	GESTIÓI	IG STREET					
K	C	50 5001 SC 73841 GP 205-1 CO-SC 7384-1					
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	1 de 2

Neiva, 2 febrero de 2016

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

El (Los) suscrito(s):

Karen Isabel Gómez Peñaloza,	con C.C. No. 1.075.280.059
------------------------------	----------------------------

Julián David Quiroga Garcés\_\_\_\_\_, con C.C. No. 1.077.864.974\_\_\_\_\_,

, con C.C. No
---------------

autor(es) de la tesis y/o trabajo de grado o \_\_\_\_\_

titulado "Modelo cinético para la predicción de depositaciones inorgánicas en sistemas de producción de hidrocarburos"\_\_\_\_\_

presentado y aprobado en el año \_2016\_ como requisito para optar al título de

Ingeniero de petróleos\_\_\_\_\_

autorizo (amos) 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.

	GESTIÓN	IG MANY AND					
K	CA	IS 5001 SC 73841 SC 73841 SC 73841					
CÓDIGO	AP-BIB-FO-06	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	2 de 2

• 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.

ELAUTOR/ESTUDIANTE:

Firma: Julian Urroga

ELAUTOR/ESTUDIANTE: Firma: Karen Isabel Gomez P.

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Firma:\_\_\_\_\_

Firma:\_\_\_\_\_



**TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO:** Modelo cinético para la predicción de depositaciones inorgánicas en sistemas de producción de hidrocarburos

#### AUTOR O AUTORES:

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Gómez Peñaloza	Karen Isabel
Quiroga Garcés	Julián David

#### **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: Ingeniería

**PROGRAMA O POSGRADO:** Ingeniería de petróleos

#### CIUDAD: Neiva AÑO DE PRESENTACIÓN: 2016

NÚMERO DE PÁGINAS: 104

TIPO DE ILUSTRACIONES (Marcar con una X):

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.



Diagramas\_X\_Fotografías\_\_\_\_Grabaciones en discos\_\_\_\_Ilustraciones en general\_X\_Grabados\_\_\_\_Láminas\_\_\_\_ Litografías\_\_\_\_Mapas\_\_\_\_Música impresa\_\_\_\_Planos\_\_\_\_Retratos\_\_\_\_Sin ilustraciones\_\_\_\_Tablas o Cuadros\_\_\_

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

MATERIAL ANEXO: Software Uscoincrustación

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

### PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:

	<u>Español</u>	<u>Inglés</u>	Ē	<u>spañol</u>	<u>Inglés</u>		
1.	Incrustación	Incrustation	6. \	/elocidad de cre	ecimiento	Growth rate	
2.	Termodinámica	Thermodynamics	7.	Nucleación		Nucleation	
3.	Cinética química	Chemical kinetics	8.	Relación de sa	turación	Saturation ration	
4.	Perfil de presión	Pressure profile	9.	Depositación		Depositation	
5.	Perfil de temperatura	a Temperature profile	10.	Precipitación		Precipitation	

#### **RESUMEN DEL CONTENIDO:** (Máximo 250 palabras)

La termodinámica permite evaluar cuánto precipitara de una sal, pero no puede dar información de cuánto tiempo deberá transcurrir para que ocurra la precipitación, y cuándo y dónde los cristales del precipitado se formarán y crecerán. Para responder a estas preguntas se deben aplicar consideraciones cinéticas. En esta investigación se modeló la cinética de formación de incrustaciones junto con el perfil de presión y temperatura de un pozo; con base en el modelo se diseñó un software que permite determinar la cantidad de minerales que se depositarán en sistemas de producción de hidrocarburos, identificando los puntos de mayor incrustación debido a los cambios de presión y temperatura del sistema. En este estudio se presenta los métodos de Beggs y Brill, y de Sagar et al, para predecir el perfil de presión y temperatura respectivamente. Además se presentan las bases teóricas de la cinética para la predicción de incrustaciones. El modelo diseñado para la cinética química se acopló a un software existente para modelar la predicción de incrustaciones, de esta forma, el programa que se presenta, además de predecir la formación de incrustaciones, calcula también el cambio en la presión y la temperatura durante la producción del pozo, la velocidad de crecimiento de los cristales, la reducción en el diámetro de la tubería y la cantidad de materia que se incrusta para cada uno de los minerales comúnmente encontrados en campos petroleros , tales como

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	Contraction (RATIE)						
K	DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO						50 5001 SC 7384-1 GP 205-1 CO-SC 7384-1	
CÓDIGO	AP-BIB-FO-07	VERSIÓN	1	VIGENCIA	2014	PÁGINA	3 de 3	

calcita (CaCO3), siderita (FeCO3), anhidrita (CaSO4), hemihidrita (CaSO4.1/2H2O), yeso (CaSO4.2H2O), barita (BaSO4), celestita (SrSO4) y halita (NaCl), a diferentes temperaturas y presiones. La validación del software se realizó con datos disponibles en la literatura, obteniéndose resultados satisfactorios tanto para el acople de los perfiles de presión y temperatura, como para el acople del modelo cinético.

### **ABSTRACT:** (Máximo 250 palabras)

Thermodynamics to estimate how much salt precipitates, but can not give information about how much time should elapse before precipitation occurs, when and where precipitated crystals will form and grow. To answer these questions should apply kinetic considerations. In this study the kinetics of scale formation was modeled along with temperature and pressure profile of a well; based in the model was design a software that determines the amount of minerals deposited hydrocarbon production systems, identifying the points of greatest scaling due to changes in pressure and temperature of the system. In this study it introduce Beggs & Brill and Sagar et al methods, to predict the pressure and temperature profile respectively. In addition the theoretical basis for predicting the kinetic scale are presented. The model designed for chemical kinetics was coupled to an existing software to model scaling predicting, thus the program presented predicting the scaling, the change in the pressure and temperature for well production, the speed of crystal growth, the reduction in pipe diameter and the amount of material that is embedded for each of the minerals commonly found in oil fields, such as calcite (CaCO3), siderite (FeCO3), anhydrite (CaSO4), hemihydrite (CaSO4.1/2H2O), gypsum (CaSO4.2H2O), barite (BaSO4), celestite (SrSO4) and halite (NaCl), at different temperatures and pressures. Software validation was performed with available data in the literature, obtaining satisfactory results for the coupling of pressure and temperature profiles, as for kinetic model coupling.

#### **APROBACION DE LA TESIS**

Nombre Jurado: Jaime Rojas Puentes

Firma:

Nombre Jurado: Luis Fernando Bonilla

Firma: Muis fund

La versión vigente y controlada de este documento, solo podrá ser consultada a través del sitio web Institucional www.usco.edu.co, 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.

MODELO CINÉTICO PARA LA PREDICCIÓN DE DEPOSITACIONES INORGÁNICAS EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS

# KAREN ISABEL GÓMEZ PEÑALOZA JULIÁN DAVID QUIROGA GARCÉS

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA FACULTAD DE INGENIERÍA PROGRAMA ING. DE PETRÓLEOS NEIVA-HUILA 2015

## MODELO CINÉTICO PARA LA PREDICCIÓN DE DEPOSITACIONES INORGÁNICAS EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS

## KAREN ISABEL GÓMEZ PEÑALOZA JULIÁN DAVID QUIROGA GARCÉS

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Ingeniero de Petróleos

Director: Carmen Pinzón Torres Especialista en educación matemática con énfasis en sistemas dinámicos - Universidad Surcolombiana.

> UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA FACULTAD DE INGENIERÍA PROGRAMA ING. DE PETRÓLEOS NEIVA-HUILA 2015

Nota de aceptación:

Firma del presidente del jurado

Firma del jurado

Firma del jurado

Neiva, \_\_\_\_/ \_\_\_/ 2015

### Dedicatoria

Dedico esta tesis a DIOS, a mis padres quienes me dieron vida, educación, apoyo y consejos. A mis hermanas, a mis compañeros de estudio, a mis maestros y amigos, quienes sin su ayuda nunca hubiera podido hacer esta tesis.Para todos ellos hago esta dedicatoria.

Karen Isabel Gómez Peñaloza

Este trabajo se lo dedico a Dios, a mi abuela por ser una persona incondicional durante mi vida, a mis padres por su ayuda, esfuerzo y valores; a mis hermanos por motivarme a ser mejor y porque siempre me han brindado su compañía; a mis compañeros y amigos; a mis maestros por la sabiduría y el entendimiento que me transmitieron en sus aulas, porque sin el apoyo de todos ustedes hubiera sido difícil o imposible alcanzar este logro.

Julián David Quiroga Garcés

### Agradecimientos

Este proyecto es el resultado del esfuerzo conjunto de todos los que formamos el grupo de trabajo. Por esto agradezco a nuestra directora de tesis, profesora Carmen Pinzón, mi compañero Julián David Quiroga quien a lo largo de este tiempo ha puesto a prueba sus capacidades y conocimientos en el desarrollo de este proyecto el cual ha finalizado llenando todas nuestras expectativas. A mis padres quienes a lo largo de toda mi vida han apoyado y motivado mi formación académica, creyeron en mí en todo momento y no dudaron de mis habilidades. A mis profesores a quienes les debo gran parte de mis conocimientos, gracias a su paciencia y enseñanza y finalmente un eterno agradecimiento a la Universidad Surcolombiana y a la facultad de ingeniería.

Karen Isabel Gómez Peñaloza

Gracias primordialmente a Dios por darnos el entendimento y la capacidad para lograr cumplir con este proyecto, a nuestra directora de tesis profesora Carmen Pinzón Torres por tiempo dedicado en este proyecto, de igual manera a mi compañera Karen Isabel Gómez Peñaloza, quien demostró todas sus capacidades y destrezas; a mis padres quienes me han apoyado en mi formación académica, a mis profesores por sus enseñanzas y conocimientos, y finalmente a la Universidad Surcolombiana y a la facultad de ingeniería.

Julián David Quiroga Garcés

# CONTENIDO

pág.

IN	rod	UCCIÓI	N		3
1	PERI (LÍQI	FIL DE	PRESIÓN P	ARA SISTEMAS DE FLUJO BIFÁSICO ZOS PETROLEROS	Д
	1.1	Correla	aciones para	predecir el gradiente de presión	.4
		1.1.1	Método de l	Beggs & Brill	6
				55	
2	PER	FIL DE	TEMPERAT	URA DE POZOS PETROLEROS PARA FLU	IJО
	BIFÁ	SICO (	LÍQUIDO-GA	AS)	16
	2.1	Coefie	ciente de trar	nsferencia de calor	17
		2.1.1	Cálculo de l	os coeficientes de conducción y convección	
			térmica		19
		2.1.2	Cálculo de l	a función tiempo de difusividad térmica de	
			la formaciór	۱	23
	2.2	Mode	lo simplificad	lo de Rajiv Sagar, D. R. Doty y Zellmir	
		Schm	idt para pred	ecir el perfil de temperatura en un pozo	
		fluyer	ndo		25
		2.2.1	Simplificaci	ón del modelo	26
~	owić				00
3			ARA LA PR	EDICCION DE INCRUSTACIONES	30
	3.1	Termo Etopo	odinamica de		30
	3.Z	Etapa			3Z
	3.3			nrimaria: difusión	აა იი
		3.3.1			
			3312	Nucleación beterogénea	
		332	Nucleación	secundaria	30 30
		333	Rata de nue	leación v tiempo de inducción	40
		0.0.0	3331	Rata de nucleación .l	40
			3332	Tiempo de inducción	40
			3333	Modelos cinéticos de tiempo de inducción	42
	3.4	Cre	cimiento del	cristal	
	0	3.4.1	Mecanismo	s de crecimiento.	47
		•••••	3.4.1.1	Crecimiento lineal	
			3.4.1.2	Crecimiento espiral	
	3.5	Cá	lculo de la re	ducción del diámetro de la tubería v del	
				,	

		3.5.1 Reducción del diámetro de la tubería	54
		3.5.2 Masa incrustada en la pared de la tubería	55
4		ORITMO Y PROGRAMACIÓN	59
•	<u> </u>	Algoritmo del modelo cinético	59
	4.2	Algoritmo general del programa	60
_			
5	VALI	DACION DEL PROGRAMA DE COMPUTO	62
	5.1	Validación del método de Beggs y Brill para la predicción del	
		perfil de presión para sistemas de flujo bifásico de	
		pozos petroleros	62
	5.2	Validación del modelo simplificado de Rajiv Sagar, D. R. Doty	
		v Zellmir Schmidt para la predicción del perfil de temperatura	
		para pozos petroleros	68
	53	Aconle del perfil de presión con el perfil de temperatura	71
	5.0	Validación de la cinética de crecimiente cristaline	74
	5.4	5 4 1 Volidación de la calestita	
		5.4.2 Validación de la calcita	80
6	ESTF	RUCTURA Y MANUAL DEL PROGRAMA	83
7	CON	CLUSIONES	94
BIE	BLIOG	RAFÍA	

**ANEXOS 1:** PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS MINERALES EN SOLU-CIÓN

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Correlaciones empíricas para el gradiente de presión para flujo

**Tabla 2.** Parámetros tenidos en cuenta por categoría para la predicción del perfil de presión.

Tabla 3. Rangos para determinar el patrón de flujo

Tabla 4. Coeficientes para determinar el "Hold-up" según el patrón de flujo

Tabla 5. Coeficientes para la corrección por inclinación

Tabla 6. Volumen molar de las sales más comunes en los campos petroleros

**Tabla 7.** Conductancias iónicas límite (en cm<sup>2</sup>/ $\Omega$ ·mol) a 25°C

Tabla 8. Datos correspondientes a la línea de flujo horizontal U1

Tabla 9. Comparación de resultados línea de flujo horizontal U1

 Tabla .10 Datos correspondientes a la línea de flujo vertical U2

Tabla 11. Comparación de resultados para a la línea de flujo vertical U2

 Tabla 12. Datos correspondientes a la línea de flujo vertical U3

Tabla 13. Comparación de resultados para a la línea de flujo vertical U3

Tabla 14. Estado mecánico del pozo U4

Tabla 15. Producción del pozo U4

Tabla 16. Propiedades de los fluidos del pozo U4

Tabla 17. Datos del pozo U4

Tabla 18. Comparación de resultados pozo U4

Tabla 19. Datos experimentales de crecimiento cristalino

Tabla 20. Datos experimentales de crecimiento cristalino en unidades cm sec

Tabla 21. Concentraciones de los iones estroncio y sulfato

 Tabla 22. Resultados obtenidos por el software USCOINCRUSTACIÓN para la celestita

 Tabla 23. Resultados obtenidos por el software USCOINCRUSTACIÓN para la calcita

### LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Efecto del ángulo de inclinación sobre la fracción de líquido
- Figura 2. Patrón de flujo segregado
- Figura 3. Patrón de flujo intermitente
- Figura 4. Patrón de flujo distribuido
- Figura 5. Mapa de patrones de flujo horizontal según Beggs & Brill
- Figura 6. Diagrama de flujo gradiente de presión Beggs & Brill
- Figura 7. Sección transversal típica para un pozo petrolero
- Figura 8. Calor disipado por la formación a una distancia re
- Figura 9. Representación esquemática de la temperatura del fluido en el pozo
- Figura 10. Comportamiento de la temperatura en el anular
- Figura 11. Diagrama de flujo gradiente de temperatura
- Figura 12. Procesos cinéticos durante depositación
- Figura 13. Proceso de formación de un cristal
- Figura 14. Mecanismos de Nucleación
- Figura 15. Variación de la energía libre del núcleo con el radio
- Figura 16. Esquema nucleación heterogénea
- **Figura 17.** Ángulo de contacto entre el cristal, C, y la partícula extraña, P, en una salmuera S
- Figura 18. Zonas de estabilidades en la cristalización en salmueras
- Figura 19. Comportamiento del tiempo de inducción de los minerales.
- Figura 20 Proceso de crecimiento de una sal
- Figura 21. Representación del crecimiento cristalino lineal.
- Figura 22. Representación esquemática del crecimiento por capas
- Figura 23. Desarrollo de crecimiento espiral

Figura 24. Corte transversal de la tubería y dirección de crecimiento cristalino

Figura 25. Formación de capas de "scale" según el intervalo de tiempo

Figura 26. Diagrama de flujo del modelo cinético de crecimiento cristalino lineal

Figura 27. Diagrama de flujo del software USCOINCRUSTACIÓN

**Figura 28**. Resultados para la línea de flujo U1 por el método de Beggs y Brill programado en Excel

Figura 29. Perfil de presión calculado para línea de flujo horizontal

**Figura 30**. Resultados para el pozo U2 por el método de Beggs y Brill programado en Excel

Figura 31. Perfil de presión calculado para el pozo U2

**Figura 32**. Resultados para el pozo U2 por el método de Beggs y Brill programado en Excel

Figura 33. Perfil de presión calculado para el pozo U3

**Figura 34**. Resultados para el pozo U4 por el método de Sagar et al. programado en Excel

Figura 35. Perfil de temperatura calculado para el pozo U4

Figura 36. Diagrama de flujo del acople de los perfiles de presión y temperatura

**Figura 37.** Datos de entrada para la simulación de la celestita - prueba 1. Software USCOINCRUSTACIÓN

**Figura 38.** Resultados de la simulación de la celestita - prueba 1. Software USCOINCRUSTACIÓN

**Figura 39.** Datos de entrada para la simulación de la celestita - prueba 2. Software USCOINCRUSTACIÓN

Figura 40. Resultados de la simulación de la celestita - prueba 2. Software USCOINCRUSTACIÓN

**Figura 41.** Datos de entrada para la simulación de la calcita. Software USCOINCRUSTACIÓN

**Figura 42.** Resultados de la simulación de la calcita. Software USCOINCRUSTACIÓN

Figura 43. Ventana de presentación del programa

Figura 44. Ventana de inicio de sesión del programa

- Figura 45. Menú principal del programa
- Figura 46. Opciones para ingresar presión y temperatura
- Figura 47. Opción "Valor único"
- Figura 48. Opción "Rango de valores"
- Figura 49. Opción "Crear una lista"
- Figura 50. Datos de entrada perfil de presión y temperatura
- Figura 51. Ventana de resultados
- Figura 52. Menú de los resultados del modelo cinético
- Figura 53. Gráficas de los resultados del modelamiento cinético.
- Figura 54. Módulo gráfico cinético.

### RESUMEN

La termodinámica permite evaluar cuánto precipitara de una sal, pero no puede dar información de cuánto tiempo deberá transcurrir para que ocurra la precipitación, y cuándo y dónde los cristales del precipitado se formarán y crecerán. Para responder a estas preguntas se deben aplicar consideraciones cinéticas.

En esta investigación se modeló la cinética de formación de incrustaciones junto con el perfil de presión y temperatura de un pozo; con base en el modelo se diseñó un software que permite determinar la cantidad de minerales que se depositarán en sistemas de producción de hidrocarburos, identificando los puntos de mayor incrustación debido a los cambios de presión y temperatura del sistema.

En este estudio se presenta los métodos de Beggs y Brill, y de Sagar et al, para predecir el perfil de presión y temperatura respectivamente. Además se presentan las bases teóricas de la cinética para la predicción de incrustaciones.

El modelo diseñado para la cinética química se acopló a un software existente para modelar la predicción de incrustaciones, de esta forma, el programa que se presenta, además de predecir la formación de incrustaciones, calcula también el cambio en la presión y la temperatura durante la producción del pozo, la velocidad de crecimiento de los cristales, la reducción en el diámetro de la tubería y la cantidad de materia que se incrusta para cada uno de los minerales comúnmente encontrados en campos petroleros , tales como calcita (CaCO<sub>3</sub>), siderita (FeCO<sub>3</sub>), anhidrita (CaSO<sub>4</sub>), hemihidrita (CaSO<sub>4</sub>.½H<sub>2</sub>O), yeso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), barita (BaSO<sub>4</sub>), celestita (SrSO<sub>4</sub>) y halita (NaCI), a diferentes temperaturas y presiones.

La validación del software se realizó con datos disponibles en la literatura, obteniéndose resultados satisfactorios tanto para el acople de los perfiles de presión y temperatura, como para el acople del modelo cinético.

Palabras claves: Incrustación, termodinámica, cinética química, perfil de presión, perfil de temperatura, velocidad de crecimiento cristalino.

## ABSTRACT

Thermodynamics to estimate how much salt precipitates, but can not give information about how much time should elapse before precipitation occurs, when and where precipitated crystals will form and grow. To answer these questions should apply kinetic considerations.

In this study the kinetics of scale formation was modeled along with temperature and pressure profile of a well; based in the model was design a software that determines the amount of minerals deposited hydrocarbon production systems, identifying the points of greatest scaling due to changes in pressure and temperature of the system.

In this study it introduce Beggs & Brill and Sagar et al methods, to predict the pressure and temperature profile respectively. In addition the theoretical basis for predicting the kinetic scale are presented.

The model designed for chemical kinetics was coupled to an existing software to model scaling predicting, thus the program presented predicting the scaling, the change in the pressure and temperature for well production, the speed of crystal growth, the reduction in pipe diameter and the amount of material that is embedded for each of the minerals commonly found in oil fields, such as calcite (CaCO3), siderite (FeCO3), anhydrite (CaSO4), hemihydrite (CaSO4.½H2O), gypsum (CaSO4.2H2O), barite (BaSO4), celestite (SrSO4) and halite (NaCI), at different temperatures and pressures.

Software validation was performed with available data in the literature, obtaining satisfactory results for the coupling of pressure and temperature profiles, as for kinetic model coupling.

Keywords: Incrustation, thermodynamics, chemical kinetics, pressure profile, temperature profile, crystal growth rate.

## INTRODUCCIÓN

Durante la producción de hidrocarburos, los principales problemas que enfrentan los ingenieros de producción, son las incrustaciones de minerales, las cuales se depositan en la matriz cercana a la cara del pozo, en los perforados, la tubería de producción, bombas, válvulas, equipos de levantamiento artificial, líneas de flujo en superficie. obstruyendo el flujo normal de los hidrocarburos, que se refleja en la disminución del caudal de producción.

Este problema se presenta por los minerales disueltos en el agua, pues al variar las condiciones de presión y temperatura a las que se encuentran, precipitan generando los depósitos de minerales. Evitar esta situación no es fácil y los costos operacionales que implican los tratamientos para eliminar las incrustaciones y restablecer la productividad de un pozo son muy elevados.

Por tal motivo en este trabajo de grado se desarrolló el modelamiento cinético de la formación de incrustaciones, basado en la información de artículos de investigación relacionados con el tema de interés, que han sido publicados en las bases de datos SPE y Science Direct.

Su objetivo principal es predecir en qué etapa de la producción y en qué zona habrá mayor cantidad de minerales depositados, para esto se llevó a cabo un estudio de los diferentes factores que contribuyen a la formación de incrustaciones, resultando importante la adición de la predicción del perfil de presión y temperatura del pozo en los cálculos de los parámetros cinéticos.

Con la introducción del modelo cinético se logró el mejoramiento del programa ya existente, adicionando el cálculo de la cantidad de masa que se depositará en las tuberías y líneas de flujo, en un momento determinado de la producción y la reducción en el diámetro de la tubería.

