	GESTIÓ	N SERVICI	OS BIB)S		
	CARTA DE AUTORIZACIÓN					100 Kuri 207204-1 64* 200	51 CO-92 7284-1
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 2

Neiva, 3 de febrero de 2015

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

Los suscritos:

Javier Felipe Ramirez Paez, con C.C. No. 1.110.530.334

Luis Augusto Guanacas Arias con C.C. No. 1.075.280.869

Autores de la tesis y/o trabajo de grado titulado DESARROLLO DE UN SOFTWARE PARA EL MODELAMIENTO DE LAS DEPOSITACIONES INORGÁNICAS INCORPORANDO DAÑO A LA FORMACIÓN POR DEPOSITACIONES INORGÁNICAS EN YACIMIENTOS DE PETRÓLEO, presentado y aprobado en el año 2015 como requisito para optar al título de INGENIERO DE PETROLEOS.

Autorizamos al CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN de la Universidad Surcolombiana para que con fines académicos, muestre al país y el exterior la producción intelectual de la Universidad Surcolombiana, a través de la visibilidad de su contenido de la siguiente manera:

Los usuarios puedan consultar el contenido de este trabajo de grado en los sitios web que administra la Universidad, en bases de datos, repositorio digital, catálogos y en otros sitios web, redes y sistemas de información nacionales e internacionales "open access" y en las redes de información con las cuales tenga convenio la Institución.

• Permita la consulta, la reproducción y préstamo a los usuarios interesados en el contenido de este trabajo, para todos los usos que tengan finalidad académica, ya sea en formato Cd-Rom o digital desde internet, intranet, etc., y en general para cualquier formato conocido o por conocer, dentro de los términos establecidos en la Ley 23 de 1982, Ley 44 de 1993, Decisión Andina 351 de 1993, Decreto 460 de 1995 y demás normas generales sobre la materia.

• Continúo conservando los correspondientes derechos sin modificación o restricción alguna; puesto que de acuerdo con la legislación colombiana aplicable, el presente es un acuerdo jurídico que en ningún caso conlleva la enajenación del derecho de autor y sus conexos.

De conformidad con lo establecido en el artículo 30 de la Ley 23 de 1982 y el artículo 11 de la Decisión Andina 351 de 1993, "Los derechos morales sobre el trabajo son propiedad de los autores", los cuales son irrenunciables, imprescriptibles, inembargables e inalienables.

	GESTIÓ	N SERVICI	OS BIB)S		
	C	ARTA DE A	UTOR	IZACIÓN			
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 2

LOS AUTORES/ESTUDIANTES:

Javier Felipe Ramírez



Firma

Luis Augusto Guanacas



Firma

	GESTIÓN	SERVICI	OS BIB	LIOTECARIO	DS	6	A REAL
INST	DESCRIPCIÓ	N DE LA TES	IS Y/O TF	ABAJOS DE GRA	ADO	110 KUT	51 CD-92 7344-1
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 4

TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO: Desarrollo de un Software para el modelamiento de las Depositaciones Inorgánicas incorporando daño a la Formación por Depositaciones Inorgánicas en Yacimientos de Petróleo

AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Guanacas Arias	Luis Augusto
Ramirez Páez	Javier Felipe

DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Pinzón Torres	Carmen

ASESOR (ES):

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre

PARA OPTAR AL TÍTULO DE: Ingeniero De Petróleos

FACULTAD: De Ingeniería

PROGRAMA O POSGRADO: Ingeniería De Petróleos

CIUDAD: Neiva AÑO DE PRESENTACIÓN: 2015

NÚMERO DE PÁGINAS: 102

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una **X**):



Diagramas_X_ Fotografías __ Grabaciones en discos__ Ilustraciones en general__ Grabados__ Láminas__ Litografías__ Mapas__ Música impresa__ Planos__ Retratos__ Sin ilustraciones__ Tablas o Cuadros _X_

SOFTWARE requerido y/o especializado para la lectura del documento:

MATERIAL ANEXO:

PREMIO O DISTINCIÓN (En caso de ser LAUREADAS o Meritoria):

PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

<u>Español</u>

- 1. Modelo termodinámico de Oddo y Tomson
- 2. Incrustación inorgánica
- 3. Índice de saturación
- 4. daño a la formación por depositaciones inorgánicas
- 5. modelo de daño a la formación

<u>Ingles</u>

- 1. Thermodynamic model
- 2. Scale saturation
- 3. Saturation index
- 4. Formation damage by inorganic depositions
- 5. Model formation damage

RESUMEN DEL CONTENIDO: (Máximo 250 palabras)

En este documento se describe el procedimiento realizado para el desarrollo de un software llamado ECOINCRUSTACIÓN cuya función es diagnosticar la reducción en la producción de petróleo debido a los depósitos inorgánicos en el yacimiento. En esta herramienta se incluyó un modelo termodinámico que permitiera predecir las condiciones

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional <u>www.usco.edu.co</u>, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.

	GESTIÓN	SERVICI	OS BIB	LIOTECARIO)S		A STATE
	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						CO-50 7344-1
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	3 de 4

en las cuales se formaría precipitado de componentes inorgánicos más comúnmente encontrados en sistemas de producción, tales como la calcita, barita, siderita, halita, hemidrita, yeso y anhidrita. El modelo se basa en la teoría de interacción iónica de Pitzer que permite representar matemáticamente la relación entre las diferentes especies iónicas presentes en la salmuera para luego utilizar otros modelos (Oddo y tomson, 1991; Mogadashi et al, 2006; Valone y Skillern, 1982) y predecir la precipitación de sales poco solubles a diferentes condiciones físicas y quimicas. Adicionalmente se desarrolló un modelo que describe el efecto de la incrustación inorgánica en el yacimiento a partir de los modelos de Robert (1996), Civan (2001) y Fadairo (2009), el cual se desarrolló con una modificación matemática propuesta por los autores; dicha modificación se realizó con el fin de ajustar el modelo a datos reales. El modelo físico de yacimiento calcula el daño a la formación, el radio de daño, la reducción en la permeabilidad y la caída de presión adicional por efecto de la depositación a partir de los resultados del modelamiento termodinámico de los minerales incluidos en el software.

ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

This document describes the procedure performed for the development of a software called ECOINCRUSTACIÓN whose function is to diagnose the reduction in oil production due to inorganic deposits on the site is described. This tool provides a thermodynamic model that would predict the conditions under which it was formed precipitate inorganic compounds commonly found in production systems, such as calcite, barite, siderite, halite, hemidrita, gypsum and anhyrite are included. The model is based on the theory of Pitzer ionic interaction allowing mathematically represent the relationship between the different ionic species present in the brine and then use other models (Oddo and Tomson, 1991; Mogadashi et al, 2006; Valone and Skillern, 1982) and predict the precipitation of sparingly soluble salts with different physical and chemical conditions. In addition, a model describing the effect of inorganic fouling from the reservoir models Robert (1996), Civan (2001) and Fadairo (2009), which developed a mathematical modification proposed by the authors was developed; such modification is made to fit the model to real data.

The physical model calculates the reservoir formation damage, the radius of damage, reduced permeability and additional pressure drop due to the deposition from thermodynamic modeling results of minerals included in the software.

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional <u>www.usco.edu.co</u>, link Sistema Gestión de Calidad. La copia o impresión diferente a la publicada, será considerada como documento no controlado y su uso indebido no es de responsabilidad de la Universidad Surcolombiana.

	GESTIÓI	N SERVICI	OS BIB	LIOTECARIC	DS		A COMPANY
IKM	DESCRIPCIÓ	N DE LA TES	IS Y/O TF	RABAJOS DE GRA	ADO	10 KURI 10 KUR	1 CO-9C 7244-1
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	4 de 4

APROBACION DE LA TESIS

Nombre Presidente Jurado:



Firma

Nombre Jurado: Luis Enrique Mantilla Ramirez



Firma

Nombre Jurado: Jairo Antonio Sepulveda



Firma

DESARROLLO DE UN SOFTWARE PARA EL MODELAMIENTO DE LAS DEPOSITACIONES INORGÁNICAS INCORPORANDO DAÑO A LA FORMACIÓN POR DEPOSITACIONES INORGÁNICAS EN YACIMIENTOS DE PETRÓLEO

LUIS AUGUSTO GUANACAS ARIAS

JAVIER FELIPE RAMIREZ PÁEZ

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

NEIVA

2014

DESARROLLO DE UN SOFTWARE PARA EL MODELAMIENTO DE LAS DEPOSITACIONES INORGÁNICAS INCORPORANDO DAÑO A LA FORMACIÓN POR DEPOSITACIONES INORGÁNICAS EN YACIMIENTOS DE PETRÓLEO

LUIS AUGUSTO GUANACAS ARIAS

JAVIER FELIPE RAMIREZ PÁEZ

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero de Petróleos

Directora:

CARMEN PINZON TORRES

Química. Especialista en Educación Matemática con énfasis en la Aplicación de los Sistemas Dinámicos

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

FACULTAD DE INGENIERÍA

PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS

NEIVA

2014

Nota de Aceptación

Director del proyecto

Jurado

Jurado

Neiva, _____

DEDICATORIA

A Díos por la fortaleza y bendiciones en cada día, A mi madre María por su confianza y apoyo incondicional, A mis hermanas Marcela y Katherine por su motivación y consejos, A Carolína por todo su amor, su paciencia y alegría, Y a mis amigos por acompañarme en este proceso

Luís Augusto

A Díos por darme la vída, A mí madre Bella por ser quíen me enseña día a día a ser mejor persona, A mí padre Javíer por su esfuerzo y apoyo, A Harold, Mateo y Erík, por apoyarme y confíar en mí . Todos son el motívo y la razón de mí esfuerzo. Infinitas gracías Javíer Felípe

AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento a la química CARMEN PINZÓN TORRES por darnos la oportunidad de trabajar en este importante proyecto y por todos los valiosos aportes que hizo al mismo.

A los ingenieros de petróleo Msc. JAIRO ANTONIO SEPULVEDA y JAVIER ANDRES MARTINEZ quienes evaluaron este proyecto e hicieron aportes para el mejoramiento y finalización del mismo.

Al grupo de investigación "COFA" por disponer para nosotros proyectos realizados anteriormente para su mejoramiento.

La Universidad Surcolombiana por ser nuestra alma mater.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN 1	2
ABSTRACT 1	4
INTRODUCCIÓN 1	6
1. MODELAMIENTO TERMODINÁMICO DE LAS INCRUSTACIONES MÁCOMUNES EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO1	S 8
1.1 MODELO DE VETTER Y KANDARPA 1	9
1.2 MODELO DE VALONE Y SKILLERN 2	20
1.3 MODELO DE ODDO Y TOMSON PARA LA PRECIPITACIÓN D CALCITA	νE 21
1.4 MODELO DE TOOD Y YUAN 2	25
1.5 MODELO DE YEBOAH ET AL 2	25
1.6 MODELO DE MOGASASHI ET AL 2	27
1.7 MODELO DE PRECIPITACIÓN DE LA SIDERITA (FeCO3) 2	29
1.8 EFECTO DE LA PRESENCIA DE CO2 EN LAS DISOLUCIONE ELECTROLÍTICAS	S 30
1.8.1 Comportamiento de fases en sistemas salmuera – CO ₂ 3	\$1
1.8.2 Presión de liberación del CO ₂ en sistemas salmuera – CO ₂	32
1.9 MODELO GENERAL DE PRECIPITACIÓN 3	32
1.9.1 Coeficientes de actividad	33
1.10 MODELO PARA PREDECIR LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONE POR ADICIÓN DE INHIBIDORES DE HIDRATOS DE GAS 3	S 35
1.11 MODELAMIENTO PARA PREDECIR LA FORMACION DE	
TEMPERATURA Y TDS. 3	6
2. MODELAMIENTO DE DAÑO A LA FORMACION POR INCRUSTACIÓ INORGÁNICA.	N 37
2.1. MODELO DE GRUESBECK Y COLLINS 3	38
2.2. MODELO DE WOJTANOWICZ, ET AL.	39

2.3. MODELO DE ROCHON ET AL	40
2.4. MODELO DE CIVAN	41
2.5. MODELO DE MOGHADASI ET AL.	42
2.6. MODELO DE FADAIRO ET AL.	42
2.7. MODELO DE JAMIALAHMADI Y SAFARI	43
3. MODELO TERMODINAMICO PARA LA PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓ INCRUSTACIONES	N DE 44
3.1 TEORÍA DE INTERACCIONES IÓNICAS DE PITZER	48
3.1.1 Coeficientes de actividad	48
3.2 CÁLCULO DE MASA PRECIPITADA	48
4. MODELO DE PREDICCIÓN DEL DAÑO A LA FORMACIÓN	50
4.1 DESARROLLO DEL MODELO MODIFICADO DE FADAIRO ET AL	- 50
4.1.1 Factor daño y pérdida de presión adicional debido a la deposit inorgánica	ación 55
5. ALGORITMO Y PROGRAMACIÓN	57
5.1 MODELAMIENTO TERMODINÁMICO	57
5.2 MODELO DE DAÑO A LA FORMACIÓN	58
5.3 DATOS DE ENTRADA DEL SOFTWARE	58
6. VALIDACIÓN	64
6.1 VALIDACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO	64
6.2 VALIDACIÓN MODELO FÍSICO DE DAÑO A LA FORMACIÓN	70
6.3 RESULTADOS	73
6.3.1 Resultados del modelamiento termodinámico	73
6.3.2 Resultados del modelo de daño a la formación	77
7. MANUAL DEL PROGRAMA	83
7.1 INSTALACIÓN DEL PROGRAMA	83
7.2 EJECUCIÓN DEL PROGRAMA	85

7.3 EJEMPLO MODELAMIENTO TERMODINÁMICO	88
7.3.1 Gráficos de índice de saturación y precipitado v temperatura	vs. Presión y 89
7.3.2 Módulo gráfico de precipitado	90
7.3.3 Módulo gráfico de iones	90
7.4 EJEMPLO MODELAMIENTO TERMODINÁMICO PARA I AGUAS	MEZCLAS DE 91
7.5 EJEMPLO MODELO DE YACIMIENTO	93
7.5.1 Tabla de resultados	94
7.5.2 Gráficas	95
8. CONCLUSIONES	97
9. RECOMENDACIONES	99
BIBLIOGRAFÍA	100

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Depositaciones inorgánicas más comunes en la industria de los hidrocarburos	18
Tabla 2: Datos de entrada e incrustaciones potenciales según el modelo	26
Tabla 3: Resumen de investigaciones relacionadas con la formación de incrustaciones	34
Tabla 4. Constantes de precipitación para los diferentes compuestos	49
Tabla 5. Datos de entrada mínimos	59
Tabla 6. Métodos alternos para calcular parámetros necesarios en los análisis fisicoquímicos	64
Tabla 7(a). Análisis fisicoquímicos para muestras de agua de diferentes pozos del campo USCO	66
Tabla 7(b). Análisis fisicoquímicos para muestras de agua de diferentes pozos del campo USCO	67
Tabla 8. Análisis fisicoquímico para muestra de agua del pozo USCO-5	71
Tabla 9. Periodos de producción para el pozo USCO-5	72
Tabla 10. Resultados modelamiento termodinámico para la calcita de muestra de agua del pozo USCO-5	74
Tabla 12. Resultados modelamiento termodinámico para la barita de muestra de agua del pozo USCO-5	74
Tabla 13. Parámetros de entrada para el modelo físico de daño a la formación por incrustación inorgánica	74
Tabla 14. Datos de entrada modelo de daño a la formación	76
Tabla 15. Resultados del modelo de daño a la formación para el pozo USCO-5	78
Tabla 16. Parámetros de ajuste del factor de daño	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Comportamiento de la precipitación de calcita con el porcentaje de CO2 disuelto	31
Figura 2. Algoritmo para el modelamiento de la predicción de incrustación inorgánica	60
Figura 3. Algoritmo general modelamiento termodinámico y de daño a la formación	62
Figura 4. Resultados de Índice de saturación para muestra de agua Pozo USCO -3	68
Figura 5. Resultados de Índice de saturación para muestra de agua Pozo USCO-1	68
Figura 6. Resultados de Índice de saturación para muestra de agua Pozo USCO-5	69
Figura 7. Resultados de depositación (mg/l) de calcita en el Pozo Usco-5 (2012)	69
Figura 8. Resultados de depositación (mg/l) de barita en el Pozo Usco-5 (2012)	70
Figura 9. Resultados de depositación (mg/l) de anhidrita en el Pozo Usco-5 (2012)	70
Figura 10. Historial de producción Pozo USCO-5	72
Figura 11. Comportamiento de la presión para USCO-5	73
Figura 12. Efecto de la depositación inorgánica sobre la permeabilidad para USCO-5	77
Figura 13. Comparación de los resultados del efecto de la incrustación inorgánica sobre la permeabilidad	79
Figura 14. Comparación del efecto de la depositación inorgánica sobre la permeabilidad	79
Figura 15. Efectos de la depositacion inorgánica sobre el radio de daño y permeabilidad	80
Figura 16. Factor de daño y caída de presión adicional por depositacion inorgánica	80

Figura 17. Factor de daño total ajustado	81
Figura 18. Factor de daño total SPE-152400 (Franco et al 2012)	82

RESUMEN

El presente documento contiene el procedimiento realizado para el desarrollo de un software cuya función es diagnosticar la reducción en la producción de petróleo debido a los depósitos inorgánicos en el yacimiento. La herramienta se basa en el modelamiento termodinámico del programa "Scale Suite", cuyo lenguaje de programación fue actualizado a "Visual Studio 2013" y se incorporó el modelamiento termodinámico de la siderita. Adicionalmente se desarrolló un modelo de yacimiento con el fin de calcular el daño a la formación y su impacto en la producción a partir de los resultados del modelamiento termodinámico de los minerales incluidos en el software. El papel que desempeña cada modelo dentro del software es:

1. Modelo termodinámico:

El modelo termodinámico de Oddo y Tomson (1990) calcula el índice de saturación (IS), y el cambio del índice de saturación (ΔIS), los cuales permiten predecir las condiciones a las cuales se tendrá depositación de compuestos inorgánicos como calcita (CaCO₃), anhidrita (CaSO₄), hemihidrita (CaSO₄.1/2H₂O), yeso (CaSO₄.2H₂O), barita (BaSO₄), celestita (SrSO₄), halita (NaCl) y siderita (FeCO₃), en función de la presión, la temperatura, la fuerza iónica y el pH. Este modelo se basa en la teoría de interacciones iónicas de Pitzer, mediante la cual se evalúa en condiciones extremas, el efecto de la presión, la temperatura y la concentración de iones en aguas de producción, para una salmuera o mezcla de salmueras.

