxido de carbono (CO₂), en fase gas, para una muestra de aceite tomada en fondo de pozo, reportada en el análisis PVT es de 16.179 %mol, lo que es igual a 161,790 ppm o bien, 161,790 mg/L.

$$16.179 (\%mol) \times \frac{10,000 (\text{ppm})}{1 (\%mol)} = 161,790 (\text{ppm}) = 161,790 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right)$$

La salinidad de este pozo es de 153,000 ppm (153,000 mg/L) expresada en cloruro de sodio (NaCl), el número de moles de NaCl, lo que es igual a 2.63 molal (mol/kg) y se considera la densidad del agua de formación (1.1 g/cm³ a 24 °C y 1 atm).

$$1 \text{ g} = 1000 \text{ mg}$$

$$\text{Peso molecular de 1 molécula de NaCl} = 58 \text{ g/mol}$$

$$M = 153,000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \times \frac{1 (\text{g})}{1000 (\text{mg})} \times \frac{1}{58 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = 2.63 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$$

$$M = \frac{2.63 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \times \frac{1000 (\text{L})}{1 \text{m}^3} \times \frac{1 (\text{m}^3)}{1,000,000 (\text{cm}^3)} \times \frac{1000 (\text{g})}{1 (\text{kg})}}{1.11 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)} = 2.36 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right)$$

Ahora bien, para saber la cantidad de moles de CO₂ contenidos en 161,790 ppm de dióxido de carbono (CO₂). Se sabe que:

$$1 \text{ g} = 1000 \text{ mg}$$

$$\text{Peso molecular de 1 molécula de CO}_2 = 44 \text{ g/mol}$$

Entonces el número de moles de CO₂ en 161,790 ppm es igual a:

$$M = 161,790 \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \times \frac{1 (\text{g})}{1000 (\text{mg})} \times \frac{1}{44 \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)} = 3.67 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)$$

Si todo el CO₂ contenido en el yacimiento puede solubilizarse en el agua de formación, estamos hablando de 3.67 moles de CO₂, que se encuentran disueltas en cada litro de disolución de agua de formación para este pozo petrolero.

Tomando en cuenta la densidad de la muestra de agua de formación (1.11 g/cm³), y considerando lo siguiente:

$$\begin{aligned} 1 \text{ m}^3 &= 1,000,000 \text{ cm}^3 \\ 1 \text{ kg} &= 1000 \text{ g} \end{aligned}$$

La siguiente fórmula ayudará a hacer el análisis:

$$m = \frac{M}{\rho} \quad 3.9$$

Procedemos:

$$m = \frac{3.67 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \times \frac{1000 \text{ (L)}}{1 \text{ m}^3} \times \frac{1 \text{ (m}^3\text{)}}{1,000,000 \text{ (cm}^3\text{)}} \times \frac{1000 \text{ (g)}}{1 \text{ (kg)}}}{1.11 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)} = 3.3 \left(\frac{\text{mol}}{\text{kg}}\right)$$

Debido a que el valor exacto de dióxido de carbono disuelto en el agua de formación del pozo en estudio no se reporta en el análisis Stiff-Davis, se utilizan los datos obtenidos por B. Rumpf y colaboradores quienes realizaron diversas pruebas en laboratorio para determinar la cantidad de dióxido de carbono disuelto en salmueras, a diferentes condiciones de presión y temperatura.³²

Tabla 3. 4. Comparativo de datos entre los de campo de estudio contra los obtenidos del artículo.³²

| Datos del campo en estudio a condiciones de yacimiento | Datos obtenidos ³² |
|--|---|
| T = 122.8 °C = 395.8 K | T = 393.12 K |
| m _{CO₂} = ND | m _{CO₂} = 0.3657 mol/kg |
| m _{NaCl} = 2.36 mol/kg | m _{NaCl} = 4.003 mol/kg |
| P = 25. 4315 MPa (259.3 kg/cm ²) | P = 9.328 MPa |

Del esquema 3.1 se puede derivar la fórmula para obtener el pH del equilibrio de reacción del ácido carbónico, y se expresa de la siguiente manera:

$$\text{pH} = \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3] + \text{H}_2\text{CO}_3} \quad 3.10$$

Dado que se conoce la molalidad del dióxido de carbono, obtenida del trabajo de Rumpf, y la reacción está balanceada uno a uno, aunque se tenga diferentes pesos moleculares, se puede conocer el pH de la salmuera para nuestro campo de estudio mediante la sustitución de los valores de la ecuación 3.10, obtenidos a partir del balance de las reacciones, del esquema 3.1.

$$pH = 6.1 + \log \frac{0.3657}{0.3657 + 0.3657}$$

$$pH = 6.1 + \log(0.5)$$

$$pH = 6.1 + (-0.301)$$

$$pH = 5.8$$

Tenemos un pH de 5.8, el cual es ácido por lo que ese dato se sustituirá en las ecuaciones de Langelier y Ryznar para analizar los resultados que arrojen los cálculos.

Tabla 3. 5. Datos para el ejercicio de comparación entre Langelier y Ryznar

| Componentes | Símbolo | Valor Numérico | Unidades |
|-----------------------------------|-------------|----------------|----------|
| | pH | 5.8 | |
| Sólidos Disueltos Totales | SDT | 151,218 | mg/L |
| Equivalencia de CaCO ₃ | Ca | 14,400 | mg/L |
| Equivalencia de CaCO ₃ | Alcalinidad | 316 | mg/L |

Tabla 3. 6. Datos para el ejercicio de comparación entre Langelier y Ryznar

| | |
|---|-------------|
| A | 0.417960349 |
| B | 3.758362492 |
| C | 2.499687083 |

Tabla 3. 7. Datos para el ejercicio de comparación entre Langelier y Ryznar

| Temperatura (°C) | B | pHs | Índice de saturación de Langelier (ISL) | Índice de estabilidad de Ryznar (ISR) |
|------------------|------------|-------------|---|---------------------------------------|
| 122.8 | 0.47111764 | 3.931028411 | 1.86897159 | 2.06205682 |
| 86.8 | 1.01447759 | 4.474388368 | 1.32561163 | 3.14877674 |
| 50.8 | 1.6151678 | 5.075078576 | 0.72492142 | 4.35015715 |
| 24.8 | 2.09210802 | 5.552018797 | 0.2479812 | 5.30403759 |
| 15.8 | 2.26696488 | 5.726875656 | 0.07312434 | 5.65375131 |

Se puede apreciar, que tanto para Índice de saturación de Langelier, como el Índice de estabilidad de Ryznar, al tener un pH ácido (5.8) a temperaturas elevadas tienden a formarse incrustaciones de carbonato de calcio y conforme la temperatura se reduce, el agua no presenta tendencia incrustante; en el ejercicio pasado donde teníamos un pH casi neutro (7.3), se tenían resultados similares, esto es, a temperaturas muy altas se formaban incrustaciones y conforme se reducía la temperatura desaparecía la formación de incrustaciones. Esto significa que en el fondo del pozo, pueden presentarse las incrustaciones; estos modelos sólo aplican para flujo en tuberías.

3.1.3 Índice de saturación de Stiff-Davis

Este método es una extensión de la ecuación de Langelier. Normalmente, el índice de saturación de Stiff-Davis es aplicado a sistemas con una salinidad mayor a 4,000 ppm. Al igual que el método de Langelier, el índice de saturación de Stiff-Davis se basa en el nivel de saturación, donde el producto de solubilidad utilizado para predecir el valor de pH de saturación (pHs) para el agua es modificado empíricamente en el ISS&D.²⁰

Cabe destacar que el índice de saturación obtenido a partir del método Stiff-Davis es menor que el calculado a través del método de Langelier para una misma muestra y a las mismas condiciones. La desviación entre ambos índices incrementa con la fuerza iónica.²⁰

La extensión del método de Langelier realizada por Stiff-Davis ha permitido la aplicación de este método al agua de formación asociada a campos petroleros, con la finalidad de predecir la tendencia incrustante por carbonatos de calcio. La ecuación fue desarrollada en función del índice de la estabilidad iónica y considera la concentración de sales disueltas presentes en el agua de formación, las cuales alteran la fuerza iónica e influyen en la solubilidad de CaCO_3 y se expresa como:

$$\text{ISS\&D} = \text{pH} - \text{pCa} - \text{pAlc} - K \quad 3.11$$

Donde el pH es el medido de la muestra de agua. El valor de K dependerá de la concentración de sales disueltas y de la temperatura. En muestras con un alto contenido de sales es necesario considerar la fuerza iónica total de la concentración de sal, la cual puede ser calculada como:²⁰

$$\mu = 0,5(C_1V_1^2 + C_2V_2^2 + \dots + C_nV_n^2) \quad 3.12$$

Donde C es la concentración de cada ion expresado en gramos de ion por cada 1,000 gramos de solvente, V es la valencia de cada ion y μ es la fuerza iónica.

Entonces, si

$$\text{pHs} = \text{pCa} + \text{pAlc} + K \quad 3.13$$

Donde los valores de pCa , pAlc y K pueden extraerse de las figuras 3.6 y 3.7. En el caso del valor de K es necesario determinar en primer lugar el valor de la fuerza iónica (ver ec. 3.12). Por tanto la ecuación 3.11 puede expresarse como:²⁰

$$\text{ISS\&D} = \text{pH} - \text{pHs} \quad 3.14$$

- Para ISS&D > 0, tendencia positiva a la formación de incrustaciones de CaCO₃.
- Para ISS&D = 0, el agua se encuentra saturada y en equilibrio de CaCO₃.
- Para ISS&D < 0, no hay formación de incrustaciones de carbonatos de calcio.

De manera general se observa que, tanto las muestras de agua dulce y de agua de mar, exhiben un valor del índice de estabilidad cercana de cero.

El dato de dureza al calcio de la muestra de agua empleada en este trabajo es de 36,000 ppm, la alcalinidad es de 316 ppm y el pH de 7.3 (ver figura 3.3). Se determinaron los siguientes iones en ppm: Na⁺ (42,462.35), Ca²⁺ (14,400), Mg²⁺ (729), Fe³⁺ (6), Cl⁻ (92,335.5), HCO₃⁻ (385.52), SO₄²⁻ (900), CO₃²⁻(0), a una temperatura de 24 °C. Con los datos obtenidos de la muestra de agua se calculó el índice de saturación de Stiff-Davis.

La fuerza iónica que permite el cálculo del efectos de la presión sobre las reacciones químicas y la densidad de una solución de la muestra se determina utilizando la ecuación 3.12, pero para esta ecuación es necesario que las unidades de la concentración de minerales estén en eq/L, no en ppm, así que se realiza el procedimiento de cambio de unidades:

Ejemplo:

El peso molecular del sodio (Na⁺) es 22.99 g/mol, y la valencia del sodio es 1 eq/mol (en peso), así que el peso equivalente del sodio es:

$$\frac{22.99 \frac{g}{mol}}{1 \frac{eq}{mol}} = 22.99 \frac{g}{eq} = 22.99 \frac{mg}{meq}$$

Así, los miliequivalentes por litro de sodio en este análisis son:

$$\frac{40\,851 \frac{mg}{L}}{22.99 \frac{mg}{meq}} = 1776.903 \frac{meq}{L}$$

La ecuación de la fuerza iónica puede expresarse también en equivalentes así que realizaremos la operación de dividir entre 1,000, ya que 1 eq = 1,000 meq:

$$1776 \frac{meq}{L} * \frac{1 eq}{1000 meq} = 1.7769 \frac{eq}{L}$$

La siguiente tabla muestra los iones presentes en la muestra de agua, de formación para este ejercicio en las diferentes unidades empleadas:

Tabla 3.8. Iones del agua de formación, con sus respectivas unidades.

| Iones disueltos | | | | |
|-----------------|----------------------------------|------------|----------|-----------------------|
| Cationes | | ppm o mg/L | meq/L | (eq/L) |
| Sodio | (Na ⁺) | 42,462.35 | 1,846.19 | 1.84619 |
| Calcio | (Ca ²⁺) | 14,400.00 | 720.00 | 0.72 |
| Magnesio | (Mg ²⁺) | 729.00 | 59.76 | 0.05976 |
| Hierro | (Fe ³⁺) | 6.00 | 0.21 | 210*10 ⁻⁶ |
| Aniones | | | | |
| Cloruros | (Cl ⁻) | 92,335.50 | 2,601.50 | 2.60109 |
| Bicarbonato | (HCO ⁻) | 385.52 | 6.32 | 6.32*10 ⁻³ |
| Sulfatos | (SO ₄ ²⁻) | 900.00 | 18.75 | 0.01875 |
| Carbonato | (CO ₃ ²⁻) | 0.00 | 0.00 | 0.00 |

Procedemos a obtener la fuerza iónica de la ecuación 3.12 sustituyendo los valores de la tabla:

$$\begin{aligned} \mu &= 0.5 [((1.84619) \times (1)^2) + ((0.72) \times (2)^2) + ((0.05976) \times (2)^2) + ((210 \times 10^{-6}) \times (3)^2) \\ &+ ((2.60109) \times (1)^2) + ((6.32 \times 10^{-3}) \times (1)^2) + ((0.01875) \times (2)^2) + ((0.00) \times (2)^2)] = \\ \mu &= 0.5 (7.64953) = 3.824765 \text{ (eq/L)} \end{aligned}$$

A partir de la figura 3.6 y utilizando el valor de μ , que es la fuerza iónica, y la temperatura es posible conocer el valor de K. En este caso el valor μ es 3.8247, se sale de la escala de μ , la cual llega hasta 3.6, para un valor de 3.8 al ser pequeña la diferencia con el valor de la gráfica que llega hasta 3.6 se considera la temperatura de 24 °C el cual es aproximadamente igual a 2.83, siendo este valor adimensional.