# 1 PERFIL DE PRESIÓN PARA SISTEMAS DE FLUJO BIFÁSICO (LIQUIDO-GAS) DE POZOS PETROLEROS

Cuando dos o más fases fluyen simultáneamente en una tubería, el comportamiento del flujo es mucho más complejo que cuando fluye una sola fase. Las fases tienden a separarse por la diferencia de densidades. Los esfuerzos de corte en la pared del tubo para cada fase son diferentes, como consecuencia de la diferencia de densidades y de viscosidades. La expansión de la fase gaseosa es alta a medida que la presión disminuye aumentado así la rata volumétrica local del gas. Lo anterior implica que el gas y el líquido no viajarán a la misma velocidad dentro de la tubería. En un flujo hacia arriba, la fase menos densa, más compresible y menos viscosa tiende a fluir a velocidades más altas que la fase líquida, causando un fenómeno conocido como deslizamiento. Sin embargo, en un flujo hacia abajo, la fase líquida fluirá más rápido que la fase gaseosa.

El hecho más notable en el flujo multifásico es la variación de la distribución de las fases dentro del conducto, aspecto que se conoce con el nombre de patrón de flujo o régimen de flujo. En el flujo multifásico en tuberías, el patrón de flujo depende de las magnitudes relativas de las fuerzas que actúan sobre los fluidos. La boyancia, la turbulencia, la inercia y la tensión superficial varían significativamente con las ratas de flujo, diámetro del tubo, ángulo de inclinación y propiedades de los fluidos. Pueden existir muchos patrones de flujo en un mismo pozo como resultado de los cambios de la temperatura y de la presión a lo largo del pozo. El patrón de flujo tiene un efecto significativo en el gradiente de presión, por lo tanto, la predicción del patrón de flujo en función de los parámetros de flujo es de singular importancia.

Para el flujo monofásico existen muchas soluciones analíticas, pero debido a la complejidad del flujo multifásico, se recurre a soluciones empíricas. De aquí que existan muchas correlaciones empíricas para predecir patrones de flujo, deslizamiento de las fases, factores de fricción, y otros parámetros propios del flujo multifásico. Desde los años 70 se ha investigado sobre este tema y se han mejorado los métodos predictivos y los cálculos de los gradientes de presión, basándose cada vez menos en lo empírico. [Bonilla, 2010]

### 1.1 CORRELACIONES PARA PREDECIR EL GRADIENTE DE PRESIÓN

Los primeros investigadores que abordaron el tema del flujo multifásico lo trataron como una mezcla homogénea de gas y líquido. Esta aproximación no reconoce el hecho de que la fase gaseosa viaja a una velocidad mayor que la fase líquida.

Para corregir las fallas de estos primeros investigadores, se desarrollaron correlaciones empíricas para determinar la fracción de líquido (hold-up) y estimar el valor del deslizamiento entre las fases

Según las consideraciones de cada correlación empírica para el cálculo del gradiente de presión en tuberías, éstas se dividen en tres categorías:

**Categoría A:** A la categoría "A" pertenecen aquellas correlaciones que no consideran ni el deslizamiento entre las fases ni los patrones de flujo. La densidad de la mezcla se calcula con base en la relación gas/líquido de entrada. Ésto quiere decir que el gas y el líquido viajan a la misma velocidad. La única correlación necesaria es la del factor de fricción bifásico. No se hace distinción entre los patrones de flujo.

**Categoría B:** A la segunda categoría pertenecen las correlaciones que consideran el deslizamiento pero no los patrones de flujo. Se requiere entonces correlaciones para predecir la fracción de líquido (hold-up) y el factor de fricción. Como el líquido y el gas viajan a diferentes velocidades se requiere de una metodología para predecir la fracción de tubería que es ocupada por el líquido (hold-up) en un determinado punto de la tubería, independiente del patrón de flujo.

**Categoría C:** La tercera categoría de correlaciones consideran tanto el deslizamiento como los patrones de flujo. En este caso se presentan correlaciones para estimar la fracción de líquido (hold-up) y el factor de fricción, como también métodos para predecir el patrón de flujo.

Una vez conocido el patrón de flujo, se usan las correlaciones apropiadas para determinar la fracción de líquido HL y el factor de fricción. El método a emplear para calcular el gradiente de aceleración también depende del patrón de flujo

Las correlaciones pertenecientes a la categoría "C" son las más exactas debido a que tienen en cuenta todos los parámetros presentes en flujo multifásico.

En la tabla 1 se presenta una lista con los autores de los métodos empíricos más destacados en cada una de las categorías para el cálculo del gradiente de presión para flujo multifásico. [Brill & Mukherjee, 1999]

Método	Categoría
Poetteman y Carpenter	A
Baxendell y Thomas	A
Fancher y Brown	A
Hagedorn y Brown	В
Gray	В
Asheim	В
Duns y Ros	С
Orkizewski	С
Aziz y otros	С
Chierici y otros	C
Beggs y Brill	C
Mukherjee y Brill	C

 Tabla 1. Correlaciones empíricas para el gradiente de presión para flujo

 multifásico, [Bonilla, 2010]

Tabla 2. Parámetros tenidos en	n cuenta por categoría para la predicción del
perfil de presión.	. [Moncada y Guerrero, 2012]

PARÁMETROS	CATEGORIA A	CATEGORÍA B	CATEGORÍA C
Deslizamiento entre fases.	No se considera	Si se considera	Si se considera
Densidad de la mezcla.	Se calcula en función de las propiedades de los fluidos	Se calcula considerando el efecto del Hold-up	Se calcula considerando el efecto del Hold-up
Factor de fricción.	Se determina empíricamente	Se correlaciona con las propiedades combinadas del gas y del líquido.	Se correlaciona con las propiedades del fluido en la fase continua
Patrones de flujo.	No se distinguen	No se distinguen	Si se distinguen

Según la literatura, uno de los métodos empíricos más recomendados, con un margen de error mínimo en su predicción del gradiente de presión en flujo multifásico, y que hace parte de la categoría "C", es el Método de Beggs y Brill. Por esto, el software USCOINCRUSTACIÓN, hace uso del método de Beggs y Brill para el cálculo del perfil de presión a lo largo del pozo.

**1.1.1 Método de Beggs & Brill.** Este método está basado en el régimen de flujo que se tendría cuando la tubería es horizontal y luego se hacen correcciones al "Hold-up" para incorporar el efecto de la inclinación. El método de Beggs & Brill usa la ecuación de balance de energía mecánica y la densidad promedio in situ para calcular el gradiente de presión.

Beggs y Brill desarrollaron su correlación luego de un estudio de flujo multifásico en tubos horizontales e inclinados. La correlación está basada en un mapa de régimen de flujo, que primero se determina como si el flujo fuera horizontal. Luego se calcula el "Hold-up" horizontal por correlaciones que después serán corregidas para tuberías inclinadas. El sistema de prueba está compuesto por dos tuberías, una, de 1 pulgada y otra, de 1.5 pulgadas, en acrílico de 90 pies de largo, pudiéndose inclinar a cualquier ángulo. Para cada tamaño de tubería, las tasas de líquido y gas fueron variadas, de modo que todos los patrones de flujo fueron observados cuando el tubo estuviera en posición horizontal. Después que un set particular de caudales fue establecido, el ángulo del tubo fue variado por la gama de ángulos 0°,  $\pm$ 5°,  $\pm$ 10°,  $\pm$ 15°,  $\pm$ 20°,  $\pm$ 35°,  $\pm$ 55°,  $\pm$ 75° y  $\pm$ 90°, de modo que los efectos del ángulo sobre el Hold-up y el gradiente de presión pudieran ser observados. La correlación fue desarrollada a partir de 584 pruebas. [Brill & Mukherjee, 1999]



**Figura 1.** Efecto del ángulo de inclinación sobre la fracción de líquido. [Brill, 1999]

Patrones de flujo Beggs & Brill. Por patrón de flujo se refiere a la distribución de cada fase en relación a la otra fase en la tubería. Cuando dos fluidos con diferentes propiedades físicas fluyen simultáneamente en una tubería, hay un amplio rango de posibles regímenes de flujo.

La predicción del patrón de flujo que se presenta en un determinado punto del pozo es de gran importancia, ya que algunas correlaciones usadas para la predicción de pérdida de presión varían de acuerdo al patrón de flujo existente.

La predicción de los patrones de flujo para flujo horizontal es más difícil que para flujo vertical, ya que en flujo horizontal, las fases tienden a separarse debido a la diferencia de densidades, causando una forma de flujo estratificado. [Bedoya & Fontecha, 2010]. Beggs y Brill establecieron los siguientes patrones de flujo para flujo horizontal, segregado, transición, intermitente y distribuido.



Figura 2. Patrón de flujo segregado. [Bonilla, 2010]



Figura 3. Patrón de flujo intermitente. [Bonilla, 2010]



Figura 4. Patrón de flujo distribuido. [Bonilla, 2010]

Sobre la base de los patrones de flujo observados para el flujo horizontal solamente, Beggs y Brill prepararon un mapa empírico para predecir patrón de flujo. Su mapa original de flujo patrón se ha modificado ligeramente para incluir una zona de transición entre el patrón de flujo segregado e intermitente.



**Procedimiento de cálculo.** Comenzando con una presión conocida  $p_1$ , debe suponerse el valor para  $p_2$  a una profundidad o longitud  $\Delta h$ , de modo que la  $\overline{T}$ , que está en función de la profundidad, pueda ser evaluada por medio del gradiente de temperatura de la formación.

Al calcular el gradiente de la presión, éste debe coincidir dentro del margen de error de 0.00001 %, con valor del gradiente  $(p_2 - p_1)$  al suponer  $p_2$ .

1. Calcular la presión (psia) y profundidad promedio (ft) entre los dos puntos de presión dadas:

$$\bar{p} = \frac{p_1 + p_2}{2} + p_{atm}$$

$$- \Delta h$$
(1.1)

$$\overline{h} = h + \frac{1}{2} \tag{1.2}$$

- 2. Determinar la temperatura promedio  $\overline{T}(R)$ , a la profundidad promedio. Este valor se debe conocer de la relación temperatura vs profundidad (gradiente de temperatura).
- 3. Calcular la presión de burbuja  $P_b$ . Determinar la existencia o no de liberación de gas al comparar  $\overline{P}$  y  $P_b$ . Calcular las propiedades PVT a la  $\overline{P}$  y  $\overline{T}$  con las correlaciones apropiadas:  $R_s$ ,  $B_o$ ,  $B_w$ ,  $\mu_o$ ,  $\mu_w$ ,  $\sigma_o$ ,  $\sigma_w$  y Z.
- 4. Calcular la gravedad específica del aceite:

$$\gamma_o = \frac{141.5}{131.5 + ^\circ API} \tag{1.3}$$

5. Calcular las densidades del líquido y gas en  $Lbm/ft^3$  a  $\overline{P}$  y  $\overline{T}$ :

$$\rho_o = \frac{350.\ \gamma_o + \ 0.0764.\ R_s.\ \gamma_g}{5.6146.\ B_o} \tag{1.4}$$

$$\rho_w = \frac{350 \cdot \gamma_w}{5.6146 \cdot B_w} \tag{1.5}$$

$$\rho_L = \rho_o \left(\frac{1}{1 + WOR}\right) + \rho_w \left(\frac{WOR}{1 + WOR}\right) \tag{1.6}$$

$$\rho_g = \frac{0.0764 \cdot \gamma_g \cdot \bar{p} \cdot 520}{(14.7)(\bar{T} + 460)Z} \tag{1.7}$$

6. Calcular las ratas de flujos de gas y líquido in situ en  $ft^3/sec$  (A condiciones de yacimiento)

$$q_g = \frac{3.27 \times 10^{-7} . Z. q_o (R - R_s) (\bar{T} + 460)}{\bar{p}}$$
(1.8)

$$q_L = 6.49 \times 10^{-5} (q_o \cdot B_o + q_w \cdot B_w)$$
(1.9)

Donde:

- Z Factor de compresibilidad del gas
- 7. Calcular las velocidades superficiales del gas, líquido y de la mezcla in situ. 144.  $q_L$

$$v_{sL} = \frac{n_s}{A_p} \tag{1.10}$$

$$v_{sg} = \frac{144.\ q_g}{A_p}$$
(1.11)

$$v_m = v_{sL} + v_{sL}$$

8. Calcular el flujo másico del gas, líquido y total en Lbm/sec

$$w_L = \rho_L \cdot v_{sL} \tag{1.12}$$

$$w_g = \rho_g \cdot v_{sg} \tag{1.13}$$

$$w = w_L + w_g \tag{1.14}$$

9. Calcular el "Hold-up" del líquido sin deslizamiento

$$\lambda = \frac{q_L}{q_L + q_g} = \frac{1}{1 + \frac{q_o(R - R_s)B_g}{5.615(q_o \cdot B_o + q_w \cdot B_w)}}$$
(1.15)

10. Calcular el número de Froude  $N_{FR}$ , la viscosidad del líquido y la mezcla en Cp, y la tensión superficial del líquido en dinas/cm.

$$N_{FR} = \frac{v_m^2}{g \cdot d/12}$$
(1.16)

$$\mu_L = \mu_o \left(\frac{1}{1 + WOR}\right) + \mu_w \left(\frac{WOR}{1 + WOR}\right) \tag{1.17}$$

$$\mu_m = \mu_L \cdot \lambda + \mu_g (1 - \lambda) \tag{1.18}$$

$$\sigma_L = \sigma_o \left(\frac{1}{1 + WOR}\right) + \sigma_w \left(\frac{WOR}{1 + WOR}\right) \tag{1.19}$$

11. Calcular el número de Reynolds sin deslizamiento y número de velocidad del líquido.

$$N_{Re} = \frac{w_T \cdot d/12}{\mu_m \cdot 6.72 \times 10^{-4}} \tag{1.20}$$

$$N_{L\nu} = 1.938 . v_{sL} \left(\frac{\rho_L}{\sigma_L}\right)^{0.25}$$
(1.21)

12. Para determinar el patrón de flujo que existe en el flujo horizontal, calcular los parámetros correlacionados,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  y  $L_4$ .

$$L_1 = 316 \,.\, \lambda^{0.302} \tag{1.22}$$

 $L_2 = 0.0009252 \,.\,\lambda^{-2.4684} \tag{1.23}$ 

$$L_3 = 0.10 \,.\, \lambda^{-1.4516} \tag{1.24}$$

$$L_4 = 0.5 \,.\, \lambda^{-6.738} \tag{1.25}$$

13. Determine el patrón de flujo usando los límites que se muestran en la tabla 3.

[		
Segregado	$\lambda < 0.01$ y $N_{FR} < L_1$ ó	
	$\lambda \ge 0.01$ y $N_{FR} < L_2$	
Transición	$\lambda \ge 0.01$ y $L_2$ < $N_{FR} \le L_3$	
Intermitente	$\begin{array}{ccc} 0.01 \leq \lambda \leq 0.4 & \text{y } L_3 < N_{FR} \leq \\ L_1 \\ \acute{\text{O}} \end{array}$	
	$\lambda \ge 0.4$ y $L_3 < N_{FR} \le L_4$	
Distribuido	$\lambda < 0.4$ y $N_{FR} \ge L_1$ ó	
	$\lambda \ge 0.4$ y $N_{FR} > L_4$	

**Tabla 3.** Rangos para determinar el patrón de flujo. [Moncada y Guerrero. 2012] **14.**Calcular "Hold-up",  $H_L(0)$ . Si el patrón de flujo es transición, es necesario interpolar entre los valores de flujo segregado y el intermitente.

$$H_L(0) = \frac{a \cdot \lambda^b}{(N_{FR})^c} \tag{1.26}$$

Donde a, b, y c son determinados para patrón de flujo según la tabla 4.

**Tabla 4.** Coeficientes para determinar el "Hold-up" según el patrón de flujo.[Moncada y Guerrero. 2012]

Patrón de Flujo	а	b	с
Segregado	0.98	0.4846	0.0868
Intermitente	0.845	0.5351	0.0173
Distribuido	1.065	0.5824	0.0609

15. Calcular el coeficiente del factor de corrección por inclinación

$$C = (1 - \lambda) . \ln[d . (\lambda)^{g} . (N_{Lv})^{f} . (N_{FR})^{g}]$$
(1.27)

Donde d, e, f y g se determina para cada condición de flujo de la siguiente tabla:

Patrón de Flujo	d	e	f	g
Segregado Ascendente	0.0 <mark>1</mark> 1	-3.768	3.539	-1.614
Intermitente Ascendente	2.96	0.305	-0.4473	0.0978
Distribuido Ascendente	Sin Corrección (C=0)			
Todos los Patrones de Flujo Descendentes	4.70	-0.3692	0.1244	- <b>0</b> .5056

**Tabla 5.** Coeficientes para la corrección por inclinación.[Moncada y Guerrero. 2012]

16. Calcular el factor de corrección del "Hold-up" de líquido debido a la inclinación:

$$\psi = 1 + C \left[ sen \left( 1.8 - \theta \right) - 0.333 \cdot sen^3 (1.8 - \theta) \right]$$
(1.28)

Para pozos verticales:

$$\psi = 1 + 0.3 \ . \ C \tag{1.29}$$

17. Calcular el "Hold-up" de líquido corregido y la densidad de la mezcla con:

$$H_L(0) = (H_L(0)).\psi$$
(1.30)

$$\rho_m = \rho_L \cdot H_L + \rho_g (1 - H_L) \tag{1.31}$$

18. Calcular la relación del factor de fricción de las dos fases  $(f_T)$  con respecto al factor de fricción sin deslizamiento  $(f_{ns})$ .

$$\frac{f_T}{f_{ns}} = e^S \tag{1.32}$$

Donde:

$$S = \frac{\ln(y)}{\{-0.0523 + 3.182 . \ln(y) - 0.8725 . [\ln(y)]^2 + 0.01853 . [\ln(y)]^4\}}$$
(1.33)

$$y = \frac{\lambda}{[H_L(\theta)]^2} \tag{1.34}$$

Se determina en un punto del intervalo 1 < y < 1.2; para "y" en este intervalo, la función S se calcula de:

$$S = \ln(2.2 \cdot y - 1.2) \tag{1.35}$$

19. Calcular el factor de fricción sin considerar el resbalamiento

$$f_{ns} = \frac{1}{\left[2.\log\left(\frac{N_{Re}}{4.5223.\log(N_{Re}) - 3.8215}\right)\right]^2}$$
(1.36)

$$f_{ns} = 0.0056 + \frac{0.5}{(N_{Re})^{0.32}} \tag{1.37}$$

20. Calcular el factor de fricción de las dos fases:

$$f_T = f_{ns} \cdot \frac{f_T}{f_{ns}} \tag{1.38}$$

21. Calcular el gradiente de presión:

$$\frac{\Delta p}{\Delta h} = \frac{\left[\frac{g \cdot \rho_m}{g_c} sen \ \theta + \frac{f_T \cdot w_m \cdot v_m \cdot 12}{2 \cdot g_c \cdot d}\right]}{144 \left[1 - \frac{\rho_m \cdot v_m \cdot v_{sg}}{g_c \cdot (p + 14.7) \cdot (144)}\right]}$$
(1.39)

Si el valor supuesto del gradiente de presión en el paso 1 y el calculado en el paso 21 no está dentro del margen de error establecido, el valor calculado es tomado como el nuevo valor supuesto de  $\Delta p$  y el procedimiento se repite hasta que los valores sean iguales.

Se supone un nuevo incremento de presión y el procedimiento se repite hasta que la suma de todas los  $\Delta h's$  sea igual a la profundidad del pozo. [Moncada & Guerrero, 2012]

La Figura 6 muestra el procedimiento de cálculo del método de Beggs y Brill.

Para cada cambio en la longitud de tubería, es decir, para cada sección de tubería en estudio, el gradiente de presión se calcula iterativamente debido a que se da inicialmente un gradiente de presión supuesto.

Al obtener un gradiente de presión nuevo, sí este, comparado con el gradiente de presión anterior, se encuentra fuera del margen de error, implica un cambio de las propiedades PVT y por tanto de los demás cálculos, por esto es que el proceso se hace iterativo, este proceso iterativo termina cuando el nuevo gradiente de presión cabe del margen de error de 0.0001%, pasando así a la siguiente sección del pozo.



Figura 6. Diagrama de flujo gradiente de presión Beggs & Brill. [Autores]

## 2 PERFIL DE TEMPERATURA DE POZOS PETROLEROS PARA FLUJO BIFÁSICO (LÍQUIDO-GAS)

Para calcular el perfil de temperatura es necesario entender y comprender la transferencia de calor que se presenta mientras se producen los fluidos del yacimiento.

Una vez los fluidos hacen contacto con el pozo, éstos entran a la temperatura de la formación que lo contenía, es decir a la temperatura de yacimiento. A medida de que los fluidos ascienden van transfiriendo calor a los materiales que tienen a su alrededor (tubería, fluido del anular, revestimiento, cemento y formación).



Figura 7. Sección transversal típica para un pozo petrolero. [Autores]

- Tf= Temperatura del fluido
- Tti= Temperatura de la pared interna de la tubería
- Tto= Temperatura de la pared externa del tubería
- Tci= Temperatura de la pared interna del revestimiento
- Tco= Temperatura de la pared interna del revestimiento
- Tw= Temperatura en el "wellbore"
- Te = Temperatura geotermal de la formación.

rti= Radio interno de la tubería

rto= Radio externo de la tubería

rci= Radio interno del revestimiento

rco= Radio externo del revestimiento

rw= Radio del wellbore

re= Radio de la formación a la temperatura Te.

## 2.1 COEFICIENTE DE TRANSFERENCIA DE CALOR

La transferencia de calor radial entre el fluido del pozo y la formación ocurre superando varias resistencias en serie. En algunas de estas resistencias, la transferencia de calor ocurre por procesos de conducción y otras por convección.

Cuando se consideran materiales líquidos, su proceso de transferencia de calor se da por convección, por el contrario, cuando son materiales sólidos su proceso de transferencia de calor ocurre por conducción. Por tanto, para cada material existe una ecuación que describe la transferencia de calor.