El objetivo de este modelo es calcular la cantidad de mineral que se está depositando en el yacimiento (por unidad de tiempo y volumen), a determinadas condiciones de presión y a la temperatura de yacimiento (considerada constante).

2. Modelo de yacimiento:

El modelo de yacimiento se basa en la función exponencial de daño a la formación propuesta por Robert (1997), la cual calcula la caída de presión adicional debido a la presencia de minerales depositados en el yacimiento. Este modelo evalúa la fracción del espacio poroso ocupado por el mineral (S), para después calcular la

reducción en la porosidad y así relacionar esta reducción con el daño a la permeabilidad a partir de la ecuación propuesta por Civan et al (1989). Con esta información se puede obtener la caída de presión producida por los depósitos inorgánicos y finalmente se pueden computar los barriles de petróleo que se han dejado de producir por causa de este daño.

En conclusión, el software "Ecoincrustación" permite identificar las condiciones a las cuales se produce la depositación y su efecto en la permeabilidad a esas condiciones, lo cual es de gran utilidad para tomar medidas preventivas como controlar de presión de fondo, mejorar la calidad del agua de inyección, o implementar procesos de inhibición de incrustaciones.

ABSTRACT

This document contains the procedure performed for the development of a software whose function is to diagnose the reduction in oil production because of inorganic deposits in the reservoir. The tool is based on the thermodynamic modeling of the "scale suite", the programming language has been updated to "visual studio 2013" and thermodynamic modeling of siderite joined. Additionally a reservoir model to calculate the formation damage and its impact on production from the results of the thermodynamic modeling of the minerals included in the software was developed. The role of each model within the software is:

1. Thermodynamic Model:

The thermodynamic model of Oddo and Tomson (1990) calculates the saturation index (SI), and the change of the saturation index (Δ IS), which predict the conditions under which will produce deposition of inorganic compounds such as calcite (CaCO₃) anhydrite (CaSO₄), hemihydrite (CaSO₄.1/2H2O), gypsum (CaSO₄.2H₂O), barite (BaSO₄), celestite (SrSO₄), halite (NaCI) and siderite (FeCO₃), depending on the pressure, temperature , ionic strength and pH. This model is based on the theory Pitzer ionic interactions, in which it is judged in extreme conditions, the effect of pressure, temperature and concentration of ions in the produced water to a brine or brine mixture.

The objective of this model is to calculate the amount of mineral being deposited in the reservoir (per unit time and volume), certain conditions of pressure and temperature reservoir (considered constant).

2. Reservoir Model:

The reservoir model is based on the exponential function of formation damage given by Robert (1997), which calculates the additional pressure drop due to the presence of minerals deposited in the reservoir. This model evaluates the fraction of pore space occupied by the mineral (S), then calculate the reduction in the porosity and thus relate this reduction in permeability damage from the equation proposed by Civan et al (1989). With this information you can obtain the pressure drop caused by inorganic deposits and finally can compute the barrels of oil that have stopped producing because of this damage.

In conclusion, the "Ecoincrustación" software identifies the conditions under which the deposition and its effect on the permeability to these conditions occurs, which is very useful to take precautionary measures such as controlling line pressure, improve the quality of injection water or implement scale inhibition processes.

INTRODUCCIÓN

La incrustación inorgánica representa un problema en la producción de petróleo y gas principalmente por el taponamiento de las líneas de flujo. El grado de obstrucción de las vías de flujo depende del nivel de sobresaturación de los iones en la salmuera de producción, la presencia de impurezas, los cambios en la temperatura y la presión, la morfología de los cristales posiblemente precipitados, la cantidad de agua producida, entre otras condiciones, que facilitan este fenómeno. La incrustación inorgánica se presenta tanto a nivel de formación como en tuberías y equipos de subsuelo y superficie, especialmente donde se presenten cambios notables en las condiciones de presión y temperatura; el fenómeno produce fallas en los equipos, paradas de emergencia, incremento en costos de producción, tratamientos como estimulación acida a la formación, recañoneo a los intervalos productores, entre otras operaciones.

Los modelos para la predicción de la formación de incrustaciones se basan en principios termodinámicos para caracterizar la precipitación de sales inorgánicas. Los modelos de predicción necesitan información de la composición iónica de la salmuera, condiciones de presión y temperatura a evaluar y datos de producción para generar resultados de tendencia a la precipitación y cantidad precipitada a las condiciones de presión y temperatura que se desee evaluar. Después de que se realiza el estudio termodinámico de precipitación, se evalúa el efecto del fenómeno a nivel de formación por medio de modelos físicos que cuantifican el daño a la formación y la disminución de la permeabilidad debido a la depositación inorgánica. Estos modelos necesitan información de propiedades físicas de la roca y el agua para generar los resultados mencionados.

Los modelos más representativos para la predicción y evaluación de las incrustaciones a nivel de formación se incluyen en el programa denominado

"Ecolncrustación", el cual permite generar resultados de predicción de daño debido a la formación de incrustaciones, facilitando el proceso, ahorrando tiempo y costo en operaciones de tratamiento de pozos.

1. MODELAMIENTO TERMODINÁMICO DE LAS INCRUSTACIONES MÁS COMUNES EN LA INDUSTRIA DEL PETRÓLEO

Las depositaciones inorgánicas más comúnmente encontradas en los campos petroleros son carbonato de calcio, yeso, sulfato de bario y cloruro de sodio. La tabla 1 muestra el nombre químico, la fórmula química y el nombre del mineral, de las depositaciones más comunes en la industria de los hidrocarburos.

Fórmula química	Nombre del mineral			
Depositaciones solubles en agua				
NaCl	Halita			
Depositaciones solubles en ácido				
CaCO ₃	Calcita			
FeCO ₃	Siderita			
FeS	Trolita			
Fe ₂ O ₃	Hematita			
Fe ₃ O ₄	Magnetita			
Mg(OH) ₂	Brucita			
Depositaciones insolubles en ácido				
CaSO ₄	Anhidrita			
CaSO ₄ .2H ₂ O	Yeso			
BaSO ₄	Barita			
SrSO ₄	Celestita			
BaSr(SO ₄) ₂	-			
	Fórmula químicanes solubles en agoNaClnes solubles en ácioCaCO3FeCO3FeSFe2O3Fe3O4Mg(OH)2es insolubles en ácCaSO4CaSO4CaSO4SrSO4BaSO4BaSr(SO4)2			

 Tabla 1. Depositaciones inorgánicas más comunes en la industria de los hidrocarburos

Fuente: Oilfield Water Systems. Charles Patton. 1986.

El comportamiento de las disoluciones electrolíticas se ve afectado por los cambios de las condiciones termodinámicas del sistema en el que se encuentre (Yeboah et al, 1993); una vez los iones contenidos en la salmuera exceden su saturación a las condiciones del sistema, se produce la precipitación, formando incrustaciones de carbonato de calcio, sulfato de bario, sulfato de calcio, entre otros.

Los primeros modelos de predicción de formación de incrustaciones solo predecían la formación de calcita, además tenían en cuenta pocos parámetros para su predicción (Vetter & Kandarpa, 1980; Vetter & Kandarpa, 1982), posteriormente la investigación se amplió para diferentes tipos de minerales comúnmente depositados (Valone & Sillern, 1982; Tomson & Oddo, 1991; Yuan & Todd, 1991)

Los retos actuales de la Ingeniería de Petróleos, tales como yacimientos no convencionales, y condiciones extremas de presión y temperatura (HTHP), exigen modelar sistemas de hidrocarburos a nuevas y diferentes condiciones. La predicción de la precipitación de inorgánicos debe considerar los parámetros y los mecanismos que afectan la precipitación de las sales tales como el efecto de la temperatura, de la presión, la presencia de CO₂ y H₂S, el pH, la alcalinidad, la presencia de ácidos orgánicos (Kan & Tomson, 2010), así como las fuerzas atractivas entre las sólidos precipitados, la superficie y el fluido saturado y el efecto de co-precipitación de sales (Jamialahmadi & Safari, 2013). La predicción de la precipitación inorgánica se convierte en un procedimiento mucho más exacto, al incluir más parámetros en la predicción de las variables que influyen en la tendencia a la incrustación.

Se presentan los modelos más representativos para predecir la formación de incrustaciones, considerando desde los modelos básicos hasta los más exactos.

1.1 MODELO DE VETTER Y KANDARPA

Vetter y Kandarpa (1980) desarrollaron un modelo que predice la formación de carbonato de calcio en cualquier condición dentro de las locaciones de campo, como función de la composición de la salmuera, la temperatura y la presión; el modelo se basa en la termodinámica del equilibrio de fases, y tiene en cuenta los principales parámetros que afectan la precipitación de este tipo de depósitos como temperatura, presión total, presión parcial de CO₂ (si es liberado), pH y composición del agua; también determina la concentración a las condiciones de fondo de pozo de las diferentes especies del CO₂ (CO₂, HCO₃⁻ y CO₃²⁻), presentes en el agua del pozo.

El modelo utiliza parámetros empíricos para generar correlaciones, por lo tanto tiene limitantes en cuanto a rangos de aplicabilidad, además no tiene en cuenta la interacción del carbonato de calcio con otras especies iónicas presentes en la salmuera, generando valores inexactos de precipitación de calcita.

Vetter y Kandarpa (1982) describieron un modelo para predecir incompatibilidades químicas en operaciones de inyección de agua; el modelo se basa en el estudio de mezcla de aguas de formación y de inyección, teniendo en cuenta condiciones operativas como caídas de presión debidas a la producción y cambios en la temperatura de flujo. El modelo calcula la co-precipitación de BaSO4, SrSO4, CaSO4 en función de las composiciones de las aguas de inyección y formación, sus proporciones, y la temperatura y presión en cualquier punto del campo.

Para el cálculo del producto iónico no se tiene en cuenta la fundamentación termodinámica sino que se basa en datos experimentales; con base en el cálculo del producto iónico se evalúa la cantidad de precipitado y con en el agua limpia remanente se calcula nuevamente el precipitado a las nuevas condiciones de presión y temperatura a las cuales se movió el agua dentro de cualquier punto del campo; el procedimiento se realiza hasta que las propiedades termodinámicas se mantengan constantes, o hasta que ninguna condición del medio cambie estas propiedades termodinámicas.

1.2 MODELO DE VALONE Y SKILLERN

Valone y Skillern (1982) desarrollaron un modelo que mejoró la predicción de la precipitación del modelo químico de Stiff y Davis (1952); la base teórica del modelo es el concepto de equilibrio químico y las constantes de producto solubilidad.

Para un mineral (MA), el equilibrio de solubilidad se expresa según la ecuación (1.1)

$$MA_{(s)} \rightleftharpoons M^+_{(ac)} + A^-_{(ac)} \tag{1.1}$$

Si se genera precipitación del mineral, el producto iónico es mayor que la constante de producto solubilidad (Kps) de acuerdo con la expresión (1.2)

$$[m] * [a] > Kps \tag{1.2}$$

Donde

m: Concentración inicial del ion M^+ (mol/L)

a : Concentración inicial del ion A^- (mol/L)

La expresión de producto solubilidad después de la precipitación se representa en la ecuación (1.3):

$$Kps = (m - Q)(a - Q)$$
 (1.3)

La expresión (1.3) es una ecuación cuadrática que se resuelve según la expresión (1.4):

$$Q = \frac{(m+a) \pm \sqrt{(m+a)^2 - 4(ma - Kps)}}{2}$$
(1.4)

La ecuación (1.4) se utiliza para calcular las cantidades de precipitado para diferentes minerales. El modelo se aplica en rangos de temperatura de 35 a 194°F, valores de pH de 5.5 a 8.5 y valores de salinidad menores a 200.000 ppm.

1.3 MODELO DE ODDO Y TOMSON PARA LA PRECIPITACIÓN DE CALCITA

Oddo y Tomson (1991) desarrollaron un modelo que predice el índice de saturación de la calcita teniendo en cuenta conceptos como la variación del porcentaje molar de CO₂ con la presión, las relaciones volumétricas de las fases presentes y el coeficiente de fugacidad del CO₂ para corregir la no idealidad del comportamiento del gas.

El modelo desarrolla diferentes ecuaciones basado en el concepto de relación de saturación (RS), el cual se expresa en términos de las concentraciones de las especies que forman el mineral y la constante de producto solubilidad (Kps) del mineral posiblemente precipitado. Para la calcita, el RS está definido según la ecuación (1.5):

$$RS = \frac{[Ca^{+2}][CO_3^{2^-}]}{Kps}$$
(1.5)

Dependiendo del valor de RS se puede estimar la tendencia a precipitación según las siguientes consideraciones:

RS > 1 Sistema sobresaturado, tendencia a precipitarse.

- RS = 1 Sistema en equilibrio con respecto a la precipitación de calcita.
- RS < 1 Sistema subsaturado, sin tendencia a precipitarse.

La relación de saturación depende de la presión, temperatura, fuerza iónica y constantes de equilibrio termodinámicas. La constante del producto de solubilidad de la calcita está en función de la presión, temperatura y fuerza iónica.

La ecuación (1.5) se refiere solo a las soluciones de CO₃²⁻ y no al total de carbonato acuoso, ni a la concentración del bicarbonato. A pH mayores de 9.0 las especies iónicas predominantes en la salmuera son bicarbonatos y carbonatos, y la concentración de carbonato se expresa en términos de (HCO₃⁻), usando la segunda constante de ionización del ácido carbónico, K₂:

$$[CO_3^{-2}] = \frac{K_2(HCO_3^{-})}{(H^+)}$$
(1.6)

Reemplazando (1.5) en (1.6) se obtiene la ecuación (1.7):

$$RS = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^{-}]K_2}{Kps(H^+)}$$
(1.7)

Si el pH o $[H^+]$ de la salmuera se puede medir, la ecuación (1.7) se utiliza para calcular la tendencia de precipitación de carbonato de calcio. Expresando en términos de presión parcial de CO_2 (P_{CO2}) y usando la primera constante de ionización K_1 del ácido carbónico se obtiene la expresión (1.8):

$$[H^+] = \frac{K_1 C^{CO_2} aq}{H C O_3^-} \tag{1.8}$$

Según la ley de Henry, a determinada temperatura, la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión del gas sobre el líquido, según la expresión (1.9)

$$C_{ac}^{\ CO2} = K_{ac}^{\ CO2} P_{CO2} \tag{1.9}$$

Donde:

 C_{ac}^{CO2} = Concentración del gas en la solución en unidades de molaridad K_{ac}^{CO2} = Constante de Henry en unidades de molaridad/presión P_{CO2} = Presión parcial de CO_2

Sustituyendo la ecuación (1.8) y (1.9) en (1.7) y teniendo en cuenta que la presión parcial de CO_2 es igual al producto entre la presión total y la fracción molar de CO_2 en fase gaseosa, se obtiene la ecuación (1.10)

$$RS = \frac{[Ca^{2+}][HCO_3^{-}]^2 K_2}{P * y_g^{CO_2} * K_{ac}^{CO_2} * K_{ps} * K_1}$$
(1.10)

Donde:

 K_{ac}^{CO2} =Contante de Henry (molaridad/presión) K_2, K_1 = Constantes de ionización del ácido carbónico y_g^{CO2} = Fracción molar de CO_2 en fase gaseosa

El Índice de saturación (IS) es el logaritmo en base 10 de RS; para la calcita está representado en la expresión (1.11)

$$IS = \log_{10}\left\{\frac{[Ca^{++}][HCO_3 -]^2}{P * y_g^{CO2}}\right\} + \log_{10}\left\{\frac{K_2}{Kaq^{CO2} * Kps * K_1}\right\}$$
(1.11)

Las constantes de ionización, producto solubilidad y de Henry dependen de la temperatura y la fuera iónica según las ecuaciones (1.12) a (1.15):

$$pK_1 = 6.39 - 1.198 \times 10^{-3}T + 7.94 \times 10^{-6}T^2 - 3.53 \times 10^{-5}P - 1.067(\mu)^{\frac{1}{2}} + 0.599(\mu)$$
(1.12)

$$pK_2 = 10.7 - 5.19 \times 10^{-3}T + 11.29 \times 10^{-6}T^2 - 3.57 \times 10^{-5}P - 1.332(\mu)^{\frac{1}{2}} + 0.496(\mu)$$
(1.13)

1

$$pK_{PS} = 7.94 + 4.69 \times 10^{-3}T + 11.9 \times 10^{-6}T^2 - 6.6 \times 10^{-5}P - 3.68(\mu)^{\frac{1}{2}} + 1.27(\mu)$$
(1.14)

$$pK_{H}^{CO2} = 2.212 + 6.51 \times 10^{-3}T + 10.19 \times 10^{-6}T^{2} - 1.29 \times 10^{-5}P - 0.077(\mu)^{\frac{1}{2}} + 0.059(\mu)$$
(1.15)

Las ecuaciones anteriores consideran que el CO2 (g) se comporta como gas ideal.

Para gases que no se comportan como gases ideales debe incorporarse la fugacidad y el coeficiente de fugacidad. La determinación del coeficiente de fugacidad para los gases presentes en el sistema tiene en cuanta las variaciones de presión, temperatura y composición de los gases. Generalmente la fugacidad se calcula con el factor de compresibilidad de ecuaciones de estado cúbicas, sin embargo para una mezcla de gases, el cálculo de coeficientes de actividad se hace más complejo (Tomson & Oddo, 1991); para este modelo se asume que solo existen las especies CO₂ y CH₄, para los cuales se expresa la fugacidad según las ecuaciones (1.16) y (1.17).

$$\phi_g^{CO_2} = exp\left\{ P\left(2.84 \times 10^{-4} - \frac{0.244}{T + 460}\right) \left(y_g^{CO_2}\right) \right\}$$
(1.16)

$$\phi_g^{CH_4} = exp\left\{P\left(1.35 \times 10^{-4} - \frac{0.107}{T + 460}\right)\left(y_g^{CH_4}\right)\right\}$$
(1.17)

La variación de la composición de CO₂ con los cambios de presión y temperatura se determina según la ecuación (1.18):

$$y_{g}^{CO_{2}} = \frac{y_{TOTAL}^{CO_{2}}}{1 + \frac{P \times \emptyset_{g}^{CO_{2}}(0.24V_{SALMUERA} + 0.48V_{ACEITE})}{n_{total}^{R(T+460)}}}$$
(1.18)

El modelo presenta diferentes ecuaciones para el cálculo del índice de saturación teniendo en cuenta los factores ya mencionados, también considera la presencia o ausencia de gas en el sistema, dada la influencia que tiene este parámetro en el pH de la solución.