De la figura 3.7 se determinan los valores de p_{Ca} y p_{Alc} , empleando los datos de dureza al calcio (36,000 ppm) y la alcalinidad (316 ppm); pero el valor de la dureza de calcio es muy alta por lo que se realiza una extrapolación de la figura 3.7 para el calcio y se obtiene el valor correspondiente, que es el gráfico 3.8; el valor de la alcalinidad cae dentro de los valores de la gráfico 3.7, los cuales son 2.25 de la alcalinidad (p_{Alc}), y -9.00240 que es el p_{Ca} para la dureza del calcio obtenido de la figura 3.8, dado que fue muy grande el valor del calcio.

De esta forma sustituimos los valores encontrados en la ecuación 3.13 para obtener el valor de pHs

$$pHs = -9.00240 + 2.25 + 2.83 = -3.9224$$

Con el valor del pHs obtenido que es de -3.9224 y el pH que es de 7.3 calculamos el valor del índice de saturación de Stiff-Davis:

$$ISS\&D = 7.3 - (-3.9224) = 11.2224$$

Podemos concluir que, a pesar de que se tenga un valor del pH casi neutro (7.3), el índice de saturación de Stiff-Davis es mucho mayor que 0, el valor fue de 11.2224, lo que quiere decir que existe la posibilidad de formación de incrustaciones de carbonato de calcio, la cual es muy elevada.

Ahora bien, se tomaron en cuenta los datos obtenidos a través del trabajo Rumpf y colaboradores, por ser los mismos valores del agua de formación, dado que el valor del pH considerado es de 5.8.³²

El cálculo del índice de saturación de Stiff-Davis con el nuevo valor de pH es de 5.8:

$$\text{ISS\&D} = 5.8 - (-3.9224) = 9.7224$$

Los parámetros establecidos por Stiff-Davis, indican que valores mayores a cero para ISS&D tienden a la formación de incrustaciones de carbonato de calcio, en este caso el Índice de Saturación de Stiff-Davis es mucho mayor a cero, por lo que es la formación de incrustaciones de carbonato de calcio sigue siendo favorecida a pesar de un valor de pH ácido, es decir, considerando la disolución de CO₂ en la salmuera en comparación con un pH de 7.3, también se obtuvieron resultados que indican la formación potencial de incrustaciones.

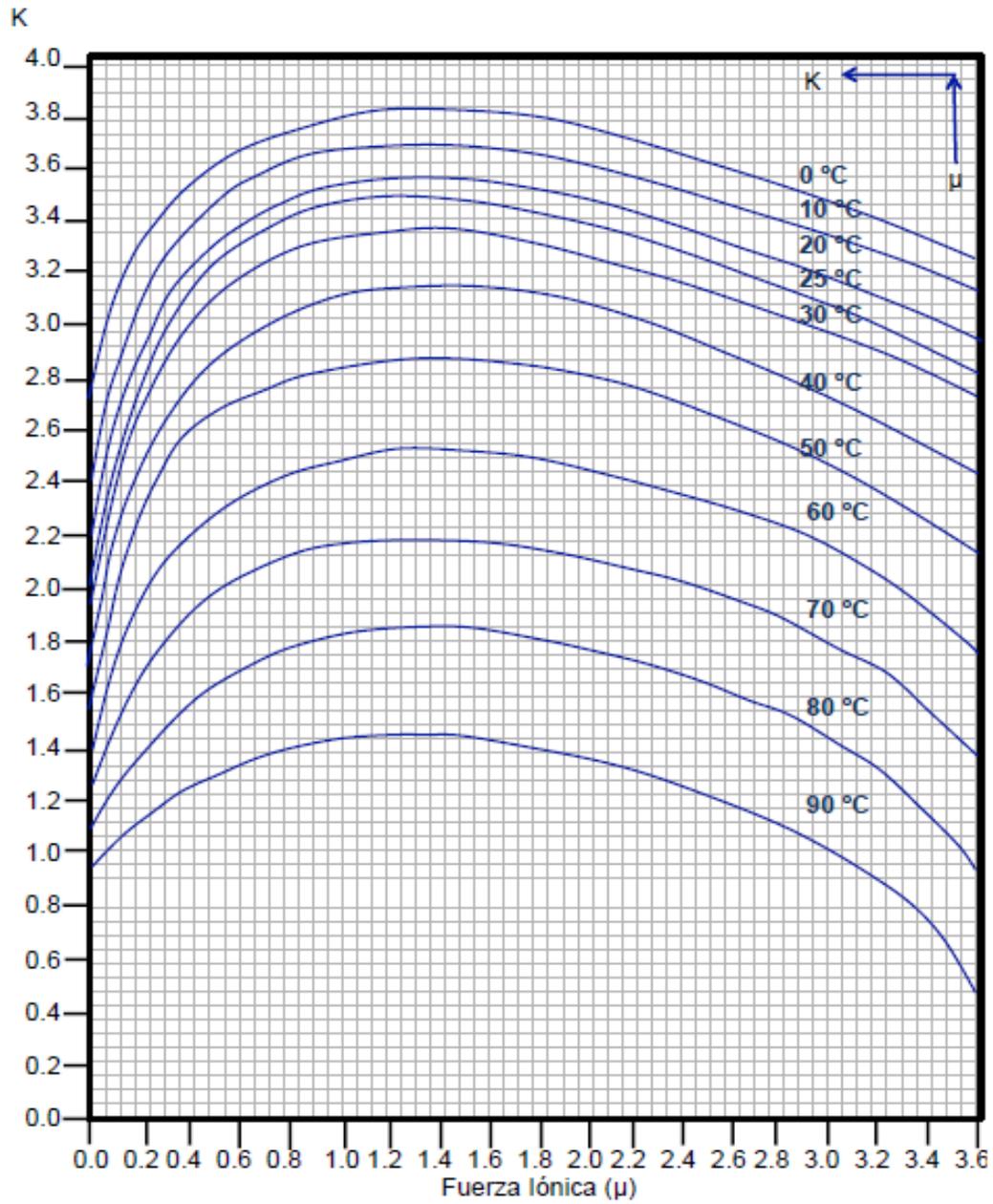


Figura 3.6. Valores de K para diferentes valores de temperatura dada la fuerza iónica.²⁰

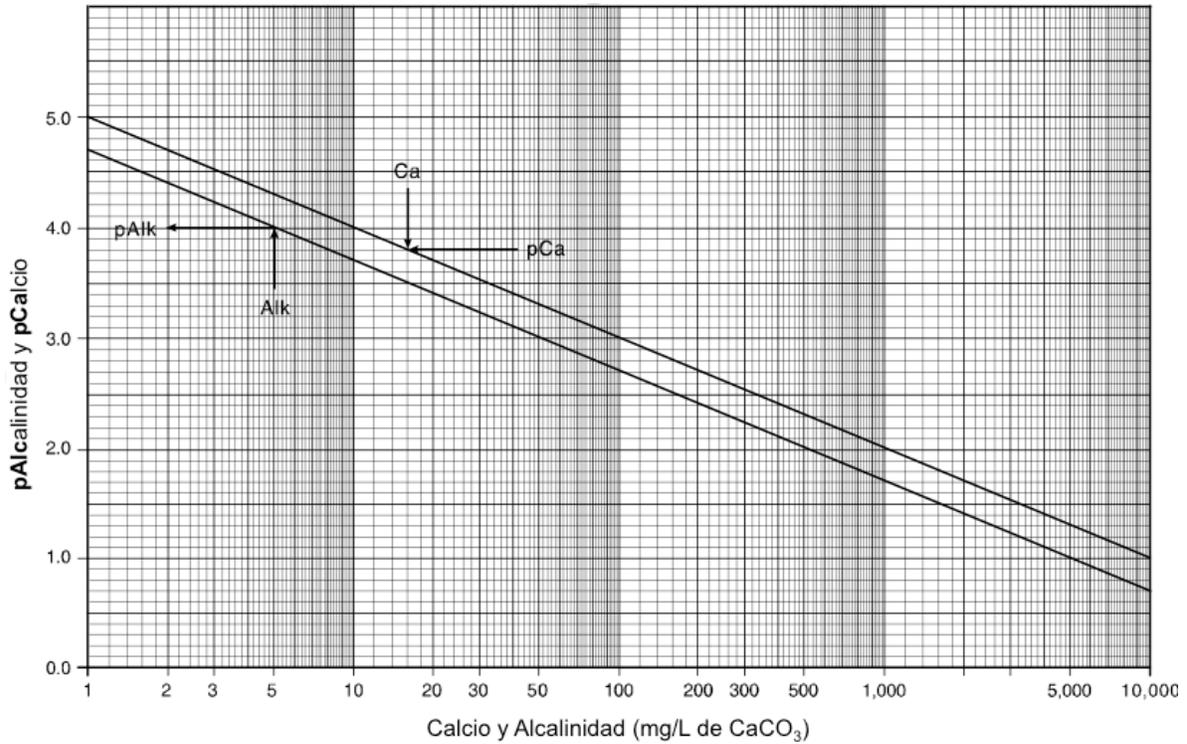


Figura 3.7. Gráfico para conversión de partes por millón (ppm) de calcio y alcalinidad para obtener pCa y pAlc.²⁰

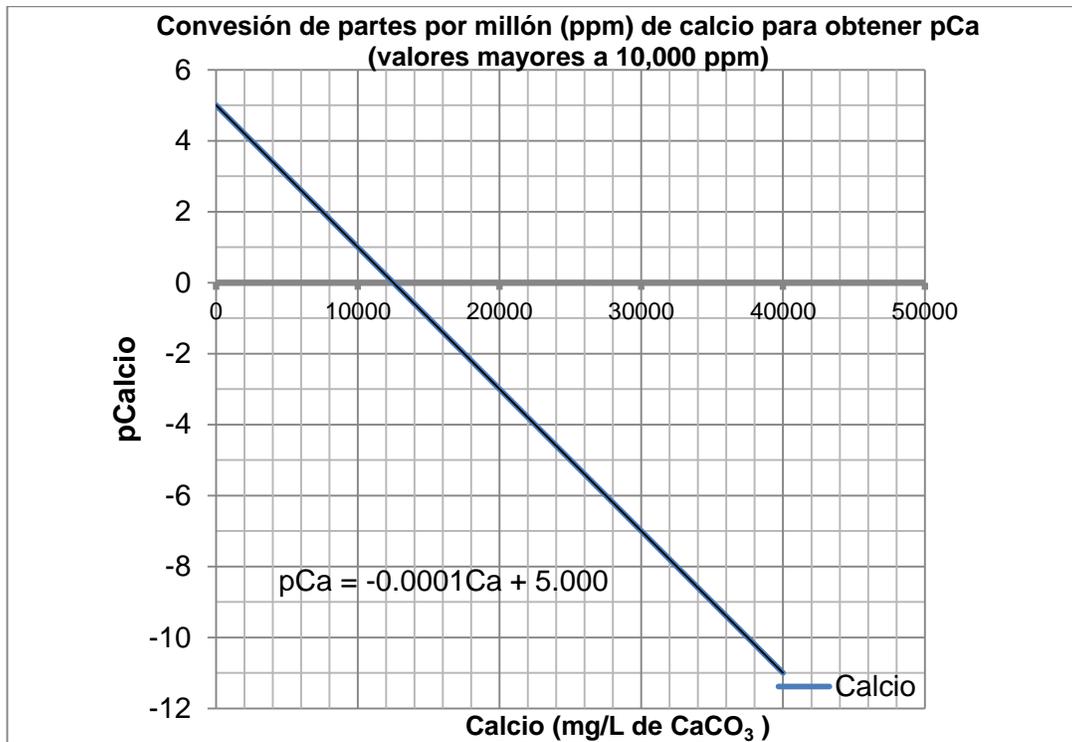


Figura 3.8. El gráfico para conversión de partes por millón (ppm) de calcio para obtener pCa, para valores mayores a 10,000 ppm, los valores del gráfico están al final del capítulo.