El cambio de temperatura debido a la transferencia de calor para cada resistencia en pozo se presenta a continuación:

• Para el fluido:

$$T_f - T_{ti} = \frac{Q}{2\pi\Delta L} \frac{1}{r_{ti}h_f}$$
(2.1)

• Para la tubería (tubing):

$$T_{ti} - T_{to} = \frac{Q}{2\pi \Delta L} \frac{Ln\left(\frac{r_{to}}{r_{ti}}\right)}{k_t}$$
(2.2)

• Para el anular:

$$T_{to} - T_{ci} = \frac{Q}{2\pi\,\Delta L} \,\frac{1}{r_{ci}\,h_{an}}$$
(2.3)

• Para el revestimiento (casing):

$$T_{ci} - T_{co} = \frac{Q}{2\pi \Delta L} \frac{Ln\left(\frac{r_{co}}{r_{ci}}\right)}{k_c}$$
(2.4)

• Para el cemento:

$$T_{co} - T_{w} = \frac{Q}{2\pi \Delta L} \frac{Ln\left(\frac{r_{w}}{r_{co}}\right)}{k_{cm}}$$
(2.5)

• Para la formación:

La transferencia de calor en la roca es por conducción y es un proceso transitorio. La ecuación de conducción de calor radial-transitoria es idéntica a la ecuación de difusividad encontrado en el análisis de pruebas de pozos transitoria [Brill & Mukherjee, 1999]. En un reservorio infinito la transferencia de calor es:

$$T_w - T_e = \frac{Q}{2\pi\Delta L} \frac{f(t)}{k_e}$$
(2.6)

Donde:

Q= Tasa de transferencia de calor,  $\frac{Btu}{hr}$ 

 $h_f$  = Coeficiente de convección térmica para el fluido,  $\frac{Btu}{hr ft^2 \circ F}$ 

 $K_t$ = Conductividad térmica para el de la tubería,  $\frac{Btu}{hr ft \, {}^\circ F}$ 

 $h_{an}$ = Coeficiente de convección térmica para el anular,  $\frac{Btu}{hr ft^2 \circ F}$ 

 $K_c$  = Conductividad térmica para el revestimiento,  $\frac{Btu}{hr ft^{\circ}F}$ 

 $K_{cm}$ = Conductividad térmica para el cemento,  $\frac{Btu}{hr ft \, {}^{\circ}F}$ 

f(t)= Función tiempo de la difusividad térmica de la roca, adimensional.

 $K_e$  = Conductividad térmica para la formación,  $\frac{Btu}{hr ft \circ F}$ 

Al sumar los cambios de temperatura se observa que las temperaturas intermedias del arreglo de materiales en serie se cancelaran obteniéndose la diferencia total de las temperaturas externas de los materiales.

$$T_{f} - T_{e} = \frac{Q}{2\pi \Delta L} \left[ \frac{1}{r_{ti} h_{f}} + \frac{Ln\left(\frac{r_{to}}{r_{ti}}\right)}{k_{t}} + \frac{1}{r_{ci} h_{an}} + \frac{Ln\left(\frac{r_{co}}{r_{ci}}\right)}{k_{c}} + \frac{Ln\left(\frac{r_{w}}{r_{co}}\right)}{k_{cm}} + \frac{f(t)}{k_{e}} \right]$$
(2.7)

Como el valor de la tasa de transferencia de calor Q es constante para cada sección de pozo  $\Delta L$ , el término  $\frac{Q}{2\pi \Delta L}$  puede ser factorizado.

De esta manera el coeficiente de transferencia de calor total U es igual a:

$$U = \left[\frac{1}{r_{ti}h_{f}} + \frac{Ln\left(\frac{r_{to}}{r_{ti}}\right)}{k_{t}} + \frac{1}{r_{ci}h_{an}} + \frac{Ln\left(\frac{r_{co}}{r_{ci}}\right)}{k_{c}} + \frac{Ln\left(\frac{r_{w}}{r_{co}}\right)}{k_{cm}} + \frac{f(t)}{k_{e}}\right]^{-1}; \frac{Btu}{hr\,ft\,^{\circ}F}$$
(2.8)

Para calcular la temperatura en cualquier punto del sistema, es necesario contar con el estado mecánico del pozo, debido a que el valor del coeficiente de calor total *U* dependerá de esta manera de la capacidad de transporte de calor de los materiales del pozo (número de revestimientos presentes, número de liners y por ende de las capas de cemento).

Para modelar la transferencia de calor se tomó como base pozos con una cantidad de 1 a 4 revestimientos-casing y 1 a 3 liners, considerando la cantidad de arreglos que se puede formar con este número de revestimientos y liners. Se consideró que las zonas anulares entre los revestimientos y liners se encontraran cementadas.

**2.1.1 Cálculo de los coeficientes de conducción y convección térmica.** Los valores típicos para las conductividades térmicas de la tubería, revestimiento-casing, liner, cemento y formación son los siguientes:

$$kt = 25 \frac{Btu}{hr ft °F}$$
$$kc = 23 \frac{Btu}{hr ft °F}$$
$$kl = 24 \frac{Btu}{hr ft °F}$$
$$kcem = 0.42 \frac{Btu}{hr ft}$$

$$ke = 1.4 \frac{Dtu}{hr ft \circ F}$$

Para calcular el valor del coeficiente de convección térmica de los fluidos es necesario conocer los valores de conductividad térmica de estos, es decir, conocer la transferencia de calor de los fluidos considerándolos sólidos (conducción).

Para líquidos el valor de conductividad térmica varía entre (0.05 - 0.2),  $\frac{Btu}{hr ft {}^{\circ}F}$  y normalmente su valor disminuye con aumento de temperatura.

Para fracciones de petróleo y mezclas de hidrocarburos en general, se recomienda la siguiente relación:

$$Ko = 0.0677 \left[ 1.0 - 0.0003 \left( \frac{T - 32}{\gamma_o} \right) \right]$$
(2.9)

Donde:

Ko = conductividad térmica para mezclas de hidrocarburos,  $\frac{Btu}{hr ft^{\circ}F}$ 

T= Temperatura del petróleo, °F

 $\gamma_o$  = Gravedad específica del petróleo.

Para estimar la conductividad térmica del agua se utiliza la siguiente ecuación:

$$Kw = 0.5778 \left[ 0.0984 + 0.109 \left( 1.0 - \frac{T}{T_b} \right) \right]$$
(2.10)

Donde:

*Kw*= Conductividad térmica de agua,  $\frac{Btu}{hr ft \circ F}$ T= Temperatura del agua, °R *T<sub>b</sub>*= Temperatura de ebullición del agua, 671.67 °R

Para gases a condiciones ordinarias de presión y temperatura, la conductividad térmica varía entre  $(0.002-0.025)\frac{Btu}{hr ft \, {}^{\circ}F}$ , siendo (0.007-0.008) un buen promedio. De esta manera la conductividad térmica de los líquidos está dada por:

$$Kliq = Fo Ko + Fw Kw$$
(2.11)

Donde:

Kliq= Conductividad térmica de la fracción líquida del fluido,  $\frac{Btu}{hr ft \, {}^\circ F}$  Fo = Fracción de aceite. Fw = Fracción de agua.

El coeficiente de conductividad térmica de los fluidos del pozo está dada por:

$$Kf = Kliq * HoldUp + Kg * (1 - HoldUp)$$
  
(2.12)

Donde:

Kf = conductividad térmica del fluido,  $\frac{Btu}{hr ft \, {}^\circ F}$ Kl = conductividad térmica de la fracción líquida,  $\frac{Btu}{hr ft \, {}^\circ F}$ . Kl = conductividad térmica del gas,  $\frac{Btu}{hr ft \, {}^\circ F}$ . HoldUp = Fracción líquida considerando deslizamiento entre las fases.
Debido a que el número de Nusselt (Nu) mide el aumento de la transmisión de calor desde una superficie por la que un fluido discurre (transferencia de calor por convección) comparada con la transferencia de calor si ésta ocurriera solamente por conducción, puede calcularse el coeficiente de transferencia de calor por convección de los fluidos del pozo. El número de Nusselt varía dependiendo del tipo de flujo.

$$Nu = \frac{h_f D}{K_f} = \frac{Transferencia \ de \ calor \ por \ convección}{Transferencia \ de \ calor \ por \ conducción}$$
(2.13)

La correlación de Dittus y Boelter, es una ecuación aceptable para el número de Nusselt en el flujo turbulento:

$$Nu = 0.023 \, Re^{0.8} Pr^{0.3} \tag{2.14}$$

La correlación de Hausen es aceptable para flujo de transición en tuberías:

$$Nu = 0.012 \left( Re^{0.87} - 280 \right) Pr^{0.4}$$
(2.15)

La correlación de Sieder- Tate para flujo laminar en tuberías:

$$Nu = 1.86 \left( NRe \ Pr \right)^{1/3} \left( \frac{D}{L} \right)^{1/3}$$
(2.16)

Donde:

NRe = Número de Reynolds

Pr= Número de Prandtl

D= Diámetro de la tubería, ft

L= Sección de tubería, ft

El número de Prandtl puede calcularse por la siguiente ecuación:

$$Pr = 3600 * \frac{\mu f \ Cpf}{Kf}$$
(2.17)

Donde:

$$\mu f = \text{Viscosidad del fluido}, \frac{Lbm}{ft \ sec}.$$

$$Cpf = \text{Calor específico del fluido}, \frac{Btu}{Lbm \ ^\circ F}.$$

$$Kf = \text{Conductividad térmica del fluido}, \frac{Btu}{hr \ ft \ ^\circ F}.$$

Una vez calculado el número de Nusselt por alguna de las correlaciones anteriores, se despeja el valor del coeficiente de transferencia de calor por convección de los fluidos, según la definición del número de Nusselt.

 $Transf.de \ calor \ por \ convección = Nu * Transf.de \ calor \ por \ conducción$  (2.18)

$$h_f = \frac{Nu * K_f}{D} \tag{2.19}$$

Donde:

 $h_f$  = Convección térmica del fluido,  $\frac{Btu}{hr ft^2 \circ F}$ 

Nu= Número de Nusselt

 $K_f$  = Conducción térmica del fluido,  $\frac{Btu}{hr ft^{\circ F}}$ 

D= Diámetro de la tubería, ft

En varios estudios realizados acerca de la transferencia de calor que se presenta en pozo, se desprecian los cálculos en el anular, debido a que la conductividad térmica de materiales sólidos como tubería, revestimiento, y cemento es ampliamente mayor que fluidos gaseosos presentes en el anular. Sin embargo Hasan y Kabir declararon que en la mayoría de los casos de la producción de petróleo, la diferencia de temperatura a través del anular suele ser pequeña y la transferencia de calor por convección se vuelve importante. Desafortunadamente, la literatura no reporta ningún trabajo de la convección natural en la geometría del anular vertical. Hasan y kabir recomienda el uso de:

$$han = \frac{0.049 (Gr Pr)^{1/3} Pr^{0.074} Kan}{rto \ln\left(\frac{rci}{rto}\right)}$$
(2.20)

Donde:

*han*= coeficiente de convección térmica en el anular,  $\frac{Btu}{hr ft^2 \circ F}$ 

Gr= Número de Grashof

*Pr*= Número de Prandtl

Kan= Conductividad térmica en el anular, valor típico de un gas  $\left(0.008 \frac{Btu}{hr ft^{\circ F}}\right)$ 

rto= Radio externo de la tubería, ft

rci= Radio interno del revestimiento, ft

El Número de Grashof se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$Gr = \frac{(rci-rto)^3 g \rho_{an} \beta (Tto-Tci)}{\mu_{an}^2}$$
(2.21)

Donde:

rci= Radio interno del revestimiento, ft

Tci= Temperatura interna del revestimiento, °F

rto= Radio externo de la tubería, ft

Tto= Temperatura externa de la tubería, °F

g= Aceleración de la gravedad, 32.2  $\frac{ft}{sec^2}$ 

 $\rho_{an}$ = Densidad del fluido en el anular,  $\frac{Lbm}{ft^3}$ 

 $\beta$  = Coeficiente de expansión térmica del fluido en el anular, ° $F^{-1}$ 

 $\mu_{an}$ = Viscosidad el fluido en el anular,  $\frac{Lbm}{ft \ sec}$ .

El coeficiente de expansión térmica del gas, se consideró isobárica; por lo cual se puede calcular con el inverso de la temperatura en cada punto del pozo.

$$\beta = \frac{1}{T}.$$
(2.22)

Debido a que la diferencia de temperatura a través del anular suele ser pequeña se supuso un cambio de temperatura en el anular constante igual a  $0.02 \,^{\circ}$ F; ( $Tto - Tci = 0.02 \,^{\circ}$ F). Otra consideración importante es que el gas que viaja en el anular y dentro de la tubería tiene un calor específico constante igual a 0.4 Btu/Lbm °F, que es el valor del calor específico del propano a temperatura ambiente.

2.1.2 Cálculo de la función tiempo de difusividad térmica de la formación. Debido a que no se conoce el valor del radio (re) a la cual el calor se disipa en la formación hasta lograr que el valor de la temperatura sea constante e igual a la temperatura de la formación (Te), fue necesario el desarrollo de una función que representara este fenómeno.



Figura 8. Calor disipado por la formación a una distancia r<sub>e.</sub> [Autores]

La función que representa este fenómeno denominada función tiempo de la difusividad térmica de la roca f(t) está establecida de la siguiente manera:

- Se debe suponer un tiempo de difusión *t* en horas.
- Se calcula el tiempo adimensional de difusión t<sub>WD</sub>

$$t_{WD} = \frac{a t}{r_w^2} \tag{2.23}$$

Donde:

a = Difusividad termal de la tierra, 0.04  $\frac{ft^2}{hr}$ 

 $r_w$  = Radio del wellbore, ft

Un buen estimativo para el valor de tiempo de difusividad t es mayor a una semana. Hasan y Kabir establecieron dos ecuaciones simplificadas válidas para todos los tiempos:

Si 
$$t_{WD} \le 1.5$$
 entonces,  $f(t) = 1.1281 \sqrt{t_{WD}} \left(1 - 0.3 \sqrt{t_{WD}}\right)$  (2.24)

Si 
$$t_{WD} > 1.5$$
 entonces,  $f(t) = [0.4063 + 0.5 \ln t_{WD}] \left(1 + \frac{0.6}{t_{WD}}\right)$  (2.25)

Donde:

f(t)= Función tiempo de la difusividad térmica de la roca, adimensional

 $t_{WD}$ = tiempo adimensional de difusión

### 2.2 MODELO SIMPLIFICADO DE RAJIV SAGAR, D. R. DOTY Y ZELLMIR SCHMIDT PARA PREDECIR EL PERFIL DE TEMPERATURA EN UN POZO FLUYENDO

La predicción de la temperatura en pozos requiere la aplicación de los principios de la conservación de masa, momento y el principio de energía. Ésto se puede lograr mediante el acoplamiento del gradiente de presión y gradiente de entalpía. La complejidad de estas ecuaciones impide una solución analítica rigurosa. Sin embargo, Sagar, Alves, Hasan y Kabir presentaron soluciones analíticas aproximadas. La formulación Alves fue para el flujo en tuberías en cualquier ángulo de inclinación. Su solución modifica las ecuaciones presentadas por Ramey para el caso de la tubería horizontal. Debido a que el método de Alves implica un menor número de supuestos restrictivos, debe dar predicciones más precisas.

Aunque hay numerosas publicaciones, pertenecientes principalmente a la inyección de vapor o la producción de pozos, todos son modificaciones al método Ramey o al cálculo de los coeficientes de transferencia de calor. La solución dada por Alves se resume de la siguiente manera [Brill & Mukherjee, 1999].

La entalpía es una propiedad de estado, un cambio en la entalpía se puede calcular teniendo en cuenta efectos de la temperatura y la presión por separado así:

$$\frac{dh}{dL} = \left(\frac{dh}{dp}\right)_{T_f} \frac{dp}{dL} + \left(\frac{dh}{dT_f}\right)_p \frac{dT_f}{dL}$$
(2.26)

Donde

...

$$\frac{dh}{dT_f} = C_{pm}$$
$$\frac{dh}{dp} = -\eta C_{pm}$$

Por tanto, el cambio de entalpia de un fluido fluyendo es:

$$\frac{dh}{dL} = -\eta C_{pm} \frac{dp}{dL} + C_{pm} \frac{dT_f}{dL}$$
(2.27)

Donde el término  $\eta$  se refiere al coeficiente de Joule-Thompson y representa el enfriamiento (o calentamiento) isoentálpico por expansión.

Finalmente, combinando la ecuación de flujo de calor (Ecuación 2.7) y la ecuación de cambio de entalpia (Ecuación 2.27) se tiene:

$$C_{pm}\frac{dT_f}{dL} - \eta C_{pm}\frac{dp}{dL} = -\frac{g\sin\theta}{gcJ} - \frac{v\,dv}{gcJ} - \frac{U\,\pi\,d}{w} \left(T_f - T_e\right)$$
(2.28)

Factorizando  $C_{pm}$ ;

$$C_{pm}\left[\frac{dT_f}{dL} - \eta \frac{dp}{dL}\right] = -\frac{g\sin\theta}{gcJ} - \frac{v\,dv}{gcJ} - \frac{U\,\pi\,d}{w} \left(T_f - T_e\right) \tag{2.29}$$

Despejando  $\frac{dT_f}{dL}$ ;

$$\frac{dT_f}{dL} = -\frac{U\pi d}{w c_{pm}} \left(T_f - T_e\right) - \frac{g\sin\theta}{gc J c_{pm}} - \eta \frac{dp}{dL} - \frac{v dv}{gc J c_{pm}}$$
(2.30)

Si  $A = \frac{U \pi d}{_{3600 w C_{pm}}}$  entonces;

$$\frac{dT_f}{dL} = -A \left[ (T_f - T_e) - \frac{g \sin \theta}{g c J C_{pm} A} - \frac{\eta}{A} \frac{dp}{dL} - \frac{v \, dv}{g c J C_{pm} A} \right]$$
(2.31)

Donde;

U= Coeficiente de transferencia de calor total;  $\frac{Btu}{hr ft \circ F}$ 

d= Diámetro de la tubería, ft

w= Flujo másico total de fluido, *lbm/sec* 

Cpm= Calor específico de la mezcla,  $\frac{Btu}{lbm \circ F}$ 

El coeficiente de Joule-Thompson  $\eta$  determina la medida de enfriamiento o calentamiento de un fluido en movimiento dentro del pozo y se expresa de la siguiente manera:

$$\eta = \left(\frac{dT}{dp}\right)_h = \frac{1}{C_{pm}} \left[ T \left(\frac{dV}{dT}\right)_p - V \right]$$
(2.32)

#### 2.2.1 Simplificación del modelo

Debido a que el cálculo del coeficiente de Joule-Thompson es bastante riguroso; Sagar, Doty y Schmidt llamaron Fc a los dos últimos términos de la Ecuación 2.30

$$Fc = \eta \frac{dp}{dL} - \left(\frac{dT}{dp}\right)_h \tag{2.33}$$

De esta manera el cambio de temperatura del fluido por unidad de longitud resulta de la siguiente manera:

$$\frac{dT_f}{dL} = -A \left[ (T_f - T_e) - \frac{g \sin \theta}{g c J C_{pm} A} - \frac{Fc}{A} \right]$$
(2.34)

Una vez integrada la ecuación y definiendo los intervalos de longitud a la cual se quiere calcular la temperatura del fluido se tiene la ecuación general:

$$T_f = T_e - \frac{g\sin\theta}{gc\,J\,C_{pm\,A}} + \frac{F_c}{A} + \frac{g_G\sin\theta}{A} + e^{-A(L-L_{in})} \left(T_{fin} - T_{ein} + \frac{g\sin\theta}{gc\,J\,C_{pm\,A}} - \frac{F_c}{A} - \frac{g_G\sin\theta}{A}\right)$$
(2.35)

Donde

 $T_f$  = Temperatura del fluido, °F

 $T_{fin}$ = Temperatura del fluido de entrada, °F

 $T_e$  = Temperatura de la formación a la profundidad total del pozo, °F

Tein= Temperatura de la formación de entrada, °F

g= Aceleración gravitacional, 32.2  $ft/sec^2$ 

gc = Factor de conversión, 32.2  $\frac{ft \ lbm}{sec^2 \ lbf}$ 

 $g_q$  = Gradiente de temperatura, °*F*/*ft* 

 $J = Parámetro mecánico equivalente de calor, 778 <math>\frac{ft \, lbf}{Rtu}$ 

 $\theta$  = Ángulo de inclinación de la tubería, grados.

De esta manera es posible calcular la temperatura del fluido a una profundidad determinada del pozo, pero aún es complicado el cálculo de Fc. Sin embargo, Sagar et al. por medio de una base de datos lograron determinar una correlación que relaciona el parámetro Fc con las propiedades más importantes del fluido y del pozo.

$$Fc = -2.978 * 10^{-3} + 1.006 * 10^{-6} p_{wh} + 1.906 * 10^{-4} w_t - 1.047 * 10^{-6} R_{gL} + 3.229 * 10^{-5} \gamma_{API} + 4.009 * 10^{-3} \gamma_q - 0.3551 g_G$$
(2.36)

Donde;

 $p_{wh}$  = Presión en cabeza de pozo, *psia* 

wt= Flujo másico total de fluido, lbm/sec

 $R_{gL}$ = Relación gas-líquido, sfc/STB

 $\gamma_{API}$  = Gravedad API

 $\gamma_q$  = Gravedad específica del Gas

 $g_g$  = Gradiente de temperatura, °*F*/*ft* 

El modelo simplificado de Sagar et al. da un buen estimativo de la temperatura en pozo, recordando que la temperatura a través del pozo no tiene un comportamiento lineal.



**Figura 9**. Representación esquemática de la temperatura del fluido en el pozo. [Laderian, 1999]



Figura 10. Comportamiento de la temperatura en el anular. [Beirute, 1991]



Figura 11. Diagrama de flujo gradiente de temperatura. [Autores]

# 3. CINÉTICA PARA LA PREDICCIÓN DE INCRUSTACIONES

# 3.1 TERMODINÁMICA DE LA PRECIPITACIÓN

En el modelamiento de la cinética de nucleación y crecimiento de cristales para la formación de incrustaciones, se hace uso de algunos avances en el estudio de la precipitación de sales de aguas de formación.

Los estudios anteriores a la cinética de incrustaciones son los modelos termodinámicos, los cuales tienen como objetivo fundamental predecir la precipitación de minerales y la tendencia a la depositación por medio del índice de saturación (IS). Termodinámicamente, el índice de saturación representa el potencial para la formación de "scale".

Los primeros modelos termodinámicos fueron diseñados para predecir depositaciones de sulfato de calcio, bario y estroncio. Tales modelos eran bastantes simples debido a que no involucraban el cálculo del pH del sistema, la distribución de fases del CO<sub>2</sub> u otros gases, y la no idealidad del comportamiento de las aguas de un sistema de producción de hidrocarburos.

En los últimos años se han publicado varios modelos termodinámicos que incluyen la predicción de depositaciones de carbonato de calcio y otros compuestos inorgánicos; los modelos más conocidos son los de Oddo y Tonsom, Atkinson y Mecik, Haarberg et al., Valone y Skillern, Vetter y Kandarpa, Kharaka et al., Yuan y Todd, Haarberg, Mazzolini et al. y Yeboah et al.. [Pinzón y Morales, 2006]

El modelo computacional anterior a USCOINCRUSTACIÓN, (ECOINCRUSTACION), hace uso del modelo de Oddo y Tomson de 1994 y la teoría de Pitzer para modelar las soluciones electrolíticas. El modelo de interacción iónica propuesto por Pitzer es el más usado en la actualidad.

Según el modelo del Oddo y Tomson, el índice de saturación se calcula a partir de la relación de saturación. Para el cálculo de la relación de saturación se tiene en cuenta que la formación de depositaciones inorgánicas en sistemas acuosos varía con respecto a parámetros físicos como la presión y la temperatura, y parámetros químicos como la fuerza iónica, el pH y las concentraciones de los iones. La relación de saturación también depende del producto de solubilidad termodinámico Kps.