1.4 MODELO DE TOOD Y YUAN

Tood y Yuan (1991) presentaron un modelo que predice la depositación de sulfatos de calcio, bario y estroncio, teniendo en cuenta el efecto de mezcla de aguas de inyección y de formación y los cambios en la temperatura y la presión. El concepto más importante incluido en este modelo es la depositación simultánea de las sales BaSO₄, CaSO₄ y SrSO₄, considerando la cantidad del ion común (SO₄²⁻) disponible, este concepto lo introducen por medio de la teoría de Pitzer (1995).

La técnica de Pitzer evalúa los efectos electrostáticos de interacciones de corto y largo alcance por medio de coeficientes viriales en sistemas binarios y ternarios; estos coeficientes se encuentran tabulados a 25°C, por lo tanto deben calcularse a presiones y temperaturas mayores por medio de la combinación del modelo de Tood y Yuan y la teoría de Pitzer.

1.5 MODELO DE YEBOAH ET AL

El modelo de Yeboah et al (1993) utiliza datos experimentales de solubilidad para determinar el índice de saturación; el procedimiento del modelo se resume a continuación:

(i) Se establecen índices de saturación críticos para las incrustaciones más comunes (BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄ y CaCO₃). El modelo incorpora los siguientes aspectos: los análisis fisicoquímicos para determinar el potencial termodinámico de las incrustaciones y las especies que posiblemente estén en equilibrio a las condiciones de temperatura y presión dadas. Los diferentes aniones, cationes e incrustaciones potenciales que considera este modelo se muestran en la tabla 2.

CATIONES	H ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
ANIONES	<i>OH</i> ⁻ , <i>HCO</i> ₃ ⁻ , <i>Cl</i> ⁻ <i>SO</i> ₄ ²⁻ , <i>CO</i> ₃ ²⁻
ESPECIES NEUTRAS Y PAR IÓNICO	H ₂ O _{aq} , CO _{2aq} , CO _{2g} , MgSO ₄ ⁰ , CaSO ₄ ⁰ , MgCO ₃ ⁰ , CaCO ₃ ⁰ , NaHCO ₃ ⁰ , K ₂ SO ₄ ⁰ , Na ₂ SO ₄ ⁰ , SrSO ₄ ⁰ , BaSO ₄ ⁰ , H ₂ CO ₃ ⁰ , SrCO ₃ ⁰ , BaCO ₃ ⁰ NaSO ₄ ⁻ , SrOH ⁺ , BaOH ⁺ , MgOH ⁺ , BaHCO ₃ ⁺ , SrHCO ₃ ⁺ , KCO ₃ ⁻ , NaCO ₃ ⁻ , KSO ₄ ⁻ , HSO ₄ ⁻ , MgHCO ₃ ⁺ , CaOH ⁺
INCRUSTACIONES POTENCIALES	$SrSO_4$, $BaSO_4$, $CaSO_4$, $CaSO_4$, $\frac{1}{2}H_2O$, $CaSO_4$, $2H_2O$, $CaCO_3$, $CaMg(CO_3)_2$

Tabla 2: Datos de entrada e incrustaciones potenciales según el modelo

Fuente: Yeboah et al (1993)

- (ii) Se definen las reacciones que describen el sistema en equilibrio para formular las expresiones de las constantes de equilibrio Kps, coeficientes de actividad de los iones libres, especies neutras y pares de iones, la actividad de agua y los coeficientes de fugacidad de especies gaseosas (por ejemplo, CO₂).
- (iii) Se realiza el balance de masa para los principales cationes y aniones y el balance general de carga del sistema para continuar con la solución numérica del conjunto de ecuaciones definidas anteriormente.

Un ejemplo general del proceso básico del modelo se describe a continuación:

- 1. Sal: MX.nH20
- **2.** Reacción: $MX.nH_20 \leq M^{2+} + X^{2-} + nH_20$

3. Definir la constante de equilibrio Kps^0 (Los subíndices T y F indican la concentración de masa total y concentración de iones libres respectivamente)

$$Kps^{0} = [M^{2+}]_{T} [X^{2-}]_{T} \gamma^{2}_{\pm T} a^{n}_{H2O}$$
(1.19)

$$Kps^{0} = [M^{2+}]_{F} [X^{2-}]_{F} \gamma^{2}_{\pm F} a^{n}_{H2O}$$
(1.20)

Donde:

 $[M^{2+}]_T$ = Concentración de masa total en unidades de molaridad $[M^{2+}]_F$ = Concentración de iones libres en unidades de molaridad

4. Calcular el índice de saturación

$$IS = \log \frac{[M^{++}]_T [X^{=}]_T \gamma_{\pm T}^2 a_{H_{2O}}^n}{K p s^0}$$
(1.21)

5. La incrustación se forma si el índice de saturación es mayor que el valor crítico de saturación. El software creado por los autores proporciona un medio para predecir la concentración de iones en el agua producida y perfiles de velocidad, así como el perfil de depositación de incrustaciones a lo largo de la tubería de producción.

El gran avance de este modelo fue la inclusión de la predicción de depositación de varias sales, basado en la interacción de todos los iones presentes en una solución electrolítica.

1.6 MODELO DE MOGASASHI ET AL

Mogadashi et al (2003) desarrollaron un modelo que se basa en datos experimentales y correlaciones empíricas aplicadas principalmente a campos de Irán, también tiene en cuenta la interacción iónica por medio de los coeficientes de actividad dados por la teoría de Pitzer (1995), y la interacción entre los procesos de depositación de las diferentes sales, con base en una constante de estabilidad de

masas, para relacionar la depositación de los sulfatos más comúnmente depositados, según la ecuación (1.22):

$$LogKst = 1.86 + 4.5 * 10^{-3}T - 1.2 * 10^{-6}T^{2} + 10.7 * 10^{-5}P - 2.38\mu^{0.5} + 0.58\mu^{0.5} - 1.3 * 10^{-3}T\mu^{0.5}$$
(1.22)

Donde:

Kst =Constante de estabilidad de acción de masas.

$$T = \text{Temperatura} (^{\circ}\text{F})$$

P = Presión (psia)

 μ = Fuerza iónica (mg/L)

Se relacionan las concentraciones de sulfato que están reaccionando con los cationes afines (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺) mediante las ecuaciones (1.23) a (1.27)

$$\left[SO_{4}^{2-}\right] = \frac{-\{1+Kst(\sum C_{M}-C_{SO4}^{2-})\}+\{\left[1+Kst(C_{M}-C_{SO4}^{2-})\right]^{2}+4KstC_{SO4}^{2-}\}^{0.5}}{2Kst}$$
(1.23)

$$[Mg^{2+}] = \frac{C_{Mg^{2+}}}{1+Kst [SO_4^{2-}]}$$
(1.24)

~

$$[Ca^{2+}] = \frac{C_{Ca^{2+}}}{1+Kst \left[SO_4^{2-}\right]}$$
(1.25)

$$[Sr^{2+}] = \frac{C_{Sr^{2+}}}{1+Kst \left[SO_4^{2-}\right]}$$
(1.26)

$$[Ba^{2+}] = \frac{C_{Ba^{2+}}}{1+Kst \left[SO_4^{2-}\right]}$$
(1.27)

Donde C_i representa las concentraciones iniciales de cada ion

El modelo también genera resultados de índices de saturación para la calcita basado en la misma relación de saturación que tratan los modelo previos teniendo en cuenta las diferencias significativas en el proceso de precipitación dada la complejidad en el proceso de ionización del ácido carbónico.

1.7 MODELO DE PRECIPITACIÓN DE LA SIDERITA (FeCO₃)

El carbonato de hierro es una de las incrustaciones más comunes en la industria del petróleo; el hierro puede ser un mineral presente en la formación especialmente en areniscas y también puede estar presente en el fondo del pozo como resultado de diversos procesos de corrosión (Nasr-El-Din & Al-Humaidan, 2001). La reacción que expresa las condiciones de equilibrio a las que se encuentra la siderita en una disolución electrolítica está expresada por la ecuación (1.28):

$$FeCO_{3(S)} \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(ac)} + CO_{3}^{2-}_{(ac)}$$
 (1.28)

Bénézeth et al (2008) realizaron estudios experimentales en los que midieron la solubilidad del carbonato de hierro de 25 a 250°C, con base en las propiedades termodinámicas de la siderita y en resultados empíricos; propusieron la ecuación (1.29) para modelar el comportamiento de la constante de producto solubilidad en función de la temperatura.

$$LogKps = 175.568 + 0.0139 * T - 6738.483 * T^{-1} - 67.898 * \log(T)$$
(1.29)

Donde:

Kps: Constante de producto solubilidad para la siderita

T: Temperatura (K)

Según Sun et al (2009), el índice de precipitación depende de un cálculo fiable del límite de solubilidad del carbonato de hierro. Dicha fiabilidad se ve afectada por la falta de literatura que cubra una amplia gama de parámetros y de condiciones termodinámicas. Sun et al (2009) propusieron la ecuación (1.30) para el cálculo de la constante de producto solubilidad en función de la temperatura y la fuerza iónica:

$$LogKps = -59.3498 + 0.041377 * T - \frac{2.1963}{T} - 24.5724 * \log(T) + 2.518 * \mu^{0.5} - 0657 * \mu$$
(1.30)

Donde:

Kps = Constante de producto solubilidad para la siderita

T = Temperatura (K)

 μ = Fuerza iónica (mg/L)

Las ecuaciones (1.29) y (1.30) representan la base para continuar con la predicción de la precipitación del carbonato de hierro con la metodología de interacción iónica que se describe en los modelos anteriormente mencionados.

1.8 EFECTO DE LA PRESENCIA DE CO₂ EN LAS DISOLUCIONES ELECTROLÍTICAS

En yacimientos con alto contenido de dióxido de carbono, la tendencia a la precipitación de carbonatos aumenta, si las condiciones fisicoquímicas de la salmuera tienen un alto potencial de precipitación para este tipo de minerales. El CO_2 es soluble en agua y forma ácido carbónico, el cual se ioniza en CO_3^{2-} (Ecuación 1.31). El ion CO_3^{2-} reacciona con el calcio presente en el agua de formación o inyección y se precipita como carbonato de calcio (Ecuación 1.32). El carbonato de calcio es una de las incrustaciones más comúnmente encontradas en sistemas de producción de hidrocarburos.

$$CO_2 + H_2O \to H^+ + HCO_3^- \to 2H^+ + CO_3^{2-}$$
 (1.31)

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \ \leftrightarrows \ CaCO_3 \downarrow \tag{1.32}$$

El dióxido de carbono inicialmente disuelto en la salmuera, comienza a ser liberado por la caída de presión y de temperatura a lo largo de las líneas de producción de subsuelo y superficie, luego de su liberación, aumenta el pH de la salmuera y la ionización del ácido carbónico (Fu et al, 1998), lo que provoca el aumento de la concentración de los componentes iónicos que forman precipitado, dependiendo de la presencia de las diferentes especies iónicas en la salmuera.

Los factores que afectan la solubilidad del CO₂, son temperatura, presión y salinidad (Juaojiao et al, 2011); el estudio de la solubilidad del dióxido de carbono y las relaciones termodinámicas que se establecen en su presencia entre las fases
presentes en el sistema agua-crudo-gas determina la magnitud del efecto de la liberación del CO₂ en la precipitación de carbonatos. Chang et al (1998) presentaron relaciones que permiten calcular las propiedades del agua y solubilidad del CO₂ en sistemas de salmueras saturadas con dióxido de carbono por medio de un modelo composicional de 3 fases - 3 dimensiones, que simulan las relaciones que se establecen en el equilibrio de fases en sistemas de inyección de CO₂ para aumentar el factor de recobro, proceso comúnmente encontrado en la industria petrolera.

1.8.1 Comportamiento de fases en sistemas salmuera – CO₂

La presencia de CO₂ en la salmuera de producción afecta la solubilidad de la calcita incrementándola con el aumento en la presión parcial de CO₂; la reducción de la presión a condiciones de yacimiento conducirá a la precipitación de calcita. Desde el punto de vista químico, el equilibrio formado está representado por la expresión (1.33):

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^{-} \leftrightarrows CaCO_3 \downarrow + H_2O + CO_2 \uparrow$$
(1.33)

Cuando la reacción (1.33) va hacia la derecha por pérdida de CO₂ de la fase líquida a la fase gas por liberación, la calcita se precipita.La figura 1 muestra el comportamiento típico de la precipitación de calcita con el aumento del porcentaje de CO₂ disuelto en la salmuera a una temperatura de 200°F y presión de 1000 psi.



Figura 1: Comportamiento de la precipitación de calcita con el porcentaje de CO2 disuelto

Fuente: Satman et al (1999)

1.8.2 Presión de liberación del CO₂ en sistemas salmuera – CO₂

La presión disminuye a medida que el flujo va hacia el pozo; cuando la presión cae por debajo de la presión de liberación, el equilibrio químico de la salmuera (Ecuación 33) cambia y parte del CO₂ es liberado a la fase gaseosa, lo que aumenta la tendencia a la precipitación de calcita; este proceso puede llevarse a cabo hasta el taponamiento total de los poros de la roca, de lo que se concluye que un alto porcentaje de CO₂ en los fluidos de yacimiento, conducirá a una alta tasa de precipitación de calcio. La presión de liberación de CO₂ depende principalmente de la temperatura y el contenido de dióxido de carbono en la salmuera (Satman et al, 1999) aumentando con el incremento de temperatura y contenido de CO₂.

1.9 MODELO GENERAL DE PRECIPITACIÓN

Kan et al (2010) presentaron un estudio que integra la literatura de todos las incrustaciones comúnmente encontradas en la producción de petróleo y gas, como barita, anhidrita, yeso, hemidrita, calcita celestita, halita y siderita; consideran el efecto del pH de la salmuera, la temperatura, la presión, la presencia de CO₂ y H₂S, la salinidad del sistema, la alcalinidad y la presencia de ácidos orgánicos.

El cálculo de los índices de saturación de cada uno de los minerales mencionados, se realiza con base en las constantes de producto solubilidad, el coeficiente osmótico del agua y los coeficientes de actividad de cada uno de los componentes iónicos de la salmuera. Los coeficientes de actividad se generan mediante la teoría de Pitzer (1995), y se tienen en cuenta las interacciones binarias y ternarias de los iones para el cálculo de los coeficientes viriales en función de la temperatura, presión, fuerza iónica y composición.

Kan et al (2010) desarrollaron un software para la predicción de la tendencia a la precipitación que tiene en cuenta todas las condiciones termodinámicas anteriormente mencionadas y permite evaluar la precipitación en presencia de co-solventes como trietilenglicol y monoetilenglicol.

Un resumen general del modelamiento termodinámico de formación de incrustaciones en campos de petróleo lo presenta Haghtalab (2014) según la tabla 3.

1.9.1 Coeficientes de actividad

Diferentes modelos usan los coeficientes de actividad para caracterizar el comportamiento de las relaciones entre iones de soluciones electrolíticas. Los coeficientes de actividad de una especie electrolítica se expresan mediante la ecuación (1.34).

$$ln\gamma_{i}^{*} = (ln\gamma_{i})_{LR}^{*} + (ln\gamma_{i})_{SR}^{*}$$
(1.34)

Donde:

 $(ln\gamma_i)^*_{LR}$ = Término de interacción de largo alcance

 $(ln\gamma_i)^*_{SR}$ = Término de interacción de corto alcance

Los coeficientes de actividad se basan en términos de interacciones de largo y de corto alcance para establecer relaciones entre los electrolitos disueltos en la salmuera. La ecuación de Debye y Huckel (1.35) se usa para calcular las fuerzas de interacción electrostática de largo alcance:

$$(ln\gamma_i)^*_{SR} = -A_{\phi} \left(\frac{1000}{Mw}\right)^{0.5} \left(\frac{2Zi^2}{\rho} \ln\left(1+\rho\mu^{\frac{1}{2}}\right) + \frac{Zi^2\mu^{\frac{1}{2}}-2\mu^{\frac{3}{2}}}{1+\rho\mu^{\frac{1}{2}}}$$
(1.35)

Donde:

 $(ln\gamma_i)^*_{SR}$ = Término de interacción de corto alcance

 A_{ϕ} = Constante Debye-Huckel

 ρ = Parámetro de máximo acercamiento

- μ = Fuerza iónica (mg/L)
- Zi = Número de carga de las especies iónicas

AUTOR	MODELO	ENTRADAS DEL MODELO	RESULTADOS DEL MODELO	PRINCIPALES ECUACIONES	DESCRIPCIÓN		
Vetter et al (1982)	Predicción de la incrustación de sulfatos	Temperatura, presión y composición de la salmuera	Solubilidad de la sal y cantidad de precipitado	Balance de masa y producto solubilidad.	La secuencia de precipitación de sal es $BaSO_4$ $SrSO_4$ y $CaSO_4$		
Yuan y Tood (1991)	Predicción de la incrustación de sulfatos	Temperatura, presión, composición de la salmuera y relación de mezcla	Relación de sobresaturación de sal (RS) y cantidad de sal precipitada.	Balance de masa, producto de solubilidad y coeficientes de actividad de Pitzer	Precipitación simultánea de sulfatos		
Haarberg et al (1992)	Predicción de la incrustación de sulfatos	Temperatura, presión, composición de las especies en fase acuosa, petróleo y gas	Cantidad de sal precipitada de sal y tipo de sal	Sistemas de energía libre de Gibbs con el modelo de Debye–Huckel y producto solubilidad	Reducción al mínimo de energía libre de Gibbs para obtener el punto de equilibrio sólido-líquido		
Yeboah et al (1993)	Cálculo de la distribución de la formación de incrustaciones a lo largo del pozo	Temperatura, presión, composición de la salmuera y datos termodinámicos	Potencial de formación de incrustaciones y su distribución	Producto solubilidad	-		
Oddo y Tomson (1991)	Calculo de formación de incrustación de sulfatos y carbonatos	Temperatura, presión fuerza iónica y concentración de <i>CO</i> ₂	Indice de precipitación para sulfatos y carbonatos	Indice de precipitación semiempirico	-		
Mogadashi et al (2003)	Predicción de formación de incrustación de sulfatos y carbonatos	Temperatura, presión, composición de las especies en fase acuosa y pH	Cantidad precipitada de sal.	Índice semiempirico de precipitación	-		
Mackay (2003)	Predicción de la formación de incrustaciones de sulfatos	Temperatura, presión, composición de las especies en fase acuosa y geometría del pozo.	Posición de la formación de la máxima incrustación y la composición de la salmuera.	Ecuación de equilibrio y flujo de fluidos	-		
Sheikholesla mi (2005)	Cálculo de la formación de incrustación de carbonato	Temperatura, presión y pH.	Indice de potencial de incrustación de carbonatos	Producto de solubilidad, relaciones de equilibrio y coeficientes de actividad de Pitzer	-		
García et al (2005)	Cálculo de incrustación de carbonatos y sulfatos	Temperatura, presión, composición y concentración de <i>CO</i> ₂	Solubilidad de sales de sulfato y carbonato	Producto de solubilidad y coeficientes de actividad	-		

Fuente: Haghtalab et al (2014)

Los coeficientes de actividad se usan para calcular las relaciones entre diferentes iones disueltos y generar resultados de precipitación, considerando las diferencias entre los modelos mencionados, según la tabla 3.