3.2. Determinación de formación y estabilidad de CaCO₃ con programa PHREEQC

Justificación

La utilización del programa PHREEQC tiene como objetivo complementar los resultados obtenidos en las secciones anteriores, a través de los diferentes métodos de Langelier, Ryznar y Stiff-Davis. Estos métodos consideran la temperatura, algunos minerales disueltos (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Cl⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻ y CO₃²⁻), el pH, la alcalinidad y la dureza del calcio; sin embargo no considera la presión ni la disolución del dióxido de carbono en la salmuera.

PHREEQC permite llevar a cabo el análisis de salmueras a diferentes valores de presión y temperatura; además permite incluir la disolución de dióxido de carbono en el medio acuoso, generando la formación de todas las especies minerales posibles que puedan presentarse en la muestra de estudio. Esta herramienta resulta ser más completa con respecto a los métodos de Langelier, Ryznar y Stiff-Davis, que, aunque son de gran utilidad en la predicción de la formación de incrustaciones de carbonato de calcio, no permite manejar la composición total de las salmueras de estudio y por tanto se pierde información durante el análisis.

Datos del software (PHREEQC)

PHREEQC es un programa de cómputo escrito en el lenguaje de programación C diseñado para realizar una amplia variedad de cálculos geoquímicos de medios acuosos, también tiene la capacidad para calcular índices de saturación, especiación, control de reacciones, mezclas de soluciones, cambios de presión y temperatura. El programa está basado en el equilibrio químico de soluciones acuosas con minerales y gases disueltos. Este programa permite la simulación del desplazamiento de soluciones a través de una columna (flujo 1D) con o sin efectos de dispersión. Los resultados obtenidos con PHREEQC son, entre otros, combinaciones posibles de diferentes especies, y formación de fases mineralógicas (precipitación de sólidos)³³

Para llevar a cabo el análisis con PHREEQC se utilizaron los datos siguientes: La concentración de CO₂ disuelto, obtenido a partir de los datos reportados (0.3657 mol/kg). El programa requiere la cantidad CO₂ disuelto en moles, esto es 0.406 mol. Ver cálculo.

$$\begin{aligned} m_{CO_2} &= 0.3657 \left(\frac{mol}{kg} \right) \times 1.11 \left(\frac{gr}{cm^3} \right) \times \frac{1 kg}{1000 gr} \times \frac{1000 cm^3}{1 dm^3} \times \frac{1 dm^3}{1 L} \times 1L \\ &= 0.406 mol \end{aligned}$$

Adicionalmente se consideran tres casos con condiciones de presión y temperatura distintas.

Tabla 3.9. Condiciones de presión y temperatura para los diferentes casos de estudio.

| | Presión kg/cm ² | Temperatura °C | Profundidad m |
|---|----------------------------|----------------|---------------|
| Caso A: condiciones de fondo del pozo | 260 | 122.8 | 2700 |
| Caso B: condiciones de burbuja | 56 | 80 | 575 |
| Caso C: condiciones en la cabeza del pozo | 8.69 | 69.92 | 0 |

Finalmente, la composición de la salmuera empleada para los cálculos en cada caso se presenta en la siguiente tabla 3.10.

Caso A.--modelado del agua de formación
SOLUCIÓN Agua de formación

Tabla 3.10. Composición de la salmuera.

| Datos principales | Valor numérico | Unidades |
|--|----------------|-------------------|
| Temperatura | 24 | °C |
| Densidad | 1.11 | g/cm ³ |
| pH | 7.3 | -- |
| Sodio (Na ⁺) | 42462.35 | mg/L |
| Calcio (Ca ²⁺) | 14400.00 | mg/L |
| Magnesio (Mg ²⁺) | 729.00 | mg/L |
| Fierro (Fe ³⁺) | 6.00 | mg/L |
| Cloruros (Cl ⁻) | 92335.50 | mg/L |
| Bicarbonato (HCO ₃ ⁻) | 385.52 | mg/L |
| Sulfatos (SO ₄ ²⁻) | 900.00 | mg/L |
| Carbonatos (CO ₃ ²⁻) | 0.00 | mg/L |
| Alcalinidad | 316.00 | mg/L |

Cabe resaltar que a estas condiciones de presión y temperatura asumimos una concentración de CO₂ disuelto en la salmuera de 0.406 mol en el agua de formación.

Tabla 3.11. Condiciones a las que se encuentra el agua de formación.

| Datos | Valor Numérico | Unidades |
|---------------------|----------------|----------|
| Presión | 260.000 | atm |
| Volumen | 1.000 | L |
| Temperatura | 122.800 | °C |
| CO ₂ (g) | 0.406 | mol |

Índices de Saturación obtenidos para el caso A. Nótese que el pH de la salmuera de estudio es prácticamente neutro, 7.3. A este valor de pH las especies formadas de carbonatos tienden a precipitar y pueden formar incrustaciones, si el IS es positivo.

El Índice de saturación es útil para determinar si el agua se encuentra saturada o bajo saturada con respecto a algún mineral o especie dado:

IS = 0; La solución (el agua) se encuentra en equilibrio
IS < 0; La solución (el agua) se encuentra bajo saturada

IS > 0; La solución (el agua) se encuentra supersaturada

A continuación se muestran los resultados obtenidos para el caso A.

Tabla 3.12. Generación de todas las fases posibles debido a la composición de la salmuera a pH de 7.3.

| Fase | IS | Log IAP | Log KT |
|---|--------|---------|--------|
| Anhidrita(CaSO ₄) | -0.02 | -4.37 | -4.36 |
| Aragonita (CaCO ₃) | 1.53 | -6.80 | -8.33 |
| Calcita(CaCO ₃) | 1.68 | -6.80 | -8.33 |
| CO ₂ (g) | -2.37 | -3.82 | -1.46 |
| Dolomita(CaMg(CO ₃) ₂) | 2.56 | -14.50 | -17.70 |
| Fe(OH) ₃ (ac) | 2.94 | 7.83 | 4.89 |
| Goethita(FeOOH) | 8.84 | 7.87 | -0.96 |
| Yeso(CaSO ₄ •2H ₂ O) | 0.13 | -4.45 | -4.58 |
| H ₂ (g) | -22.60 | -25.75 | -3.15 |
| H ₂ O(g) | -1.57 | -0.04 | 1.54 |
| Halita(NaCl) | -1.15 | 0.43 | 1.58 |
| Hematita(Fe ₂ O ₃) | 19.72 | 15.78 | -3.93 |
| Melanterita(FeSO ₄ •7H ₂ O) | -6.49 | -8.71 | -2.22 |
| O ₂ | -38.41 | -41.29 | -2.89 |
| Siderita(FeCO ₃) | 0.02 | -10.86 | -10.88 |

Con base en los resultados obtenidos es posible observar que la muestra de agua se encuentra supersaturada para la aragonita, calcita y dolomita, lo cual quiere decir que estas sales pueden precipitar mientras que el CO₂ se encuentra bajosaturado, es decir, en fase gaseosa y sin diluirse en el agua de formación.

Posteriormente, el CO₂ comienza a solubilizarse en el agua, probablemente debido a la presión, provocando una disminución en el valor del pH de la solución, el cual se observa a continuación, cabe resaltar que ningún otro dato cambia.

| | |
|-------------------------------|----------|
| Presión de reacción | 0 – 310 |
| Intervalo de temperatura (°C) | 63 – 133 |
| Celda | 1 |
| Longitud (m) | 2700 |
| pH (Potencial de Hidrógeno) | 5.005 |

A las condiciones de estudio para este caso se observó la formación de ácido sulfhídrico (H₂S), el cual se encuentra en estado gaseoso y por tanto se encuentra como una especie bajosaturada. Además el CO₂ disuelto, en el agua inhibe la formación de dolomita, aragonita y calcita (incrustaciones de CaCO₃), los valores del IS para estas especies se encuentran muy cercanas a cero o negativos.

Tabla 3.13. Generación de todas las fases que se puedan presentar debido a la composición de la salmuera para un pH de 5.005.

| Fase | IS | Log IAP | Log KT |
|--------------------------------|------|---------|--------|
| Anhidrita(CaSO ₄) | 0.63 | -4.66 | -5.28 |
| Aragonita (CaCO ₃) | 0.07 | -9.06 | -9.14 |

| | | | |
|---|--------|---------|--------|
| Calcita(CaCO ₃) | 0.18 | -9.06 | -9.24 |
| CH ₄ (g) | -63.16 | -66.50 | -3.35 |
| CO ₂ (g) | 0.38 | -1.59 | -1.97 |
| Dolomita(CaMg(CO ₃) ₂) | -0.58 | -19.03 | -18.45 |
| Fe(OH) ₃ (ac) | -1.42 | 3.51 | 4.89 |
| FeS(s) | -60.32 | -64.23 | -3.92 |
| Goethita(FeOOH) | 6.59 | 3.51 | -3.09 |
| Yeso(CaSO ₄ •2H ₂ O) | 0.10 | -4.74 | -4.84 |
| H ₂ (g) | -19.98 | -23.38 | -3.40 |
| H ₂ O(g) | -0.03 | -0.04 | -0.01 |
| H ₂ S(g) | -61.18 | -62.83 | -1.66 |
| Halita(NaCl) | -1.36 | 0.35 | 1.71 |
| Hematita(Fe ₂ O ₃) | 15.51 | 7.05 | -8.45 |
| Mackinawita(FeS) | -59.58 | -64.23 | -4.65 |
| Melanterita(FeSO ₄ •7H ₂ O) | -7.29 | -8.95 | -1.65 |
| O ₂ (g) | -23.26 | -26.38 | -3.11 |
| Pirita(FeS ₂) | -96.56 | -113.41 | -16.85 |
| Siderita(FeCO ₃) | -1.83 | -13.08 | -11.25 |
| Azufre(S) | -46.17 | -42.66 | 3.51 |

A un valor de pH igual a 7.3, los valores del índice de saturación de la calcita y la aragonita CaCO₃, así como de la dolomía ((CaMg(CO₃)₂) son positivos esto nos indica que la tendencia de estos minerales a precipitar (incrustarse) es alta, es decir, esta sal está presente en la muestra de agua a las condiciones del caso A. Mientras que, para el dióxido de carbono, el índice de saturación es negativo debido a que el gas se encuentra como gas y no está disuelto en el agua de formación.

Por otro lado, cuando el pH es de 5.005 la calcita y la aragonita son positivos pero muy cercanos a cero, esto quiere decir que están en equilibrio con el agua, mientras que la dolomita pasa a un valor negativo, es decir, bajosaturado; mientras que el IS para el dióxido de carbono ahora es positivo, se encuentra disuelto en el agua y está supersaturado, con este último valor de pH se tiene la presencia de CH₄ y H₂S en fase gaseosa.

Esto nos indica que a un pH neutro la tendencia a formar incrustaciones de minerales de carbonatos es alta, y que a pH ácidos disminuye o si precipitan los minerales para formar incrustaciones es mínima.

Caso B.--modelado del agua de formación

SOLUCIÓN Agua de formación

Cabe resaltar que para este caso, nuevamente asumimos una concentración de CO₂ de 0.406 moles en el agua de formación; y los datos de entrada en el software son los mismos que los de la tabla 3.10.

Tabla 3. 14. Condiciones a las que se encuentra el agua de formación, a condiciones de burbuja.

| Datos | Valor Numérico | Unidades |
|---------|----------------|----------|
| Presión | 56.0 | atm |
| Volumen | 1 | L |

| | | |
|---------------------|-------|-----|
| Temperatura | 80 | °C |
| CO ₂ (g) | 0.406 | mol |

Los índices de Saturación obtenidos para el caso B donde el pH de la salmuera es prácticamente neutro, 7.3 en este caso, PHREEQC genera los mismos datos de la tabla 3.12, porque son los mismos valores de entrada. Por lo tanto, los minerales de carbonato de calcio, en este caso, la aragonita, la calcita y la dolomita precipitaron ya que el IS está por arriba de la unidad, generando incrustaciones; mientras que el CO₂ se encuentra bajosaturado, es decir, en fase gaseosa y sin diluirse en el agua de formación.