La ecuación de relación de saturación puede escribirse como el logaritmo del producto de actividades iónicas de los iones (PAI), dividido por el producto de solubilidad de la sal (kps), como se ilustra a continuación:

$$SR = \left(\frac{PAI}{kps}\right) \tag{3.1}$$

De esta manera el índice de saturación se define como el logaritmo de la relación de saturación:

$$IS = \log \frac{PAI}{kps}$$
(3.2)

El producto de actividades iónicas se puede expresar de la siguiente manera (usando la barita como ejemplo):

$$PAI = \{ Ba^{2+} \} \{ SO4^{2-} \}$$
(3.3)

Las actividades iónicas son definidas como el producto de la concentración y el coeficiente de actividad, ejemplo,  $\{Ba^{2+}\} = [Ba^{2+}].\gamma_{Ba^{2+}}$ . Para estudios elementales se asume que el coeficiente de actividad es uno (1.00) y entonces la actividad es igual a la concentración; ésto es análogo a la diferencia entre fugacidad y presión en las ecuaciones de estado, de la fase gaseosa. El término coeficiente de actividad, ejemplo,  $\gamma_{Ba^{2+}}$ , corrige la idealidad de los iones en la solución debido a la presencia de sales y otros compuestos [Shipley, Kan, Fu, Shen, and Tomson 2006].

Oddo y Tomson comparan el índice de saturación con las siquientes condiciones:

- Si IS > 0.0, es sistema está sobresaturado y por lo tanto existen condiciones para que se presente la precipitación.
- Si IS = 0.0, es sistema está en equilibrio.
- Si IS > 0.0, es sistema está subsaturado y no hay condiciones para que se presente la precipitación.

Otro parámetro que da información acerca de la tendencia a la precipitación es la rata de supersaturación (SS), que es la fuerza impulsora para la formación de cristales [Tolaieb, Bingham, y Neville 2013]. En la teoría clásica de cristalización, la rata de supersaturación basada en la actividad de los compuestos iónicos, se define como:

$$SS = \left(\frac{PAI}{KPS}\right)^{1/\nu} \tag{3.4}$$

Para la barita (sulfato de bario), SS sería [Flaten, Watterud, Andreassen, y Seiersten 2008]:

$$SS = \sqrt{\frac{\{Ba^{2+}\}\{SO4^{2-}\}}{KPS(BaSO4)}}$$
(3.5)

La precipitación es termodinámicamente favorecida cuando SS o SR >1, pero el tiempo para la nucleación depende de la cinética del sistema [Flaten et al. 2008].

# 3.2 ETAPAS DE LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES

Los parámetros cinéticos se usan para describir los eventos de crecimiento (nucleación, J, rata de crecimiento, G, aglomeración y disrupción) en un proceso de depositación.



## Tiempo

Figura 12. Procesos cinéticos durante la depositación. [Zauner, 1994]

Las dos etapas principales involucradas en el proceso de formación del cristal son: nucleación y crecimiento.

En la etapa de nucleación, núcleos de tamaño crítico se forman como resultado de la superación de la barrera energética (Figura 13). El proceso molecular de nucleación puede ser considerado como sigue: los átomos o moléculas constituyentes de la solución al colisionar pueden juntarse en ensambles de dos o más partículas formando diedros, triedros, tetraedros en adelante. Antes de que los núcleos puedan alcanzar un radio crítico, r<sub>c</sub>, son inestables a pesar de la fuerza impulsora termodinámica positiva.

Para alcanzar  $r_c$ , una barrera energética, la llamada barrera de nucleación,  $\Delta G^*$ , debe ser superada, con lo cual la segunda etapa de la fase de transición empieza: el crecimiento (Nancollas, Wang, Henneman y Emmerling 2007).

La aglomeración y la disrupción son etapas posteriores a la formación de los cristales.



Figura 13. Proceso de formación de un cristal. [Nancollas, 2007]

## 3.3NUCLEACIÓN

La nucleación es un proceso de dos etapas que implica la difusión de moléculas de soluto a la superficie del cristal y su posterior integración en la red cristalina. Estos dos procesos se llevan a cabo en serie.



Figura 14. Mecanismos de nucleación. [Zauner, 1994]

**3.3.1 Nucleación primaria: difusión.** La existencia de sobresaturación no garantiza que la fase sólida se forme a pesar de ser estable. La sobresaturación es una condición necesaria pero no suficiente para la

formación de un mineral a partir de una disolución. Es una condición no suficiente, porque para formarse un mineral, además de estar saturada la disolución, debe ser capaz de nuclearse y crecer (Söhnel y Garside, 1992; Ordóñez et al., 2000). Existen dos tipos de nucleación primaria:

**3.3.1.1 Nucleación homogénea.** A la formación de núcleos cristalinos sin intervención de partículas extrañas, superficies de la misma naturaleza o de diferente naturaleza que la fase, se le denomina *nucleación homogénea*.

El coste energético de la nucleación homogénea está condicionado por la energía necesaria para formar la superficie del núcleo. Esta energía se denomina energía libre superficial,  $\Delta Gsup$ , y se puede expresar como:

$$\Delta G_{sup} = \sigma_{CS} A \tag{3.6}$$

Donde:

 $\sigma_{CS}$  = Tensión interfacial entre el cristal y la solución, J/m<sup>2</sup> A = Área del núcleo, m<sup>2</sup>

La energía del sistema o de conjunto  $\Delta Gbulk$ , requerida para formar un mineral proviene del grado de saturación de la disolución, es decir:

$$\Delta G_{bulk} = -n_a kT \ln SR \tag{3.7}$$

Donde:

 $n_a$  = Número de moléculas necesarias para formar el cristal k = Constante de Boltzmann, 1.38066×10–23 J/K T = Temperatura, K SR = Relación de saturación

El balance energético de la nucleación,  $\Delta E$ , viene dado por:

$$\Delta E = -n_a kT \ln SR + \sigma_{CS} A \tag{3.8}$$

Si *Va* es el volumen ocupado por molécula e igual a  $V_a = Vm/n_a$  (ver tabla 19) y si se supone que el núcleo tiene una forma esférica de radio *r*, entonces el balance energético se puede escribir como:

$$\Delta E = -\frac{4\pi r^3}{_{3V_a}} KT \ln SR + 4\pi r^2 \sigma_{CS}$$
Donde
(3.9)

T = Temperatura (K)

k = Constante de Boltzmann, 1.38066×10–23 J/K

SR = Rata de saturación o grado de saturación

 $\sigma_{CS}$  = Tensión interfacial entre el cristal y la solución (J/m^2)

Mineral	V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /mol)		
Calcita	36,9328		
Siderita	29,2543		
Barita	52,2157		
Celestita	46,3848		
Anhidrita	45,900		
Yeso	73,88		
Hemidrita	62.500		
Halita	26.994		

 Tabla 6. Volumen molar de las sales más comunes en los campos petroleros.

 [Autores]

Si se representa  $\Delta E$  frente al radio del núcleo (Figura 15), se observa un máximo para un valor de radio denominado radio crítico,  $r_c$  (punto B de la Figura 15). Según se desprende de esta curva, el crecimiento del núcleo para un tamaño  $r < r_c$  (punto A de la Figura 15), supone un aumento de la energía libre del sistema. Por el contrario, el crecimiento de núcleos de tamaño  $r > r_c$  (punto D de la Figura 15) supone una disminución del potencial termodinámico del sistema (Lasaga, 1998). En consecuencia, el tamaño crítico representa el tamaño mínimo del núcleo para que sea estable. Núcleos con menor tamaño se disolverán, mientras que los de tamaño  $r > r_c$  tienden a crecer espontáneamente (Mullin, 1993).



**Figura 15.** Variación de la energía libre del núcleo con el radio. [Benavente, 2002]

El tamaño crítico del núcleo para una disolución sobresaturada corresponde al máximo de la función  $\Delta E(r)$ . Este valor del radio se puede obtener derivando dicha función con respecto al radio e igualando a 0, es decir:

$$r_c = \frac{2V_a \sigma_{CS}}{kT \ln SR} \tag{3.10}$$

Cuando la sobresaturación es alta, el valor de  $r_c$  es menor, y por lo tanto, la nucleación homogénea se produce con mayor facilidad. Sustituyendo el valor de  $r_c$  en la función  $\Delta E(r)$  se obtiene:

$$\Delta G_c^{hom} = \frac{16\pi V_a^2 \sigma_{CS}^3}{3kT \ln SR^2}$$
(3.11)

 $\Delta G_c^{hom}$  representa la barrera energética que debe superarse para la formación de un núcleo crítico en una nucleación homogénea. De esta expresión se deduce que el valor de  $\Delta G_c^{hom}$  es inversamente proporcional a  $SR^2$ , y en consecuencia, la nucleación homogénea tiende a producirse en valores de saturación altos (Prieto, 1991).

**3.3.1.2** Nucleación heterogénea. La nucleación de un mineral puede verse considerablemente afectada por la presencia de impurezas o partículas extrañas, tanto en un proceso con catalizador o con inhibidor. No hay una regla general de aplicación y cada caso se considerará independientemente (Mullin, 1993). En particular, cuando se produce un efecto catalizador, la barrera energética en la nucleación es mucho menor que en la nucleación homogénea. Este tipo de nucleación se denomina *nucleación heterogénea*, y es el mecanismo más frecuente que ocurren en la Naturaleza (Lasaga, 1998).



Figura 16. Esquema nucleación heterogénea. [Schlumberger, 1999]

Los sitios en que se produce la nucleación heterogénea incluyen los defectos en las superficies, como las asperezas en la superficie de los tubos o cañoneos en las tuberías cortas de producción, o incluso en las juntas y las costuras de las tuberías de producción y en los tubos de conducción. Un alto grado de turbulencia también puede hacer las veces de un catalizador para el depósito de sedimentos. Las barreras energéticas de la nucleación homogénea,  $\Delta G_c^{hom}$ , y heterogénea,  $\Delta G_c^{het}$ , se pueden relacionar como:

$$\Delta G_C^{hom} = \varphi(\theta) \Delta G_C^{het} \tag{3.12}$$

Donde  $\varphi$  ( $\theta$ ) es un valor menor o igual que la unidad y cuantifica la interacción entre el cristal y la superficie de la partícula extraña (Scherer, 1993; Lasaga, 1998). En la ecuación 3.11 se mostró la importancia de la tensión superficial como uno de los factores que controlan el proceso de nucleación. La relación entre las tensiones superficiales,( $\sigma$ ), de las diferentes fases (cristal, c; partícula extraña, p; y disolución o salmuera sobresaturada, s) se puede relacionar con el ángulo de contacto,  $\theta$ , como (Figura 17):

$$\sigma_{PS} = \sigma_{CP} + \sigma_{CS} \cos \theta \tag{3.13}$$

 $\sigma_{PS}$   $\sigma_{CP}$ 

**Figura 17.** Ángulo de contacto entre el cristal, C, y la partícula extraña, P, en una salmuera S. [Benavente, 2002]

De esta ecuación se deduce que  $\phi$  ( $\theta$ ) se puede expresar en función del ángulo de contacto como:

$$\phi(\theta) = (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2/4 \tag{3.14}$$

$$\phi(\theta) = (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4 \tag{3.15}$$

Así, cuando  $\theta$  = 180, entonces  $\varphi(\theta)$  = 1, y por lo tanto se produce nucleación homogénea o espontánea, es decir,  $\Delta G_c^{hom} = \Delta G_c^{het}$ . En este caso, no hay afinidad entre el cristal y la superficie extraña (el cristal no moja la superficie de la partícula).

Si el ángulo de contacto varía entre 0 y 180, entonces  $\varphi(\theta) < 1$ . En este caso, se produce un efecto catalítico en la nucleación de la fase sólida extraña, lo que se explica por la disminución de la barrera energética de nucleación, es decir,  $\Delta G_c^{het} < \Delta G_c^{hom}$ . Por lo tanto, la nucleación heterogénea es fácil de alcanzar porque la energía libre requerida es menor que la requerida para la nucleación homogénea (Lasaga, 1998). Si  $\theta$  = 0 existe una afinidad completa



(mojado completo) y, por lo tanto, la energía crítica de nucleación es 0, es decir,  $\Delta G_c^{het} = 0$ . Este caso corresponde al cebado de la disolución sobresaturada con cristales semillas del mineral requerido, es decir, ningún núcleo se forma en la disolución (Mullin, 1993).

La relación entre sobresaturación y cristalización espontánea conduce a representaciones de zonas de estabilidad (Mullin, 1993). A presión constante, se puede definir un diagrama de estabilidades que depende de la variación de la temperatura y/o concentración. Este diagrama se puede dividir en tres zonas, una definida y las otras dos variables (Figura 18):

- Zona inestable: la disolución está subsaturada y, por lo tanto, la cristalización no ocurre. Esta es la zona mejor definida porque está construida a partir de su constante de equilibrio.
- Zona metaestable: la disolución está sobresaturada, pero la cristalización espontánea (homogénea) es poco probable. Sin embargo, la adición de una semilla podría generar la nucleación (heterogénea).
- Zona sobresaturada: la cristalización espontánea es probable.



**Figura 18.** Zonas de estabilidades en la cristalización en salmueras. [Benavente, 2002]

La forma de este diagrama es común para todos los minerales. La diferencia radica en la variación de la solubilidad del mineral con la temperatura y la anchura de la zona metaestable, la cual depende de las características cinéticas de cada mineral.

Este hecho es importante porque debe existir una elevada sobresaturación para que se dé la cristalización de las sales en las rocas porosas y, por lo tanto, el deterioro de las mismas. En particular, si la nucleación de un mineral es homogénea, necesitará una gran sobresaturación y, como consecuencia, generará una mayor presión de cristalización.

Otro parámetro de gran importancia en este proceso cinético, y en particular en la cinética de secuencia de precipitación, es la tensión superficial,  $\sigma_{CS}$ . La conocida regla de las etapas de precipitación de Ostwald o regla de las etapas, postula que los minerales de menor solubilidad (fases menos estables) se formarán primero en una secuencia de precipitación. La nucleación de las fases más insolubles está cinéticamente desfavorecida sobre la de las fases más solubles porque éstas tienen una tensión superficial menor que aquellas. Esta regla se puede explicar desde la cinética de nucleación, por lo que no contradice lo establecido termodinámicamente (Stumm y Morgan, 1996).

Los valores de tensión superficial se pueden obtener experimentalmente por medidas de cristalización y nucleación, estando muy extendidas las medidas de  $\sigma_{CS}$  por medio de los tiempos de inducción.

**3.3.2** Nucleación secundaria. Nucleación secundaria es la formación de núcleos en presencia de otros cristales en el sistema. Es sin duda más relevante para el desarrollo de modelos matemáticos prácticamente útiles. No hay un conjunto universalmente aceptado de los mecanismos responsables de la nucleación secundaria y existe un número de posibles mecanismos. Se han hecho intentos para describir los diferentes mecanismos teóricos de nucleación secundaria, tales como la nucleación controlada por:

- Fragmentos de deserción de cristales
- Formación de agrupaciones
- Crecimiento superficial
- Crecimiento dendrítico
- Des-refinamiento dendríticas

En el proceso de formación de incrustaciones, el mecanismo de nucleación secundario más aceptado es el crecimiento superficial, debido a que la nucleación secundaria de carbonatos está dominada por el crecimiento superficial, que es una cristalización inorgánica por adsorción en la superficie de los cristales en crecimiento, existiendo un nivel de sobresaturación crítico, ya que existe una energía asociada a las aristas del agregado superficial. Con este mecanismo, el proceso de nucleación debería repetirse para cada nueva capa de cristal.

Una vez formado un semillero de cristales, éstos crecen por adsorción de iones sobre las imperfecciones de las superficies de los cristales, con lo cual aumenta el tamaño del cristal. La energía necesaria para que el cristal crezca proviene de una reducción de la energía libre superficial del cristal, que disminuye rápidamente a medida que aumenta el radio, una vez superado un cierto radio crítico. Ésto implica que los cristales grandes tienden al continuo crecimiento de los mismos, y además que los cristales pequeños pueden redisolverse. Por lo tanto, dado un cierto grado de sobresaturación, la formación de cualquier semillero de cristales va a favorecer el aumento del crecimiento de incrustaciones minerales. El semillero de cristales, de hecho, actúa como un catalizador de la formación de incrustaciones.

**3.3.3 Rata de nucleación y tiempo de inducción.** Dos importantes parámetros caracterizan el proceso de nucleación: (1) cambio de la energía libre y (2) la rata de nucleación J (núcleo/m<sup>3</sup>. s) [Boerlage, Kennedy, Bremere, Witkamp, Van der Hoek y Schippers 2000].

**3.3.3.1 Rata de nucleación J.** Basada en la teoría clásica de nucleación homogénea, J es dada por la ec. (3.16), esta relación fue desarrollada por Nielsen en 1964. Tres principales parámetros gobiernan la rata de nucleación; la temperatura absoluta T, la rata de saturación SR y la tensión interfacial o [Flaten et al. 2008].

$$J = A exp\left(\frac{\beta \operatorname{vm}^2 \sigma^3 f(\theta) N_A}{(2.303 RT)^3 (LnSS)^2}\right)$$
(3.16)

Donde A es un factor pre exponencial (constante), relacionado con el número de cristales / m<sup>3</sup> s,  $\beta$  describe la geometría del cristal (factor de forma), 16  $\pi/3$  para un núcleo esférico, vm es el volumen molar del cristal,  $\sigma$  tensión interfacial entre el cristal y la solución,  $f(\theta)$  es el factor del ángulo de contacto, N<sub>A</sub> es el número de Avogadro y R es la constante universal de los gases.

La teoría clásica de nucleación puede extenderse a la nucleación heterogénea. Mientras para la homogénea  $f(\theta)$  igual a 1, para la heterogénea  $f(\theta)$  tiene un valor de 0.01, ésto debido a que las impurezas pueden actuar como núcleos que favorecen el proceso de formación de cristales, por lo tanto  $f(\theta)$ típicamente disminuye. Esta reducción se debe al incremento de la mojabilidad de la nueva fase con la partícula extraña, lo cual promueve la nucleación y reduce la amplitud de la región metaestable, [Boerlage, et al. 2000]

Una rata de nucleación alta resulta en muchos cristales pequeños, mientras que la baja supersaturación lleva a cristales grandes. El posterior crecimiento de los cristales se afecta por la supersaturación, la temperatura y los sitios activos en la superficie del cristal. El tamaño de los cristales será influenciado por la rata de nucleación. Una solución con un alto número de cristales indica una rata de nucleación alta causada por la elevada sobresaturación [Flaten et al. 2008].

**3.3.3.2. Tiempo de inducción.** En la práctica este concepto es frecuentemente usado para describir la nucleación. El tiempo de inducción para la precipitación, es el lapso de tiempo desde la ocurrencia de sobresaturación hasta la formación de núcleos estables de la sal que precipita [Mullin, 1997]

Experimentalmente este periodo de tiempo se toma desde el momento en que se presenta la sobresaturación hasta el primer cambio visible en alguna propiedad física de la solución como resultado de la precipitación; el cambio observado puede ser el incremento en la turbidez, el cambio en la conductividad de la solución o en la actividad de los iones que precipitan.

El tiempo de inducción es la suma del tiempo de nucleación, tn, y el tiempo que el núcleo necesita para crecer a un tamaño detectable, tg

$$t_{ind} = t_n + t_g \tag{3.17}$$

Usualmente se asume que el tiempo de nucleación es mucho más grande que el tiempo requerido para el crecimiento del núcleo del cristal a un tamaño detectable. Así, el tiempo de inducción se puede asumir inversamente proporcional a la rata de nucleación:

$$t_{ind} \propto J^{-1} \tag{3.18}$$

De este modo la ecuación 3.18 puede expresarse como:

$$\log t_{ind} = A + \frac{B}{(\log SR)^2} \tag{3.19}$$

Existe una relación lineal para  $\log t_{ind}$  y  $(\log SR)^{-2}$ , donde A es una constante y B la pendiente de la línea que es:

$$B = \left(\frac{\beta v m^2 \sigma^3 f(\theta) N_A}{(2.303 RT)^3}\right)$$
(3.20)

La dependencia observada para un amplio rango de sobresaturación, puede ser separada en dos regiones lineales con diferentes pendientes. Ésto es debido a un cambio en el mecanismo de nucleación, una región corresponde a homogéneo y otra a heterogéneo. Estas regiones pueden ser conectadas como una curva continua [Boerlage, et al. 2000].

La ecuación empírica 3.21 fue sugerida por Gunn y Murthy 1972, para establecer la relación entre el tiempo de inducción y la temperatura, a una sobresaturación constante. La ecuación es similar a la ecuación de Arrhenius que relaciona constantes de equilibrio con temperatura [Boerlage, et al. 2000].

$$\log \frac{1}{t_{ind}} = A - \frac{Ea}{2.303RT}$$
(3.21)

Donde *Ea* es la energía de activación para la nucleación y *A* es una constante.

El tiempo de inducción depende del grado de sobresaturación y representa el tiempo necesario para la formación del radio crítico. La presencia de una semilla o germen generalmente reduce el tiempo de inducción, pero no necesariamente lo elimina [Söhnel y Garside, 1992; Mullin, 1993].

**3.3.3 Modelos cinéticos de tiempo de inducción.** He, Kan y Tomson (1996) desarrollaron un modelo de nucleación, el cual puede ser aplicado para predecir la nucleación del sulfato de bario (barita) en un amplio rango de condiciones.

El modelo se basa en la teoría clásica de nucleación y en datos experimentales. Correlaciona el tiempo de inducción para la nucleación  $t_{ind}$ , como función del índice de saturación IS, y de temperatura T, por medio de la siguiente ecuación semi-empírica (Ecuación 3.22):

$$\log(t_{ind}, mineral) = a_1 + \frac{a_2}{IS} + \frac{a_3}{T(K)} + \frac{a_4}{IS T(K)}$$
(3.22)

Donde a1, a2, a3 y a4 son parámetros constantes de la ecuación para cada mineral.

En el modelo no se tiene en cuenta directamente el efecto de la presión, pues el coeficiente de actividad y el producto de solubilidad termodinámico usado en la ecuación para determinar el IS están en función de la temperatura y la presión (T y P).