A continuación se presentan estudios recientes que se basan en los modelos termodinámicos mencionados, la aplicación de estos modelos se realiza con base en estudios experimentales que modifican algunos parámetros, principalmente los relacionados con la teoría de Pitzer, para lograr su aplicación a las nuevas condiciones de trabajo que se presentan en la industria.

1.10 MODELO PARA PREDECIR LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES POR ADICIÓN DE INHIBIDORES DE HIDRATOS DE GAS

La inyección de monoetilenglicol (MEG) para la inhibición de hidratos en sistemas costa afuera, aumenta la tendencia a la precipitación de algunas sales, principalmente carbonatos (Kassa et al, 2005). La complejidad del modelamiento en estos sistemas radica en la presencia de otro solvente en la disolución pues en los modelos estudiados anteriormente, solo se tenía a la salmuera como disolvente; el modelo para la solución de este problema tiene en cuenta las relaciones termodinámicas entre todas las fases y los componentes y los parámetros que describen efectos sobre estas relaciones, tales como la presión, la temperatura y la composición.

Según Kan et al (2010), en presencia de MEG o TEG (trietilenglicol), el índice de saturación de cualquier compuesto con potencial de precipitación está dado por la ecuación (1.36):

$$SI = SI (salmuera) + \Delta SI (debido a la adicion de MEG o TEG)$$
 (1.36)

En presencia de otro solvente (MEG) no se puede utilizar la técnica de Pitzer para todos los componentes disueltos, dada la relación que se establece entre todos los componentes con el MEG. Por esta razón el coeficiente de actividad del CO₂ se calcula a partir de datos experimentales de solubilidad del dióxido de carbono en sistemas agua-MEG; estos datos experimentales se utilizan en la parametrización

35

de los coeficientes de actividad; Kassa et al (2005) realizaron las pruebas experimentales para el sulfato y carbonato de calcio y desarrollaron un modelo que evalúa las solubilidades y los pH en presencia de MEG como cosolvente.

1.11 MODELAMIENTO PARA PREDECIR LA FORMACION DE INCRUSTACIONES A CONDICIONES EXTREMAS DE PRESION, TEMPERATURA Y TDS.

La predicción del comportamiento de la solubilidad y la tendencia a incrustación a elevadas temperaturas y presiones (por encima de 250°C y 20000 psi) y elevado TDS (300000 mg/L), es un reto para la investigación en la actualidad, sin embargo, los avances relacionados con este estudio, están siendo encaminados hacia la parametrización de los coeficientes de actividad por medio de pruebas experimentales en las que se mide la solubilidad a condiciones de alta presión y temperatura. Shi et al (2012) probaron la formación e inhibición de incrustaciones hasta 250°C y 22000 psi para la barita y la calcita; el estudio se basó en las relaciones e índices de saturación explicados anteriormente y se realiza el ajuste de los coeficientes de actividad para las condiciones de trabajo extremas; Zhaoyi et al (2014) mejoraron este modelamiento termodinámico para la barita y la calcita teniendo en cuenta un algoritmo programado en MATLAB para el ajuste de los coeficientes de interacción de Pitzer con base en el conjunto de datos generado por medio de procesos experimentales.

2. MODELAMIENTO DE DAÑO A LA FORMACIÓN POR INCRUSTACION INORGÁNICA.

Actualmente muchos campos petroleros utilizan la inyección de agua para aumentar el factor de recobro; el fluido inyectado juega dos roles en el yacimiento, mueve el petróleo hacia los pozos productores y mantiene la presión para alargar la vida del reservorio. La calidad del agua a ser inyectada tiene impacto en la economía de la inyección; los tratamientos del agua envuelven procesos como la cloración, filtrado y desoxigenación; estos procesos son costosos y obligan a las empresas a reducir la calidad del agua (Rochon et al, 1996). Debido a esta situación, muchos campos a nivel mundial presentan una declinación excesiva en la productividad después del rompimiento del agua en los pozos productores, causado por la reducción de la permeabilidad cerca a la cara del pozo como resultado de la depositación de sales pocos solubles (Gruesbeck & Collins, 1982).

La predicción de las diferentes condiciones que propician problemas de incrustaciones y la cuantificación del daño producido en la formación ha sido ampliamente estudiada desde la década de los noventa. Los primeros modelos para predecir la reducción de la permeabilidad fueron experimentales y se basaron principalmente en el daño a la formación por arrastre de finos; sin embargo estos modelos carecían de aplicabilidad dada la investigación local de campos específicos. Posteriormente se iniciaron investigaciones encaminadas a desarrollar modelos generales que se aplican sin la necesidad de realizar prácticas de laboratorio. Estos modelos se basan en la relación entre la reducción de la porosidad y su efecto en la permeabilidad. Actualmente los modelos más exactos son aquellos desarrollados a partir del balance de materia en una región del yacimiento (comúnmente cerca a la cara del pozo), y que se relacionan con modelos termodinámicos que permiten cuantificar el cambio de la masa que se precipita en función del cambio de la presión en el yacimiento.

A continuación se describen los modelos más importantes para la predicción y cuantificación del daño a la formación generado por incrustación inorgánica.

2.1. MODELO DE GRUESBECK Y COLLINS

Gruesbeck y Collins (1982), realizaron un estudio para entender los principios y mecanismos y con base en ellos presentan el fenómeno de depositación de finos en el yacimiento. Su estudio consistió en 3 etapas:

- Una serie de experimentos usando finos sintéticos en un medio poroso sintético para identificar los procesos fundamentales y proveer una guía para realizar una descripción fenomenológica.
- 2. Descripción teórica del proceso de depositación.
- Experimentos de laboratorio usando núcleos de campos petroleros y finos naturales para verificar los resultados de los estudios iniciales.

Los experimentos se realizaron en dos escenarios: uno con un medio poroso constituido por tamaño de poro pequeño en el cual el taponamiento por depositación podía ocurrir y el segundo con un sistema con tamaño de poro grande donde solo hay depositación en la superficie del poro y no ocurre taponamiento. A partir de estos experimentos se desarrolló un modelo para cada escenario, representado con las ecuaciones (2.1) y (2.2):

Escenario 1

$$\frac{K_p}{K_i} = e^{-a(\sigma_s^p)_p^4}$$
(2.1)

Escenario 2

$$\frac{K_{np}}{K_i} = (1 - b(\sigma_s^p)_{np})^{-1}$$
(2.2)

Donde,

 K_p = Permeabilidad del camino de tamaño de poro pequeño (md)

 K_{np} = Permeabilidad del camino de tamaño de poro grande (md)

 K_i = Permeabilidad original (md)

 σ = Volumen de finos depositados por unidad inicial de volumen poroso (cm³/cm³)

s= Poro efectivo formado por la intercepción de 3 esferas idénticas

a= Constante adimensional

b= Constante adimensional

Estas ecuaciones cumplen las siguientes condiciones:

- Fluido incompresible
- Sistema monofásico
- Medio poroso homogéneo
- Geometría de flujo lineal

2.2. MODELO DE WOJTANOWICZ, ET AL.

Wojtanowicz, et al. (1987) desarrollaron una teoría para describir el mecanismo de bloqueo de poro causado por las partículas de los fluidos de completamiento y la liberación y captura de finos de roca. El estudio consistió en 2 series experimentales. En el primero, un lodo de perforación compuesto por un fluido de completamiento contaminado que se bombeó a través de una roca sintética. En el segundo, una salmuera de completamiento con sólidos libres se bombeó a través de arenas desconsolidadas. Con los datos obtenidos se construyen gráficas de cambios de permeabilidad Vs tiempo, y se trazan líneas rectas con el fin de identificar patrones y así poder determinar el tipo de daño con base en las gráficas. Basados en el análisis de los patrones obtenidos se determinaron 3 mecanismos de reducción de la permeabilidad y se desarrolló un modelo para cada mecanismo, según las ecuaciones (2.3) a (2.5):

1. Bloqueo de poro gradual

$$\frac{K}{K_i} = (1 - C_1 t)^2 \tag{2.3}$$

2. Bloque de poro total

39

$$\frac{K}{K_i} = 1 - C_2 t$$
 (2.4)

3. Formación de retorta

$$\frac{K}{K_i} = \frac{1}{1 + C_3 t}$$
(2.5)

Donde,

- K= Permeabilidad afectada
- K_i = Permeabilidad inicial
- C_n = Constante del mecanismo
- El desarrollo del modelo se realizó con las siguientes suposiciones
 - 1. Rata de filtración constante
 - 2. Baja concentración de sólidos
 - 3. Geometría de flujo lineal
 - 4. Formación homogénea
 - 5. Retorta incompresible
 - 6. Flujo laminar
 - 7. Geometría de poro regular

2.3. MODELO DE ROCHON ET AL.

Rochon et al. (1996) establecieron un modelo de daño a la formación general para campos con inyección de agua, el cual no necesitaba calibrarse con sofisticados experimentos de laboratorio para cada caso de campo. El estudio consistió en un gran número de experimentos donde se consideró la rata de inyección y el diferencial de presión constantes. Los resultados de estos experimentos permitieron identificar las variables más importantes del proceso, las cuales se relacionaron en el modelo: tamaño de partícula, concentración, rata de flujo, porosidad y permeabilidad. La ecuación (2.6) es el resultado de la investigación de Rochon et al:

$$\frac{K}{K_i} = e^{(B(\phi - \phi_i))}$$
 (2.6)

Donde,

K= Permeabilidad después de la inyección

 K_i = Permeabilidad inicial

B= Coeficiente en la relación de Ø y el log K

Ø= porosidad después de la inyección

 ϕ_i = porosidad inicial

2.4. MODELO DE CIVAN

Civan (2001) desarrolló un modelo analítico simplificado para predecir la declinación de la productividad causada por la formación de incrustación orgánica e inorgánica dentro de condiciones de no equilibrio cerca al "wellbore". La ecuación (2.7) resume el desarrollo matemático de Civan.

$$\frac{K}{K_i} = 1 - \frac{abq^2t}{r^2}$$
(2.7)

Donde,

K= Permeabilidad de la zona afectada

 K_i = Permeabilidad inicial

a= Constante adimensional

b= Parámetro acumulado

 $q = Caudal (m^3/s)$

r = Radio (m)

Este modelo se desarrolló considerando estado semi-estable, condiciones isotérmicas, pozo horizontal, flujo radial, fluido monofásico saturado por una sustancia precipitante que fluya a rata constante hacia el "wellbore".

2.5. MODELO DE MOGHADASI ET AL.

Moghadasi et al. (2006) presentaron un modelo basado en el balance de masa en función de la transferencia de las partículas fluyendo a través del medio poroso. En el modelo, Moghadasi relacionó la masa depositada en un tiempo t (ecuación 2.8) para determinar la fracción de la permeabilidad K que se reduce:

$$\frac{K}{K_i} = (1 - MC_i t)^3$$
(2.8)

Donde,

- K= Permeabilidad de la zona afectada
- K_i = Permeabilidad inicial
- $M = Parámetro del modelo (s^{-1})$
- C_i= Masa del sólido (ppm)

Este modelo se planteó considerando partículas sólidas uniformemente suspendidas en un fluido incompresible, medio poroso homogéneo e isotrópico, cuerpos del poro interconectados por las gargantas del poro y rata de inyección constante.

2.6. MODELO DE FADAIRO ET AL.

Fadairo et al. (2009) presentaron un modelo modificado para predecir el daño a la permeabilidad producido por la incrustación de sales en campos de petróleo a las diferentes condiciones operacionales. El modelo incluye el efecto del cambio de la concentración de sólido con la presión (ecuación 2.9) y el efecto del daño en la porosidad sobre la permeabilidad.

$$\frac{K_s}{K_o} = (1 - \lambda_\phi S_s (1 - S_{wi}))^3$$
(2.9)

42

Donde,

 K_s = Permeabilidad instantánea

 K_0 = Permeabilidad inicial

 λ_{ϕ} = Coeficiente de daño a la porosidad

S_S= Saturación de mineral incrustado

 S_{wi} = Saturación de agua inicial

El modelo se desarrolló considerando que los sólidos precipitados están uniformemente suspendidos en un fluido incompresible, medio poroso homogéneo, isotérmico e isotrópico, cuerpos del poro interconectados por las gargantas del poro, rata de inyección constante y fuerzas de interacción entre el medio y el precipitado despreciables.

2.7. MODELO DE JAMIALAHMADI Y SAFARI

Jamialahmadi y Safari (2013) presentaron un modelo matemático para predecir la reducción de la permeabilidad debido a la formación de incrustaciones. El modelo se basa en los parámetros termodinámicos, cinéticos e hidrodinámicos de la precipitación de mezclas de sales durante el flujo a través del medio poroso. La ecuación 2.10 simplifica los parámetros relacionados.

$$\frac{K}{K_o} = \left(\frac{\phi_t}{\phi_0}\right)^3 \left(\frac{1-\phi_0}{1-\phi_t}\right)^2 \tag{2.10}$$

Donde,

K = Permeabilidad instantánea

 K_0 = Permeabilidad inicial

 ϕ_t = Porosidad instantánea

 ϕ_0 = Porosidad inicial

3. MODELO TERMODINAMICO PARA LA PREDICCION DE LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES

El modelo termodinámico incluido en el programa "Ecolncrustación" agrupa los principios de diferentes estudios para generar resultados más aproximados al fenómeno real de precipitación de sales. Dentro de los modelos más representativos utilizados se encuentran el modelo termodinámico de Oddo y Tomson (1991) y el modelo de Mogadashi et al (2003), en el cual se desarrolla un índice de saturación que determina el nivel de saturación de los iones presentes en la salmuera a condiciones de presión y temperatura específicas, basado en la composición electrolítica de la salmuera.

Todas las sales necesitan una ecuación de constante producto solubilidad, la cual se utiliza para la determinación del índice de saturación; las ecuaciones para los cálculos de estas constantes se muestran en las expresiones (3.1) a (3.8):

Para la calcita:

Kps

$$= 10^{\left(-171.9065 - 0.077993T(K) + \frac{2839.319}{T(K)} + 71 - 595 \log\left(T(K)\right)} e^{\left(-\frac{\left(-48.76 - 0.5304T(C)\right)(P-1)}{RT(K)}\right)}$$
(3.1)

Para la barita:

$$Kps = 10^{136.035 - \frac{7680.41}{T(K)} - 48.595 Log(T(K))} 10^{\left(\frac{(0.349 - 0.0001119T(C))Patm}{500}\right)}$$
(3.2)

Para la celestita:

$$Kps = 10^{\left(-1*\left(-151.29+\frac{7159.235}{T(k)}+23.475 \log\left(T(K)\right)\right)} 10^{\left(\frac{(0.417-0.0001015 T(C))Patm}{500}\right)}$$
(3.3)

Para el yeso:

$$Kps = 10^{\left(-1*\left(-86.156 + \frac{4018.383}{T(k)} + 13.569 \log\left(T(K)\right)\right)} 10^{\left(\frac{(0.328 - 0.0000589 T(C))Patm}{500}\right)}$$
(3.4)

Para la hemidrita:

$$Kps = 10^{\left(-1*\left(-183.603+\frac{8033.771}{T(k)}+23.475 \log\left(T(K)\right)\right)}10^{\left(\frac{\left(0.423-0.0001*T(C)\right)Patm}{500}\right)}$$
(3.5)

Para la Anhidrita:

$$Kps = 10^{\left(-1*\left(-150.311+\frac{6327.323}{T(k)}+23.424\log\left(T(K)\right)\right)}10^{\left(\frac{(0.423-0.0001T(C)Patm}{500}\right)}$$
(3.6)

Para la halita:

Kps

$$= 10^{(-1*(0.00001884+T(k)^2-0.01235*T(K)+0.4177)} 10^{\left(\frac{(0.12-0.0002333T(C))Patm}{500}\right)}$$
(3.7)

Para la siderita:

Kps

$$= e^{\left(\frac{129.97}{T(K)} - 50.205 + 71.3143 \log(T(K)) - 0.052913 * T(K)\right)} e^{\left(-\frac{(-48.76 - 0.5304T(C))(P-1)}{RT(K)}\right)}$$
(3.8)

Donde:

Kps = Constante de producto solubilidad

T(K) = Temperatura (Kelvin)

T(C) = Temperatura (°C)

Patm= Presión (atmosferas)

 $R = \text{Constante universal de gases}\left(\frac{atm*L}{mol*K}\right)$

La constante de producto solubilidad se utiliza para calcular los índices de saturación de cada una de las sales comúnmente encontradas como incrustaciones

en las líneas de flujo. Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de los índices de saturación se muestran en las ecuaciones (3.9) a (3.16) Para la calcita:

$$IS = \log\left(\frac{[Ca^{2+}][HCO_3^{-}]\gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{HCO3}^{-}K_2HCO_3^{-}}{aH \ Kps_{calcita}}\right)$$
(3.9)