Por otra parte, el CO₂ en el medio comienza a solubilizarse en la salmuera, probablemente debido a la presión, provocando una disminución en el valor del pH de la solución, cabe resaltar que ningún otro dato cambia, lo anterior se observa a continuación.

| | |
|-------------------------------|----------|
| Presión de reacción (atm) | 0 – 310 |
| Intervalo de temperatura (°C) | 63 – 133 |
| Celda | 1 |
| Longitud (m) | 575 |
| pH (Potencial de Hidrógeno) | 5.005 |

Cuando el CO₂ se disuelve completamente en el agua y se alcanza un pH ácido de 5.005, el índice de saturación de las especies minerales cambia principalmente para la calcita, aragonita y la dolomita, dicho índice se desplaza hacia el equilibrio, es decir que no existe presencia de precipitación de estos minerales ni disolución; lo mismo ocurre con el CO₂, el cual muestra un valor cercano a cero.

Tabla 3.15. Generación de todas las fases que se puedan presentar debido a la composición de la salmuera para un pH de 5.005 para el caso B.

| Fase | IS | Log IAP | Log KT |
|---|--------|---------|--------|
| Anhidrita(CaSO ₄) | 0.63 | -4.66 | -5.28 |
| Aragonita (CaCO ₃) | 0.02 | -9.12 | -9.14 |
| Calcita(CaCO ₃) | 0.12 | -9.12 | -9.24 |
| CH ₄ (g) | -63.59 | -66.94 | -3.35 |
| CO ₂ (g) | 0.43 | -1.54 | -1.97 |
| Dolomita(CaMg(CO ₃) ₂) | -0.69 | -19.14 | -18.45 |
| Fe(OH) ₃ (ac) | -1.47 | 3.42 | 4.89 |
| FeS(s) | -60.80 | -64.72 | -3.92 |
| Goethita(FeOOH) | 6.55 | 3.46 | -3.09 |
| Yeso(CaSO ₄ •2H ₂ O) | 0.10 | -4.74 | -4.84 |
| H ₂ (g) | -20.10 | -23.51 | -3.40 |
| H ₂ O(g) | -0.03 | -0.04 | -0.01 |
| H ₂ S(g) | -61.55 | -63.21 | -1.66 |
| Halita(NaCl) | -1.36 | 0.35 | 1.71 |
| Hematita(Fe ₂ O ₃) | 15.41 | 6.96 | -8.45 |
| Mackinawita(FeS) | -60.07 | -64.72 | -4.65 |
| Melanterita(FeSO ₄ •7H ₂ O) | -7.29 | -8.95 | -1.65 |
| O ₂ (g) | -23.02 | -26.14 | -3.11 |

| | | | |
|-----------------------------|--------|---------|--------|
| Pirita(FeS_2) | -97.30 | -114.15 | -16.85 |
| Siderita(FeCO_3) | -1.88 | -13.13 | -11.25 |
| Azufre(S) | -46.43 | -42.91 | 3.51 |

A pH neutro (7.3) los valores del IS de los minerales son positivos para la calcita, aragonita (CaCO_3) y la dolomita ($(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2)$); estos nos indica que hay tendencia a precipitar. El CO_2 es negativo por lo que está en disolución en el agua; cuando el pH se vuelve ácido (5.005), la calcita, la aragonita y la dolomita se ubican dentro del rango de -1 y 1, por lo que están en equilibrio con el agua al igual que el CO_2 que se estuvo liberando, es decir que no existe presencia a precipitación ni hay disolución. Además para pH ácidos se observa la formación de CH_4 y H_2S , los cuales están presentes en fase gas y no interactúan con la salmuera.

Caso C.--modelado del agua de formación SOLUCIÓN 1 Agua de formación

Cabe resaltar que a estas condiciones de presión y temperatura asumimos una concentración de CO_2 disuelto de 0.406 moles en el agua de formación, los datos de entrada corresponden a los de la tabla 3.10.

Tabla 3. 16. Condiciones a las que se encuentra el agua de formación, en la cabeza del pozo.

| Datos | Valor Numérico | Unidades |
|-------------------|----------------|----------|
| Presión | 8.69 | atm |
| Volumen | 1 | L |
| Temperatura | 69.92 | °C |
| CO_2 (g) | 0.406 | mol |

El índice de saturación es nuestro indicador para la formación de incrustaciones de CaCO_3 , para el caso C, el software genera los primeros resultados, ver tabla 3.12. Con un pH neutro de 7.3; la aragonita, calcita y la dolomita presentan índices de saturación por arriba de la unidad, esto indica que existe precipitación o presencia de incrustaciones. Mientras que el CO_2 se encuentra bajosaturado, es decir, en fase gaseosa y sin diluirse en el agua de formación.

| | |
|-------------------------------|----------|
| Presión de reacción | 0 – 310 |
| Intervalo de temperatura (°C) | 63 – 133 |
| Celda | 1 |
| Longitud (m) | 0 |
| pH (Potencial de Hidrógeno) | 4.993 |

Cuando el CO_2 se disuelve en la salmuera se alcanza un pH ácido de 4.993, por lo que los índices de saturación para la aragonita, calcita y la dolomita junto con el CO_2 se encuentran en equilibrio con el agua, se encuentran en el rango de -1 y 1 y no existe formación de incrustaciones, aunque el CO_2 se liberó pero existe la presencia de H_2S esto nos diría que la tendencia a formar incrustaciones es nula.

Se cuenta con condiciones de presión, temperatura y una profundidad en la cabeza del pozo por lo que la tendencia a incrustarse es nula.

Tabla 3.17. Generación de todas las fases que se puedan presentar debido a la composición de la salmuera para un pH de 4.993.

| Fase | IS | Log IAP | Log KT |
|---|--------|---------|--------|
| Anhidrita(CaSO ₄) | 0.63 | -4.66 | -5.28 |
| Aragonita (CaCO ₃) | 0.01 | -9.12 | -9.14 |
| Calcita(CaCO ₃) | 0.12 | -9.12 | -9.24 |
| CH ₄ (g) | -63.60 | -66.94 | -3.35 |
| CO ₂ (g) | 0.43 | -1.54 | -1.97 |
| Dolomita(CaMg(CO ₃) ₂) | -0.69 | -19.14 | -18.45 |
| Fe(OH) ₃ (ac) | -1.47 | 3.42 | 4.89 |
| FeS(ppt) | -60.81 | -64.73 | -3.92 |
| Goethita(FeOOH) | 6.54 | 3.46 | -3.09 |
| Yeso(CaSO ₄ •2H ₂ O) | 0.10 | -4.74 | -4.84 |
| H ₂ (g) | -20.10 | -23.51 | -3.40 |
| H ₂ O(g) | -0.03 | -0.04 | -0.01 |
| H ₂ S(g) | -61.56 | -63.22 | -1.66 |
| Halita(NaCl) | -1.36 | 0.35 | 1.71 |
| Hematita(Fe ₂ O ₃) | 15.41 | 6.95 | -8.45 |
| Mackinawita(FeS) | -60.08 | -64.73 | -4.65 |
| Melanterita(FeSO ₄ •7H ₂ O) | -7.29 | -8.95 | -1.65 |
| O ₂ (g) | -23.02 | -26.13 | -3.11 |
| Pirita(FeS ₂) | -97.31 | -144.16 | -16.85 |
| Siderita(FeCO ₃) | -1.89 | -13.13 | -11.25 |
| Azufre(S) | -46.43 | -42.92 | 3.51 |

En la figura 3.9, se observa la presencia de calcio y magnesio junto con el CO₂. En el eje de las abscisas se tiene a la temperatura y en el eje de las ordenadas está la concentración de los minerales. Mientras que la ordenada prima del lado derecho corresponde al pH. En el primer caso, puede apreciarse que el calcio (línea azul) y el magnesio (línea verde), se encuentran a una concentración de 0 mol/L, asimismo el CO₂ (línea roja) se encuentra a una concentración de 0.3 mol/L, a un pH aproximado de 7 y en un rango de 78 a 98 °C. Esto quiere decir que los iones no se encuentran disociados (libres) en la salmuera, por lo que hay formación de incrustaciones de CaCO₃ y CaMg(CO₃)₂ y liberación de CO₂. Para el segundo caso, el calcio (línea azul) se encuentra a una concentración de 0.38 mol/L y el magnesio (línea verde) a una concentración de 0.039 mol/L. Mientras que el CO₂ (línea roja) presenta una concentración de 0.1 mol/L a un pH de 5 y en un rango de 63 a 133 °C. Esto significa que los iones se encuentran libres en la salmuera y no existe tendencia a precipitar y formar incrustaciones y el CO₂ se disuelve en la salmuera.

A pesar de que se variaron las condiciones de presión, temperatura y la profundidad, se genera el mismo gráfico (Figura 3.9). Lo anterior puede explicarse

debido a que PHREEQC requiere mayor cantidad de información, sobre todo datos de transporte.

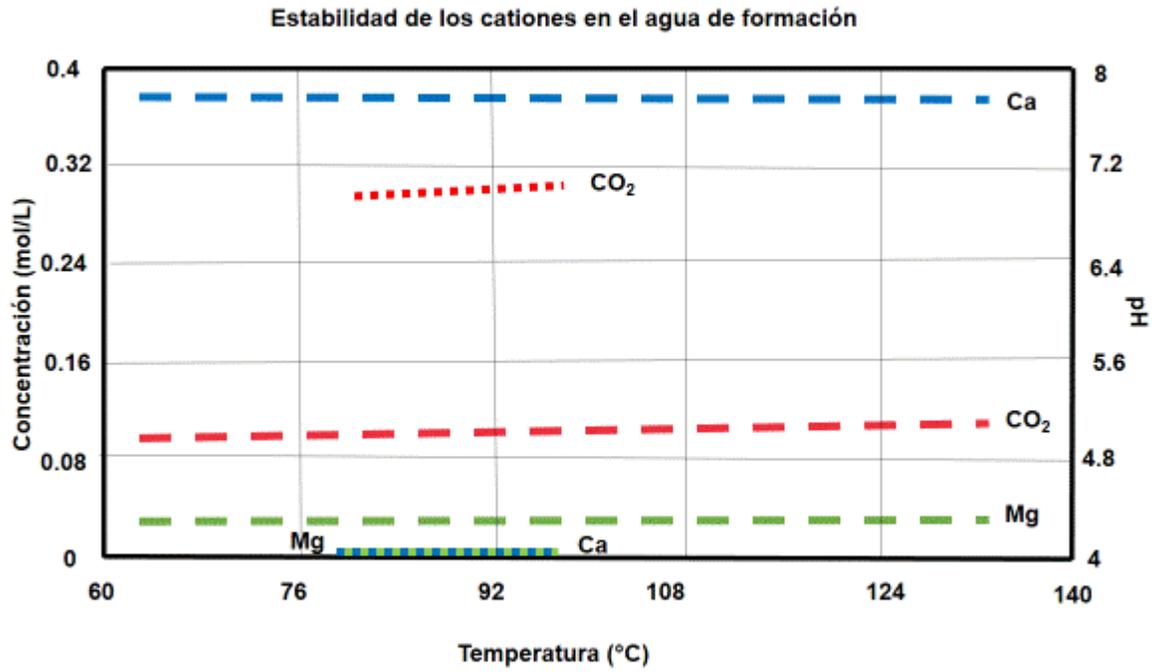


Figura 3.9. Comportamiento de los minerales Ca, Mg y el gas CO₂, respecto a la concentración de los minerales, temperatura y el pH.

4 Análisis y discusión de resultados

El índice de Saturación de Langelier y el índice de estabilidad de Ryznar fueron diseñados para el estudio de agua de baja salinidad. Ahora bien, aunque el índice de saturación de Stiff-Davis considera un rango de salinidad más elevado no considera los niveles de salinidad que se reportan para salmueras en campos petroleros por arriba de 10,000 ppm, como es el caso de este estudio; sin embargo, los tres métodos antes descritos pueden ser utilizados para conocer la tendencia incrustante del agua de formación por carbonato de calcio CaCO_3 . Por otro lado, se hizo un comparativo entre los distintos métodos y el software llamado PHREEQC (su acrónimo que se debe a; pH-Redox-Equilibrium y fue escrito en el programa C), el cual permite modelar la cinética de reacción y el transporte en una dimensión, así como las características geoquímicas del agua.

Al llevar a cabo el análisis de los resultados de las secciones anteriores se observó que el índice de saturación de Langelier y el índice de estabilidad de Ryznar son semejantes, es decir, los datos que se requieren para las ecuaciones son: el pH, los sólidos disueltos totales, la dureza del calcio, la alcalinidad y la temperatura. De manera general, se encontró que a pH neutros y temperaturas altas hay una tendencia altamente incrustante, mientras que para pH ácidos esta tendencia disminuye aunque se cuente con temperaturas altas.