Para la barita las medidas de tiempo de inducción son descritas por la siguiente ecuación:

### Tiempo de inducción de la barita [He, Kan, Tomson. 1996]

 $\log(t_{ind}, barita) = 1.83 - \frac{12.1}{IS} - \frac{885.8}{T(K)} + \frac{5460.3}{IST(K)}$ (3.23)

#### Tiempo de inducción de la calcita [He et al. 1996]

$$\log(t_{ind}, calcita) = 4.22 - \frac{13.8}{IS} - \frac{1876.4}{T(K)} + \frac{6259.6}{IS.T(K)}$$
(3.24)

Kan, Fu, Fan, Tomson (2009) con base en la forma funcional definida para el modelo cinético de la barita, derivaron la ecuación de tiempo de inducción para el yeso y la anhidrita:

#### Tiempo de inducción de la anhidrita 100 – 200 °C [kan et al. 2009]

Debido a que la ecuación del tiempo de inducción de la anhidrita no incluía la temperatura, Kan et al. adicionaron el tercer término de la ecuación de tiempo de inducción de la barita, para incluir la dependencia de la temperatura.

$$\log(t_{ind}, anhidrita) = 2.148 - \frac{2.830}{IS} - \frac{885.8}{T(K)} + \frac{1766.3}{IS.T(K)}$$
(3.25)

#### Tiempo de inducción del yeso 0 – 100 °C [Kan et al. 2009]

$$\log(t_{ind}, yeso) = -6.297 - \frac{0.221}{IS} + \frac{2171.2}{IS^{0.285} T(K)} + \frac{1.715}{1 + I(M)}$$
(3.26)

Para este trabajo se despreció la fuerza iónica *I*, y se tuvo en cuenta la dependencia de la temperatura (adición del tercer término de la ecuación): [modificación autores]

$$\log(t_{ind}, yeso) = -6.297 - \frac{0.221}{IS} + \frac{885.8}{T(K)} + \frac{2171.2}{IS^{0.285} T(K)}$$
(3.27)

Los carbonatos son los minerales menos solubles, su tendencia de precipitación es mayor, por tanto son los minerales con más probabilidades de formar incrustaciones. Seguido de los carbonatos se encuentran los sulfatos encabezados por la barita, ya que por su alta densidad es el primer sulfato en precipitar. La celestita es el siguiente sulfato en lograr la precipitación debido a que es más estable que la anhidrita, el yeso y la hemidrita. El mineral que tiene menos tendencia a la precipitación es la halita, debido a su alta solubilidad en el agua; el tiempo de inducción de la halita usualmente tiende a tomar valores infinitos.

Cabe resaltar que este orden en la tendencia a la precipitación no indica que la aparición de cierto mineral debe darse tal cual como este orden lo menciona. A pesar de que existen minerales con mayor tendencia a la precipitación que otros, su aparición puede deberse a su alta concentración, como es el caso de la halita, ya que en algunos pozos se ha demostrado su presencia en forma de precipitado por la alta concentración.

Según lo anterior el orden de tendencia a la precipitación es el siguiente:

- 1. Calcita
- 2. Siderita
- 3. Barita
- 4. Celestita
- 5. Anhidrita
- 6. Yeso
- 7. Hemidrita
- 8. Halita

De acuerdo a este orden, se logró establecer las ecuaciones del tiempo de inducción para los demás minerales:

## Tiempo de inducción de la siderita [Autores]

Los términos de la ecuación 3.28 fueron calculados interpolando entre los términos de las ecuaciones de la calcita y la barita:

$$\log(t_{ind}, siderita) = 3.025 - \frac{12.95}{IS} - \frac{1381.1}{T(K)} + \frac{5859.95}{IS.T(K)}$$
(3.28)

### Tiempo de inducción de la celestita [Autores]

Los términos de la ecuación 3.29 fueron calculados interpolando entre los términos de las ecuaciones de la barita y la anhidrita:

$$\log(t_{ind}, celestita) = 1.75 - \frac{7.1}{IS} - \frac{885.8}{T(K)} + \frac{3613.3}{IST(K)}$$
(3.29)

#### Tiempo de inducción de la hemidrita [Autores]

Teniendo en cuenta el comportamiento similar entre el yeso y la hemidrita, el segundo, tercer y cuarto término de la ecuación 3.30 son iguales a los de la ecuación 3.27. Sin embargo, al ser la hemidrita menos estable que el yeso, el primer término de la ecuación es menor que el de la ecuación 3.27:

$$\log(t_{ind}, hemidrita) = -8.297 - \frac{0.221}{IS} + \frac{885.8}{T(K)} + \frac{2171.2}{IS^{0.285} T(K)}$$
(3.30)

### Tiempo de inducción de la halita [Autores]

Teniendo en cuenta la alta solubilidad de la halita el primer término de la ecuación 3.31 es mucho menor comparado con los demás modelos:

$$\log(t_{ind}, halita) = -11.297 - \frac{0.221}{IS} + \frac{885.8}{T(K)} + \frac{2171.2}{IS^{0.285}T(K)}$$
(3.31)



Figura 19. Comportamiento del tiempo de inducción de los minerales. [Autores]

## 3.4 CRECIMIENTO DEL CRISTAL

Después de la nucleación continua el proceso de crecimiento cristalino, es decir, el proceso de ordenación de átomos, iones o moléculas para formar la red cristalina.

El proceso de crecimiento general es mostrado en la figura 25, en función del ion bario y es comúnmente referido como una curva de desaturación. Si inicialmente ha ocurrido nucleación o se han añadido cristales semillas, un decremento muy rápido de la concentración (correspondiente a un crecimiento rápido) registra, debido a la gran área superficial disponible del cristal semilla, acompañada de la alta sobresaturación inicial, seguida por una región de cambio de concentración más lento hasta alcanzar el equilibrio.

La rata de crecimiento completa describe la rata de cambio del volumen de los cristales semilla dV/dt a tiempo t y puede calcularse en experimentos de crecimiento de semillas a través de la curva de desaturación.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{Vs M}{\rho} \cdot \frac{dc}{dt}$$
(3.32)

Donde *Vs* es el volumen de la solución, dc/dt es la disminución en los iones del cristal en el tiempo, *M* y  $\rho$  son la masa molar y la densidad de la sal respectivamente.

El concepto de rata de crecimiento lineal  $G_{lin}$ , definida como la rata de crecimiento de una de las caras del cristal en dirección normal a ésta, se emplea para caracterizar el crecimiento de sales poco solubles tales como el sulfato de bario (BaSO<sub>4</sub>).

$$G_{lin} = \frac{-dV/dt}{A(t)} \tag{3.33}$$

Donde A(t), es el área superficial total del cristal semilla a tiempo t, se calcula mediante la ecuación 3.34:

$$A(t) = A_{(0)} \left(\frac{M_{(t)}}{M_{(0)}}\right)^{2/3}$$
(3.34)

La dependencia de la rata de crecimiento lineal con la sobresaturación puede expresarse por la ley de relación empírica (ecuación 3.35):

$$G_{lin} = k_q (ss - 1)^n (3.35)$$

Donde  $G_{lin}$  es la rata de crecimiento del cristal independiente del tamaño (µm/min),  $k_G$  es el coeficiente de crecimiento del cristal (µm/min) y  $n_G$  es el orden de crecimiento del cristal, adimensional, (Boerlage, et al. 2000; Galbraith y Schneider 2014).



Figura 20 Proceso de crecimiento de una sal. [Boerlage, 2000].

La relación de  $G_{Lin}$  es con frecuencia investigada graficando  $G_{Lin}$  en función de la supersaturación, expresada como afinidad de crecimiento  $\beta$  (donde  $\beta$  es definida como una función de la diferencia en el potencial químico ( $\Delta\mu$ ) de una unidad de crecimiento en la solución sobresaturada y en su forma cristalina,

dividida por *RT*. Si la relación de crecimiento lineal depende solo de la supersaturacion, entonces todas las curvas deben coincidir en una gráfica de  $G_{Lin}$  versus  $\beta$  a una temperatura constante.

$$\beta = -\frac{\Delta\mu}{RT} = 2\ln SS \tag{3.36}$$

La constante de crecimiento no depende de la supersaturación pero es dependiente de la temperatura y usualmente ajusta en una ecuación de Arrhenius, por lo tanto, la rata de crecimiento como función de temperatura y supersaturación es:

$$G_{Lin} = De^{-Ea/RT} (SS - 1)^n$$
 (3.37)

**3.4.1 Mecanismos de crecimiento.** La rata de crecimiento puede ser controlada por transporte de iones a través de la solución por convección y difusión por medio de varios procesos en la superficie del cristal o una combinación de convección y difusión.

Para sales poco solubles, la rata de crecimiento es normalmente controlada por la reacción superficial, descrita por las siguientes expresiones:

$$G = k_{g1}(SS - 1) \tag{3.38}$$

$$G = k_{g2}(SS - 1)^2 \tag{3.39}$$

$$G = k_{g3} SS^{7/6} (SS - 1)^{2/3} (\ln SS)^{1/6} \exp(-K/\ln SS)$$
(3.40)

Estas ecuaciones son apropiadas para la rata de crecimiento, según el mecanismo determinado respectivamente: transporte o adsorción de ion, crecimiento superficial espiral y polinucleación superficial [Bramley Et al.,1997].

Una discusión detallada del análisis matemático usado para obtener la ecuación de relación para los distintos mecanismos de crecimiento es dado por Sohnel y Garside (1992).

**3.4.1.1 Crecimiento lineal.** El crecimiento cristalino lineal se caracteriza por ser un crecimiento mineral en capas. La figura 21 representa dos maneras diferentes de dispersión de las capas en el crecimiento cristalino lineal.



Figura 21. Representación del creciemiento cristalino. [Liane, 2007]

La tasa de crecimiento cristalino lineal está determinada por el producto del espesor de la capa y la diferencia entre de las frecuencias de integración de moléculas y de desprendimiento de moléculas.

$$G = d_0(f_s - g_s) (3.41)$$

Donde:

 $d_0$  = Espesor de la capa, cm  $f_s$  = Frecuencia de integración de moléculas al sitio de crecimiento, s<sup>-1</sup>  $g_s$  = Frecuencia de desprendimiento de moléculas al sito de crecimiento, s<sup>-1</sup>

El espesor de la capa puede ser calculado mediante la ecuación 3.42:

$$d_0 = R^* \ln SR P_e \tag{3.42}$$

Donde:

$$P_e = NR_e S_c \tag{3.43}$$

Donde:

 $P_e$  = Número de Péclet para transferencia de masa  $NR_e$  = Número de Reynolds  $S_c$  = Número de Smith

El número de Smith se define como:

$$S_c = 0.6243 \frac{\frac{\mu_W}{\rho_W}}{D} \tag{3.44}$$

El número de Reynolds se calcula por:  $NR_e = \frac{4Q\rho_W}{\pi d\mu_W}$ (3.45)

La frecuencia de desprendimiento de moléculas es igual a la frecuencia de integración de moléculas en equilibrio, es decir:

$$g_s = f_e \tag{3.46}$$

La frecuencia de integración de moléculas puede ser expresada en función de la frecuencia en equilibrio de la siguiente manera:

$$f_s = f_e * e^{\frac{\Delta \mu}{kT}} \tag{3.47}$$

Donde:

T = Temperatura de la solución, K K = Constante de Boltzmann, 1.38066×10–23 J/K

Reemplazando las ecuaciones 3.46 y 3.47 en la ecuación 3.41, se obtiene el crecimiento del cristal:

$$G = d_0 \left( f_e * e^{\frac{\Delta \mu}{kT}} - f_e \right)$$
(3.48)

Factorizando:

$$G = d_0 f_e \left( e^{\frac{\Delta \mu}{kT}} - 1 \right) \tag{3.49}$$

La energía necesaria para la nucleación y el crecimiento de un cristal se define como la diferencia del potencial químico entre una molécula en solución y la molécula que está en crecimiento en la fase cristalina:

$$\Delta \mu = \mu_s - \mu_c \tag{3.50}$$

Donde  $\mu_s$  es el potencial químico de una molécula en solución y  $\mu_c$  es el potencial químico de la molécula en el cristal en crecimiento. Termodinámicamente la ecuación 3.50 se puede expresar como:

$$\Delta \mu = kT \ln SR \tag{3.51}$$

Donde:

T = Temperatura de la solución, K K = Constante de Boltzmann, 1.38066×10–23 J/K SR = Relación de saturación

Reemplazando la ecuación 3.51 en la ecuación 3.49:  

$$G = d_0 f_e \left( e^{\frac{kT \ln SR}{kT}} - 1 \right)$$
(3.52)

Cancelando términos:

$$G = d_0 f_e \left( e^{\ln SR} - 1 \right)$$
(3.53)

$$G = d_0 f_e(SR - 1)$$
 (3.54)

La frecuencia de adición de moléculas en equilibrio, es decir a  $\Delta \mu = 0$ , puede expresarse como:

$$f_e = (a_0/d_0)DC_e (3.55)$$

Donde:

 $a_0$  = Área molecular entre la capa y la molécula de integración, cm<sup>2</sup> D = Difusividad entre la solución y el cristal, cm<sup>2</sup>/s  $C_e$  = Concentración en equilibrio del mineral, moles/Kg H<sub>2</sub>O

La difusividad del mineral respecto a la salmuera puede estimarse usando la relación de Einstein, Atkins (1986), quienes establecen que cuando una sal se disocia en solución, no es la molécula completa la que se difunde en sus iones. Para soluciones diluidas de una única sal, en ausencia de un potencial eléctrico, la difusividad está dada por:

$$D = \frac{RT\left[\frac{1}{Z_{+}} + \frac{1}{Z_{-}}\right]}{F^{2}\left[\frac{1}{\lambda_{+}} + \frac{1}{\lambda_{-}}\right]}$$
(3.56)

Donde *F* es la constante de Faraday (96500 C/mol),  $Z_+$  y  $Z_-$ son las cargas del catión y del anión (en valor absoluto), y  $\lambda_+$  y  $\lambda_-$ son las conductancias iónicas límites (a concentración cero) del catión y del anión, en cm<sup>2</sup>/ $\Omega$ ·mol.

La Tabla 19 muestra la conductancia iónica límite a 25°C para varios iones. Para otras temperaturas, la conductancia iónica límite debe multiplicarse por el factor [1 + a(T - 25)], donde la temperatura esta en °C y a = 0.0139 para H<sup>+</sup>, a = 0.018 para OH<sup>-</sup> y a = 0.02 para todos los demás iones.

CATIONES						
ión	$\lambda^{0}_{+}$	ión	$\lambda^0_+$	ión	$\lambda_{+}^{0}$	
H+	349.8	Mg <sup>2+</sup>	53.1	Ti⁺	74.7	
D+	243.6	Ca <sup>2+</sup>	59.5	Hg <sup>2+</sup>	53.0	
Li <sup>+</sup>	38.7	Ba <sup>2+</sup>	63.9	Ni <sup>2+</sup>	50.0	
Na <sup>+</sup>	50.1	Cu <sup>2+</sup>	55.0	Fe <sup>2+</sup>	54.0	
K <sup>+</sup>	73.5	Co <sup>2+</sup>	53.0	Fe <sup>3+</sup>	68.0	
Ag⁺	61.9	Zn <sup>2+</sup>	52.8	Al <sup>3+</sup>	61.0	
NH4 <sup>+</sup>	73.5	Pb <sup>2+</sup>	71.0	Cr <sup>3+</sup>	67.0	
ANIONES						
ión	λ <u>°</u>	ión	λ <u>°</u>	ión	λ <u>°</u>	
OH_	198.6	NO <sub>2</sub>	71.8	CrO42-	85.0	
F	54.4	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.4	HCO3 <sup>−</sup>	44.5	
Cl⁻	76.4	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	50.0	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	72.0	
Br <sup>-</sup>	78.1	HSO₄ <sup>−</sup>	50.0	CN <sup>-</sup>	78.0	
I_	76.8	PO43-	69.0	HCOO <sup>-</sup>	54.6	
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	64.6	HPO4 <sup>2-</sup>	57.0	CH₃COO <sup>-</sup>	40.9	
ClO <sub>4</sub>	67.9	H₂PO4 <sup>−</sup>	33.0	C <sub>6</sub> H₅COO <sup>−</sup>	32.4	

Tabla 7. Conductancias iónicas límite (en cm²/Ω·mol) a 25°C. [McGraw-Hill]

Reemplazando la ecuación 3.55 en la ecuación 3.54:

$$G = d_0 \left( \frac{a_0}{d_0} \right) DC_e \left( SR - 1 \right)$$
(3.57)

Cancelando términos:

$$G = a_0 D C_e (SR - 1)$$
 (3.58)

De esta manera se logra establecer la ecuación general de crecimiento cristalino lineal (ver ecuación 3.38), que es de primer orden, donde la constante  $K_{g1}$  se puede expresar según la ecuación 3.59:

$$K_{g1} = a_0 D C_e \tag{3.59}$$

$$G = k_{g1}(SS - 1) \tag{3.60}$$



Figura 22. Representación esquemática del crecimiento por capas. [Cubillas, 2010]

**3.4.1.2 Crecimiento espiral.** El crecimiento cristalino en forma de espiral ocurre cuando se presenta una dislocación helicoidal en el orden de acomodo de las moléculas.

Con la aparición de esta dislocación helicoidal en la superficie del cristal, se forma un escalón de crecimiento en su superficie, que no desaparece durante el crecimiento, siempre que la dislocación se conserve. Como consecuencia de la adición de unidades constructivas de la capa de adsorción al escalón de crecimiento, éste avanza hasta adquirir una forma de espiral arquimediana característica. Después de varias rotaciones, el espiral alcanza una forma estacionaria y gira alrededor del eje de la dislocación en la superficie del cristal. Con cada giro, se le suma al cristal un nuevo plano cristalino.



Figura 23. Desarrollo de crecimiento espiral. [Cubillas, 2010]

La velocidad de crecimiento cristalino en dirección perpendicular a la superficie está determinada por la siguiente ecuación:

$$G = \frac{d_0 V_s}{\beta R^*} \tag{3.61}$$

Donde:

 $d_0$  = Espesor de la capa, cm  $V_s$  = Velocidad de propagación, cm/s  $\beta$  = Factor numérico = 19  $R^*$  = Radio de la molécula

La velocidad de propagación de la espiral se define según la ecuación 3.62:

$$V_s = d_0 f_e \left( e^{\frac{\Delta \mu}{kT}} - 1 \right)$$
(3.62)

Donde:

 $f_e$  = Frecuencia de prendimiento de moléculas a la red cristalina, s<sup>-1</sup>  $\Delta \mu$  = Energía necesaria para la nucleación, J T = Temperatura de la solución, K K = Constante de Boltzmann, 1.38066×10–23 J/K

El radio de la molécula puede calcularse por:

$$R^* = \frac{a_0 k}{\Delta \mu} \tag{3.63}$$

Donde k es la energía específica del núcleo para dos dimensiones; puede ser despejada de la ecuación 3.10, del radio de núcleo:

$$k = \frac{R^* KT \ln SR}{a_0} \tag{3.64}$$

La velocidad de crecimiento cristalino espiral se define de la siguiente manera reemplazando las ecuaciones 3.62 y 3.63 en la ecuación 3.61:

$$G = \frac{d_0 d_0 f_e \left(e^{\frac{\Delta \mu}{KT}} - 1\right)}{\beta \frac{a_0 k}{\Delta \mu}}$$
(3.65)

Donde  $\Delta \mu$  es la energía necesaria para la nucleación y crecimiento de un cristal y se define como:

$$\Delta \mu = kT \ln SR \tag{3.66}$$

Reemplazando y cancelando términos:

$$G = \frac{d_0^2 f_e \,\Delta\mu \,(SR-1)}{\beta a_0 \,k} \tag{3.67}$$

El área de contacto entre la molécula a integrarse y la superficie del cristal puede definirse como el cuadrado del espesor de la capa:

$$a_0 = d_0^{2} (3.68)$$

La frecuencia de adición de moléculas en equilibrio se define como:

$$f_e = (a_0/d_0)DC_e (3.69)$$

De esta manera, el crecimiento cristalino espiral se expresa de la siguiente manera:

$$G = \frac{a_0 D C_e K T \ln SR(SR-1)}{d_0 \beta k}$$
(3.70)

Como  $\ln SR = (SR - 1)$ , entonces:

$$G = \frac{a_0 D C_e K T (SR-1)^2}{d_0 \beta k}$$
(3.71)

Los términos  $a_0 DC_e$  corresponden a la constante de crecimiento cristalino lineal:

$$K_{g1} = a_0 D C_e \tag{3.72}$$

La velocidad de crecimiento espiral puede ser expresada en función de la constante de crecimiento lineal:

$$G = \frac{K_{g_1 KT}}{d_0 \beta k} (SR - 1)^2$$
(3.73)

Por tanto se deduce la constante de velocidad para el crecimiento cristalino espiral:

$$K_{g2} = \frac{K_1 K T}{d_0 \beta k} \tag{3.74}$$

La ecuación de velocidad de crecimiento espiral es de segundo orden (ver ecuación 3.39):

$$G = K_{g2}(SR - 1)^2$$
(3.75)

## 3.5 CÁLCULO DE LA REDUCCIÓN DEL DIÁMETRO DE LA TUBERÍA Y DEL MATERIAL INCRUSTADO

**3.5.1 Reducción en el diámetro de la tubería**. La velocidad de crecimiento cristalino es perpendicular a la pared interna de la tubería, por tanto ocurrirá una reducción en el diámetro de ésta, a medida que crece la cantidad de materia incrustada.



Figura 24. Corte transversal de la tubería y dirección de crecimiento cristalino. [Autores]

Al ser la velocidad de crecimiento cristalino perpendicular a la pared de la tubería, el diámetro de la tubería en un tiempo determinado se resume en la siguiente ecuación:

$$ID(t) = ID - 2G * t$$
 (3.76)

Donde ID representa el diámetro de la tubería.

Derivando la ecuación 3.76 respecto al tiempo, se deduce la ecuación 3.77, que representa la proporción con que disminuye el diámetro la tubería en relación al tiempo:

$$\frac{ID}{t} = -2G \tag{3.77}$$

**3.5.2 Masa incrustada en la pared de la tubería.** Para calcular la cantidad de material depositado en la tubería, es necesario comprender que a diferencia de la tasa de reducción del diámetro de flujo, este proceso no es lineal.

Lo anterior significa que el aumento en el volumen de "scale" se da de manera exponencial, debido a que una vez se va reduciendo el diámetro de flujo, el área superficial de contacto disponible para la integración de nuevo núcleos se va reduciendo, por esta razón la relación entre la cantidad de volumen incrustado y el tiempo disminuye. Es por esto, que la tasa de material incrustado es mayor al iniciar la producción que después de transcurrido un largo periodo de tiempo.

Para entender mejor este fenómeno, suponemos tres intervalos de tiempos iguales T1, T2 y T3, (T1 = T2 = T3). Una vez transcurrido el primer intervalo de tiempo T1, el espesor de la capa inicial tendrá un valor E1. Luego de transcurrido el segundo intervalo de tiempo T2, el espesor de la siguiente capa formada tendrá un valor E2, igual al primer espesor E1; esto es debido a que el crecimiento cristalino es lineal y perpendicular a la pared de la tubería.

Sin embargo al comparar los volúmenes de "scale" formados por cada capa (E1, E2 y E3), éstos no serán iguales, pues al formarse una capa nueva el radio de flujo disminuye, por tanto cada anillo cilíndrico nuevo de "scale" será de menor volumen (V1 > V 2 > V3) (ver figura 25).



[Autores]

La ecuación para el cálculo del volumen de "scale" se deduce teniendo en cuenta la geometría del pozo y la dirección del crecimiento cristalino:

Vsc(t) = Vfo - Vf(t)

(3.78)

Donde:

*Vsc* = Volumen de "scale"

Vfo = Volumen de flujo inicial de la tubería

Vf(t) = Volumen de flujo a un tiempo determinado
El volumen inicial de flujo lo determina el diámetro de la tubería:

$$Vfo = \pi \, \frac{ID^2}{4} \Delta L \tag{3.79}$$

Donde *ID* es el diámetro de la tubería y  $\Delta L$  es la longitud de la sección de tubería.