Para la barita:

$$IS = \log\left(\frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]\gamma_{Ba^{2+}}\gamma_{so4^{2-}}}{Kps_{Barita}}\right)$$
(3.10)

Para la celestita:

$$IS = \log\left(\frac{[Sr^{2+}][SO_4^{2-}]\gamma_{Sr^{2+}}\gamma_{SO4^{2-}}}{Kps_{Celestita}}\right)$$
(3.11)

Para el yeso:

$$IS = \log\left(\frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]\gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{so4^{2-}}aH_2O^2}{Kps_{Yeso}}\right)$$
(3.12)

Para la hemidrita:

$$IS = \log\left(\frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]\gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{so4^{2-}}aH_2O^{0.5}}{Kps_{Hemidrita}}\right)$$
(3.13)

Para la anhidrita:

$$IS = \log\left(\frac{[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]\gamma_{Ca^{2+}}\gamma_{SO4^{2-}}}{Kps_{Anhidrita}}\right)$$
(3.14)

Para la halita:

$$IS = \log\left(\frac{[Na^+][Cl^-]\gamma_{Na}+\gamma_{Cl}-}{Kps_{Halita}}\right)$$
(3.15)

Para la siderita:

$$IS = \log\left(\frac{[Fe^{2+}][HCO_3^{-}]\gamma_{Fe^{2+}}\gamma_{HCO3}^{-}K_2HCO_3^{-}}{aH Kps_{Siderita}}\right)$$
(3.16)

46

Donde:

IS: Índice de saturación

[X]: Concentración del ion (mg/L)

 γ : Coeficiente de actividad

 K_2HCO_3 : Segunda constante de ionización del ácido carbonico

aH: Coeficiente osmótico del agua

 aH_20 : Coeficiente de actividad del agua

Kps: Constante de producto solubilidad

Según el resultado de índice de saturación, se concluye la tendencia a precipitación de las diferentes sales, de esta forma:

Si IS < 0 No existe tendencia a la precipitación

Si IS= 0 El sistema se encuentra en equilibrio

Si IS > 0 Existe tendencia a la precipitación

Los datos mínimos necesarios para la generación de resultados son los siguientes:

- Presión
- Temperatura
- Composición iónica
- Alcalinidad
- TDS
- pH
- Fracción molar de dióxido de carbono
- Fracción molar de ácido sulfúrico (si está presente)
- Caudales de producción (agua, petróleo y gas)

3.1 TEORÍA DE INTERACCIONES IÓNICAS DE PITZER

La interacción entre los componentes iónicos de la salmuera a diferentes condiciones de temperatura y presión se evaluó por medio de la teoría de interacciones iónicas de Pitzer. Esta teoría brinda el análisis necesario para evaluar las relaciones existentes entre los iones mediante el estudio de fuerzas de interacción de corto y largo alcance; la determinación de dichas fuerzas facilita calcular los coeficientes de actividad, que son una medida del dinamismo de cada uno de los iones presentes en la disolución electrolítica.

Una característica importante del modelo de Pitzer es que todos sus parámetros se pueden evaluar a partir de medidas para electrolitos simples y de disoluciones de dos sales con un ión en común. Por tanto, con los parámetros del modelo de Pitzer y los productos de solubilidad de las sales determinados a partir de la solubilidad experimental en disoluciones de una sola sal, el modelo de Pitzer se puede utilizar para predecir la solubilidad de sólidos en sistemas de electrolitos múltiples.

3.1.1 Coeficientes de actividad

El coeficiente de actividad mide el grado de divergencia del comportamiento real de una sustancia con respecto al comportamiento ideal; el cálculo de los coeficientes de actividad depende del radio y la carga del ion (los iones cargados con 2+ tienen menor actividad que los cargados con +1; en cambio en los elementos sin carga como la sílice, la actividad es igual a la concentración). La salinidad del agua es directamente proporcional a la actividad de los iones disueltos en ella.

3.2 CÁLCULO DE MASA PRECIPITADA

El programa Ecolncrustación, calcula la masa de sal incrustada por medio del principio del modelo termodinámico desarrollado por Valone y Skillern (1982), el cual retoma los principios propuestos por Stiff y Davis (1952) para determinar cuantitativamente la sobresaturación de cada uno de los minerales comúnmente encontrados en la industria de los hidrocarburos.

La predicción se basa en las expresiones de equilibrios químicos para cada depositación inorgánica en particular, de acuerdo con las ecuaciones (1.3) y (1.4)

El resultado generado por medio de la ecuación (1.4) se convierte a la unidad deseada (mg/L o lb/día) por medio de las conversiones respectivas (Ecuación 3.21). Esta conversión se realiza con el fin de evaluar la cantidad de masa depositada por día y así generar conclusiones y aplicar los procedimientos correctivos correspondientes.

$$Masa Precipitada = ppt * Vw * Constante de precipitación$$
(3.21)

Donde:

Vw = Volumen de Agua

ppt= Moles de mineral que se precipita por kilogramo de agua.

Las constantes de precipitación son un factor de conversión que se calculan de acuerdo al siguiente ejemplo:

Para la calcita:

$$\frac{Moles\ de\ CaCO_3}{Kg\ de\ agua} * \frac{100gr}{1\ mol\ CaCO_3} * \frac{1\ lb}{453.59\ gr} * \frac{1000\ Kg\ agua}{1\ m^3\ agua} * \left(\frac{0.3048\ m}{1\ ft}\right)^3 \\ * \frac{5.615\ ft^3}{1\ bbl} * \frac{bbl\ agua}{dia} = 35.02$$

En la tabla 4 se presentan las constantes de precipitación para cada uno de los minerales que evalúa el software "Ecolncrustacion"

Tabla 4. Constantes de precipitación para los diferentes compuestos

Calcita	35.02
Barita	81.74
Yeso	60.30
Hemidrita	50.08
Anhidrita	47.68
Celestita	64.33
Halita	20.47
Siderita	40.64

Fuente: Modelo termodinámico de Oddo y Tomson (1991)

4. MODELO DE PREDICCION DEL DAÑO A LA FORMACIÓN

El aplicativo "Ecolncrustación" predice el efecto de la depositación inorgánica en la producción de petróleo con base en el modelo de Fadairo et al. (2009). Los autores de este proyecto realizaron diferentes modificaciones al modelo original basado en el desarrollo matemático original, con el fin de deducir nuevas ecuaciones de daño y así comparar los resultados con el modelo original de Fadairo y analizar el grado de ajuste de ambos modelos con los datos reales. El desarrollo de la modificación del modelo se presenta a continuación:

4.1 DESARROLLO DEL MODELO MODIFICADO DE FADAIRO ET AL.

Para el desarrollo del modelo, se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones

- 1. Los precipitados sólidos se suspenden uniformemente en un fluido incompresible.
- 2. El medio poroso es isotérmico, homogéneo e isotrópico.
- 3. La roca contiene un gran número de espacios porosos, que son interconectados por la garganta de poro.
- Las fuerzas de interacción entre el medio y los minerales sólidos precipitados son insignificantes.

Se considera flujo radial de un fluido a una velocidad constante (q), saturado con partículas en estado sólido, en una ubicación r, desde el "wellbore". Robert (1997) expresó el gradiente de presión debido a la incrustación, según la expresión (4.1)

$$\frac{dp}{dr} = \frac{qB\mu}{2\pi K_o hr_s K(C)} \tag{4.1}$$

Donde K(C) es una función exponencial de daño a la formación

$$K(C) = e^{\left(-3K_{dep}Ct\right)} \tag{4.2}$$

50

Donde:

q: Caudal (m³/s)

B: Factor volumétrico (BY/BS)

 μ : Viscosidad pa-s

 K_o : Permeabilidad inicial (m²)

h: Espesor (m)

 r_s : Radio de daño

 K_{dep} : Rata constante de depositación (m³/g-seg)

C: Concentración de sal (g/m³)

t: Tiempo (s)

Reemplazando la ecuación (4.2) en la ecuación (4.1) se obtiene una ecuación idealizada de flujo, expresada por Fadairo (2004), para calcular el gradiente de presión debido a la presencia de incrustación en la trayectoria de flujo:

$$\frac{dp}{dr} = \frac{qB\mu e^{(3K_{dep}Ct)}}{2\pi K_o hr_s} \tag{4.3}$$

Donde λ_k se define el coeficiente de daño a la formación según la ecuación (4.4):

$$\lambda_k = e^{(3K_{dep}Ct)} \tag{4.4}$$

La porosidad local instantánea se define como la diferencia entre la porosidad inicial y la fracción del espacio poroso ocupado por el mineral (Ecuación 4.5):

$$\phi_s = \phi_o - \phi_d \tag{4.5}$$

La ecuación (4.5) puede escribirse como:

$$\phi_s = \phi_o - rac{Volumen\ de\ scale\ depositado}{volumen\ total\ del\ espacio\ poroso}$$
 (4.6)

Donde:

 ϕ_o : Porosidad inicial (adimensional)

 ϕ_d : Fracción dañada del espacio poroso (adimensional)

El volumen incrustado (dV) que se forma y se deposita en el volumen del elemento en el intervalo de tiempo (dt) se describe con la ecuación (4.7):

$$dV = q \left[\frac{dC}{\rho dP}\right]_T dP dt \tag{4.7}$$

Siendo $\left[\frac{dC}{\rho dP}\right]_T$ el cambio de la concentración con respecto a la variación de presión a temperatura constante (g/m³Pa) y ρ es la densidad de la incrustación formada (g/m³)

Entonces el cambio de la porosidad debido al daño se describe en la expresión (4.8)

$$d\phi_d = \frac{q \left[\frac{dC}{\rho dP}\right]_T dP \, dt}{2\pi K_o h r_s dr} \tag{4.8}$$

Sustituyendo la ecuación (4.3) en ecuación (4.8) se obtiene:

$$d\phi_d = \frac{q \left[\frac{dC}{\rho dP}\right]_T dt}{2\pi K_o hr_s} \frac{q B \mu e^{(3K_{dep}Ct)}}{2\pi K_o hr_s}$$

Integrando a ambos lados, considerando la variación del coeficiente de daño a la formación con el tiempo (principal diferencia con el modelo de Fadairo):

$$\int_{0}^{\phi_{d}} d\phi_{d} = \frac{q \left[\frac{dC}{\rho dP}\right]_{T}}{2\pi K_{o} h r_{s}} \frac{q B \mu}{2\pi K_{o} h r_{s}} \int_{0}^{t} e^{(3K_{dep}Ct)} dt$$

Se obtiene la expresión (4.9):

$$\phi_d = \frac{q^2 \left[\frac{dC}{dP}\right]_T B\mu e^{(3K_{dep}Ct)}}{4\pi^2 r_s^2 h^2 K_o \rho 3K_{dep}C}$$
(4.9)

Sustituyendo la ecuación (4.9) en la ecuación (4.5) se obtiene la siguiente expresión para el cálculo de la porosidad instantánea, según la ecuación (4.10):

$$\phi_{s} = \phi_{o} - \frac{q^{2} \left[\frac{dC}{dP} \right]_{T} B \mu e^{(3K_{dep}Ct)}}{4\pi^{2} r_{s}^{2} h^{2} K_{o} \rho 3 K_{dep}C}$$
(4.10)

Civan et al (1989), definen la porosidad instantánea como la relación entre la porosidad inicial y la función exponencial de daño a la formación (Ecuación 4.11):

$$\phi_s = \phi_o e^{(-K_{dep}Ct)} \tag{4.11}$$

Se define el cambio en la saturación de mineral en un intervalo de tiempo (dt) como la relación entre el cambio de volumen incrustado y el volumen poroso disponible durante dicho intervalo de tiempo según la expresión (4.12):

$$dS = \frac{q \left[\frac{dC}{dP}\right]_T dP dt}{2\pi h r_s dr \phi_o e^{(-K_{dep}Ct)} (1-S_w)}$$
(4.12)

Donde:

 S_w : Saturación de agua

Sustituyendo la ecuación (4.3) en la ecuación (4.12) se obtiene la ecuación (4.13):

- 10-

$$dS = \frac{q \left[\frac{dC}{dP}\right]_T dt}{2\pi h r_s \phi_0 e^{(-K_{dep}Ct)} (1-S_w)} \frac{q B \mu e^{(3K_{dep}Ct)}}{2\pi K_0 h r_s}$$
(4.13)

53

Integrando a ambos lados de la ecuación se obtiene la expresión para calcular la fracción de mineral que ocupa el espacio poroso (ecuación 4.14):

$$S = \frac{q^2 \left[\frac{dC}{dP}\right]_T B_w \mu_w e^{(4K_{dep}Ct)}}{4\pi^2 r_s^2 h^2 K_o \phi_o \rho (1 - S_{wi}) 4K_{dep}C}$$
(4.14)

Esta ecuación se puede expresar de la siguiente forma:

$$S = \frac{q^2 \left[\frac{dC}{dP}\right]_T B_w \mu_w \lambda_k}{4\pi^2 r_s^2 h^2 K_o \phi_o \rho \,\lambda_\phi (1 - S_{wi}) \frac{4}{3} (3K_{dep}C)}$$
(4.15)

Donde:

$$\lambda_{\phi} = e^{(-K_{dep}Ct)}$$

Reordenando la ecuación (4.15), se obtiene la ecuación (4.16):

$$\frac{4}{3}\phi_o \lambda_{\phi} S(1-S_{wi}) = \frac{q^2 \left[\frac{dC}{\rho dP}\right]_T B_w \mu_w t \lambda_k}{4\pi^2 r_s^2 h^2 K_o \rho}$$
(4.16)

Sustituyendo la ecuación 4.16 en la ecuación 4.10 y dividiendo entre ϕ_o se obtiene:

$$\frac{\phi_s}{\phi_o} = 1 - \frac{4}{3} \,\lambda_\phi S(1 - S_{wi}) \tag{4.17}$$

Expresando la permeabilidad inicial e instantánea en términos de la porosidad dañada (Civan et al., 1989; Frank et al., 1991), se obtiene la ecuación (4.18):

$$\frac{K_S}{K_o} = \left(\frac{\phi_S}{\phi_o}\right)^n \tag{4.18}$$

Reemplazando la ecuación (4.17) en la ecuación (4.18), se obtiene la expresión (4.19) para calcular el daño a la permeabilidad por incrustación inorgánica:

$$K_{s} = K_{o} \left[1 - \frac{4}{3} \lambda_{\phi} S(1 - S_{wi}) \right]^{n}$$
(4.19)

El parámetro n se define como un coeficiente empírico que resulta de la simulación y comparación con datos reales.

La ecuación (4.19) expresa el efecto de la acumulación de incrustaciones con la variación de la permeabilidad a diferentes parámetros de operación, y condiciones de yacimiento tales como saturación de minerales alrededor del pozo, viscosidad de la salmuera, factor volumétrico de los fluidos de formación, densidad de la sal, velocidad de inyección, caídas de presión adicional, temperatura del yacimiento, espesor de la zona productora, saturación agua connata con respecto al tiempo de inyección y la distancia radial desde la zona perforada.

4.1.1 Factor de daño y pérdida de presión adicional debido a la depositación inorgánica

El factor de daño se expresa convencionalmente con la ecuación (4.20):

$$s = \left(\frac{K_o}{K_s} - 1\right) \ln \frac{r_s}{r_w} \tag{4.20}$$

Donde:

- *s*: Factor de daño (adimensional)
- K_s : Permeabilidad con daño (m²)
- r_w : Radio del pozo (m)

Expresando la relación de permeabilidad en la ecuación (4.20) con la ecuación (4.19), se obtiene la expresión (4.21), con la cual se realiza el cálculo del factor de daño debido a la depositación:

$$s = \left(\left[1 - \frac{4}{3} \lambda_{\phi} Ss(1 - S_{wi}) \right]^{-n} - 1 \right) \ln \frac{r_s}{r_w}$$
(4.21)

Con base en la ecuación (4.21) y teniendo en cuenta la ecuación de Darcy para flujo radial, se deduce una expresión para el cálculo de la caída de presión adicional debido a la depositación inorgánica mostrada en la ecuación (4.22):

$$\Delta P_{S} = \frac{qB\mu}{2\pi K_{o}h \left[1 - \frac{4}{3}\lambda_{\phi} S_{S}(1 - S_{Wi})\right]^{n}} \ln \frac{r_{S}}{r_{W}} - \frac{qB\mu}{2\pi K_{o}h} \ln \frac{r}{r_{W}}$$
(4.22)

Factorizando los términos comunes de la ecuación (4.22) se obtienen la expresión (4.23):

$$\Delta P_{s} = \frac{qB\mu}{2\pi K_{o}h} \left(\left[1 - \frac{4}{3} \lambda_{\phi} S_{s} (1 - S_{wi}) \right]^{-n} - 1 \right) \ln \frac{r_{s}}{r_{w}}$$
(4.23)

Las ecuaciones (4.19), (4.21), (4.23) se utilizan para calcular parámetros relacionados con el efecto de la incrustación sobre la producción de petróleo. Estas ecuaciones se encuentran en el software "EcoIncrustación" y generan resultados con base en datos de propiedades físicas de roca y fluidos y resultados del modelamiento termodinámico.

Tanto la disminución de presión adicional como factor de daño deben calcularse para cada mineral depositado, luego se suman los efectos de cada mineral sobre la permeabilidad, factor de daño y caídas de presión adicional, de acuerdo con las ecuaciones (4.24) a (4.26), donde n es el número de minerales depositados:

$$Ks_{total} = Ko - \sum_{i=1}^{n} Ks_i \tag{4.24}$$

$$S_{total} = \sum_{i=1}^{n} K s_i \tag{4.25}$$

$$\Delta P_{s_{total}} = \sum_{i=1}^{n} \Delta P_{s_i} \tag{4.26}$$

5. ALGORITMO Y PROGRAMACIÓN

5.1 MODELAMIENTO TERMODINÁMICO

El modelamiento termodinámico desarrollado en la programación del software "Ecolncrustación" se basó en el programa para la predicción termodinámica y química de depositaciones inorgánicas "Scale Suite", (Orozco, A. y Rojas, L.A., 2009), desarrollado por el grupo de Investigación de Comportamiento de Fases "COFA" del programa de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Surcolombiana. Ecolncrustación es un programa elaborado en lenguaje Visual Basic 2013 (versión libre) y contiene el seudocódigo actualizado del software "Scale Suite" en sus tres partes, el modelamiento termodinámico, el modelamiento químico y el modelamiento termodinámico para mezclas de aguas. En la actualización del software solo se tuvo en cuenta el modelamiento termodinámico para la predicción de la precipitación de inorgánicos, dado que éste genera resultados más cercanos a la realidad. En el modelamiento termodinámico se incluyó la predicción de la precipitación de la siderita y la predicción del daño a la formación por precipitación de inorgánicos.