Por otra parte, el índice de saturación de Stiff-Davis utiliza la valencia (o estado de oxidación) de los elementos que están presentes en el agua para determinar la fuerza iónica, el pH (medido), así como la dureza al calcio, la alcalinidad, y la concentración (mg/L) de los elementos presentes en el agua.

La gráfica de dureza del calcio, Figura 3.7, está limitada a 10,000 ppm por lo que para el caso de agua de formación en campos mexicanos se requiere que exista una extensión de estos gráficos. En este sentido, se generó un nuevo gráfico (figura 3.8) que se acopla a los valores de la salmuera con los que se cuenta. Asimismo, para la fuerza iónica (Figura 3.6) se generó un gráfico para poder realizar mejor los cálculos, que plantea Stiff-Davis ya que en sus trabajos originales la salinidad que se maneja es de 4,000 ppm, mientras que la salinidad de nuestro campo es de 153,000 ppm; por lo que se realizó una extrapolación para tener resultados más aproximados. Para Stiff-Davis existe una tendencia a formar incrustaciones de CaCO_3 , a una temperatura moderada de 24 °C tanto con el pH neutro de 7.3 como con el pH ácido de 5.8, aunque en menor grado con el pH ácido.

El programa PHREEQC analiza el intercambio iónico, la formación y disociación de especies en las salmueras, así como la disolución de gases en dichas salmueras. Toma en cuenta un mayor número de parámetros que los métodos de Langelier, Ryznar y Stiff-Davis, por ejemplo, considera la presión, profundidad (distancia), temperatura, la cantidad de CO_2 disuelto en el agua, así como el transporte del fluido a una cierta distancia. El programa genera los minerales (o especies) termodinámicamente más estables a partir de las especies originales introducidas. En este trabajo se determinó el índice de saturación (IS) de las especies el cual es el parámetro principal para determinar la formación de

incrustaciones. Para valores por encima de la unidad, en este caso positivos, la tendencia a de los minerales a incrustarse (precipitar) es alta. Mientras que cuando el valor es cero los minerales disueltos en el agua se encuentran en equilibrio con ésta, no hay precipitación de sólidos. Finalmente, para los valores negativos, los elementos se encuentran en solución con el agua de formación. Dicho de otro modo; si el IS es positivo hay precipitación de carbonato de calcio. Mientras que para un IS de cero las especies entran en equilibrio con el agua, y si el IS es negativo las especies están en disolución con el agua.

Es posible decir que el programa PHREEQC es más completo por los parámetros que toma en cuenta. Además se puede realizar el análisis de los equilibrios químicos de la salmuera, así como las especies formadas debido a la adición de otras especies, tomando en cuenta la temperatura, presión y la cantidad de CO₂ disuelto en el agua. Por otra parte se considera el transporte del agua en una dimensión. De manera general se observó con PHREEQC que a un pH neutro (7.3) las especies de carbonatos que son la aragonita, calcita y dolomita tienden a formarse y precipitar para dar paso a las incrustaciones. Por otra parte, cuando el CO₂ se encuentra disuelto en el agua de formación, en el caso del pH ácido (5.005), la tendencia a precipitar es nula debido a la solubilización del CO₂ lo que hace que el pH sea ácido, también se cuenta con la presencia de H₂S y CH₄ en el medio pero en estado gas, esto es sin disolverse en la salmuera.

Como se mencionó anteriormente, la concentración de CO₂ disuelto en el agua, se obtuvo del trabajo reportado por B. Rumpf y colaboradores (figura 3.5), quienes realizaron diversas pruebas en laboratorio para determinar la cantidad de dióxido de carbono disuelto en salmueras, a diferentes condiciones de presión y temperatura. El valor que se utilizó fue el más próximo a las condiciones de presión, temperatura y salinidad del campo de estudio en este trabajo.³²

Los casos analizados, empleando la salmuera del campo de estudio se presentan en la tabla siguiente. Las condiciones de presión, temperatura y profundidad son los parámetros que se evaluaron utilizando PHREEQC. De acuerdo con el perfil del pozo tipo del campo de estudio, las condiciones empleadas son: de fondo de pozo, punto de burbuja y de cabeza de pozo.

| | Presión kg/cm ² | Temperatura °C | Profundidad m |
|--|-------------------------------|----------------|---------------|
| Caso A: condiciones de fondo de pozo | 260 | 122.8 | 2700 |
| Caso B: condiciones de burbuja | 56 | 80 | 575 |
| Caso C: condiciones en la cabeza del pozo | 8.69 | 69.92 | 0 |

En la Figura 3.9 puede observarse que existen dos casos. El primero corresponde a pH neutro de aproximadamente 7 el CO₂ (rojo) se encuentra en fase gas, en un rango de temperatura de 78 °C a 98 °C, mientras que los iones Ca (azul) y Mg (verde) están presentes en un intervalo de temperatura de 78 a 98 °C, es decir,

estos iones exhiben una concentración de 0 mol/L, lo que significa que no están disueltos en la salmuera y por tanto hay precipitación de minerales calcita y dolomita. En el segundo caso, a pH ácido de 5 el CO₂ (línea roja) se disolvió en la salmuera por lo que está en equilibrio con el agua y forma una especie ácida (H₂CO₃), mientras que el Ca (línea azul) y el Mg (línea verde) están presentes en un intervalo de temperatura de 63 a 133 °C, es decir, estos iones exhiben una concentración para el Ca (línea azul) de 0.35 mol/L y para el Mg (línea verde) de 0.3 mol/L , esto significa que los iones de Ca y Mg están en equilibrio con el agua (están disueltos en la salmuera) y por lo tanto no hay precipitación y formación de incrustaciones.

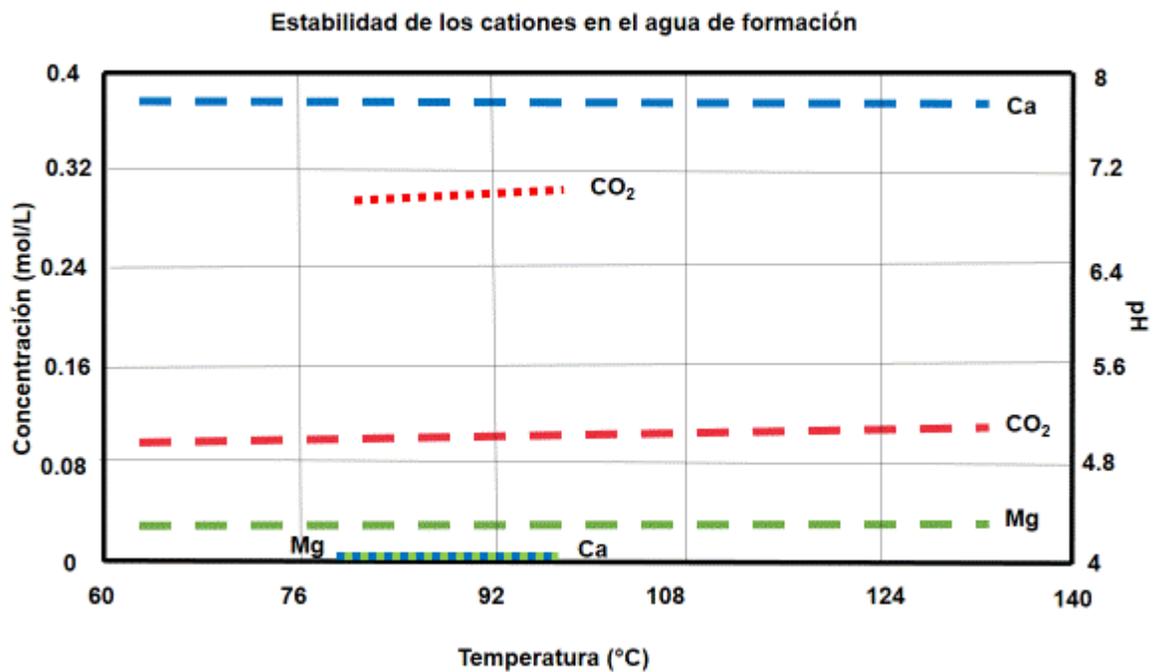


Figura 3.9. Comportamiento de los minerales Ca, Mg y el gas CO₂, respecto a la concentración de los minerales (Calcio y Magnesio), temperatura y el pH.

Tabla 4.1. Análisis de resultados por los autores y el software.

| Variables | Langelier | Ryznar | Stiff-Davis | PHREEQC |
|--|-------------|-------------|--------------|--|
| pH | 7.3 | | 7.3 | 7.3 |
| Presión (atm) | 1 | | 1 | Condiciones de fondo del pozo 251.64 |
| Temperatura (°C) | 122.8 | | 24 | 122.8 |
| Índice de Saturación CaCO₃ | 3.36 | 0.56 | 11.22 | Aragonita 1.53 |
| | | | | Calcita 1.68 |
| Índice de Saturación CaMgCO₃ | --- | --- | --- | Dolomita 2.56 |
| pH | 7.3 | | --- | 7.3 |
| Presión (atm) | 1 | | --- | Condiciones de burbuja 54.2 |
| Temperatura (°C) | 79.8 | | --- | 80 |
| Índice de Saturación CaCO₃ | 2.71 | 1.87 | --- | Aragonita 1.53 |
| | | | | Calcita 1.68 |
| Índice de Saturación CaMgCO₃ | --- | --- | --- | Dolomita 2.56 |
| pH | 7.3 | | --- | 7.3 |
| Presión (atm) | 1 | | --- | Condiciones en la cabeza del pozo 8.41 |
| Temperatura (°C) | 15.8 | | --- | 69.92 |
| Índice de Saturación CaCO₃ | 1.57 | 4.15 | --- | Aragonita 1.53 |
| | | | | Calcita 1.68 |
| Índice de Saturación CaMgCO₃ | --- | --- | --- | Dolomita 2.56 |
| pH | 5.8 | | 5.8 | 5.005 |
| Presión (atm) | 1 | | 1 | Condiciones de fondo del pozo 251.64 |
| Temperatura (°C) | 122.8 | | 24 | 122.8 |
| Índice de Saturación CaCO₃ | 1.86 | 2.06 | 9.72 | Aragonita 0.07 |
| | | | | Calcita 0.18 |
| Índice de Saturación CaMgCO₃ | --- | --- | --- | Dolomita -0.58 |
| pH | 5.8 | | --- | 5.005 |
| Presión (atm) | 1 | | --- | Condiciones de burbuja 54.2 |
| Temperatura (°C) | 79.8 | | --- | 80 |

| | | | | |
|---|-------|------|-----|--|
| Índice de Saturación CaCO ₃ | 1.21 | 3.37 | --- | Aragonita 0.02 |
| | | | | Calcita 0.12 |
| Índice de Saturación CaMgCO ₃ | --- | --- | --- | Dolomita -0.69 |
| pH | 5.8 | | --- | 4.993 |
| Presión (atm) | 1 | | --- | Condiciones en la cabeza del pozo 8.41 |
| Temperatura (°C) | 15.8 | | --- | 69.92 |
| Índice de Saturación CaCO ₃ | 0.073 | 5.65 | --- | Aragonita 0.01 |
| | | | | Calcita 0.12 |
| Índice de Saturación CaMgCO ₃ | --- | --- | --- | Dolomita -0.69 |

5 Conclusiones y recomendaciones

El análisis realizado a una muestra de salmuera, proveniente de un campo de crudo pesado por los métodos de Langelier, Ryznar y Stiff-Davis demostró que existe una tendencia a la formación de incrustaciones a diferentes valores de temperatura aunque no se toma en cuenta la presión y la disolución de CO_2 . Por lo que estos métodos se encuentran limitados, sin embargo presentan aproximaciones de la formación de incrustaciones. Lo anterior se corroboró con el programa PHREEQC, aunque difiere un poco de los resultados obtenidos por los otros métodos, ya que con PHREEQC se emplean más variables, lo que permite estimar la formación de incrustaciones bajo condiciones más representativas del campo, esto es, conforme el fluido avanza a través de la tubería, desde fondo de pozo hacia superficie, la presión y temperatura declinan gradualmente y existe la liberación del CO_2 , por lo que la formación de incrustaciones se presentan con mayor frecuencia en la cercanía a la cabeza del pozo ya que el CO_2 es liberado y ayuda a que se formen las incrustaciones, por lo que el fluido alcanzó la presión de saturación y libero el gas disuelto. Es importante resaltar que la presencia de CO_2 en la salmuera es determinante en la formación de incrustaciones independientemente de la profundidad, ya que el pH de la salmuera se mantiene ácido, evitando la precipitación de CaCO_3 .