El volumen de flujo a un tiempo determinado lo establece el diámetro de flujo para ese mismo tiempo (ver ecuación 3.76):

$$Vf(t) = \pi \frac{[ID(t)]^2}{4} \Delta L$$
(3.80)

Reemplazadas las ecuaciones 3.79 y 3.80 en la ecuación 3.78, el volumen de "scale" se escribe de la siguiente manera:

$$Vsc(t) = \left[\pi \ \frac{ID^2}{4} \Delta L \ \right] - \left[\pi \ \frac{[ID(t)]^2}{4} \Delta L\right]$$
(3.81)

Factorizando:

$$Vsc(t) = \pi \Delta L * \left[ \frac{ID^2}{4} - \frac{[ID(t)]^2}{4} \right]$$
(3.82)

Reemplazando ecuación 3.76 en la ecuación 3.82, se tiene la siguiente expresión:

$$Vsc(t) = \pi \Delta L * \left[ \frac{ID^2}{4} - \frac{\left[ ID - 2G * t \right]^2}{4} \right]$$
(3.83)

Resolviendo, la ecuación nos queda:

$$Vsc(t) = \pi \Delta L * \left[ \frac{ID^2}{4} - \frac{\left[ ID^2 - 4 * ID * G * t + G^2 t^2 \right]}{4} \right]$$
(3.84)

$$Vsc(t) = \pi \Delta L * \left[ \frac{ID^2}{4} - \frac{\left[ ID^2 - 4 * ID * G * t + G^2 t^2 \right]}{4} \right]$$
(3.85)

$$Vsc(t) = \frac{\pi \Delta L}{4} * \left[ 4 * ID * G * t - G^2 t^2 \right]$$
(3.86)

La ecuación 3.86 describe el comportamiento del crecimiento volumétrico de "scale" en función del tiempo, por lo cual se demuestra que no es una función lineal con respecto al tiempo, sino que su dependencia es de forma exponencial. Una vez calculado el volumen de "scale" a un tiempo determinado de producción, basta con multiplicarlo por la densidad del mineral para conocer la cantidad de masa que se incrusta en la pared de la tubería (ver ecuación 3.87).

 $Msc(t) = Vsc(t) * Densidad \ del \ mineral$ (3.87)

Cabe resaltar que este procedimiento se realiza para cada mineral en específico, debido a que no es posible conocer la densidad de todo el material incrustado.

Una vez calculada la cantidad de masa incrustada para cada mineral, éstas se suman para conocer el total de masa que se incrustó en ese tiempo determinado.

## 4. ALGORITMO Y PROGRAMACIÓN

#### 4.1 ALGORITMO DEL MODELO CINÉTICO

La figura 26 muestra la estructura para el funcionamiento del modelo cinético con los perfiles de presión y temperatura acoplados, y los cálculos de la velocidad de crecimiento cristalino, la reducción del diámetro y la cantidad de material incrustado de la tubería.



Figura 26. Diagrama de flujo del modelo cinético de crecimiento cristalino lineal. [Autores]

#### 4.2 ALGORITMO GENERAL DEL PROGRAMA

En la figura 27 se observa el funcionamiento del software USCOINCRUSTACIÓN, mostrando cinco diferentes modelos para la predicción de formación de "scale" o "skin".

"Skin" es el término relacionado cuando hay depositación de minerales en la matriz de la formación (modelo de yacimiento).

El modelamiento químico, el termodinámico para mezclas de aguas, el termodinámico y el modelo de yacimiento, son procesos con los que contaba el software anterior. El mejoramiento del software consiste en el acople del modelamiento cinético para la predicción de incrustaciones en la tubería de producción.

Uno de los objetivos del modelamiento cinético es determinar los puntos en la tubería de producción donde ocurre mayor incrustación de minerales, por esta razón fue necesario contar con las condiciones en cada punto de la tubería, implementando el método de Beggs y Brill para calcular el perfil de presión, y el método de Sagar et al. para predecir el perfil de temperatura.

En el desarrollo del modelamiento cinético fue necesario el uso del modelo termodinámico para su completo funcionamiento, debido a la necesidad de calcular el índice de saturación (*IS*) por medio del modelo de Oddo y Tomson, además de la necesidad de adicionar los cálculos de la concentración en equilibrio (*Ce*) para cada mineral.



Figura 27. Diagrama de flujo del software USCOINCRUSTACIÓN. [Autores]

# 5. VALIDACIÓN DEL PROGRAMA DE CÓMPUTO

#### 5.1 VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE BEGGS Y BRIILL PARA LA PREDICCIÓN DEL PERFIL DE PRESIÓN PARA SISTEMAS DE FLUJO BIFÁSICO DE POZOS PETROLEROS

El método de Beggs y Brill [Bonilla, 2010] fue programado inicialmente en macros a través de excel para determinar su validez.

Con el fin de validar el método de Beggs y Brill, se tomaron como referencia datos de la línea de flujo horizontal U1 y de las líneas de flujo verticales U2 y U3 encontrados en la literatura [Benítez, 2004], los cuales contienen los datos suficientes para realizar el estudio.

La tabla 8 presenta los datos de entrada correspondientes a la línea de flujo U1, para flujo horizontal ( $\theta$  = 0).

Parámetros	Valor
Longitud (ft)	300
Diámetro interno de la tubería (in)	6.18
Presión en el nodo 1 (psi)	965.4
Temperatura en cabeza de pozo (°F)	107.06
Temperatura en fondo de pozo (°F)	107.06
Gravedad API	32.8
Gravedad específica del agua	1.0
Gravedad específica del gas	0.701
Caudal de aceite (bbl/day)	500
Caudal de agua (bbl/day)	0.0
Relación gas-líquido (sfc/STB)	750
Ángulo de inclinación θ	0.0

**Tabla 8.** Datos correspondientes a la línea de flujo horizontal U1.[Benítez, 2004]

DATOS	DE ENTRA	DA		DATO	DS DE SAL	IDA
Profundidad	300	ft		DATO	)S DE POZ	0
iametro	6.18	in	N	Longitud (ft)	Temp (°F)	dP (psia)
HP	950.7	psi	(	0	107.06	0
T	107.06	۶		20	107.06	0.000999
Т	107.06	'F	2	40	107.06	0.000999
9	32.8		3	60	107.06	0.000999
GS	1		4	80	107.06	0.000999
6G	0.701		5	100	107.06	0.000999
1	500	STB/d	6	120	107.06	0.000999
	0	STB/d	7	140	107.06	0.000999
R	750	sfc/STB	8	160	107.06	0.000999
ciones	15		9	180	107.06	0.000999
ulo	0	)	10	200	107.06	0.000999
			1	220	107.06	0.000999
CALC	ULAR		12	240	107.06	0.000999
_			13	260	107.06	0.000999
DATOS	5 de salie	)A	14	280	107.06	0.000999
			10	300	107.06	0.000999

Figura 28. Resultados para la línea de flujo U1 por el método de Beggs y Brill, programado en Excel. [Autores]

La presión se ingresa en unidades relativas (psig) según lo programado en Excel.

Para la línea de flujo horizontal ( $\theta$  = 0), la presión en el nodo de estudio, es decir a 300 ft de longitud, tiene un valor calculado de 965.405 psi. La literatura reporta que el valor en este nodo es de 965.45 psi. Al comparar estos dos valores el valor calculado es un buen estimativo de la presión resultando un error de 0.00466% en su cálculo, como se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Comparación de resultados línea de flujo horizontal U1. [Autores]

Presión en el nodo 2 medido (psi)	Presión en el nodo 2 calculado (psi)	Error calculado (%)
965.45	965.405	0.00466



Figura 29. Perfil de presión calculado para línea de flujo horizontal. [Autores]

La tabla 10 muestra los datos de entrada correspondientes a la línea de flujo vertical U2, ( $\theta$  = 90).

Tabla 10. Datos correspondientes a la línea de flujo vertical U2. [Benítez, 20	04]
--	-----

Parámetros	Valor
Longitud (ft)	500
Diámetro interno de la tubería (in)	3.07
Presión en cabeza de pozo (psi)	2441.5
Temperatura en cabeza de pozo (°F)	107.06
Temperatura en fondo de pozo (°F)	136.9
Gravedad API	32.8
Gravedad específica del agua	1.0
Gravedad específica del gas	0.701
Caudal de aceite (bbl/day)	3607.54
Caudal de agua (bbl/day)	0.0
Relación gas-líquido (sfc/STB)	620
Ángulo de inclinación θ	90

DATOS	DE ENTRA	DA	1		DATOS	DE SALIDA		_
Profundidad	500	ft	1	<b></b>	DATO	)S DE POZ	0	
Diametro	3.07	in		N	Longitud (ft)	Temp (°F)	dP (psia)	P (p
WHP	2426.8	psi		0	0	107.06	0	2
WHT	107.06	۶		1	33.33333333	109.0493	11.68495	24
ЗНТ	136.9	'F		2	66.66666667	111.0387	11.67112	246
API	32.8		•	3	100	113.028	11.65734	241
WGS	1			4	133.3333333	115.0173	11.6436	- 24
GSG	0.701		_	5	166.6666667	117.0067	11.62991	243
Qo	3607.54	STB/d		6	200	118.996	11.39573	- 25
Qw	0	STB/d		7	233.3333333	120.9853	11.38429	252
GLR	620	sfc/STB		8	266.6666667	122.9747	11.37289	- 25
oecciones 🛛	15		•	9	300	124.964	11.36151	- 25
Angulo	90			10	333.3333333	126.9533	11.35017	- 25
			11	366.6666667	128.9427	11.33887	25	
CALCULAR			12	400	130.932	11.32759	25	
_				13	433.3333333	132.9213	11.31634	253
DATOS	6 de salid	A		14	466.6666667	134.9107	11.30511	26
		_	-	15	500	136.9	11.29392	26
GOR WOR BHP Qai	620 0 2613.223 48.61	psi	l					

Figura 30. Resultados para la línea de flujo vertical U2 por el método de Beggs y Brill, programado en Excel. [Autores]

Para el pozo U2 ( $\theta$  = 90), la presión en fondo de pozo, es decir a 500 ft de profundidad, tiene un valor de presión en fondo de pozo calculado de 2613.233 psi. La literatura reporta que el valor en este nodo es de 2614.7 psi. Al comparar estos dos valores el valor calculado es un buen estimativo de la presión resultando un error de 0.056% en su cálculo, como se muestra en la tabla 11.

Tabla 11. Comparación de resultados para la línea de flujo vertical U2
[Autores]

Presión en fondo de pozo medido (psi)	Presión en fondo de pozo calculado (psi)	Error calculado (%)
2614.7	2613.233	0.056



Figura 31. Perfil de Presión calculado para la línea de flujo vertical U2. [Autores]

La tabla 12 presenta los datos de entrada correspondientes línea de flujo vertical U3, para flujo vertical ( $\theta$  = 90).

Parámetros	Valor
Longitud (ft)	500
Diámetro interno de la tubería (in)	2.875
Presión en cabeza de pozo (psi)	1705
Temperatura en cabeza de pozo (°F)	107.06
Temperatura en fondo de pozo (°F)	175
Gravedad API	32.8
Gravedad específica del agua	1.0
Gravedad específica del gas	0.701
Caudal de aceite (bbl/day)	1500
Caudal de agua (bbl/day)	0.0
Relación gas-líquido (sfc/STB)	910
Ángulo de inclinación $\theta$	90

Tabla 12. Datos correspondientes a la línea de flujo vertical U3. [Benítez, 2004]

DATOS	DE ENTRA	DA	]		DATOS	DE SALID	A	
Profundidad	500	ft	1	DATOS DE POZO				
Diametro	2.875	in	1	N	Longitud (ft)	Temp (°F)	dP (psia)	P (psia)
WHP	1690.3	psi	1	0	0	107.06	0	1704.99
WHT	107.06	'F	1	1	33.33333333	111.5893	8.493958	1713.484
BHT	175	Έ	1	2	66.66666667	116.1187	8.452975	1721.937
API	32.8		-	3	100	120.648	8.412601	1730.35
WGS	1			4	133.3333333	125.1773	8.372808	1738.722
GSG	0.701		_	5	166.6666667	129.7067	8.333573	1747.056
Qo	1500	STB/d	1	6	200	134.236	8.294874	1755.351
Qw	0	STB/d	1	7	233.3333333	138.7653	8.25669	1763.607
GLR	910	sfc/STB	1	8	266.6666667	143.2947	8.219001	1771.826
Secciones	15		-	9	300	147.824	8.181792	1780.008
Angulo	90			10	333.3333333	152.3533	8.145045	1788.153
	J	-		11	366.6666667	156.8827	8.108744	1796.262
CALC	ULAR			12	400	161.412	8.072877	1804.335
			_	13	433.3333333	165.9413	8.037429	1812.372
DATOS	6 DE SALID	A		14	466.6666667	170.4707	8.002389	1820.375
		_		15	500	175	7.967744	1828.343
GOR WOR BHP	910 0 1828.343	i psi	]					
Qgi	48.61	1						

Figura 32. Resultados para la línea de flujo vertical U3 por el método de Beggs y Brill programado en Excel. [Autores]

Para el pozo U3 ( $\theta$  = 90), la presión en fondo de pozo, es decir a 500 ft de profundidad, tiene un valor calculado de 1828.353 psi. La literatura reporta que el valor en este nodo es de 1814.7 psi. Al comparar estos dos valores el valor calculado es un buen estimativo de la presión resultando un error de 0.752% en su cálculo, como se muestra en la tabla 13.

Tabla 13. Comparación de resultados para la línea de flujo vertical U3	3.
[Autores]	

Presión en fondo de pozo medido (psi)	Presión en fondo de pozo calculado (psi)	Error calculado (%)
1814.7	1828.353	0.752



**Figura 33.** Perfil de Presión calculado para la línea de flujo vertical U3. [Autores]

Al observar los resultados calculados de la presión en fondo con el método de Beggs y Brill, respecto a los datos registrados en la literatura, se puede concluir que es un modelo que acierta con un margen error mínimo, dando buenos estimativos de la presión para cualquier punto en el pozo.

#### 5.2 VALIDACIÓN DEL MODELO SIMPLIFICADO DE RAJIV SAGAR, D. R. DOTY Y ZELLMIR SCHMIDT PARA LA PREDICCIÓN DEL PERFIL DE TEMPERATURA PARA POZOS PETROLEROS

Con el fin de validar el método de Beggs y Brill, se tomaron como referencia datos del pozo U4 encontrados en la literatura [Sagar, Doty & Schmidt, 1991], los cuales contienen los datos suficientes para realizar el estudio.

El pozo U4 produce por medio de levantamiento artificial gas-lift; las tablas 14, 15, 16 y 17 muestran los datos de entrada para el pozo U4. La difusividad termal de la tierra se considera igual a 0.04 ft2/hr.

Tubería	Profundidad del pozo (ft)	6792
	Diámetro externo (in)	2.875
	Diámetro interno (in)	2.75
Revestimiento	Base (ft)	6792
	Peso (lbm/ft)	17
	Diámetro externo (in)	5.5
	Inclinación	90
	Radio wellbore (in)	3.75

Tabla 14. Estado mecánico del pozo U4. [Sagar, 1991]

Tabla 15. Producción del pozo U4. [Sagar, 1991]

Caudal de aceite (bbl/dia)	6.8
Caudal de agua (bbl/dia)	13.3
Caudal de gas inyectado (ft3/sec)	1.959
Profundidad de inyección de gas (ft)	3544

Tabla 16. Propiedades de los fluidos del pozo U4. [Sagar, 1991]

	<u> </u>
Gravedad API	35
Gravedad específica del agua	1
Gravedad específica del gas	0.75
Relación gas-líquido (scf/STB)	10

Tabla 17. Datos del pozo U4. [Sagar, 1991]

Presión en cabeza de pozo (psi)	174
Temperatura de yacimiento (°F)	237.2
Temperatura en cabeza de pozo (°F)	57
Secciones a dividir el pozo	15

La figura 34 muestra los datos ingresados en Excel para calcular el perfil de temperatura por medio del método simplificado de Sagar et al. y sus respectivos resultados.



Figura 34. Resultados para el pozo U4 por el método de Sagar et al., programado en Excel. [Autores]

La tabla 18 muestra los resultados del perfil de temperatura calculado comparado, con los datos medidos en pozo, y el error calculado de la predicción.

	Temperatura Temperatura		
Profundidad (ft)	calculada (°F)	medida (°F)	% error
0	73.55	73.55	0.000
452.8	81.29	78.67	3.330
905.6	84.70	85.6	1.048
1358.4	95.29	95.82	0.556
1811.2	109.85	104.995	4.628
2264	125.59	117.968	6.461
2716.8	141.07	128.335	9.927
3169.6	155.71	142.228	9.481
3622.4	169.30	154.255	9.752
4075.2	181.79	170.465	6.645
4528	193.23	182.607	5.819
4980.8	203.69	193.663	5.178
5433.6	213.24	204.79	4.126
5886.4	221.96	216.152	2.686
6339.2	229.92	228.054	0.819
6792	237.20	237.2	0.000

Tabla 18.	Comparación	de resultados	pozo U4.	[Autores]
	e en paraeren		p 0 2 0 0 11	[,

En los resultados del modelo simplificado de Sagar se observa que en algunos puntos el error calculado es mayor que en otros, ésto ocurre debido a que los datos reales no tienen una tendencia definida, sin embargo el modelo tiene una alta aceptabilidad del perfil de temperatura, prediciendo con un margen de error menor al 10%.

La figura 35 muestra el perfil de temperatura calculado por el software, programado en Excel, comparado con el perfil real del pozo.



Figura 35. Perfil de temperatura calculado para el pozo U4. [Autores]

### 5.3 ACOPLE DEL PERFIL DE PRESION CON EL PERFIL DE TEMPERATURA

En la predicción del perfil de presión se hace uso de la temperatura para calcular las propiedades PVT en cada punto del sistema, es por esta razón que en el perfil de presión de Beggs & Brill se determina la temperatura de manera lineal a través del gradiente de temperatura del formación. El valor del gradiente de temperatura de la tierra comúnmente es igual a 0.015 °F/ft, aunque es posible calcularlo con los valores de temperatura en cabeza y fondo de pozo, y la profundidad.

Este fenómeno ocurre de manera similar en la predicción del perfil de temperatura, debido a que se necesitan los valores de presión para calcular las propiedades PVT en cada punto del pozo. En la predicción del perfil de

temperatura se determinan los valores de la presión por medio del gradiente de presión natural del agua (0.465 psi/ft).

Por esta razón es necesario el acople de ambos modelos, ya que ambos modelos son dependientes uno del otro.

La figura 36 muestra el diagrama de flujo del acople de ambos modelos, es decir del modelo del perfil de presión con el modelo del perfil de temperatura.



Figura 36. Diagrama de flujo del acople de los perfiles de presión y temperatura. [Autores]

# 5.4 VALIDACIÓN DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO CRISTALINO

La validación del modelo cinético se realizó a través de datos reportados en la literatura. Se seleccionaron dos artículos encontrados en las bases de datos SPE y ScienceDirect que se relacionan con el tema de interés, ya que estos contienen toda la información necesaria para validar el modelo del programa.

En los documentos seleccionados se estudió el crecimiento cristalino, determinando que el mecanismo que controla el crecimiento del cristal es superficial, mecanismo en el cual se basa el modelo cinético desarrollado para el software USCOINCRUSTACIÓN.

El análisis se hará para la calcita y la celestita pues son las sales que tienen la mayor cantidad de datos disponibles que se necesitan para validar el modelo. Si los resultados del análisis para estas sales son menores del error absoluto  $1 \times 10^{-6}$ , el modelo será válido para los demás minerales que se incluyen en el programa (barita, yeso, anhidrita, hemidrita, halita y siderita), por ser un modelo general aplicable a cualquier mineral.

**5.4.1 Validación de la celestita.** La validación se hizo con datos de crecimiento cristalino de la celestita encontrado en la literatura [Hamdona, 2009], Quienes realizaron 23 experimentos para medir la velocidad de crecimiento de la celestita en soluciones acuosas, con índices de saturación diferentes. Para la validación del modelo cinético se tomaron los experimentos 1 y 2. Los resultados se muestran en la tabla 19.

No. de		Rata de crecimiento cristalino
experimento	SR	G 10 <sup>-6</sup> (mol min <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup> )
1	2.0	0.671
2	2.5	1.098

Tabla 19. Datos experimentales de crecimiento cristalino. [Hamdona, 2	2009]
---	-------

Para convertir las unidades del crecimiento cristalino mol min<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup> a unidades cm/sec, se multiplicó por el volumen molar de la celestita (Vm celestita = 46.3848 cm<sup>3</sup>/mol). De igual manera se calculó el índice de saturación IS a partir la relación de saturación SR. Los resultados se muestran en la tabla 20.

**Tabla 20.** Datos experimentales de crecimiento cristalino en unidades cm sec<sup>-1</sup> [Autores]

[/(d(0)00]					
No. de		Rata de crecimiento			
experimento IS		cristalino G $10^{-11}$ (cm sec <sup>-1</sup> )			
1	0.30103	5.18737			
2	0.39794	8.48842			

Las pruebas experimentales se realizaron a presión atmosférica y temperatura de 25 °C (77F). A estas condiciones normalmente el agua tiene una densidad de 62.27 Lbm/ft<sup>3</sup> y una viscosidad de 0.9 Cp.

Para la predicción de la tasa de crecimiento cristalino debe tenerse en cuenta el flujo existente en los fluidos, en este caso la turbulencia generada por el impulsor en el experimento. Debido a que la cantidad de solución usada en las pruebas fue de 500ml y al no conocer las características del impulsor usado, se consideró el diámetro del impulsor igual a 4.5 pulgadas. De esta manera puede calcularse el número de Reynolds para la simulación (Ecuación 5.1).

 $NRe = D^2 N \frac{\rho}{\mu} \tag{5.1}$ 

Donde *D* es el diámetro del impulsor, *N* son las revoluciones por minuto del impulsor,  $\rho$  es la densidad de la solución y  $\mu$  es la viscosidad de la solución.

Según la ecuación 5.1, el número de Reynolds estimado para la predicción es igual a 5053.95, ya que las pruebas de los experimentos 1 y 2 se realizaron a 200 rpm.

Para lograr un índice de saturación cercanos a los de la prueba se tomaron las siguientes concentraciones de los iones estroncio y sulfato.

No. De experimento	[Sr] mg/L	[SO <sub>4</sub> ] mg/L
1	107	107
2	120	120

 Tabla 21. Concentraciones de los iones estroncio y sulfato. [Autores]

A pesar de que los experimentos se realizaron a una misma temperatura, para la simulación fue necesario variar la temperatura, pues los cálculos cinéticos hacen uso del comportamiento del tiempo de inducción respecto la temperatura (pendiente de los datos log(tind) vs 1/log(SR)<sup>2</sup>).