Ecolncrustación brinda la posibilidad de calcular índices de saturación (IS), masa precipitada (Ib/d o mg/I) y efectos secundarios a nivel de producción de las depositaciones inorgánicas más comúnmente encontradas a nivel operacional en la industria de los hidrocarburos. El programa predice la precipitación de sales como calcita (CaCO₃), anhidrita (CaSO₄), yeso semihidratado (CaSO₄ ½ H₂O), yeso (CaSO₄.2H₂O), barita (BaSO₄), celestita (Sr SO₄), halita (NaCI) y siderita (FeCO₃); Las predicciones de potencial de incrustación inorgánica se basan en la composición electrolítica de la salmuera de producción, la alcalinidad, la cantidad de sólidos totales disueltos (TDS), el pH, las cantidades de contaminantes (H₂S, CO₂) y los caudales de producción, la precipitación se evalúa a las condiciones de presión y temperatura elegidas por el usuario teniendo una amplia gama de aplicabilidad para presiones (Hasta 5000 psi) y temperaturas (Hasta 250 °F) comúnmente encontradas en sistemas de producción.

Dentro de los modelos termodinámicos utilizados se encuentra los modelos de Oddo y Tomson (1991), Mogadashi (2003), Vallone y Skillern (1982), Vetter & Kandarpa (1982) y Yuan & Todd (1991), que se complementan para generar resultados de precipitación más exactos. Para modelar el comportamiento de las disoluciones electrolíticas se utilizó la teoría de interacciones iónicas de Pitzer, la cual permite trabajar a amplios rangos de temperatura, presión y TDS.

El algoritmo de modelamiento termodinámico de predicción de incrustación se presenta en la figura 2.

5.2 MODELO DE DAÑO A LA FORMACIÓN

El efecto de la depositación inorgánica sobre la producción de hidrocarburo se modeló mediante el modelo modificado de Fadairo et al (2009), el cual se modificó para su ajuste a condiciones regionales. El modelo modificado de Fadairo, estudia principalmente el efecto de la incrustación inorgánica sobre la porosidad, luego relaciona el taponamiento de los poros con la permeabilidad y finalmente se calcula el factor de daño y las caídas de presión adicionales.

Para el cálculo del daño a la permeabilidad, factor de daño y caídas de presión adicional, son necesarios algunos parámetros generados por el modelamiento termodinámico, descrito anteriormente. El modelo termodinámico genera resultados de precipitación por día en los intervalos de presión que el usuario prefiera; a esas condiciones de presión se evalua el daño a la formación teniendo en cuenta la naturaleza de la depositación, cantidad depositada y la rata de depositación.

El algoritmo del software incluyendo el cálculo de daño a la formación esta descrito en la figura 3.

5.3. DATOS DE ENTRADA DEL SOFTWARE

El software Ecoincrustación aplica el modelamiento de ecuaciones termodinámicas y ecuaciones de yacimiento para determinar el daño a la formación. Sin embargo si no se realiza un completo control de calidad de la información de entrada al software, este podría mostrar resultados erróneos. La tabla 5 resume los datos mínimos necesarios con los que se puede garantizar resultados confiables.

	Caudales (agua, petróleo y gas)				
	Datos de presión y temperatura				
	Concentración de cationes				
	(Ba ²⁺ -Ca ²⁺ -Sr ²⁺ -Fe ²⁺ -Mg ²⁺ -K ²⁺ -				
Modelo termodinámico	Na ⁺				
	 Concentración de aniones 				
	(HCO3 ⁻ - CO3 ⁻ - Cl ⁻ - SO4 ⁻)				
	 pH, TDS, acetatos y %CO₂ 				
	 Factor volumétrico del agua 				
	 Viscosidad del agua 				
	 Espesor de formación 				
Modelo de yacimiento	 Porosidad original 				
	Permeabilidad original				
	 Saturación inicial de agua 				
	Radio del pozo				

Tabla 5 Datos de entrada mínimos

Figura 2. Algoritmo para el modelamiento de la predicción de incrustación inorgánica





Fuente: Desarrollo de software Scale Suite - Grupo de Investigación de comportamiento de fases "COFA"

Figura 3. Algoritmo general modelamiento termodinámico y de daño a la formación





6. VALIDACIÓN

La validación del software "Ecoincrustación" se realizó con datos proporcionados por una empresa operadora, comparando los resultados con un software comercial y un modelo de daño a la formación aplicado anteriormente a esta zona.

6.1 VALIDACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO

La validación se realizó teniendo en cuenta análisis fisicoquímicos correspondientes a 12 pozos que fueron muestreados entre los años de 2006 y 2013.

Los criterios que se tuvieron en cuenta para determinar los análisis fisicoquímicos apropiados fueron:

- Existencia de datos históricos de producción del pozo (petróleo, agua y gas) para las fechas en las que se realizaron los análisis de agua.
- La existencia de análisis con información de los cationes que conforman los minerales más comúnmente depositados (Ca²⁺, Fe²⁺, Ba²⁺, Sr²⁺, Na⁺).
- Análisis con información de los aniones que conforman los minerales más comúnmente depositados (CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻)
- 4. Reporte del porcentaje de dióxido de carbono disuelto
- Datos de alcalinidad y bicarbonato (HCO₃-). Si solo se tiene información de uno de estos parámetros se necesita adicionalmente la conductividad del agua.

Después de realizar el análisis de la información con que se contaba se procedió a completar la información por medio de ecuaciones y relaciones estequiométricas. El procedimiento utilizado se explica en la tabla 6. Los análisis fisicoquímicos se resumen en las tablas 7(a) y 7(b).

Tabla 6. Métodos alternos para calcular los parámetros necesarios en los análisisfisicoquímicos

Parámetro	Método de cálculo					
Sólidos totales	Sumatoria de los cationes y aniones obtenidos a partir					
disueltos (TDS)	de los análisis fisicoquímicos					
Conductividad de la	A partir de los TDS se realiza la conversión para					
salmuera	transformar el valor en conductividad, dependiendo de					
	las unidades que se necesiten (1 mho-cm= 6.4e5 ppm)					
Concentración de	1. Calcular la dureza total con base en las					
sodio	concentraciones de calcio y magnesio					
	2. Se halla la diferencia entre la sumatoria de los					
	aniones y la dureza total de la salmuera y se					
	multiplica por el peso molecular del sodio pa					
	obtener la concentración de sodio.					
Alcalinidad o	El cálculo se realizó con el software libre "fcca" del					
bicarbonato	Centro canario del agua					

La información de las tablas 7(a) y 7(b) se introdujo al software "Ecoincrustación" y al software comercial "ScaleSoftPitzer" para la validación de los cálculos de índice de saturación. Para esta validación se seleccionaron presiones entre 5000 psi y 50 psi y temperaturas entre 240 °F y 80 °F. Los resultados generados para algunos pozos se resumen en las figuras 4 a 6.

Como lo muestran las figuras 4, 5 y 6, los valores de índice de saturación calculados con ambos softwares son muy similares y ajustan casi en un 100% para la mayoría de los minerales. Las diferencias más apreciables se encuentran en los carbonatos y ésto se debe a la compleja interacción que existe entre la depositación de éstos y la liberación de dióxido de carbono desde el medio acuoso, fenómeno que claramente se modeló de forma similar en las dos herramientas.

POZO	USCO-3		USCO-1		USCO-5	USCO-1A		USCO-5A	
AÑO	2011	2012	2013	2010	2012	2012	2010	2012	2012
Q Agua (STBD)	1333	1295	1342	42	35	26	170	174	46
Q Aceite (STBD)	236	240	219	142	64	551	225	130	330
Q Gas (MSCF)	85,587	299,147	285,457	441	1594,5	1364	370	390	156,076
рН	7,04	7,44	7,16	7,2	7	7,49	8	7,79	7,11
Bario (mg/l)	26	50,33	55	205	205	225	0,5	2,8	0,3
Calcio (mg/l)	583,556	635,43	800	352	840	1412	34	210	217
Estroncio (mg/l)	0	0	0	0	0	0	3,7	20,3	10,9
Hierro (mg/l)	0,934	1,499	3,465	6	0,06	301,92	1,1	1	0,4
Magnesio (mg/l)	52,8	290,476	145,2	8,4	24	451,2	45	53,2	30,8
Potasio (mg/l)	0	0	0	0	0	0	146	144	112
Sodio (mg/l)	4804,7	4745,1	4555,9	5070	4510	3825	2015	1743	432
Bicarbonato (mg/l)	845,287	2823,62	2870,67	4880	5368	9211	2470	2654	1098
Cloruro (mg/l)	5571,56	5673,67	5767,5	4820	13000	3415	2070	1686	396
Sulfato (mg/l)	509	464,33	506	975	4800	550	85	117	198
Alcalinidad (mg/l)	692,857	2314,44	2353	4000	4400	7550	2024,59	2175	900
TDS (mg/l)	7562,6	9889	10093	11041	24032	11926	6928	6608	2543
CO2 (%)	0,03029	0,02717	0	0,0256	0,02	0,1856	0,005	0,005	0,0035
H2S (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Conductividad(mho/cm)	0,0116	0,0155	0,0158	0,0173	0,0376	0,0186	0,0000058	0,0103	0,00000274

Tabla 7(a) Análisis fisicoquímicos para muestras de agua de diferentes pozos del campo USCO
POZO	USCO-2	USCO-6	USC	O-8ª	USCO-12	USCO-12D	USCO-7A	USCO-9D
AÑO	2012	2009	2008	2012	2008	2006	2009	2008
Q Agua (STBD)	7	425	249	288	12	85	1019	197
Q Aceite (STBD)	515	166	342	193	754	379	692	58
Q Gas (MSCF)	75,719	232,683	104,229	61,364	0	225,74	307,908	7
Ph	6,6	6,51	6,53	6,69	6,36	6,81	7,66	7,26
Bario (mg/l)	1,1256	3,18	0,49	1,50	2,38	3,78	0,34	0,2085
Calcio (mg/l)	1597,88	1645,30	1096,50	1172,00	1151,00	1168,73	161,00	211,92
Estroncio (mg/l)	83,354	94,79	57,15	66,40	58,16	52,32	7,72	9,895
Hierro (mg/l)	13,6	10,00	2,00	10,00	2,00	4,00	2,50	16
Magnesio (mg/l)	117,284	137,50	100,50	108,00	98,08	91,93	16,89	21,69
Potasio (mg/l)	319,1	311,90	315,40	357,00	291,40	244,05	116,50	176,25
Sodio (mg/l)	5504,94	5533,30	6199,20	6445,00	4940,90	4630,94	1247,40	1825,07
Bicarbonato (mg/l)	1445,33	1251,00	1189,50	1464,00	1433,50	1342,00	1296,30	1952,25
Cloruro (mg/l)	10486	11480,00	12567,00	11669,00	9404,00	8974,00	1485,00	1576
Sulfato (mg/l)	270,47	170,00	389,30	548,00	86,23	100,60	985,00	598,7
Alcalinidad (mg/l)	1149	1024,40	975	1200	1175	1100	1062,3	1600
TDS (mg/l)	20424,95	20716,21	21931,48	21923,00	17510,56	16640,59	5397,63	6445,183
CO2 (%)	0,03133333	0,011	0,02	0,016	0,025	0,008	0,0025	0,01475
H2S (%)	0,00001	0	0	0	0,00	0	0,00	0
Conductividad(mho/cm)	21,8882456	0,000028	0,0000218	0,0000222	25,90	25,70	5,95	7,285

Tabla 7(b) Análisis fisicoquímicos para muestras de agua de diferentes pozos del campo USCO



Figura 4. Resultados de Índice de saturación para muestra de agua Pozo Usco -3

Figura 5. Resultados de Índice de saturación para muestra de agua Pozo Usco-1





Figura 6. Resultados de Índice de saturación para muestra de agua Pozo Usco-5

Adicionalmente se validó la tendencia de depositación de los minerales con los cambio de presión y temperatura. Estos resultados se compararon con los modelos conceptuales sobre depositación de sales poco solubles.







Figura 8. Resultados de depositación (mg/L) barita en el Pozo Usco-5 (2012)





6.2 VALIDACIÓN MODELO FÍSICO DE DAÑO A LA FORMACIÓN

Para realizar la validación del modelo de yacimiento se necesitó la información contenida en la tabla 5, lo que garantizo la veracidad de los resultados.

El modelo fue aplicado para calcular los efectos de la depositación inorgánica a condiciones de yacimiento en el pozo Usco-5 y los resultados fueron comparados con un estudio realizado en la zona en el año 2010 (Franco et al, 2010). En el estudio se muestra la reducción de la permeabilidad debido a la depositación de compuestos inorgánicos, especialmente de calcita, barita y siderita.

El procedimiento del modelo aplicado se explica a continuación:

1. Datos de entrada:

Los datos de entrada del modelo son generados por el modelamiento termodinámico que funciona a través de análisis fisicoquímicos y datos de producción. Los datos de entrada para el modelo termodinámico se resumen en la tabla 8.

Catión	Concentración	Anión	Concentración
	(mg/L)		(mg/L)
Ba ²⁺	5	HCO ₃ -	400
Ca ²⁺	800	CO ₃ ²⁻	0
Sr ²⁺	5	CI ⁻	900
Fe ²⁺	25	F [.]	0
Mg ²⁺	30	SO4 ²⁻	20
K⁺	30		
Na ⁺	800		

Tabla 8. Análisis fisicoquímico para muestra de agua del pozo Usco-5

El modelamiento termodinámico fue aplicadó a diferentes periodos de producción que fueron limitados considerando la uniformidad en la producción de agua de acuerdo con la figura 10; se dividió la producción de 404 días del pozo Usco-5 en 6 periodos.



Figura 10. Historial de producción Pozo Usco-5



De la figura 10 se obtienen los diferentes periodos de producción, que se muestran en la tabla 9:

Periodo de producción	Tiempo(días)	Producción de agua (BWPD)	Producción de petróleo (BOPD)	Producción de gas (KSCFD)
1	13	40	815	975
2	13	14	900	1050
3	26	9	925	1075
4	150	6	905	1100
5	100	8,6	970	1150
6	100	22	925	1075

 Tabla 9. Periodos de producción para el pozo Usco-5

El intervalo de presión a la cual se evalúa la incrustación generada en cada periodo de producción, se obtiene de la Figura 11.



Figura 11. Comportamiento de la presión para Usco-5

Fuente: Franco et al (2010)

Para cada periodo de producción se generaron resultados de tendencia a la precipitación y cantidad precipitada para posteriormente modelar el comportamiento a nivel de yacimiento.

6.3 RESULTADOS

6.3.1 Resultados del modelamiento termodinámico

Para cada periodo de producción se generaron resultados de depositación de calcita, barita y siderita, en el intervalo de presión obtenido de la figura 8; el intervalo de presión está limitado por la presión promedio del yacimiento y la presión de fondo fluyendo (Pwf,) para evaluar la precipitación generada en la formación. Una muestra de estos resultados para la depositación de calcita, barita y siderita se encuentra en las tablas 10, 11 y 12.

Tabla 10. Resultados modelamiento termodinámico para la calcita de muestra de aguadel pozo Usco-5

Periodo 1			
Presión (nsi)	Índice de	Precipitado	Precipitado
	saturación	(lb/día)	mg/l
3320 (Presion promedio)	2,3019	11,4552	816,9981
3300 (Pwf)	2,3041	11,4564	817,0837
Precipitación promedio		11,4558	817,0409

Tabla 11. Resultados modelamiento termodinámico para la barita de muestra de agua delpozo Usco-5

Presión (psi)	Índice de saturación	Precipitado (Ib/día)	Precipitado mg/l	
3320 (Presion promedio)	0,0836	0,0182	1,2980	
3300 (Pwf)	0,0844	0,0183	1,3051	
Precipitación promedio	0,0182	1,3016		

Tabla 12. Resultados modelamiento termodinámico para la barita de muestra de agua delpozo Usco-5

Presión (psi)	Índice de saturación	Precipitado (lb/día)	Precipitado mg/l
3320 (Presion promedio)	2,930648	0,7274	51,8790
3300 (Pwf)	2,932889	0,7275	51,8861
Precipitación promedio		0,7274	51,8825

Con los resultados del modelo termodinámico para los tres minerales se generan algunos de los datos de entrada para el modelo físico de yacimiento como sigue:

• $\left[\frac{dC}{\rho dP}\right]_T$ Cambio en la saturación con respecto a la variación de presión (g/m³-

Pa).

Este parámetro se calcula por medio de la ecuación (6.1)

$$\left[\frac{dC}{\rho dP}\right]_{T} = \frac{C(I) - C(F)}{P prom - P w f}$$
(6.1)

Donde:

C(I): Precipitado a la presión promedio del yacimiento. (mg/L) C(F): Precipitado en el "wellbore" a presión de fondo fluyendo (mg/l) Pprom: Presión promedio de yacimiento Pwf: Presión de fondo fluyendo

El parámetro $\left[\frac{dc}{\rho dP}\right]_T$ se calcula para cada mineral y para cada periodo de tiempo de producción.

• *Mdep*: Masa depositada (g/día)

La masa depositada se calcula multiplicando los resultados de libras por día a gramos por día con base en el resultado de precipitación promedio del modelo termodinámico, de acuerdo a la ecuación (6.2)

$$Mdep = Precipitación \, promedio \, \left(\frac{lb}{d}\right) * 453.59 \tag{6.2}$$

La masa depositada debe calcularse para cada mineral y para cada periodo de tiempo de producción.

• C: Concentración de precipitado promedio (g/m³)

La concentración promedio del mineral para cada condición de presión y temperatura es el resultado promedio de depositación en miligramos por litro, generado por el modelo termodinámico.