Cabe resaltar que el análisis que se realizó en este trabajo puede aplicarse a todos los Yacimientos Naturalmente Fracturados que contengan en los yacimientos aceite crudo pesado, con acuífero asociado, la información que deben contener sería los análisis PVT el reporte de Stiff-Davis que tenga la información de agua del yacimiento.

Algo que puede complementar este estudio es un mejor entendimiento de los comandos relacionados con el transporte que contiene el programa PHREEQC. Lo anterior permitirá un mejor análisis de los datos y estudios más detallado del campo en estudio.

Es recomendable que en campo se cuente con un protocolo para la toma de muestras de agua tanto en fondo de yacimiento como en superficie, tomando en cuenta la presión y la temperatura. Otra recomendación es tomar y determinar a través de mediciones en laboratorio la cantidad de CO_2 disuelto en el agua, la salinidad y el H_2S que están presentes (disueltos) en el agua. De tomarse en cuenta estos valores, se tendrá un análisis más acertado para la formación de incrustaciones. Lo anterior tiene como finalidad mantener las propiedades del agua y los gases que se encuentran disueltos en ésta; además es importante analizar inmediatamente las muestras de agua colectadas, ya que la información obtenida servirá de auxiliar durante la explotación del yacimiento, la prevención de incrustaciones y otros efectos producidos por la presencia de agua, como la corrosión.

De acuerdo con lo mencionado, se recomienda que se haga un muestreo constante de los fluidos que se producen del yacimiento, y no solamente del hidrocarburo, ya que la presencia de agua en los fluidos producidos puede impactar

de manera significativa del manejo de la producción. También se debe tener en cuenta los diferentes patrones de flujo que se manifiestan en las tuberías ya que podrían incidir a la precipitación de las incrustaciones.

Finalmente, la presencia de incrustaciones de CaCO_3 en el pozo, puede controlarse mediante el empleo de productos químicos como inhibidores. Adicionalmente la formación de éstas puede contrarrestarse con el empleo de ácidos que remuevan las incrustaciones formadas; también se podrían remover con algún tipo de barrena ya que incrustaciones de CaCO_3 no tienen una dureza muy alta, 3 en la escala de Mosh.

6 Bibliografía

1. Camacho R, Gómora A, Cortés M, Pérez V, Velázquez M. Flow Assurance Applied Research Proposal for Heavy Oil Crudes from Green Offshore Naturally Fractured Reservoirs to Delivery Points Society of Petroleum Engineers. 2015:1-2.
2. Clark WJ, Herron M, Montaron B. La dolomía : Aspectos de un mineral desconcertante. 2009.
3. Roa M J. Métodos de Recuperación para aceites pesados. 2013;(56 2).
4. Nelson R a. *Geologic Analysis of Naturally Fractured Reservoirs.*; 2001. doi:10.1016/B978-088415317-7/50005-1.
5. Tarbuck E, Lutgens F. *Ciencias de La Tierra.*; 2005.
6. Aguilera RF, Aguilera R. A Triple Porosity Model for Petrophysical Analysis of Naturally Fractured Reservoirs. *Petrophysics.* 2004;45(2):157-166.
7. Rodolfo C, Gómez S, Mario V, Pemex E. Well Testing Characterization of Heavy-Oil Naturally Fractured Vuggy. 2014.
8. Martínez-Ibarra R. "Servicios Técnicos Especializados para la Caracterización de Procesos Diagenéticos y Distribución de Facies en los Campos de Aceite Pesado del Proyecto Ayatsil Tekel."
9. Morrow DM. Diagenesis 1. Dolomite - Part 1: The Chemistry of Dolomitization and Dolomite Precipitation. 1982.
10. Reyes H JC, Hernández del Á E. Yacimientos Petroleros en Calizas de Plataforma. 2012.
11. Mathews SG, Keefe MO. Valor de agua de formación. *Oilfiled Rev Schlumberger.* 2011;23(1):14.
12. Alboudwarej H, Felix J, Taylor S, et al. Highlighting heavy oil. *Oilf Rev.* 2006;18(2):34-53. <http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-33750047195&partnerID=40&md5=76213b2719151416f2ba741951baf65b>.
13. Mccain Jr, William D. The Properties of Petroleum Fluids, 2 nd Ed. *PennWell Books, Tulsa.* 1990:374-385. doi:TN870.5.M386.
14. Vetter OJ, Farone WA, Veith E, Lankford S. Calcium carbonate scale considerations: a practical approach. *SPE Prod Technol Symp.* 1987:1–11. <http://www.onepetro.org/mslib/servlet/onepetropreview?id=00017009&soc=SPE>.
15. Crabtree M, Eslinger D, Fletcher P, Miller M, Johnson A, King G. Fighting Scale — Removal and Prevention. *Oilf Rev.* 1999:30-45. http://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/ors99/aut99/fighting.pdf.
16. HAS Jr, Davis LE. Ij ' Ield Waters To Deposit Calcium Sulfate. 1952;195:25-28.
17. Muryanto S, Bayuseno AP, Ma'mun H, Usamah M. Calcium Carbonate Scale Formation in Pipes: Effect of Flow Rates, Temperature, and Malic Acid as Additives on the Mass and Morphology of the Scale. *Procedia Chem.* 2014;9:69-76. doi:10.1016/j.proche.2014.05.009.
18. Muryanto S, Bayuseno P, Ma'mun H, Usamah M, Jotho. Calcium carbonate scale formation in pipes : effect of flow rates, temperature, and malic acid as additives on the mass and morphology of the scale. *Procedia Chem.* 2014;9:69-76.

doi:10.1016/j.proche.2014.05.009.

19. Connell D. Prediction and treatment of scale in North Sea fields. *ME Thesis, Heriot-Watt Univ Edinburgh, Scotl.* 1983.
20. Stiff J, Davis LE. Method for predicting tendency of oil field waters to deposit calcium sulfate. *Am Inst Min Metall Eng -- J Pet Technol.* 1952;4(2-9):ages. doi:10.2118/952213-G.
21. Chen T, Neville A, Yuan M. Calcium carbonate scale formation - Assessing the initial stages of precipitation and deposition. *J Pet Sci Eng.* 2005;46(3):185-194. doi:10.1016/j.petrol.2004.12.004.
22. Zhang Y, Shaw H, Farquhar R, Dawe R. The kinetics of carbonate scaling - Application for the prediction of downhole carbonate scaling. *J Pet Sci Eng.* 2001;29(2):85-95. doi:10.1016/S0920-4105(00)00095-4.
23. Hostomsky J, Jones G. Calcium carbonate crystallization, agglomeration and form during continuous precipitation from solution. *J Phys D Appl Phys.* 1991;24(2):165-170. doi:10.1088/0022-3727/24/2/012.
24. Stiff HAJ. The Interpretation of Chemical Water Analysis by Means of Patterns. *J Pet Technol.* 1951;3:15-17. doi:10.2118/951376-G.
25. Fuentes F, Massol-Deyá A. Manual de ecología microbiana. *Parámetros Fis.* 2002;(Tabla 1):1-14.
26. Robinson Andres M estupiñan;, Henry Oswaldo MN. Metodología Para el Manejo de Aguas de produccion en un Campo Petrolero. 2012. <http://repositorio.uis.edu.co/jspui/bitstream/123456789/995/2/145188.pdf>.
27. Boroujeni HC, Gharib F. Thermodynamic investigation on acid-base equilibria of deferiprone and deferasirox at different ionic strengths and various temperatures. *J Chem Thermodyn.* 2016;103:366-373. doi:10.1016/j.jct.2016.08.036.
28. Howell JR, Buckius RO. *Principios de Termodinámica Para Ingeniería.*; 1990. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
29. Company DC. *FILMTEC™ Membranes Water Chemistry and Pretreatment : Biological Fouling Prevention.*; 2004.
30. 2004 C. *Hyd-RO-Dose User Manual.*
31. Melorose J, Perroy R, Careas S. *Hyd-RO-Dose User Manual.* Vol 1.; 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
32. Rumpf B, Nicolaisen H, Öcal C, Maurer G. Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium chloride: Experimental results and correlation. *J Solution Chem.* 1994;23(3):431-448. doi:10.1007/BF00973113.
33. Parkhurst D, Appelo CA. *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 — A Computer Program for Speciation , Batch-Reaction , One-Dimensional Transport , and Inverse Geochemical Calculations Chapter 43 of.*; 2013.

7 Anexo

Figura A1. Código del software PHREEQC.

```
1 TITLE Ejemplo 1. modelado del agua de formación sin dióxido de carbono
2 SOLUTION 1 Agua de formación
3 units mg/L # partes por millón (ppm)=mg/L
4 pH 7.3
5 density 1.11
6 temp 24
7
8 # iones disueltos en el agua de formación
9 # cationes del agua de formación (mg/L)
10 Na 42462.35 #sodio
11 Ca 14400.00 #calcio
12 Mg 729.00 #magnesio
13 Fe 6.00 #hierro
14 # aniones del agua de formación (mg/L)
15 Cl 92333.30 #cloruros
16 C(4) 385.52 #bicarbonato (HCO3)
17 S(6) 900.00 #sulfatos
18 C 0.00 #carbonatos
19 Alkalinity 316.00 # mg/L
20
21 GAS_PHASE 1 dióxido de carbono en el agua de formación
22 -fixed_pressure
23 -pressure 8.69 # La presión esta en atmosferas
24 -volume 1.0 # El volumen esta en litros
25 -temperature 69.92 # La temperatura esta en grados Celsius
26 CO2(g) 0.406 # moles del gas en el agua de formación
27
28 REACTION_TEMPERATURE 1
29 63.0 133.0 in 3 steps #La temperatura en grados Celsius
30
31 REACTION_pressure 1
32 0 310 in 3 steps # presión en atmosferas
33 INCREMENTAL_REACTIONS true
34 TRANSPORT
35 -cells 1
36 -length 0
37 -shifts 2
38 -time_step 1
39 -flow_direction forward
40 -boundary_cond flux flux # flow boundary condition at inlet and outlet
41
42 -diffc 0.3*10-9 # diffusion coefficient m2/s
43 -dispersivity 4 # dispersivity in m
44 -correct_disp true # correction for dispersivity: yes
45 -punch_cells 1 # only cell 1 in Selected_Output
46 -punch_frequency 1 # print each time interval
47 -print 1 # print only cell 1 (outlet)
48 USER_GRAPH 1 Ejemplo 1
49 -headings Temperatura Ca Mg CO2
50 -axis_titles "Temperatura (°C)" \
51 "Presión (atm)" "pH"
52 -chart_title "Estabilidad de los cationes del agua de formación"
53 -axis_scale x axis
54 -axis_scale y axis
55 -axis_scale sy axis
56 -initial_solutions false
57 -connect_simulations false
58 -plot_concentration_vs x
59 10 graph x TC
60 20 graph y tot("Ca") tot("Mg")
61 30 GRAPH_SY -LA("H+")
62 END
```

Figura A2. Resultados de simulación con el software PHREEQC.