📕 USCOINCRUSTACIÓN - [Nuevo proyecto 1]		
Archivo Ver Ventanas Ayuda		
Caudales de producción	Concentración de las especies	
Agua/Día (STB): 0	Cationes (mg/L)	Aniones (mg/L)
Aceite/Día (STB): 0	Bario: 0	Bicarbonato: 0
Gas/Día (MSCF): 0		Cathonato: 0
Tipo de modelo		
Modelamiento Químico	Estroncio: 107	Cloruro: 0
Modelamiento Termodinámico	Ніепто 0	Fluoruro: 0
Modelamiento Termodinámico para mezcla de aguas		
Modelamiento Cinético	Magnesio:	
Modelo de Yacimiento	Manganeso: 0	Sulfato: 107
pH	Potasio 0	Sulfuro: 0
pH (STP): 8.5	Sodio:	
Datos cinéticos		
Viscosidad Agua (Cp): 0.9	Zinc: 0	
Densidad Agua (Lbm/ft3): 62.27	Alcolinidad (mg/L):	Densidad Calc. (STP) (q/L): 1
Número de Reynolds: 5053.95		
Densión of Tamana turn	Acetatos (mg/L): 0	CO2% 0
	TDS medido (mg/L): 0	H2S% 0
Número de entradas 5		
Presión Temperatura (psi) (°F)		
14.7 65		
14.7 70		
14.7 77		
14.7 85		
14.7 90		
Usuario: Campo: Pozo:		

Figura 37. Datos de entrada para la simulación de la celestita - prueba 1. Software USCOINCRUSTACIÓN. [Autores]

📓 US	📓 USCOINCRUSTACIÓN - [Resultados: Modelamiento termodinámico]							
	Archivo Ver Resultados Ventanas Ayuda							
:   🗅	<b>;</b>							
C	alcita Halita	Barita Anhidri	ta Yeso Hemidrit	a Celestita Siderit	а			
	Modelo	de Oddo y	/ Tomson					
	Presión (psi)	Temperatura (°F)	Кѕр	Índice de saturación	Precipitado (b/día)	Crecimiento Cristalino G (cm/sec)		
	14.7	65	3.230139E-07	0.328468	0.0000	1.781763E-11		
	14.7	70	3.299312E-07	0.316854	0.0000	1.595935E-11		
	14.7	77	3.369412E-07	0.304290	0.0000	1.391304E-11		
	14.7	85	3.411035E-07	0.294951	0.0000	1.217979E-11		
	14.7	90	3.416543E-07	0.291702	0.0000	1.134915E-11		
	<					>		

Figura 38. Resultados de la simulación de la celestita - prueba 1. Software USCOINCRUSTACIÓN. [Autores]

📓 USCOINCRUSTACIÓN - [Nuevo proyecto 1]		
🛐 Archivo Ver Ventanas Ayuda		
Caudales de producción	Concentración de las especies	
Agua/Día (STB): 0	Cationes (mg/L)	Aniones (mg/L)
Aceite/Día (STB): 0	Bario: 0 E	Bicarbonato: 0
Gas/Día (MSCF): 0	Calcio: 0 C	Carbonato: 0
Tipo de modelo		
Modelamiento Químico	Estroncio: 120 C	Joruro: 0
Modelamiento Termodinámico	Hierro 0 F	luoruro: 0
Modelamiento Termodinámico para mezcla de aguas		
Modelamiento Cinético	Magnesio:	
Modelo de Yacimiento	Manganeso: 0 S	Sulfato: 120
pH	Potasio 0 S	Sulfuro: 0
pH (STP): 8.5	Sodio:	
Datos cinéticos		
Viscosidad Agua (Cp): 0.9	Zinc: 0	
Densidad Agua (Lbm/ft3): 62.27	Alasticidad (co. (1.):	Dependent Calo (STP) (a/L):
Número de Reynolds: 5053.95	Alcalinidad (mg/L):	Densidad Calc. (317) (g/t).
	Acetatos (mg/L): 0	CO2% 0
Presión y Temperatura	TDS medido (ma/L): 0	H2S% 0
Crear una lista 🗸		
Número de entradas 5		
Presión Temperatura		
(psi) (°F)		
14.7 65		
14.7 70		
14.7 77		
14.7 85		
14.7 90		
Usuario: Campo: Pozo:		

Figura 39. Datos de entrada para la simulación de la celestita - prueba 2. Software USCOINCRUSTACIÓN. [Autores]

🛐 US	USCOINCRUSTACIÓN - [Resultados: Modelamiento termodinámico]						
	Archivo	Ver Resultad	os Ventanas A	Ayuda			
:   🗅							
	Calcita Halita	Barita Anhidri	ta Yeso Hemidrit	a Celestita Siderit	а		
	Modelo	de Oddo y	/ Tomson				
	Presión (psi)	Temperatura (°F)	Кѕр	Índice de saturación	Precipitado (b/día)	Crecimiento Cristalino G (cm/sec)	
	14.7	65	3.230139E-07	0.410837	0.0000	2.549712E-11	
	14.7	70	3.299312E-07	0.399070	0.0000	2.298456E-11	
	14.7	77	3.369412E-07	0.386287	0.0000	2.018459E-11	
	14.7	85	3.411035E-07	0.376694	0.0000	1.776865E-11	
	14.7	90	3.416543E-07	0.373284	0.0000	1.658677E-11	
	<					>	

Figura 40. Resultados de la simulación de la celestita - prueba 2. Software USCOINCRUSTACIÓN. [Autores]

La tabla 22 muestra el resumen de los resultados obtenidos mediante la simulación del software USCOINCRUSTACIÓN para la celestita.

Tabla 22.	Resultados obtenidos por el software USCOINCRUSTACIÓN para la
	celestita. [Autores]

No. De experimento	IS reportado	IS Simulado	Error IS (%)	G reportado (cm/s)	G calculado (cm/s)	Error absoluto
1	0.30103	0.30429	1.0829	5.18*10 <sup>-11</sup>	1.39*10 <sup>-11</sup>	3.79*10 <sup>-11</sup>
2	0.39794	0.386287	2.9283	8.49 <sup>*</sup> 10 <sup>-11</sup>	2.02 <sup>*</sup> 10 <sup>-11</sup>	6.47 <sup>*</sup> 10 <sup>-11</sup>

**5.4.2 Validación de la calcita.** La validación se hizo con datos de crecimiento cristalino de la calcita encontrados en la literatura. [Zhang, 2000]

El documento establece un modelo cinético para medir la tasa de crecimiento de cristales individuales de calcita en un sistema de flujo. La ecuación de velocidad de crecimiento cristalino y la constante de crecimiento se muestran en las ecuaciones 5.2 y 5.3

$$R_L = Kp \ (SR^{0.5} - 1)^2 \tag{5.2}$$

$$\log Kp = 0.126 \ (IS)^{0.5} - \frac{2400}{T} - 2.11$$
(5.3)

Donde RL es la tasa de crecimiento cristalino en m/s, Kp es la constante de tasa de crecimiento cristalino, SR es la relación de saturación, IS es el índice de saturación y T es temperatura en kelvin.

Para la validación del modelo cinético, aplicado para la calcita, se realizó una simulación a unas condiciones dadas, calculando el índice de saturación y la tasa de crecimiento cristalino. Los resultados de la simulación fueron comparados con la tasa de crecimiento según la ecuación 5.2.

Se realizó la simulación para predecir la velocidad de crecimiento cristalino de la calcita para la temperatura de 100°F. Sin embargo fue necesario variar la temperatura, pues los cálculos cinéticos hacen uso del comportamiento del tiempo de inducción respecto la temperatura (pendiente de los datos log(tind) vs 1/log(SR)<sup>2</sup>). A la temperatura de 100°F normalmente el agua tiene una densidad de 61.99 lbm/ft<sup>3</sup> y una viscosidad de 0.678 Cp.

Las concentraciones de los iones, los caudales y la información adicional requerida para la predicción del crecimiento de cristales en la simulación se muestran en la figura 41.

Los resultados de la simulación se muestran en la figura 42 y en la tabla 23.

USCOINCRUSTACIÓN - INuero proverto 11		
Archivo Ver Ventanas Ayuda		
i 🗅 🖬 🖶		
Caudales de producción	Concentración de las especies	
Agua/Día (STB): 100	Cationes (mg/L)	Aniones (mg/L)
Aceite/Día (STB): 50	Bario: 550	Bicarbonato: 0
Gas/Día (MSCF): 8500	Calcio: 6500	Carbonato: 0
Tipo de modelo		
Modelamiento Químico	Estroncio: 700	Cloruro: 43000
Modelamiento Termodinámico	Hierro 12	Fluoruro: 1
Modelamiento Termodinámico para mezcla de aguas	Magnesio: 54	Hidróxido: 0
Modelamiento Cinético		
Modelo de Yacimiento	Manganeso: 0	Sulfato: 55
pH	Potasio 50	Sulfuro: 0
pH (STP): 7	Sodio: 19872	
Datos cinéticos		
Viscosidad Agua (Cp): 0.678	Zinc: 1	
Densidad Agua (Lbm/ft3): 61.99	Alcalinidad (mg/L): 281	Densidad Calc. (STP) (q/L): 1.045362
Número de Reynolds: 10000		
Presión v Temperatura	Acetatos (mg/L): 10	CO2% 0.27
Crear una lista	TDS medido (mg/L): 70900	H2S% 0.0001
Número de entradas 5		
Presión Temperatura		
(psi) (°F)		
/00 50		
700 100		
700 150		
700 200		
700 250		
Usuario: Campo: Pozo:		

Figura 41. Datos de entrada para la simulación de la calcita. Software USCOINCRUSTACIÓN. [Autores]

La concentración de los iones y el valor de los sólidos totales disueltos (TDS) fueron ajustados de tal manera para que el índice de saturación fuera similar al reportado en la literatura para la calcita.

🗵 US	USCOINCRUSTACIÓN - [Resultados: Modelamiento termodinámico]								
	S Archivo Ver Resultados Ventanas Ayuda								
:   🗅									
Agu	Agua de formación Agua de inyección Agua de formación Vs. Agua de inyección Modulo grafico Precipitado Modulo								
C	alcita Halita	Barita Anhidri	ta Yeso Hemidrita	a Celestita Siderita	а				
	Modelo	de Oddo y	/ Tomson						
	Presión (psi)	Temperatura (°F)	Ksp	Índice de saturación	Precipitado (b/día)	Crecimiento Cristalino G (cm/sec)			
	700	50	4.325381E-09	0.173793	1.1776	6.592916E-09			
	700	100	3.096849E-09	0.683670	3.5151	2.592741E-08			
	700	150	1.74736E-09	1.124966	4.7799	5.306396E-08			
	700	200	7.881337E-10	1.535581	5.6194	1.012454E-07			
	700	250	2.887131E-10	1.926268	6.1346	1.905606E-07			
	<					>			

Figura 42. Resultados de la simulación de la calcita. Software USCOINCRUSTACIÓN. [Autores]

La tabla 23 muestra los resultados del modelo propuesto por el artículo y los resultados simulados por el software USCOINCRUSTACIÓN. El error absoluto fue de 1.0845\*10<sup>-9</sup>.

**Tabla 23.** Resultados obtenidos por el software USCOINCRUSTACIÓN para la calcita [Autores]

Índice de saturación IS	Relación de saturación SR	Crecimiento Cristalino G (cm/s)	Constante Kp (m/s)	Crecimiento Cristalino G (cm/s)	Error absoluto
0.68367	4.826918877	2.59274*10 <sup>-8</sup>	1.8852*10 <sup>-10</sup>	2.70119*10 <sup>-8</sup>	1.0845*10 <sup>-9</sup>

#### 6 ESTRUCTURA Y MANUAL DEL PROGRAMA

#### Descripción general del programa.

USCOINCRUSTACIÓN se basa en el mejoramiento de un programa que se desarrolló anteriormente, diseñado para la predicción termodinámica de precipitaciones inorgánicas y evaluación del daño a la formación por incrustaciones, al cual se adicionó el modelo cinético con el objetivo de predecir la velocidad de incrustación en las tuberías de producción. Es un programa de computador desarrollado mediante Visual Studio 2013 en lenguaje "basic", por las ventajas que ofrece en cuanto a velocidad de ejecución, exactitud en los cálculos y por ejecutarse en ambiente Windows que es agradable al usuario.

El programa está diseñado para calcular el índice de saturación (IS) y la masa precipitada (Ib/d) de la calcita (CaCO<sub>3</sub>), anhidrita (CaSO<sub>4</sub>), yeso semihidratado (CaSO<sub>4</sub>.1/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O), yeso (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), barita (BaSO<sub>4</sub>), celestita (SrSO<sub>4</sub>) y halita (NaCl) a diferentes temperaturas y presiones.

Los cálculos realizados se basan en el modelo termodinámico de Oddo y Tomson, cuya base teórica está representada por la teoría de interacción iónica de Pitzer, la cual permite trabajar con amplios rangos de temperatura y presión, además de ser ampliamente aceptada por su versatilidad para el cálculo de los coeficientes de actividad para los diferentes compuestos.

Los cálculos que se adicionaron al programa con el modelo cinético consisten en la determinación del tiempo de inducción (tind), la rata nucleación, el radio crítico y la rata de crecimiento lineal del mineral. El cálculo de estos parámetros permiten estimar la velocidad con la que se reduce el radio interno de la tubería de producción por día y la masa de mineral depositado en la tubería después de un tiempo de producción determinado.

Al ejecutar el programa USCOINCRUSTACIÓN se despliega la pantalla de presentación (Figura 43), donde el usuario puede conocer la aplicación del programa.



Figura 43. Ventana de presentación del programa. [Autores]

Posteriormente aparece la ventana de inicio de sesión donde se introduce el nombre de la persona que va a ejecutar el programa, nombre del campo petrolero y finalmente el nombre del pozo, con el objetivo de mostrar dicha información en sus reportes (Figura 44).

	Inicio de sesión	×
	inclo de sesion	
		Pozo
0		Aceptar Cancelar

Figura 44. Ventana de inicio de sesión del programa. [Autores]

Después de ingresar estos datos se muestra el menú principal, (Figura 45).

USCOINCRUSTACIÓN - [Nuevo proyecto 2]		
Archivo Ver Ventanas Ayuda		Concentración de
	Modelos	iones
Salvar     Predecir     Borrar todo       Caudales de producción     Agua/Día (STB):     Image: Constraint of the con	Concentración de las especies         Cationes (mg/L)         Bario:       0         Bario:       0         Calcio:       0         Estroncio:       0         Hierro       0         Magnesio:       0         Vanganeso:       0         Potasio       0	res (mg/L) bonato: 0 onato: 0 ro: 0 uro: 0 xido: 0 to: 0 ro: 0
Datos cinéticos Viscosidad Agua (Cp): Densidad Agua (Lbm/ft3): Número de Reynolds:	Jouro:         0           Zinc:         0           Alcalinidad (mg/L):         0           Acetatos (mg/L):         0           DS motifier (mg/L):         0	ansidad Calc. (STP) (g/L): 1 )2% 0 25% 0
(Seleccione una opción) V		
↓ Menú para Ingreso de Presión y Temperatura	Datos modelo cinético (crear lis	Alcalinidad, Acetatos, TDS, sta) CO2 % y H2S %
Usuario: Campo: Pozo:		

Figura 45. Menú principal del programa. [Autores]

Al lado derecho de la ventana de menú principal (Figura 45), están las casillas para ingresar los datos fisicoquímicos del agua.

Al lado izquierdo de la pantalla aparece el área de selección de los diferentes modelos que tiene el programa para determinar la tendencia al "scaling" y la predicción de precipitación y depositación de inorgánicos (o velocidad de crecimiento de los minerales).

- Modelamiento químico
- Modelamiento termodinámico
- Modelamiento termodinámico para mezclas de agua
- Modelamiento cinético
- Modelamiento de yacimiento

En la sección <u>Presión y Temperatura</u> hay una pestaña para seleccionar la forma de ingreso de estas variables, al presionar sobre ella se despliegan las opciones que tiene el programa para ingresar sus valores.

pH (STP):	0
Presión y Temperatura	
(Seleccione una opción)	
Valor único Rango de valores	
Crear una lista Perfil de Presión y Temp	eratura

Figura 46. Opciones para ingresar presión y temperatura. [Autores]

En <u>Valor único</u>, se ingresa un solo valor de presión y temperatura, al cual se calculan los parámetros que involucra cada modelo.

Presión	y Tempe	ratura					
	Valor ú	Valor único 👻					
	P(psi)	٥	T(°F)	0	]		
-							

Figura 47. Opción "valor único". [Autores]

En <u>Rango de valores</u> se ingresa el valor inicial y final de la presión y la temperatura y el número de datos en que se desea dividir el rango.

Presión y Temperatura							
Rango o	Rango de valores 🛛 👻						
Pi (psi)		Ti (°F)	0				
Pf (psi)	0	Tf (°F)	0				
Número de valores a calcular 0							
	Pi (psi) Pf (psi) Pf (psi) Número	Pi (psi) Número de valores	Pi (psi) Pf (psi) Número de valores Ti (°F) Tf (°F) Número de valores a calcular				

Figura 48. Opción "Rango de valores". [Autores]

Al seleccionar la opción <u>Crear una lista</u> aparece la casilla número de entradas, donde se indica el número de datos que tendrá la tabla y se procede a ingresar los valores de presión y temperatura requeridos.

Presión y Temperatura							
Crear una lista 🗸 🗸 🗸							
ĺ	Número de entrada	IS					
	Presión (psi)	Temperatura (°F)	_ ^ _				
			— E				
	<b>ا</b>	"	•				

Figura 49. Opción "Crear una lista". [Autores]

Al seleccionar la opción <u>Crear una lista</u> aparece la casilla número de entradas, donde se indica el número de datos que tendrá la tabla y se procede a ingresar los valores de presión y temperatura requeridos. Si se ha seleccionado el modelo cinético se debe ingresar algunos datos adicionales, estos son:

Viscosidad del agua a la temperatura de interés, Cp Densidad del agua a la temperatura de interés, Ibm/ft<sup>3</sup> Numero de Reynolds

Nota: se sugiere usar la opción crear una lista cuando se requiere predecir la tasa de crecimiento cristalino (modelo cinético) para un valor único de presión y temperatura, teniendo en cuenta que se debe mantener la presión constante e ingresar valores diferentes temperatura, incluyendo la temperatura de interés. Esto se debe a que los cálculos cinéticos hacen uso del comportamiento del tiempo de inducción respecto a la temperatura (pendiente de la recta log(tind) Vs. 1/log(SR)<sup>2</sup>). Por esta razón la casilla número de entradas no permitirá valores menores que 5.

Cuando se selecciona el modelamiento cinético junto con la opción crear una lista, en los resultados no se mostrarán cálculos de volumen y masa incrustada, ya que éstos cálculos están en función del tiempo de producción (dato que se ingresa en perfil de presión y temperatura).

Al seleccionar <u>Perfil de Presión y Temperatura</u>, aparece una ventana alterna (Figura 50), en la cual se ingresan los datos que necesita el programa para calcular el perfil de presión y temperatura del pozo.

Los datos requeridos son:

Caudales de agua y aceite, y tiempo de producción

Propiedades de los fluidos Datos del pozo (profundidad, temperatura y presión en cabeza de pozo) Estado mecánico del pozo

Cuando se selecciona el modelo cinético las opciones, Valor único y Rango de valores, son deshabilitadas y las únicas disponibles son <u>Perfil de Presión y</u> <u>Temperatura</u> y <u>crear una lista</u>. Esto se debe a que el modelo cinético requiere una serie de datos que solo se pueden calcular con la información ingresada en estas dos opciones.

**Nota:** al aplicar el modelo cinético las secciones en que se divide el pozo deben ser mayores a 5.

USCOINCRUSTACIÓN - [Perfiles de P)	Caudales y tiempo de producción	Propiedades de los fluidos	Datos de pozo				
Caudales Agua/Día (STB): 0 Aceite/Día (STB): 0 Tiempo de Producción T (meses) Propiedades de Fluidos Gravedad API 0 Gravedad Esp. Agua 0	Estado Mecánico del Pozo Datos de Lubing Diamtro Externo OD (in) Diametro Interno ID (in) Datos de Liner Número de Liners Liner Tope (ft) Base (ft) 0	Número de Casing Número de Casing Casing 1 Base (ft) Peso (Lbs/ft) Diametro Exte Inclinación (G Radio de Hue	g § v 0 0 emo (in) 0 irados) 0 eco 0				
Gravedad Esp. Gas 0 GOR 0	Peso (Lbs/ft) 0 Diametro Externo (in) 0	Casing 2 Base (ft)	0				
WHP (psi)	Radio de Hueco 0	Peso (Lbs/ft) Diametro Exte	0				
BHT (°F) 0 Profundidad de Pozo (ft) 0	Liner 2           Tope (ft)         0           Base (ft)         0	Radio de Hue					
Dato Geológico de la Formación Difusividad Termal de la Tierra (ft2/hr) 0.04	Peso (Lbs/ft) 0 Diametro Externo (in) 0 Inclinación (Grados) 0	Base (ft) Peso (Lbs/ft) Diametro Exte	0 0				
Intervalos de Cálculo Secciones de Pozo (>1) 10	Radio de Hueco 0	Inclinación (G Radio de Hue	rados) 90 eco 0				
Predecir Perfiles							
Seco	ciones de Da pozo geol	atos Estad ógicos d	lo mecánico lel pozo				
Usuario: Campo: Pozo:							
Figura 50. Datos de entrada perfil de presión y temperatura. [Autores]							

Luego de llenar los campos en el formulario de perfil de presión y temperatura, se debe presionar en el botón <u>Predecir Perfiles</u> y se continúa ingresando la información requerida en el formulario del menú principal (Figura 45), en donde además aparecen en la parte superior izquierda, los botones <u>Salvar</u>, <u>Predecir</u> y <u>Borrar todo</u>.

Una vez ingresados la totalidad de los datos, se da clic en los botones <u>Salvar</u> y <u>Predecir</u>, de inmediato aparece la ventana de resultados. En la parte izquierda aparece habilitado el botón para acceder a los resultados del modelo que previamente seleccionado, en este caso como se observa en la figura 51 el <u>Modelo cinético</u>.