Los datos de entrada del modelo de yacimiento calculados de acuerdo a los resultados del modelamiento termodinámico se resumen en la tabla 13.

Otros datos de entrada del modelo para evaluar el efecto a nivel de yacimiento son:

- Densidad del mineral (g/m³)
- Densidad de la salmuera (g/cm³)

- Factor volumétrico del agua (BY/BS)
- Viscosidad del agua (Pa-s)
- Espesor de la arena productora (m)
- Porosidad (adimensional)
- Permeabilidad inicial (m²)
- Radio del pozo (ft)

Para el caso de estudio (Usco-5) los datos se resumen en la tabla 14

 Tabla 13. Parámetros de entrada para el modelo físico de daño a la formación por

incrustación inorgánica

Datos de entrada	Periodo 1	Periodo 2	Periodo 3	Periodo 4	Periodo 5	Periodo 6
Qw(m3/s)	7,3606E-05	2,5762E-05	1,6561E-05	1,1041E-05	1,5825E-05	4,0483E-05
dc/dp Calcita	6,21E-07	7,39E-07	4,90E-06	1,66E-06	3,13E-06	1,25E-06
dc/dp Siderita	5,17E-08	1,4777E-07	1,5324E-07	2,7584E-07	6,0141E-08	2,0897E-08
dc/dp Barita	5,17E-08	1,4777E-07	1,5324E-07	2,7584E-07	6,0141E-08	8,359E-08
Mdep(gr/d) Calcita	5196,24	1819,55	1169,76	779,68	1119,87	2865,42
Mdep(gr/d) Siderita	329,96	115,51	74,28	49,51	70,96	181,50
Mdep(gr/d) Barita	8,28	2,93	1,88	1,25	1,84	4,76
Ccalcita(gr/m3)	817,0409	817,4322	817,46730	817,2929	818,9991	819,1818
Csiderita(gr/m3)	51,88257	51,89123	51,905956	51,89803	51,89858	51,88938
Cbarita(gr/m3)	1,301611	1,314347	1,3154791	1,307554	1,343491	1,361585

 Tabla 14. Datos de entrada modelo de daño a la formación

Parámetro	Valor
Bw (BY/BS)	1,049
μw (Pa-s)	0,000292
h(m)	39
φ	0,1
Ko(m²)	6,34769E-14
Swi	0,32
rw (ft)	0,25
Dens. Salmuera (g/cm ³)	1,01
ρcalcita(g/m³)	2710000
ρsiderita(g/m3)	3960000
pbarita(g/m3)	4500000

6.3.2 Resultados del modelo de daño a la formación

Para cada etapa de producción y cada mineral, se generan resultados de reducción de la permeabilidad, factor de daño y caídas de presión adicional, teniendo en cuenta únicamente la depositación inorgánica, estos resultados se listan a continuación en la tabla 15. Los resultados de efecto sobre la permeabilidad (Ks) de la tabla 14 obtenidos con el modelo modificado de Fadairo et al (2009), para el caso de estudio se muestran en la figura 12.





Los resultados del modelo modificado de Fadairo se compararon con lo descrito por Franco et al (2010) y con el modelo real de Fadairo, los resultados de los tres modelos se muestran la figura 13.

Dado la baja relación entre el modelo de Fadairo y los resultados del modificado y los obtenidos por Franco et al (2009), se excluyen estos resultados en la gráfica 14, para observar el comportamiento del modelo modificado con los datos obtenidos en 2010 en la zona.

Tiempo (días)	% Reducción	Ks(md)	Skin total	ΔPs Total
1	2,550089E-06	64,3179984	3,424572E-10	0,000000496
2	5,020982E-05	64,3179677	1,365166E-08	0,000019788
3	9,897227E-05	64,3179363	5,250004E-08	0,000076098
4	1,626302E-04	64,3178954	1,365467E-07	0,000197923
5	2,405854E-04	64,3178453	2,900547E-07	0,000420430
6	3,322813E-04	64,3177863	5,414099E-07	0,000784766
7	4,371994E-04	64,3177188	9,226949E-07	0,001337433
8	5,548559E-04	64,3176431	1,469310E-06	0,002129744
9	6,847983E-04	64,3175596	2,219636E-06	0,003217331
13	8,599034E-04	64,3174469	3,522323E-06	0,005105557
14	8,942849E-04	64,3174248	4,909023E-06	0,002490446
26	9,548741E-04	64,3173858	6,774273E-06	0,003436725
27	1,073254E-03	64,3173097	8,893049E-06	0,002900328
30	1,203798E-03	64,3172257	1,131904E-05	0,003691529
40	1,371570E-03	64,3171178	1,435841E-05	0,004682770
52	1,580672E-03	64,3169833	1,822573E-05	0,005944037
53	1,625227E-03	64,3169547	2,222172E-05	0,004831510
80	1,689759E-03	64,3169132	2,690803E-05	0,005850421
100	1,768072E-03	64,3168628	3,221683E-05	0,007004676
130	1,865766E-03	64,3168000	3,842585E-05	0,008354659
190	2,111420E-03	64,3166420	5,428798E-05	0,011803450
203	2,251211E-03	64,3165521	6,338476E-05	0,013781297
204	2,592070E-03	64,3163328	7,390771E-05	0,023032560
230	2,954613E-03	64,3160997	8,683455E-05	0,027061074
250	3,331738E-03	64,3158571	1,022070E-04	0,031851722
280	3,728743E-03	64,3156017	1,206717E-04	0,037606065
304	4,140191E-03	64,3153371	1,422293E-04	0,044324274
305	5,342834E-03	64,3145636	1,701943E-04	0,135681812
340	6,583959E-03	64,3137653	2,077973E-04	0,165659611
360	7,805977E-03	64,3129794	2,559512E-04	0,204048669
380	9,014191E-03	64,3122023	3,153367E-04	0,251391821
404	1,021118E-02	64,3114324	3,873114E-04	0,308771289

Tabla 15. Resultados del modelo de daño a la formación para el pozo Usco-5

El ajuste de estas gráficas se realizó modificando el desarrollo matemático del modelo original de Fadairo et al (2009), teniendo en cuenta las variaciones en el caudal de producción.

Otros resultados como radio de daño, factor de daño y caída de presión adicional se muestran en las figuras 15 y 16.

Figura 13. Comparación de los resultados del efecto de la incrustación inorgánica sobre la permeabilidad



Figura 14. Comparación del efecto de la depositación inorgánica sobre la permeabilidad





Figura 15. Efectos de la depositacion inorgánica sobre el radio de daño y permeabilidad

Figura 16. Factor de daño y caída de presión adicional por depositacion inorgánica



A pesar de que los valores de permeabilidad ajustan perfectamente con los valores del paper SPE-152400, los datos de factor de daño reportados en el mismo son mucho más optimistas que los del modelo modificado. Sin embargo un análisis más detallado del proceso de simulación del documento permitió demostrar que este valor de factor de daño

se debe a parámetros de simulación y no a modelos conceptuales de yacimiento como se muestra en la tabla 16.

Intervalo	Qo real(bbl/d)	Pyac.(psi)	Pwf(psi)	re(ft)	S(ajustado)	Qo cal.(bbl/d)
may-10	1000	3300	2400	500	6	1050,727008
ago-10	900	3280	2300	500	9	937,3666325
nov-10	1050	3275	1700	500	16	1059,661267
feb-11	900	3250	1390	500	25	905,9379104
mar-11	800	3240	1400	500	30	777,0244175

Tabla 16.	Parámetros	de ajuste	de ajuste	del factor	de daño
-----------	------------	-----------	-----------	------------	---------







Figura 18. Factor de daño total SPE-152400 (Franco et al 2010)

7. MANUAL DEL PROGRAMA

7.1. INSTALACIÓN DEL PROGRAMA

Para instalar el programa "ECOINCRUTACIÓN", el computador requiere las siguientes características:

- 240 MB de disco duro disponibles
- RAM 1GB o superior

Adicionalmente se recomienda tener el componente adicional para asegurar la completa ejecución de las funciones:

• Microsoft MS Chart

Al ejecutar el archivo setup.exe el instalador inicia el asistente de instalación y se muestra el siguiente proceso:

ill and a second	Setup_ECOINCRUSTACION	- 🗆 ×		
Éste es el Asistel Setup_ECOINCR	nte para instalación de USTACION			
El instalador le guiará a través de los pasos necesarios para instalar Setup_ECOINCRUSTACION en el equipo.				
Advertencia: este programa está protegido por las leyes de derechos de autor y otros tratados internacionales. La reproducción o distribución ilícitas de este programa, o de cualquier parte del mismo, está penada por la ley con severas sanciones civiles y penales, y será objeto de todas las acciones judiciales que correspondan.				
	Cancelar < A	trás Siguiente >		

Dando clic en siguiente, se muestra una ventana que contiene la carpeta donde se archiva el programa dentro del disco duro del equipo. El usuario puede elegir también el disco en el cual desea almacenar el programa, en caso de que tenga dividido el disco en particiones

岁 Setup_ECOINCRUSTACION - □	×
Seleccionar carpeta de instalación	
El instalador instalará Setup_ECOINCRUSTACION en la siguiente carpeta.	
Para instalarlo en esta carpeta haga clic en "Siguiente". Para instalarlo en una carpeta distinta clic en "Examinar".	haga
<u>C</u> arpeta:	
C:\Program Files (x86)\Setup_ECOINCRUSTACION\ Examinar	
Espacio en disc	0
Instalar Setup_ECOINCRUSTACION sólo para este usuario o para todos los usuarios de este equipo:	e
O Para todos los usuarios	
Sólo para este usuario	
Cancelar < Atrás Siguiente	•>
B Setup_ECOINCRUSTACION - □	x
Betup_ECOINCRUSTACION - C	×
Setup_ECOINCRUSTACION - - Confirmar instalación	×
Setup_ECOINCRUSTACION - - Confirmar instalación	×
Setup_ECOINCRUSTACION - - Confirmar instalación . El instalador está listo para instalar Setup_ECOINCRUSTACION en el equipo. . Haga clic en "Siguiente" para iniciar la instalación. .	×
Setup_ECOINCRUSTACION - - Confirmar instalación Image: Confirmar instalación Image: Confirmar instalación El instalador está listo para instalar Setup_ECOINCRUSTACION en el equipo. Haga clic en "Siguiente" para iniciar la instalación.	×
Setup_ECOINCRUSTACION - - Confirmar instalación . El instalador está listo para instalar Setup_ECOINCRUSTACION en el equipo. . Haga clic en "Siguiente" para iniciar la instalación. .	×
Setup_ECOINCRUSTACION - - Confirmar instalación I El instalador está listo para instalar Setup_ECOINCRUSTACION en el equipo. Haga clic en "Siguiente" para iniciar la instalación.	×
Setup_ECOINCRUSTACION - Confirmar instalación . El instalador está listo para instalar Setup_ECOINCRUSTACION en el equipo. . Haga clic en "Siguiente" para iniciar la instalación. .	×
 Setup_ECOINCRUSTACION – Confirmar instalación El instalador está listo para instalar Setup_ECOINCRUSTACION en el equipo. Haga clic en "Siguiente" para iniciar la instalación. 	×
 Setup_ECOINCRUSTACION – Confirmar instalación El instalador está listo para instalar Setup_ECOINCRUSTACION en el equipo. Haga clic en "Siguiente" para iniciar la instalación. 	×
Setup_ECOINCRUSTACION –	×

Al finalizar la instalación del programa se crea un acceso directo en el escritorio del equipo con el cual se podrá ejecutar la aplicación:



El componente MS Chart se debe ejecutar únicamente en el caso que los gráficos del "ECOINCRUSTACIÓN" no funcionen con normalidad; al momento de redactar este documento tal situación no se presentó en ninguno de los computadores probados con el programa.

7.2 EJECUCIÓN DEL PROGRAMA

Ejecutándolo desde el acceso directo o desde el menú de todos los programas se abre la siguiente ventana:

<u>A</u>		ECOINCRUSTACIÓN - [Nuevo proyecto 1]	- 5
2 S R			
Condition for production Agriculture (CTR) = 0 Annue (CTR) (CTR) = 0 Conc (CTR) (CTR) = 0 The concentration Conc (CTR) (CTR) = 0 The concentration CTR) (CTR) = 0 The concentration (CTR) = 0	Concentration de las expenses Concentration de la concentration Dans di Anales Concentration de Concentration Dans di Concentration Dans di Concentration	n Reg U	
[1] Managerry Terrichiers: (7) National Network Series and Society of Spins.	Pagenter II	Inico de sesón	
all alt (CP) ()	Property B Prome B Date: U	Cargo	
- manual and Access (Andrew Yop () &	Pose Acepter Exercisiv	
	Danie scrytost Territologias Dal 1 Territologia Territologia Territologia	Talmet etc. R. D. Faith Marce R. D. Personalities and the second Science R. D. Personalities and the second science of the second sc	
See. Paker Brench			

Esta es la ventana de inicio de sesión del "ECOINCRUSTACIÓN", la cual le proporciona al programa datos de usuario y de locación a trabajar. Luego de llenar los datos y aceptar, se muestra la ventana de los datos de entrada que tendrá que ingresar el usuario.



Se procede a ingresar los datos. Primero se ingresan los caudales de producción; si no se ingresan datos de agua no es posible calcular las libras por día de precipitado. Luego se escoge el tipo de modelo; cuando se escoge el modelo termodinámico para mezcla de aguas el formulario cambia para permitir el ingreso de datos de dos aguas diferentes:

2 0		ECOINCRUSTACIÓN - (Nue	vo proyecta 1]	- 8
INCRESTACIÓN Archive Ver Verteve	s Ayute			
Caudales de producción Apua/Dile (S1B) 0	Concentración de las expectes del agui Catories (reg/L)	e de fornación Vecnes (ing./1)	Concentración de los especies del agua de invesción Cataves (ing.1) Aniones (ing.1)	
Aceter(Dila (ST8) 0	flett 0 1	icutionatic 0	Bare 0 Boatonato 0	
Gas/Dia (MSCF) 0	Calco: 0 C	atorato 0	Calces: 0 Catoonais: 0	
Tipo de medelo	Editorica 0 0	Jarum 0	Estreca: 0 Cloves: 0	
C Malazaria Tananharra	Hers 1	Name 0	Harts 0 Fuoture 2	
Nudelamento Terrodinárico para mercia de aguas	Magneeix 2 4	Katudo: 0	Magreese 0. Hiddode: 0.	
u#	Meganese 0 5	istere il	Manganoso 0 Sullato 0	
pH (Ague de fermeción; STP) 0	Potente 0 5	iuture 0	Patase 0 Subar 0	
Family a Terresistary	Sode g		Sede: 0	
(Selectore una tactin)	2re: p		žne o	
	Acatended Img/L3	Denalted Calc. (STP) (p/L)	Acalmited (mg/L) - 0 Densited Call. (57)	1947
	Arelatin (hg/L) E	002% 1	Aletative ling/LL 0 0021	0
	103 methol (hg/L) 0	1051 I	105 medide (mg/L) 0 H051	0
	Datas de esce y fluido			
	Factor Volumétrico @wt 10	Espesar retui #11 - 0	Fade del com #110	
	Viecosited (cp) 10	Permubilited (rd) ig	Tempo de producción (dael 0	
	But the series instruction (1)	Percentiad (53)	Periodos o evaluar	

Se puede escoger más de un mismo modelamiento para ser ejecutado simultáneamente y se procede a llenar el pH, la presión y temperatura a las cuales se quiere analizar y se presiona el botón salvar. La entrada de datos queda inhabilitada, el botón salvar cambia su texto por modificar, y se habilita el botón predecir.

4 0	ECOINCRUSTACIÓN - [Nuevo proyecto 1]	- 8
INCRUSTACION Archive Ver Verlag	os Ayuta	
Aseter/Dia (ST8) 0 Clar/Dia (HSD) 0 Teo de vedele Modelamento Claimas Modelamento Temodinienco Modelamento Temodinienco pero necchi de agues pl ⁴ pht.medido (STF) 0 Pessión y Tempendure Desruro lata estimate 10 <u>Nomez de artinate</u> 10 <u>Nomez de artinate</u> 10	Base Bicadiorate: II Cabor P Caborate: II Caborate: P Caborate: II Extenses: P Claver: II Harm B Piceton: II Harm B Piceton: II Marganese: P Harbade: II Potowie B Saffare: II Potowie B Saffare: II Potowie D Dereside/Cab:<(STP) (pr):	
Salver Assister Berner tools	Dates de roce y fluide Factor Volandélico (Brit 0 Elever roto fit 0 Radio del pass fit) 0 Veccetted (so) 0 Persetted (ind) 0 Tempo de producación (Sau) 0 Il de eguerrocal/NJ 0 Persetted (NJ 0 Persetted (

Si no hay cambios que se quieran realizar se procede a predecir mediante los modelamientos seleccionados, para lo cual se hace clic en el botón Predecir.

Nota:

Para la ejecución del modelo de yacimiento solo se puede seleccionar un tipo de modelo (termodinámico o termodinámico para mezclas de aguas). Adicionalmente cuando se necesite este modelo se deberá elegir la opción rango de valores en el menú de **presión y temperatura**, ésto con el fin de que el usuario observe el comportamiento de la depositación durante la caída de presión en un tiempo dado.

7.3. EJEMPLO DEL MODELAMIENTO TERMODINÁMICO

Se ingresan los datos necesarios para el modelamiento termodinámico identificado como la región verde. Una vez se introduzcan todos los datos en las unidades requeridas, se procede a salvar y predecir el proyecto (región azul).