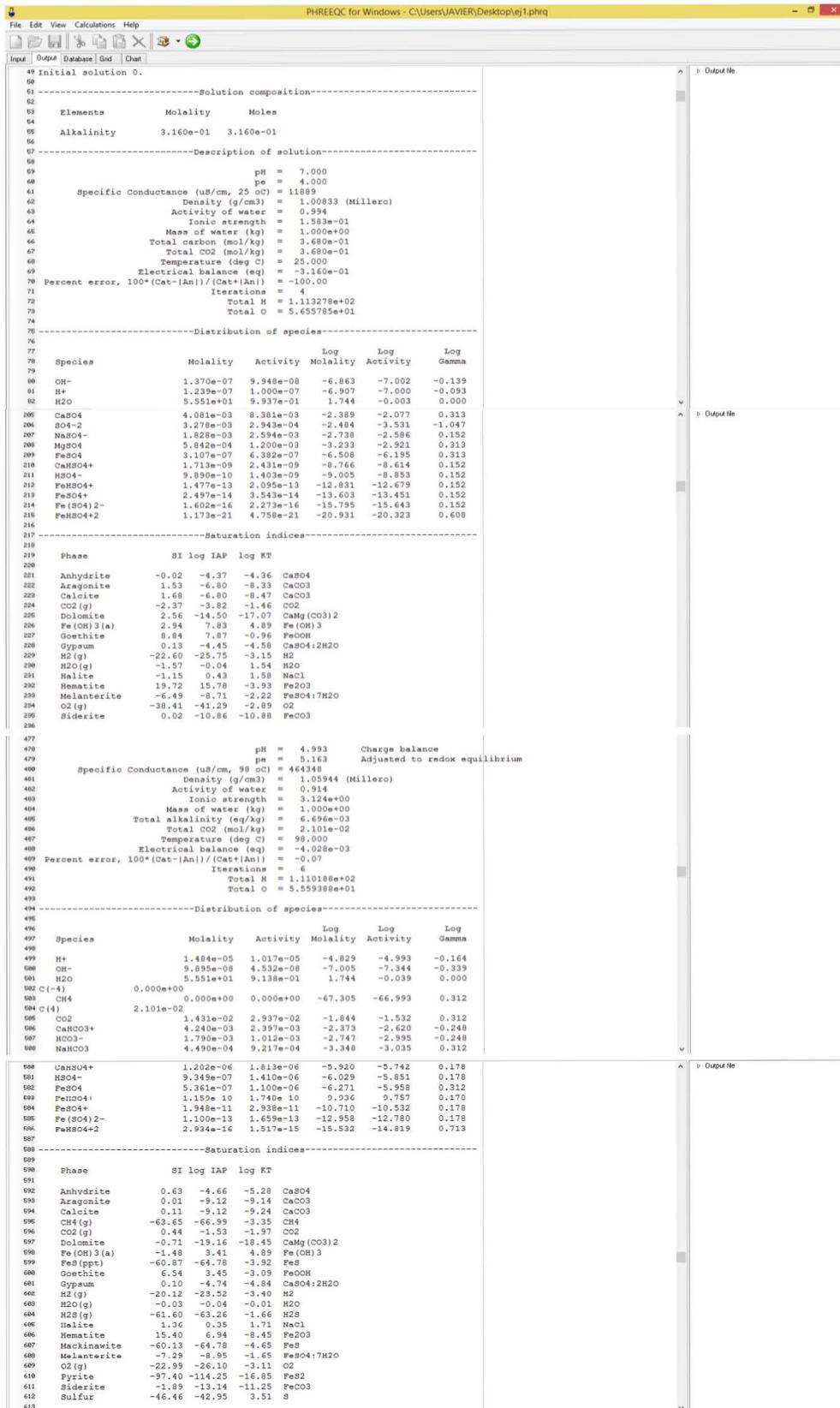


Tabla A1. Complemento de la **Tabla 3.3.** Valores seleccionados, para determinar el comportamiento entre Langelier y Ryznar, con un pH de 7.3.

| Temperatura (°C) | B | pHs | Índice de saturación de Langelier (ISL) | Índice de estabilidad de Ryznar (ISR) |
|-------------------|------------|------------|---|---------------------------------------|
| 122.8 | 0.47111764 | 3.93102841 | 3.36897159 | 0.56205682 |
| 121.8 | 0.48553187 | 3.94544265 | 3.35455735 | 0.59088529 |
| 120.8 | 0.49998266 | 3.95989344 | 3.34010656 | 0.61978687 |
| 119.8 | 0.51447019 | 3.97438097 | 3.32561903 | 0.64876194 |
| 118.8 | 0.52899466 | 3.98890543 | 3.31109457 | 0.67781086 |
| 117.8 | 0.54355624 | 4.00346701 | 3.29653299 | 0.70693402 |
| 116.8 | 0.55815513 | 4.0180659 | 3.2819341 | 0.7361318 |
| 115.8 | 0.57279152 | 4.03270229 | 3.26729771 | 0.76540458 |
| 114.8 | 0.5874656 | 4.04737638 | 3.25262362 | 0.79475275 |
| 113.8 | 0.60217757 | 4.06208835 | 3.23791165 | 0.8241767 |
| 112.8 | 0.61692763 | 4.0768384 | 3.2231616 | 0.85367681 |
| 111.8 | 0.63171597 | 4.09162674 | 3.20837326 | 0.88325349 |
| 110.8 | 0.64654279 | 4.10645356 | 3.19354644 | 0.91290713 |
| 109.8 | 0.66140829 | 4.12131906 | 3.17868094 | 0.94263813 |
| 108.8 | 0.67631268 | 4.13622345 | 3.16377655 | 0.9724469 |
| 107.8 | 0.69125615 | 4.15116693 | 3.14883307 | 1.00233385 |
| 106.8 | 0.70623892 | 4.16614969 | 3.13385031 | 1.03229939 |
| 105.8 | 0.72126119 | 4.18117196 | 3.11882804 | 1.06234393 |
| 104.8 | 0.73632317 | 4.19623394 | 3.10376606 | 1.09246789 |
| 103.8 | 0.75142507 | 4.21133584 | 3.08866416 | 1.12267169 |
| 102.8 | 0.7665671 | 4.22647788 | 3.07352212 | 1.15295575 |
| 101.8 | 0.78174948 | 4.24166026 | 3.05833974 | 1.18332051 |
| 100.8 | 0.79697242 | 4.2568832 | 3.0431168 | 1.21376639 |
| 99.8 | 0.81223614 | 4.27214692 | 3.02785308 | 1.24429384 |
| 98.8 | 0.82754086 | 4.28745164 | 3.01254836 | 1.27490327 |
| 97.8 | 0.8428868 | 4.30279758 | 2.99720242 | 1.30559515 |
| 96.8 | 0.85827418 | 4.31818496 | 2.98181504 | 1.33636991 |
| 95.8 | 0.87370323 | 4.333614 | 2.966386 | 1.36722801 |
| 94.8 | 0.88917417 | 4.34908494 | 2.95091506 | 1.39816989 |
| 93.8 | 0.90468723 | 4.364598 | 2.935402 | 1.42919601 |
| 92.8 | 0.92024264 | 4.38015342 | 2.91984658 | 1.46030683 |
| 91.8 | 0.93584063 | 4.39575141 | 2.90424859 | 1.49150282 |
| 90.8 | 0.95148145 | 4.41139222 | 2.88860778 | 1.52278444 |
| 89.8 | 0.96716531 | 4.42707608 | 2.87292392 | 1.55415216 |

| | | | | |
|------|------------|------------|------------|------------|
| 88.8 | 0.98289246 | 4.44280323 | 2.85719677 | 1.58560647 |
| 87.8 | 0.99866314 | 4.45857392 | 2.84142608 | 1.61714783 |
| 86.8 | 1.01447759 | 4.47438837 | 2.82561163 | 1.64877674 |
| 85.8 | 1.03033606 | 4.49024684 | 2.80975316 | 1.68049367 |
| 84.8 | 1.04623879 | 4.50614956 | 2.79385044 | 1.71229913 |
| 83.8 | 1.06218602 | 4.5220968 | 2.7779032 | 1.7441936 |
| 82.8 | 1.07817802 | 4.53808879 | 2.76191121 | 1.77617758 |
| 81.8 | 1.09421502 | 4.5541258 | 2.7458742 | 1.80825159 |
| 80.8 | 1.11029729 | 4.57020806 | 2.72979194 | 1.84041613 |
| 79.8 | 1.12642508 | 4.58633585 | 2.71366415 | 1.8726717 |
| 78.8 | 1.14259864 | 4.60250942 | 2.69749058 | 1.90501883 |
| 77.8 | 1.15881825 | 4.61872902 | 2.68127098 | 1.93745805 |
| 76.8 | 1.17508416 | 4.63499493 | 2.66500507 | 1.96998986 |
| 75.8 | 1.19139663 | 4.65130741 | 2.64869259 | 2.00261481 |
| 74.8 | 1.20775594 | 4.66766672 | 2.63233328 | 2.03533343 |
| 73.8 | 1.22416235 | 4.68407313 | 2.61592687 | 2.06814626 |
| 72.8 | 1.24061615 | 4.70052692 | 2.59947308 | 2.10105384 |
| 71.8 | 1.25711759 | 4.71702836 | 2.58297164 | 2.13405672 |
| 70.8 | 1.27366695 | 4.73357773 | 2.56642227 | 2.16715546 |
| 69.8 | 1.29026453 | 4.7501753 | 2.5498247 | 2.20035061 |
| 68.8 | 1.30691059 | 4.76682137 | 2.53317863 | 2.23364274 |
| 67.8 | 1.32360543 | 4.7835162 | 2.5164838 | 2.26703241 |
| 66.8 | 1.34034933 | 4.8002601 | 2.4997399 | 2.3005202 |
| 65.8 | 1.35714257 | 4.81705334 | 2.48294666 | 2.33410669 |
| 64.8 | 1.37398545 | 4.83389623 | 2.46610377 | 2.36779246 |
| 63.8 | 1.39087827 | 4.85078905 | 2.44921095 | 2.4015781 |
| 62.8 | 1.40782132 | 4.8677321 | 2.4322679 | 2.4354642 |
| 61.8 | 1.4248149 | 4.88472568 | 2.41527432 | 2.46945136 |
| 60.8 | 1.44185932 | 4.90177009 | 2.39822991 | 2.50354019 |
| 59.8 | 1.45895487 | 4.91886565 | 2.38113435 | 2.53773129 |
| 58.8 | 1.47610187 | 4.93601265 | 2.36398735 | 2.57202529 |
| 57.8 | 1.49330063 | 4.9532114 | 2.3467886 | 2.60642281 |
| 56.8 | 1.51055145 | 4.97046223 | 2.32953777 | 2.64092446 |
| 55.8 | 1.52785467 | 4.98776544 | 2.31223456 | 2.67553088 |
| 54.8 | 1.54521059 | 5.00512136 | 2.29487864 | 2.71024272 |
| 53.8 | 1.56261953 | 5.02253031 | 2.27746969 | 2.74506061 |
| 52.8 | 1.58008183 | 5.03999261 | 2.26000739 | 2.77998521 |
| 51.8 | 1.59759781 | 5.05750858 | 2.24249142 | 2.81501717 |
| 50.8 | 1.6151678 | 5.07507858 | 2.22492142 | 2.85015715 |
| 49.8 | 1.63279214 | 5.09270291 | 2.20729709 | 2.88540582 |
| 48.8 | 1.65047116 | 5.11038193 | 2.18961807 | 2.92076387 |

| | | | | |
|------|------------|------------|------------|------------|
| 47.8 | 1.6682052 | 5.12811598 | 2.17188402 | 2.95623195 |
| 46.8 | 1.68599461 | 5.14590539 | 2.15409461 | 2.99181077 |
| 45.8 | 1.70383974 | 5.16375051 | 2.13624949 | 3.02750102 |
| 44.8 | 1.72174093 | 5.1816517 | 2.1183483 | 3.0633034 |
| 43.8 | 1.73969853 | 5.19960931 | 2.10039069 | 3.09921861 |
| 42.8 | 1.75771291 | 5.21762369 | 2.08237631 | 3.13524737 |
| 41.8 | 1.77578443 | 5.2356952 | 2.0643048 | 3.1713904 |
| 40.8 | 1.79391344 | 5.25382421 | 2.04617579 | 3.20764842 |
| 39.8 | 1.81210031 | 5.27201109 | 2.02798891 | 3.24402218 |
| 38.8 | 1.83034543 | 5.2902562 | 2.0097438 | 3.2805124 |
| 37.8 | 1.84864915 | 5.30855992 | 1.99144008 | 3.31711984 |
| 36.8 | 1.86701186 | 5.32692263 | 1.97307737 | 3.35384526 |
| 35.8 | 1.88543393 | 5.34534471 | 1.95465529 | 3.39068942 |
| 34.8 | 1.90391576 | 5.36382654 | 1.93617346 | 3.42765308 |
| 33.8 | 1.92245774 | 5.38236851 | 1.91763149 | 3.46473703 |
| 32.8 | 1.94106025 | 5.40097102 | 1.89902898 | 3.50194205 |
| 31.8 | 1.95972369 | 5.41963446 | 1.88036554 | 3.53926893 |
| 30.8 | 1.97844846 | 5.43835924 | 1.86164076 | 3.57671848 |
| 29.8 | 1.99723497 | 5.45714575 | 1.84285425 | 3.6142915 |
| 28.8 | 2.01608363 | 5.47599441 | 1.82400559 | 3.65198881 |
| 27.8 | 2.03499485 | 5.49490562 | 1.80509438 | 3.68981124 |
| 26.8 | 2.05396903 | 5.51387981 | 1.78612019 | 3.72775962 |
| 25.8 | 2.07300662 | 5.53291739 | 1.76708261 | 3.76583478 |
| 24.8 | 2.09210802 | 5.5520188 | 1.7479812 | 3.80403759 |
| 23.8 | 2.11127368 | 5.57118445 | 1.72881555 | 3.8423689 |
| 22.8 | 2.13050401 | 5.59041479 | 1.70958521 | 3.88082958 |
| 21.8 | 2.14979947 | 5.60971025 | 1.69028975 | 3.91942049 |
| 20.8 | 2.1691605 | 5.62907127 | 1.67092873 | 3.95814254 |
| 19.8 | 2.18858753 | 5.6484983 | 1.6515017 | 3.99699661 |
| 18.8 | 2.20808103 | 5.6679918 | 1.6320082 | 4.0359836 |
| 17.8 | 2.22764144 | 5.68755222 | 1.61244778 | 4.07510444 |
| 16.8 | 2.24726924 | 5.70718001 | 1.59281999 | 4.11436003 |
| 15.8 | 2.26696488 | 5.72687566 | 1.57312434 | 4.15375131 |

Tabla A2. Complemento de la **Tabla 3.7.** Valores seleccionados, para determinar el comportamiento entre Langelier y Ryznar, con un pH de 5.8.

| T(°C) | B | pHs | Índice de saturación de Langelier (ISL) | Índice de estabilidad de Ryznar (ISR) |
|-------|------------|------------|---|---------------------------------------|
| 122.8 | 0.47111764 | 3.93102841 | 1.86897159 | 2.06205682 |
| 121.8 | 0.48553187 | 3.94544265 | 1.85455735 | 2.09088529 |
| 120.8 | 0.49998266 | 3.95989344 | 1.84010656 | 2.11978687 |
| 119.8 | 0.51447019 | 3.97438097 | 1.82561903 | 2.14876194 |
| 118.8 | 0.52899466 | 3.98890543 | 1.81109457 | 2.17781086 |
| 117.8 | 0.54355624 | 4.00346701 | 1.79653299 | 2.20693402 |
| 116.8 | 0.55815513 | 4.0180659 | 1.7819341 | 2.2361318 |
| 115.8 | 0.57279152 | 4.03270229 | 1.76729771 | 2.26540458 |
| 114.8 | 0.5874656 | 4.04737638 | 1.75262362 | 2.29475275 |
| 113.8 | 0.60217757 | 4.06208835 | 1.73791165 | 2.3241767 |
| 112.8 | 0.61692763 | 4.0768384 | 1.7231616 | 2.35367681 |
| 111.8 | 0.63171597 | 4.09162674 | 1.70837326 | 2.38325349 |
| 110.8 | 0.64654279 | 4.10645356 | 1.69354644 | 2.41290713 |
| 109.8 | 0.66140829 | 4.12131906 | 1.67868094 | 2.44263813 |
| 108.8 | 0.67631268 | 4.13622345 | 1.66377655 | 2.4724469 |
| 107.8 | 0.69125615 | 4.15116693 | 1.64883307 | 2.50233385 |
| 106.8 | 0.70623892 | 4.16614969 | 1.63385031 | 2.53229939 |
| 105.8 | 0.72126119 | 4.18117196 | 1.61882804 | 2.56234393 |
| 104.8 | 0.73632317 | 4.19623394 | 1.60376606 | 2.59246789 |
| 103.8 | 0.75142507 | 4.21133584 | 1.58866416 | 2.62267169 |
| 102.8 | 0.7665671 | 4.22647788 | 1.57352212 | 2.65295575 |
| 101.8 | 0.78174948 | 4.24166026 | 1.55833974 | 2.68332051 |
| 100.8 | 0.79697242 | 4.2568832 | 1.5431168 | 2.71376639 |
| 99.8 | 0.81223614 | 4.27214692 | 1.52785308 | 2.74429384 |
| 98.8 | 0.82754086 | 4.28745164 | 1.51254836 | 2.77490327 |
| 97.8 | 0.8428868 | 4.30279758 | 1.49720242 | 2.80559515 |
| 96.8 | 0.85827418 | 4.31818496 | 1.48181504 | 2.83636991 |
| 95.8 | 0.87370323 | 4.333614 | 1.466386 | 2.86722801 |
| 94.8 | 0.88917417 | 4.34908494 | 1.45091506 | 2.89816989 |
| 93.8 | 0.90468723 | 4.364598 | 1.435402 | 2.92919601 |

| | | | | |
|------|------------|------------|------------|------------|
| 92.8 | 0.92024264 | 4.38015342 | 1.41984658 | 2.96030683 |
| 91.8 | 0.93584063 | 4.39575141 | 1.40424859 | 2.99150282 |
| 90.8 | 0.95148145 | 4.41139222 | 1.38860778 | 3.02278444 |
| 89.8 | 0.96716531 | 4.42707608 | 1.37292392 | 3.05415216 |
| 88.8 | 0.98289246 | 4.44280323 | 1.35719677 | 3.08560647 |
| 87.8 | 0.99866314 | 4.45857392 | 1.34142608 | 3.11714783 |
| 86.8 | 1.01447759 | 4.47438837 | 1.32561163 | 3.14877674 |
| 85.8 | 1.03033606 | 4.49024684 | 1.30975316 | 3.18049367 |
| 84.8 | 1.04623879 | 4.50614956 | 1.29385044 | 3.21229913 |
| 83.8 | 1.06218602 | 4.5220968 | 1.2779032 | 3.2441936 |
| 82.8 | 1.07817802 | 4.53808879 | 1.26191121 | 3.27617758 |
| 81.8 | 1.09421502 | 4.5541258 | 1.2458742 | 3.30825159 |
| 80.8 | 1.11029729 | 4.57020806 | 1.22979194 | 3.34041613 |
| 79.8 | 1.12642508 | 4.58633585 | 1.21366415 | 3.3726717 |
| 78.8 | 1.14259864 | 4.60250942 | 1.19749058 | 3.40501883 |
| 77.8 | 1.15881825 | 4.61872902 | 1.18127098 | 3.43745805 |
| 76.8 | 1.17508416 | 4.63499493 | 1.16500507 | 3.46998986 |
| 75.8 | 1.19139663 | 4.65130741 | 1.14869259 | 3.50261481 |
| 74.8 | 1.20775594 | 4.66766672 | 1.13233328 | 3.53533343 |
| 73.8 | 1.22416235 | 4.68407313 | 1.11592687 | 3.56814626 |
| 72.8 | 1.24061615 | 4.70052692 | 1.09947308 | 3.60105384 |
| 71.8 | 1.25711759 | 4.71702836 | 1.08297164 | 3.63405672 |
| 70.8 | 1.27366695 | 4.73357773 | 1.06642227 | 3.66715546 |
| 69.8 | 1.29026453 | 4.7501753 | 1.0498247 | 3.70035061 |
| 68.8 | 1.30691059 | 4.76682137 | 1.03317863 | 3.73364274 |
| 67.8 | 1.32360543 | 4.7835162 | 1.0164838 | 3.76703241 |
| 66.8 | 1.34034933 | 4.8002601 | 0.9997399 | 3.8005202 |
| 65.8 | 1.35714257 | 4.81705334 | 0.98294666 | 3.83410669 |
| 64.8 | 1.37398545 | 4.83389623 | 0.96610377 | 3.86779246 |
| 63.8 | 1.39087827 | 4.85078905 | 0.94921095 | 3.9015781 |
| 62.8 | 1.40782132 | 4.8677321 | 0.9322679 | 3.9354642 |
| 61.8 | 1.4248149 | 4.88472568 | 0.91527432 | 3.96945136 |
| 60.8 | 1.44185932 | 4.90177009 | 0.89822991 | 4.00354019 |
| 59.8 | 1.45895487 | 4.91886565 | 0.88113435 | 4.03773129 |
| 58.8 | 1.47610187 | 4.93601265 | 0.86398735 | 4.07202529 |
| 57.8 | 1.49330063 | 4.9532114 | 0.8467886 | 4.10642281 |

| | | | | |
|------|------------|------------|------------|------------|
| 56.8 | 1.51055145 | 4.97046223 | 0.82953777 | 4.14092446 |
| 55.8 | 1.52785467 | 4.98776544 | 0.81223456 | 4.17553088 |
| 54.8 | 1.54521059 | 5.00512136 | 0.79487864 | 4.21024272 |
| 53.8 | 1.56261953 | 5.02253031 | 0.77746969 | 4.24506061 |
| 52.8 | 1.58008183 | 5.03999261 | 0.76000739 | 4.27998521 |
| 51.8 | 1.59759781 | 5.05750858 | 0.74249142 | 4.31501717 |
| 50.8 | 1.6151678 | 5.07507858 | 0.72492142 | 4.35015715 |
| 49.8 | 1.63279214 | 5.09270291 | 0.70729709 | 4.38540582 |
| 48.8 | 1.65047116 | 5.11038193 | 0.68961807 | 4.42076387 |
| 47.8 | 1.6682052 | 5.12811598 | 0.67188402 | 4.45623195 |
| 46.8 | 1.68599461 | 5.14590539 | 0.65409461 | 4.49181077 |
| 45.8 | 1.70383974 | 5.16375051 | 0.63624949 | 4.52750102 |
| 44.8 | 1.72174093 | 5.1816517 | 0.6183483 | 4.5633034 |
| 43.8 | 1.73969853 | 5.19960931 | 0.60039069 | 4.59921861 |
| 42.8 | 1.75771291 | 5.21762369 | 0.58237631 | 4.63524737 |
| 41.8 | 1.77578443 | 5.2356952 | 0.5643048 | 4.6713904 |
| 40.8 | 1.79391344 | 5.25382421 | 0.54617579 | 4.70764842 |
| 39.8 | 1.81210031 | 5.27201109 | 0.52798891 | 4.74402218 |
| 38.8 | 1.83034543 | 5.2902562 | 0.5097438 | 4.7805124 |
| 37.8 | 1.84864915 | 5.30855992 | 0.49144008 | 4.81711984 |
| 36.8 | 1.86701186 | 5.32692263 | 0.47307737 | 4.85384526 |
| 35.8 | 1.88543393 | 5.34534471 | 0.45465529 | 4.89068942 |
| 34.8 | 1.90391576 | 5.36382654 | 0.43617346 | 4.92765308 |
| 33.8 | 1.92245774 | 5.38236851 | 0.41763149 | 4.96473703 |
| 32.8 | 1.94106025 | 5.40097102 | 0.39902898 | 5.00194205 |
| 31.8 | 1.95972369 | 5.41963446 | 0.38036554 | 5.03926893 |
| 30.8 | 1.97844846 | 5.43835924 | 0.36164076 | 5.07671848 |
| 29.8 | 1.99723497 | 5.45714575 | 0.34285425 | 5.1142915 |
| 28.8 | 2.01608363 | 5.47599441 | 0.32400559 | 5.15198881 |
| 27.8 | 2.03499485 | 5.49490562 | 0.30509438 | 5.18981124 |
| 26.8 | 2.05396903 | 5.51387981 | 0.28612019 | 5.22775962 |
| 25.8 | 2.07300662 | 5.53291739 | 0.26708261 | 5.26583478 |
| 24.8 | 2.09210802 | 5.5520188 | 0.2479812 | 5.30403759 |
| 23.8 | 2.11127368 | 5.57118445 | 0.22881555 | 5.3423689 |
| 22.8 | 2.13050401 | 5.59041479 | 0.20958521 | 5.38082958 |
| 21.8 | 2.14979947 | 5.60971025 | 0.19028975 | 5.41942049 |

| | | | | |
|------|------------|------------|------------|------------|
| 20.8 | 2.1691605 | 5.62907127 | 0.17092873 | 5.45814254 |
| 19.8 | 2.18858753 | 5.6484983 | 0.1515017 | 5.49699661 |
| 18.8 | 2.20808103 | 5.6679918 | 0.1320082 | 5.5359836 |
| 17.8 | 2.22764144 | 5.68755222 | 0.11244778 | 5.57510444 |
| 16.8 | 2.24726924 | 5.70718001 | 0.09281999 | 5.61436003 |
| 15.8 | 2.26696488 | 5.72687566 | 0.07312434 | 5.65375131 |

Tabla A3. Complementaria para valores obtenidos de la **Figura 3.8.** Gráfico para conversión de partes por millón (ppm) de calcio para Obtener PCa, para valores mayores a 10,000 (ppm).

| Ca (mg/L) | pCa |
|-----------|-----------|
| 0 | 5.00040 |
| 1 | 5.00000 |
| 2 | 4.99960 |
| 3 | 4.99920 |
| 5 | 4.99840 |
| 10 | 4.99640 |
| 20 | 4.99240 |
| 30 | 4.98840 |
| 50 | 4.98040 |
| 100 | 4.96040 |
| 200 | 4.92039 |
| 300 | 4.88039 |
| 500 | 4.80038 |
| 1000 | 4.60036 |
| 5000 | 3.00020 |
| 10000 | 1.00000 |
| 15000 | -1.00020 |
| 20000 | -3.00040 |
| 30000 | -7.00080 |
| 35000 | -9.00100 |
| 40000 | -11.00120 |