2	CONCRUSTACIÓN - (Mierro proyecto 1)	- D.
NEEDSTACION Active Ver Verland	n dayada	- 8)
Direction Non-Color Ages (Dir STE): 100 Ages (Dir STE): 100 Tap: Strends 100 Worksweis Opinics: 100 Witterweis Opinics: 100 Witterweis Opinics: 100 Pressenters: 100 Over uns Hist 100 Nume die ertrade 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100 100	Concentración de las Represent Antennas Ing/12 Bata: 550 Bacatomato: E Cationa: 600 Catomato: E Catomato: E E E Sancoca: 700 Clower: 4505 Bancoca: 700 Clower: 4505 Bancoca: 700 Clower: 4505 Marganese: 6 Suñes: B Marganese: 0 Suñes: B Pristan: 56 Suñes: B Pristan: 56 Suñes: B Pristan: 10 Suñes: B Pristan: 10 COZT: L27 TDE medide regrit: 7000: H375 E 2001 Paters de march Rule: 10 Resentants Rt E 2001 Paters de march Rule: 10 Resentants Rt E 56 Versended Spit 1 Prevaluitation: Tergo de preducorio illest 100 Sec. de separtementi 10 20	
later Territor		

La primera ventana de resultados que genera el programa es la siguiente:

Archivo Ver Resultados Ver	tanas Ayuda		ECOINCRU	JSTACION - [Resi
	Control de datos			
MODELAMIENTO QUÍMICO	TDS medido (mg/L):	70900	Sum. cationes (equiv/litro)	1,218898
MODELAMIENTO TERMODINÁMICO	TDS calculado (mg/L):	71086	Sum, aniones [equiv/litro]	-1,218948
MODEDAMIENTO TERMODITARMICO	Diferencia en fracción	0,00131	Diferencia en fracción	-2,1E-05
MODELAMIENTO TERMODINÁMICO PARA MEZCLA DE AGUAS	Densidad Calc. (STP) (g/L):	1.045362		

Solo aparece habilitado el botón modelamiento termodinámico pues únicamente se seleccionó este modelo para ejecutar el programa y se hace clic en el botón modelamiento termodinámico:



La ventana contendrá el análisis de precipitado para todos los minerales que se incluyen en el programa. El menú también contiene:



7.3.1 Gráficos de índice de saturación y precipitado Vs presión y temperatura

7.3.2 Módulo gráfico de precipitado

Gráfico de masa de mineral depositado en mg/L VS presión



7.3.3. Módulo gráfico de iones

Gráficos de radar para la concentración de aniones y cationes en mg/L



7.4. EJEMPLO DEL MODELAMIENTO TERMODINÁMICO PARA MEZCLAS DE AGUA

El procedimiento al aplicar este modelo es similar a lo explicado anteriormente, sin embargo los resultados y su visualización difieren en ciertos aspectos. Los datos a ingresar son:



Después de ingresar los datos se salva el proyecto y se predice el comportamiento.

	ŚN Archivo Ver R	esultados Ver	Kanas Ayuda	
ц щ н				
	Control de datos de ague de f	omación		
MODEL/MATH TO INCMICE	TDS medido (mg/L)	70900	Sum caliones (equiv/loc)	1.218896
	TOS calculado (rig./L).	71096	Sum aniones (equivities)	-1.218948
NODELAMIENTO LEHMODINAMICO	Diferencie en fracción	0,00131	Diferencie en fracción	-2.16-05
MODELAMENTO TERMODINÁMICO PARA NEZCLA DE AGUAS	Denoidad Calo. (STP) (g/L)	1.045362		
	Control de datos de agua de l	nyección		
	TDS medido imp/L3	68050	Sum, caltories (equiv-film)	1,165554
	TDS calculado (mg/L)	68034	Sun anoves (equiv/litro)	-1,164841
	Diferencie en frección	-0.000118	Divence en haccón	0.000306
	Densided Calc. (STP) (n/L)	1.043538		

La ventana de resultados mostrará 2 opciones, el modelamiento termodinámico y el modelamiento termodinámico para mezclas de agua. La primera opción mostrará las gráficas y tablas explicadas anteriormente. La segunda opción mostrará:

					LOONCRUSTACIÓN	-
teina Vier Ross	Radde Ve	ertanas Ayuda				
1 H						
				Resultados	Adelamiento termodinàmico cara mezcla de acuas	Text In the
			ii iii			100000
cts rate liets	Avenue	Yest Transfering	Cetestra Science			
bene Bulkcerde Millu	addo Pers	üdabi				
Volumen de aguar- da mysoción (%)	364	Indue de unterection	Perceptado (b)/dia)	Occimental		
7000 pass						
0	6,67	1.470309	5.7277	Pobeble		
5	6.51	1,483130	5,9772	Probable		
10	6.6	1,491908	6.2991	Probable		
10	0.01	1,499/93	6,4418	Probabile		
20	6:62	1,585066	6.6898	Probable		
28	6.63	1,503351	3102.3	Probable		
36	6.64	1,510837	7.1236	Probable		
18	6.01	1.509400	7.3320	Probabile		
40	6.68	1.006618	7,5430	Probable		
45	6.67	1362001	7.7960	Pobable		
10	6,67	1,494051	7,9808	Probable		
58	6.68	1.483299	8.1247	Pobeble		
56	6.68	1,471060	8.3154	Probable		
18	6.03	1,454631	8.4000	Probabile		
20	6.7	1,433323	0.6152	Probable		
75	6,11	1,406215	0.7368	Probable		
80	6,71	1,379468	8.9391	Pobahis		
16 :	6.12	1.342934	8.9116	Probabile		
30	÷.13	1,296274	8,5218	Pobelie		
9E	6.73	1,343/87	8,8703	Probable		
100	8.73	1.123648	15 62248	Pobable		





7.5. EJEMPLO DEL MODELO DE YACIMIENTO

Como se indicó en el capítulo 5, el modelo de yacimiento se basa en el modelamiento termodinámico de las especies que contiene el programa. Debido a esto, para aplicar el modelo de yacimiento, además de los datos del yacimiento, se deben incluir los datos del modelo termodinámico.

2		CONCRUSTAG	ION - Diano proyecto 1	ni -			- 0.00
ACTION Action Ver Ver	taran Ayudia						. * 1
1.2.18		Service					
Caudales de productation	Concentración de las especies :	e agus de formación	Concentración	de les repeties del ej	pue de reveninion		
	California (mp. c)	And a fight of the	Calcola Page	100	Normal Provide		
Avere-Orie (3 Hit)	6662 200	acatoria:	Later.		Readonado 1	8	
Electric MSCHBLD	Céloi: 5500	Ceborato E	Celox	1230	Catorelo 0		
Spo ils redato	Emonos: 200	Cloure: 43000	Sector:	0	Clever: 41000		
Modelprinerto Quiencia	Harm 12	Raman 1	Ham	7	Ramon D		
 Parameters remotivance Relationship Terrochologica cana cancile de acceleration 	Magnessi 54	Habiado: 0	Magnessi	137	Hadanda 0		
2		Care In		0	1. m		
att Anna de Averante: 1771 T	wadaune o		we go an	-	100 m		
	Patenti 55	Silver (2	Fitme	0	Subre 10		
Preside y Temperature	5ede 19872		Sintex	28103			
Forgo de volonte 👘 🛶	Zre: 1		2re	0			
Pigel 700 Tr(F) 140	Acabellations/12 311	Deradari Cas. (517) (g.L.)	1045362 Roalestad In	at) (40	Denaited Calc. (\$77) (p.f.)	1.042538	
Pr Bell 400 19 (4) 100	handrades 11 July		177			1976	
Námero de neteres a caltular (1)	second in the state					L.L.F	
	T05 and: (10/1) 7000	H295	1 Store 207	M0/11 (60850	9587	1. State 1.	
	Datase die rocury Bado						
	Factor Valuebbox (Be)	E Experience (f)	1 II Faste	del mun Mi D			
	Vecented (cp)	Personalities in	di: 0 Tempo de p	reduciden (Best	0		
	Tet de agus receitui	Permitted (1)	Te Pe	radios e veliar			
	0.000202-2211			anneniber 1			

Para visualizar los resultados de este modelo se dirige a la pestaña, daño a la formación, dentro del menú de resultados del modelamiento termodinámico:

CCONCIUSTACIÓN - IAesuitador: Modelamien	to teoricalization - D
ACTIVITACIÓN Actives Ver Facultados Tentarias Apulta	. * *
l an an eo-	
Cons weeks Seeks Avenues Years Hermatric Constant Dates Option Taxal Modelio modificado de Fadairo	
	Riede de daño Va. Tempe
Terocidael Rado de Persedeblad Parto de Carlo de Iniciolaria (safo d) estando tral de la Persen (sal	
	Pananakikka/Va, Tangar

Los resultados que se visualizan en esta pestaña para cada mineral que se deposita son:

7.5.1. Tabla de resultados

Contiene el comportamiento de los parámetros más importantes con el tiempo:

- Radio de daño
- Permeabilidad instantánea
- Factor de daño (s)
- Caída de presión (psi)

Tiempo(dias)	Radio de daño (ft)	Permeabilidad inducida (md)	Factor de daño	Caida de Presion (psi)
100	5,01011	499,99403	0	0,000000
200	5,02021	499,98809	1E-07	0,000000
300	5,03028	499,98218	3E-07	0,000000
400	5,04034	499,97631	5E-07	0,000001
500	5,05037	499,97047	8E-07	0,000001
600	5,06038	499,96467	1,2E-06	0,000001
700	5,02651	499,98443	2E-07	0,000000
800	5,03028	499,98223	2E-07	0,000000
900	5,03405	499,98004	3E-07	0,000000
1000	5,03782	499,97785	3E-07	0,000000

7.5.2. Gráficas

Las gráficas representan el comportamiento de los parámetros anteriormente mencionados con respecto al tiempo de producción









8. CONCLUSIONES

- El modelamiento termodinámico utilizado para el estudio del índice de saturación y la masa precipitada, ajusta con otro software comercial para la mayoría de minerales aproximadamente en un 100%
- El modelamiento termodinámico de la siderita incluido en el software "Ecoincrustación" genera resultados que ajustan con datos de depositación de otros estudios, a pesar de ser uno de los minerales con más complejo modelamiento debido al efecto combinado de la presión, temperatura y presencia de CO₂
- La predicción de la depositacion es de vital importancia para la producción de hidrocarburos, pues este fenómeno afecta de forma directa el rendimiento de la producción.
- En general se puede evidenciar que el volumen precipitado de carbonatos aumenta al disminuir la presión, y con el incremento de la temperatura.
- La disminución de la presión provoca liberación de CO2 desde la fase liquida a la gaseosa, lo que promueve la ionización del ácido carbónico y aumenta la tendencia a la precipitación de carbonatos.
- La disminución de la temperatura y presión incrementa la tendencia a la precipitación de sulfatos como la barita y la hemidrita, estas condiciones son propias de un sistema de producción de hidrocarburos, por lo que dicho problema se puede evidenciar en líneas de flujo superficiales.
- El modelo físico de yacimientos modificado mostro resultados más exactos que el modelo de Fadairo comparando ambos modelos con los resultados obtenidos por Franco et al (2012). Esto se debe a que la formulación matemática del modelo modificado no considera constante el coeficiente de daño a la formación y permite modelar la variación de los parámetros en el tiempo.
- Los resultados muestran que le daño a la formación producida por incrustación en un pozo productor es insignificante; sin embargo la influencia de la inyección puede cambiar drásticamente esta tendencia, ya que el efecto

de la mezcla de agua a diferentes condiciones produce el desequilibrio de la salmuera y causa la depositación. Normalmente el daño por depositación inorgánica es más severo en el pozo inyector

 El software "Ecoincrustación" demostró ser una poderosa herramienta de diagnóstico, la cual genera resultados confiables siempre y cuando se realice el control de calidad de los datos de entrada.

9. **RECOMENDACIONES**

- La caracterización de la precipitación inorgánica debe contar con toda la información necesaria para alimentar el software, de lo contrario, los resultados generados por éste pueden ser incorrectos debido a la ausencia de datos importantes para el cálculo del índice de saturación, masa precipitada y efecto a nivel de yacimiento, de cada uno de los minerales comúnmente precipitados en sistemas de producción
- Actualizar periódicamente el lenguaje de programación del software Ecoincrustación con el objetivo de hacerla una herramienta eficiente en el futuro
- Es de gran importancia seguir investigando acerca del modelamiento termodinámico de minerales para agregar más compuestos inorgánicos al diagnóstico del software, así como el efecto de la depositación en la dinámica del flujo a través de líneas superficiales y de subsuelo y de esta forma hacer de Ecoincrustación una herramienta más poderosa

BIBLIOGRAFÍA

- BÉNÉZETH, P., DANDURAND, J.L. and HARRICHOURY, J.C., 2008 "Solubility Product of Siderite (FeCO3) as a Function of Temperature (25–250 °C)". Chemical Geology. Volume 265, pages 3-12.
- CHANG, Y., COATS, B.K. and NOLEN, J.S., 1998. "A Compositional Model for CO₂ Floods Including CO₂ Solubility in Water". Paper SPE 35164-PA.
- CIVAN, F., 2001. "Modeling Well Performance under Nonequilibrium Deposition Conditions". Paper SPE 67234.
- CIVAN, F., KNAPP, R. and OHEN, A., 1989. "Alteration of Permeability by Fine Particle Processes". Volume 3, pages 65-79.
- FADAIRO, A., 2004. "Prediction Scale Build up Rate around the Wellbore".
 M.Sc. Thesis Ibadan, Nigeria: University of Ibadan.
- FADAIRO, A., OMOLE, O. and FALODE, O., 2009. "A Modified Model for Predicting Permeability Damage due to Oilfield Scale Deposition". Petroleum Science and Technology. Volume 27, pages 1454-1465.
- FU, B., MCMAHON, A. and BLAKLEY, K., 1998. "The Controversy of CO₂ Solubility in Water". NACE-98039.
- GRUESBECK, C. and COLLINS, R.E., 1982. "Entrainment and Deposition of Fine Particles in Porous Media". Paper SPE 8430.
- HAGHTALAB, A., JAVAD, M. and SHAHRABADI, A., 2014. "Prediction Mineral Scale Formation in Oil Reservoirs during Water Injection". Fluid Phase Equilibria. Volume 373, pages 43-54.
- JAMIALAHMADI, M. and SAFARI, H., 2013. "Thermodynamics, Kinetics and Hydrodynamics of Mixed Salt Precipitation in Porous Media: Model Development and Parameter Estimation". Transport in Porous Media. Volume 101, pages 477-505.
- JIAOJIAO, G., JIENIAN, Y., MING, C., XIANGSHUANG, B. and HAIMIN, S., 2011. "Scale Deposition Mechanism and Low-Damage Underbalanced Drilling Fluids for High CO₂ Content Gas Reservoirs". Petroleum Exploration and Development. Volume 38, pages 750-755.

- KAN, A.T. and TOMSON, M.B., 2010. "Scale Prediction for Oil and Gas Production". Paper SPE 132237.
- KASSA, B., SANDENGEN, K., and ØSVOLD, T., 2005. "Thermodynamics Predictions of Scale Potential, pH, and Gas Solubility in Glycol-Containing Systems". Paper SPE 95075-MS.
- MOGHADASI, J., JAMIALAHMADI, M. and MULLER-STEINHAGEN, H., 2003. "Scale Formation in Iranian Oil Reservoir and Production Equipment During Water Injection". Paper SPE 80406-MS.
- MOGADASHI, J., SHARIF, A., KALANTARI, A. M. and MOTIAE, E., 2006. "A New Model to Describe Formation Damage during Particle Movement and Deposition in Porous Media". Paper SPE 99391.
- NASR-EL-DIN, H.A., AL-HUMAIDAN, A.Y., 2001. "Iron Sulfide Scale: Formation Removal and Prevention". SPE 68315.
- OROZCO N., ALEX O. and ROJAS, LUIS A. 2009. "Desarrollo de un Software para predecir la Depositación de Compuestos Inorgánicos en Operaciones de Producción de Crudo". UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA, FACULTAD DE INGENIERÍA, PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS, NEIVA.
- PITZER, K.S. 1973. "Thermodynamics of Electrolytes. I. Theorical Basis and General Equations". Journal of Physical Chemistry, Volume 77, No. 2, pages 268-277.
- ROCHON, J., CREUSOT, M.R., RIVET, P., ROQUE, C. and RENARD, M., 1996. "Water Quality for Water Injection Wells". Paper SPE 31122.
- ROBERT, B., 1997. *"Effect of Sulphur Deposition on Gas Well Performance".* Paper SPE 36707.
- SATMAN, A., UGUR, Z and ONUR, M., 1999. "The Effect of Calcite Deposition on Geothermal Well Inflow Performance". Geothermics 38, Pages 429–431.
- SHI, W., LU, H., ZHANG, N., FAN, C., KAN, A.T., and TOMSON, M.B. 2012., "Modeling the Thermodynamics Properties of Common Minerals at High Temperature, Pressure and Salinity whit Complex Ions". Paper SPE 155045-MS.

- STIFF, H.A. and DAVIS, L.E., 1952. "A Method for Predicting the Tendency of Oilfield Waters to Deposit Calcium Carbonate" Paper SPE 952213-G.
- SUN, W., NEŠIC, S. and WOOLLAM, R., 2009 "The Effect of Temperature and Ionic Strength on Iron carbonate (FeCO3) Solubility Limit". Corrosion Science. Volume 51, pages 1273-1276.
- TOMSON, M.B. and ODDO, J.E., 1991. "A New Saturation Index Equation to Predict Calcite Formation in Gas an Oil Production". Paper SPE 22056-MS.
- VALONE, F.W. and SKILLERN, K.R., 1982. "An Improved Technique for Predicting the Severity of Calcium Carbonate". Paper SPE 10594-MS.
- VETTER, O.J. and KANDARPA, V., 1980. "Prediction of CaCO₃ Scale under Downhole Condition". Paper SPE 8991-MS.
- VETTER, O.J., KANDARPA, V., and HAROUAKA, A., 1982. "Prediction of Scale Problems due to Injection of Incompatible Waters". Paper SPE 7794-PA.
- WOJTANOWICZ, A.K., KRILOV, Z. and LANGLINAIS, J.P., 1987. "Study on the Effect of Pore Blocking Mechanisms on Formation Damage". Paper SPE 16233.
- YEBOAH, Y.D., SAMUHA, S.K. and SAEED, M.R., 1993. "*Prediction of Carbonate and Sulfate Scales in Oilfields*". Paper SPE 25586-MS.
- YUAN, M.D. and TODD, A.C., 1991. "Prediction of Sulfate Scaling Tendency in Oilfield Operations". Paper SPE 18484.
- ZHAOYI, D., SHI, W., KAN, A.T., ZHANG, N. and TOMSON, M.B., 2014. *"Improvement of Thermodynamic Modeling of Calcium Carbonate and Calcium Sulfates at High Temperature and High Pressure in Mixed Electrolytes"*. Paper SPE 169786-MS.