Archivo       Ver       Resultados       Ventanas       Ayuda         Image:	USCOINCRUSTACIÓN - [Resultados]				
MODELAMIENTO QUÍMICO       Control de datos         MODELAMIENTO TERMODINÁMICO       TDS medido (mg/L):       1000       Sum. cationes [equiv/litro]       0.079036         MODELAMIENTO TERMODINÁMICO       TDS calculado (mg/L):       3915       Sum. aniones [equiv/litro]       -0.047109         MODELAMIENTO TERMODINÁMICO       Diferencia en fracción       0.593082       Diferencia en fracción       0.253096         MODELAMIENTO CINÉTICO       Densidad Calc. (STP) (g/L):       1.00064       Diferencia en fracción       0.253096	Archivo Ver Resultados Venta	nas Ayuda			
MODELAMIENTO QUÍMICO       TDS medido (mg/L):       1000       Sum. cationes [equiv/litro]       0.079036         MODELAMIENTO TERMODINÁMICO       TDS calculado (mg/L):       3915       Sum. aniones [equiv/litro]       -0.047109         MODELAMIENTO TERMODINÁMICO       Diferencia en fracción       0.593082       Diferencia en fracción       0.253096         MODELAMIENTO CINÉTICO       Densidad Calc. (STP) (g/L):       1.00064       Diferencia en fracción       0.253096					
MODELAMIENTO TERMODINÁMICO       TDS medido (mg/L):       1000       Sum. cationes [equiv/litro]       0.079036         MODELAMIENTO TERMODINÁMICO       TDS calculado (mg/L):       3915       Sum. aniones [equiv/litro]       -0.047109         MODELAMIENTO TERMODINÁMICO       Diferencia en fracción       0.593082       Diferencia en fracción       0.253096         MODELAMIENTO CINÉTICO       Densidad Calc. (STP) (g/L):       1.00064       Image: Construction of the section of th		Control de datos			
MODELAMIENTO TERMODINÁMICO       TDS calculado (mg/L):       3915       Sum. aniones [equiv/ltro]       -0.047109         MODELAMIENTO TERMODINÁMICO       Diferencia en fracción       0.593082       Diferencia en fracción       0.253096         MODELAMIENTO CINÉTICO       Densidad Calc. (STP) (g/L):       1.00064       1.00064       1.00064	NODED IN ETTO COMMOD	TDS medido (mg/L):	1000	Sum. cationes [equiv/litro]	0.079036
MODELAMIENTO TERMODINÁMICO PARA MEZCLA DE AGUAS Diferencia en fracción 0.593082 Diferencia en fracción 0.253096 Densidad Calc. (STP) (g/L): 1.00064 MODELAMIENTO CINÉTICO	MODELAMIENTO TERMODINÁMICO	TDS calculado (mg/L):	3915	Sum. aniones [equiv/litro]	-0.047109
Densidad Calc. (STP) (g/L): 1.00064 MODELAMIENTO CINÉTICO	MODELAMIENTO TERMODINÁMICO PARA MEZCIA DE AGUAS	Diferencia en fracción	0.593082	Diferencia en fracción	0.253096
MODELAMIENTO CINÉTICO		Densidad Calc. (STP) (g/L):	1.00064		
	MODELAMIENTO CINÉTICO				

Figura 51. Ventana de resultados. [Autores]

Se debe presionar el botón <u>Modelamiento Cinético</u> para tener acceso al menú de resultados (Figura. 52), en él aparecen calculados todos los parámetros termodinámicos y cinéticos que intervienen en la nucleación y depositación de minerales (índice de saturación, Radio crítico y Crecimiento lineal del cristal, además la reducción del radio de la tubería por día, el diámetro que tendría la tubería y la masa de mineral que se depositaría al tiempo de producción determinado inicialmente).

3 L	JSCOINCRUSTACIÓ	N - [Resultados: M	odelamiento termo	odinámico]					
	Archivo Ver	Resultados V	entanas Ayuda						
A	gua de formación A Calcita Halita Ba Modelo de	gua de inyección A rita Anhidrita Yes OddoyTor	igua de formación Vs so Hemidrita Cel MSON	s. Agua de inyección lestita Siderita	Modulo grafico Pre	cipitado Module	o gráfico iones Dañ	o a la Formación	
	tind (sec)	Radio Crítico de Núcleo (cm)	Crecimiento Cristalino G (cm/sec)	Reducción ID tubing (in/dia)	ID tubing a tiempo de prod. T (in)	Volumen Incrustado ; tiempo de prod. T (ft3)		Profundidad Vs. Presión Presión (psia)	Profundidad Vs. Temperatura Temperatura (°F)
	45207.45	1.089654E-07	2.80631E-09	-0.0001909174	2.869272	0.1184592	0	1000 2000 3000	0 50 100 150 200
	196048.8	1.200045E-07	1.67189E-09	-0.0001137412	2.871588	0.07060197	0+		
	313436.5	1.25742E-07	1.576614E-09	-0.0001072594	2.871782	0.06657884	-		│
	289872.7	1.280885E-07	1.839429E-09	-0.0001251391	2.871246	0.07767136	-		
	155541.5	1.269783E-07	2.612124E-09	-0.0001777067	2.869669	0.1102713	2000-		2000
	66593.88	1.241639E-07	2.796242E-09	-0.0001902325	2.869293	0.1180355	-		│
	27422.41	1.206408E-07	3.009463E-09	-0.0002047383	2.868858	0.1270251	-		
	8562.324	1.149181E-07	3.399707E-09	-0.0002312871	2.868061	0.1434788	E 4000-	<u>\</u>	₹ <sup>4000</sup>
	3981.294	1.112969E-07	3.639382E-09	-0.0002475926	2.867572	0.1535772	dida		gi g
	1915.667	1.075644E-07	3.899119E-09	-0.0002652629	2.867042	0.1645255	- Second	<u>\</u>	
	984.1981	1.040616E-07	4.160445E-09	-0.0002830413	2.866509	0.1755357	<u> </u>		
	534.2369	1.007186E-07	4.427751E-09	-0.0003012265	2.865963	0.1867948			
	304.1421	9.748943E-08	4.70537E-09	-0.0003201134	2.865396	0.1984896	0000	<u>\</u>	0000
	180.6409	9.434401E-08	4.998321E-09	-0.0003400433	2.864799	0.2108215	8000-	$\sim$	8000
	112.6662	9.140396E-08	5.29496E-09	-0.000360224	2.864193	0.2233131			
	<					>	10000		10000

Figura 52. Menú de los resultados del modelo cinético. [Autores]

Al lado derecho de la tabla de resultados se despliegan dos gráficas, la primera es el perfil de presión y la segunda el perfil de temperatura.

Las demás gráficas de presión y temperatura, en la parte inferior representativas de los cálculos que se realizan en el modelamiento cinético (Figura 35).



Figura 53. Graficas de los resultados del modelamiento cinético. [Autores]

En la parte superior del menú de resultados están los botones para visualizar los resultados de cada uno de los minerales (calcita, halita, anhidrita, yeso, hemidrita, celestita y siderita) En la ventana <u>módulo gráfico cinético</u>, aparecen los gráficos que muestran en que punto de la tubería cada uno de los minerales tiene mayor tendencia a depositarse, además del crecimiento cristalino resultado de todos los minerales (Figura 54).



Figura 54. Módulo gráfico cinético. [Autores]
## CONCLUSIONES

Se logró acoplar al software, el método de Beggs y Brill para la predicción del perfil de presión y el método de Sagar et al., para el perfil de temperatura. Ambos métodos se validaron con datos de la literatura, obteniéndose un ajuste con grado alto de aceptabilidad (error relativo <10%).

El acople del modelo cinético al software fue exitoso, su validación se realizó usando datos encontrados en la literatura para la calcita y la celestita. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios, pues están dentro del rango de error absoluto establecido (1\*10<sup>-6</sup>), por lo tanto al ser un modelo general, su validez se extiende a los demás minerales incluidos en este estudio.

Mediante el acople de los perfiles de presión y temperatura, y el acople del modelo cinético, el software diseñado calcula, a un tiempo de producción determinado, la reducción del diámetro de la tubería y la cantidad de material incrustado y el perfil de crecimiento cristalino total a lo largo del pozo.

A lo largo del estudio se observó que un índice de saturación mayor a cero, no es una condición suficiente para que haya depósito de incrustaciones, pues si los núcleos cristalinos que se han formado no superan el tamaño crítico, éstos se redisolverán aun cuando la salmuera esté saturada. Se requiere entonces superar la energía de activación, que es la energía necesaria para que un núcleo alcance el tamaño crítico, para que comience el crecimiento y agregación de cristales a la pared de la tubería.

## Bibliografía

ALIMI, F.; ELFIL, H.; GADRI, A. Kinetics of the Precipitation of Calcium Sulfate Dihydrate in a Desalination Unit. Desalination; (February 2003); p. 8. Desalination 157 (2003) 9-16.

ATKINS, P. W., "Physical Chemistry," 3rd ed. Oxford Univ. Press, Oxford, 1986.

BEDOYA RIOS, Sandra Viviana; FONTECHA CALDERÓN, Diana Carolina; Desarrollo de una herramienta computacional con correlaciones de flujo multifásico aplicando el factor de ajuste para la viscosidad de crudos pesados; UIS; 2010.

BEIRUTE, R.M. Circulating and shut-in well-temperature-profile simulator. SPE.Amoco cpoduction Co. September. 1991.

BENAVENTE GARCÍA, David. Modelización y Estimación de la Durabilidad de Materiales Pétreos Porosos frente a la Cristalización de Sales. Alicante, 2002, 291 h. Tesis de Doctorado. Universidad de Alicante. Facultad de Ciencias. Departamento de Ciencias de la tierra y del Medio Ambiente: <bibliotecavirtual.migueldecervantes>.

BENITEZ CENTENO, Omar Christian. Modelación de flujo bifásico a través de pozos petroleros. Centro nacional de investigación y desarrollo tecnológico. Cuernava, Morelos. Diciembre 2004.

BERNER R.A. Principles of Chemical Sedimentary. MacGraw-Hill, New York. 1971. 240 p.

BHANDARI, Narayan; KAN, Amy T.; ZHANG, Fangfu; DAI, Zhaoyi; YAN, Fei; LIU, Ya; ZHANG, Zhang; BOLANOS, Valerie; WANG, Lu; and TOMSON, Mason B. The Effect of Pressure and TDS on Barite Scaling Kinetics. En: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry (13 -15 April 2015); 15 p. SPE-173790-MS.

BOERLAGE, Siobhàn F.; KENNEDY, Maria D.; BREMERE, Ingrida; WITKAMP, Geert Jan; VAN der HOEK, Jan Peter; SCHIPPERS, Jan C. Stable Barium Sulphate Supersaturation in Reverse Osmosis. En: Journal of Membrane Science (5 June 2000); 16 p. 179 (2000) 53-68.

BONILLA CAMACHO, LUIS FERNANDO. Productividad de Pozos de Hidrocarburos. Universidad Surcolombiana. 2010.

BRAMLEY, A. S.; HOUNSLOW, M. J.; NEWMAN, R.; PATERSON, W. R. and POGESSI, C. The Role of Solution Composition on Aggregation During Precipitation. Institution of Chemical Engineers. Vol 75, Part A, (February 1997); p. 119-224. 0263-8762.

BRILL, James P.; MUKHERJEE, Hemanta. Multiphase flow in well, Richardson, Texas. 1999.

CUBILLAS, Pablo and MICHAEL W. Anderson. Synthesis Mechanism: Crystal Growth and Nucleation. 2010

D.J. GUNN, M.S. MURTHY. Kinetics and mechanisms of precipitations, Chem. Eng. Sci. 27 (1972) 1293–1313. Citado por: Jan; VAN der HOEK, Jan Peter; SCHIPPERS, Jan C. Stable Barium Sulphate Supersaturation in Reverse Osmosis. En: Journal of Membrane Science (5 June 2000); 16 p. 179 (2000) 53-68. p. 5.

FAN, Chunfang; KAN, Amy T.; and TOMSON, Manson B. Barite Nucleation and Inhibition at 0-200°C, With and Without Hydrate Inhibitors. En: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry (20-22 April 2009); p. 16. SPE 121559.

FLATEN, Ellen Marie; WATTERUD, Geir; ANDREASSEN, Jens-Petter and SEIERSTEN, Mario. Precipitation of Iron and Calcium Carbonate in Pipelines at Varying MEG Contents. En: SPE International Oilfield Scale Conference held in Aberdeen, UK, (28–29 Mayo 2008); 9 p. SPE 114089.

GALBRAITH, S.C.; SCHNEIDER, P.A. Modelling and Simulation of Inorganic Precipitation with Nucleation, Crystal Growth and Aggregation: A new Approach to an Old Method. Chemical Engineering Journal 240 (2014); p. 124-132. 1385-8947.

HAMDONA, Samia K. and HAMZA, Salem M. Influence of polyphosphonates on the precipitation of strontium sulfate (Celestite) from aqueous solutions

HE, S. L.; KAN, A. T.; TOMSON, M. B.; and ODDO, J. E. A New Interactive Software for Scale Prediction, Control, and Management. En: SPE Annual Technical Conference and Exhibition (5-8 October 1997); 13 p. SPE 38801.

HOUNSLOW, Michael J.; BRAMLEY, Allan S. and PATERSON, William R. Aggregation During Precipitation from Solution. A Pore Diffusion–Reaction Model for Calcium Oxalate Monohydrate. Journal of Colloid and Interface Science (1998); p. 203, 383–391. CS985501.

KAN, AMY T.; TOMSON, MANSON B. Scale Prediction for Oil and Gas Production. En CPS/SPE International Oil and Gas Conference and Exhibition, China (8-10 June 2010); 29 p. SPE 132237. p. 2

LADERIAN, A. Prediction of temperatura profile in oil well. Depertment of mining engineering Isafahan university of technology. Isfahan, Iran. 1999.

LIANE G. BENNING and GLENN A. Waychunas. Nucleation, Growth, and Aggregation of Mineral Phases: Mechanisms and Kinetic Controls.2007

TOMSON, Manson B.; KAN, Amy T.; FU, Gongmin; FAN, Chunfang; and SHEN, Dong. Quantitative Evaluation of Calcium Sulfate Precipitation Kinetics in Presence and Absence of Scale Inhibitors. En: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry (20-22 April 2009); 19 p. SPE 121563.

LASAGA A.C. Kinetic theory in the Earth Science. Pr inceton University Press, Princeton. 1998. 811 p.

MILLERO, F.J. The effect of pressure on the solubility of minerals in w ater and sea water. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46:11-22. 1982.

MONCADA CEBALLOS, ANDERSSON STEFANN; GUERRERO ARDILA, DIANA PATRICIA. Evaluación de la caída de presión para sistemas de flujo bifásico (líquido-gas) en tuberías verticales. UIS. 2012.

MULLIN, J.M. Crystallisation. Butterw orth-Heinemann, Oxford. 1993. 527 p.

MULLIN, J.W. "Crystallization", 3ed, Butterworth-Heinemann, 1997. Citado por: ØSTVOLD, Terje; and RANDHOL, Preben. Kinetics of CaCO3 Scale Formation. The Influence of Temperature, Supersaturation and Ionic Composition. En: SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scale (30–31 January 2001); p. 9. SPE 68302.

NANCOLLAS, George H.; WANG, Lijun; HENNEMAN, Zachary J.; and EMMERLING, Patrick P. New Models for Scale Formation and Dissolution. En: NACE International Corrosion Conference and Expo (2007); 9 p. 07050.

ORDÓÑEZ, S., CAÑAVERAS, J.C., BENAVENTE, D. Y BERNABÉU, A. (2000): Introducción a la Cristalografía Práctica, 1<sup>a</sup> ed. Ediciones Universidad de Alicante, 218 p.

ØSTVOLD, Terje; and RANDHOL, Preben. Kinetics of CaCO3 Scale Formation. The Influence of Temperature, Supersaturation and Ionic Composition. En: SPE 3rd International Symposium on Oilfield Scale (30–31 January 2001); p. 9. SPE 68302.

PRIETO, M. Fundamentos de ontogenia mineral. En: Yacimientos minerales: Técnicas de estudio; Tipos; Evolución metalogénica; Exploración (Ed. R. Lunar y R. Oyarzun. Editorial Centro de Estudios Ramón Areces S.A.1991. 3-31.

SAGAR, Rajiv; DOTY, D.R.; SCHMIDT, Zellmir. Predicting temperatura prefiles in a flowing well. SPE. U. of Tulsa. November 1991.

SCHERER, G.W. Freezing gels. Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. 155: 1-25.

SHILIANG, He; KAN, Amy T.; TOMSON, Manson B. Mathematical Inhibitor Model for Barium Sulfate Scale Control. Langmuir (1996); 12(7):1901-5. Citado por: BHANDARI, Narayan; KAN, Amy T.; ZHANG, Fangfu; DAI, Zhaoyi; YAN, Fei; LIU, Ya; ZHANG, Zhang; BOLANOS, Valerie; WANG, Lu; and TOMSON, MASON B. The Effect of Pressure and TDS on Barite Scaling Kinetics. En: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry (13 -15 April 2015); 15 p. SPE-173790-MS. p. 9.

SHIPLEY, H. J.; KAN, A. T.; FU, G.; SHEN, D. and TOMSON, M. B. Effect of Hydrate Inhibitors on Calcite, Sulfates and Halite Scale Formation. En: SPE International Oilfield Scale Symposium (30 May- 1 June 2006); 13 p. SPE 100522.

SÖHNEL, O. Electrolyte crystal-aqueous-solution interfacial tensions from crystallization data. Journal of Crystal Growth. 1982. 57: 101-108.

SÖHNEL, O. Estimation of electrolyte-crystal-aqueous-solution interfacial tension. Journal of Crystal Growth. 1983. 63: 174-176.

SÖHNEL, O. y GARSIDE, J. Precipitation: Basic principles and industrial applications. Butterworth-Heinemann, Oxford. 1992. 389 p.

STUMM, W. y MORGAN, J. Aquatic Chemistry: an Introduction Emphasising Chemical Equilibria in Natural Waters, 2nd ed. Wiley, New York. 1981. 780 p.

TOLAIEB, Benissa; BINGHAM, Ruth and NEVILLE, Anne. Barium Sulfate Kinetics on Steel Surfaces at Different Supersaturation Ratios. En: NACE International Corrosion Conference and Expo (2013); 12 p. 2751.

TOMSON, M. B.; FU, G.; WATSON, M. A. and KAN, A. T. Mechanisms Of Mineral Scale Inhibition. En: SPE Oilfield Scale Symposium (30–31 January 2002); 12 p. SPE 74656.

YEAN, Sujin; AL SAIARI, Hamad; KAN, Amy T.; and TOMSON, Manson B. Iron (II)-Calcium Carbonate: Precipitation Interaction. En: SPE International Oilfield Scale Conference (28–29 May 2008); p. 16. SPE 114064.

YEAN, Sujin; AL SAIARI, Hamad; KAN, Amy T.; and TOMSON, Manson B. Ferrous Carbonate Nucleation and Inhibition. En: SPE International Oilfield Scale Conference (28–29 May 2008); p.19. SPE 114124.

ZAUNER, Rudolf. Scale-up of precipitation processes. 1994

ZHANG Yuping, SHAW Harry, FARQUHAR Rod, DAWE Richard. Cinética de la incrustación de carbonatos - aplicación para la predicción de incrustaciónes en el fondo del pozo. Journal of Petroleum Science & Engineering. 2000

## **ANEXO 1**

## PROPIEDADES QUÍMICAS DE LOS MINERALES EN SOLUCIÓN

El "scale" común en campos petroleros puede ser clasificado en "independiente de pH" y "sensible al pH". La tendencia al "scaling" de sulfatos (sulfato de calcio, barita y celestita) y halita no está en función del pH de la salmuera. Los carbonatos (calcita, dolomita y siderita) y sulfuros son ácidos solubles y su tendencia al scaling está fuertemente influenciada por el pH de la salmuera. Para minerales sensibles al pH, la predicción de scale es más complicada puesto que los factores que controlan el pH de la salmuera también afectan su tendencia al scaling.

**Carbonato de Calcio (CaCO<sub>3</sub>).** Este depósito incrustante es el más común en aguas de campos petroleros y se forma por combinación del ión calcio con iones carbonato o bicarbonato.

$$Ca^{++} + CO_3^{-2} \rightarrow CaCO_3 \quad \downarrow$$
$$Ca^{++} + HCO_3^{-} \rightarrow CaCO_3 \quad \downarrow$$

Si la caída de presión del fondo del pozo a la superficie es de un factor de 5 a 10, o más grande, es razonable esperar que se forme depósito de calcita; esto es particularmente cierto para pozos dulces que no están siendo inundados. La formación de incrustación de calcita es generalmente una consecuencia de la caída de presión que acompaña la producción. Simplemente esta caída de presión remueve dióxido de carbono (CO2) de la solución e incrementa el pH de la solución y causa precipitación de la calcita. También, hay una consecuencia secundaria de la caída de presión; la inherente solubilidad de la calcita en agua salada decrementa con la presión. Los cristales de calcita están compuestos principalmente carbonato de de calcio (CaCO3), pero frecuentemente contiene por encima del 20% de hierro o carbonato de magnesio.

La depositación de carbonato de calcio se presenta preferencialmente cuando:

- Disminuye el contenido de CO<sub>2</sub>.
- Aumenta el pH.
- Disminuye la presión total.
- Aumenta la temperatura (quemadores de los tratadores).
- Disminuye el contenido de sales y sólidos disueltos en el agua (sin incluir los iones calcio), hasta un máximo de cerca de 200000 mg/L.
- Aumenta la turbulencia.

La probabilidad de formación de carbonato de calcio es más factible en rangos de pH alcalino.

Nombre Químico	Fórmula Química	Nombre Mineral	
Depositaciones solubles en agua			
Cloruro de Sodio	NaCl	Halita	
Depositaciones solubles en ácido			
Carbonato de calcio	CaCO <sub>3</sub>	Calcita	
Carbonato de hierro	Fe CO <sub>3</sub>	Siderita	
Sulfuro de hierro	FeS	Trolita	
Óxido de hierro	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita	
Óxido de hierro	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetita	
Hidróxido de magnesio	Mg(OH) <sub>2</sub>	Brucita	
Depositaciones insolubles en ácido			
Sulfato de calcio	CaSO <sub>4</sub>	Anhidrita	
Sulfato de calcio hidratado	CaSO <sub>4</sub> . 2H <sub>2</sub> O	Yeso	
Sulfato de bario	BaSO <sub>4</sub>	Barita	
Sulfato de estroncio	SrSO <sub>4</sub>	Celestita	
Sulfato de bario y estroncio	BaSr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	

Tipos de depositaciones inorgánicas más comunes

Fuente. Oilfield Water Systems. 1986.

El carbonato de calcio se encuentra en el agua producida, como bicarbonato de calcio  $Ca(HCO_3)_2$ , el cual es más soluble que el  $CaCO_3$ , pero como la solubilidad del bicarbonato ( $HCO_3$ ) es directamente proporcional a la cantidad de  $CO_2$  disuelto en el agua, cuando se presenta un incremento en la temperatura y/o caída de presión, el  $CO_2$  se libera del agua y provoca que el carbonato se precipite, esto se puede apreciar en las siguientes ecuaciones:

$$Ca(HCO_3)_2 + calor \uparrow \rightarrow CaCO_3 \quad \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$$
$$Ca(HCO_3)_2 + presión \downarrow \rightarrow CaCO_3 \quad \downarrow + CO_2 \uparrow + H_2O$$

La turbulencia causa precipitación de carbonato de calcio, especialmente en puntos donde existe caída de presión adicional, tales como las perforaciones, choques, bombas de subsuelo, acoples de bombas y varillas, codos, platos desviadores y bombas de superficie.

**Sulfato de Calcio (CaSO<sub>4</sub>).** Las tres fases de sulfato de calcio generalmente se presentan como "scale". Ellas difieren entre sí por el número de moléculas de agua en la fórmula del cristal. El yeso (CaSO<sub>4</sub> \* 2H<sub>2</sub>O) es la fase estable del sulfato de calcio a bajas temperaturas (desde temperatura ambiente hasta cerca de 40 a 90 °C). Por encima de 120°C, anhidrita (CaSO<sub>4</sub>) es la fase comúnmente reportada. A temperaturas intermedias hemihydrita (CaSO<sub>4</sub> \*  $\frac{1}{2}$ 

H<sub>2</sub>O), también llamada "yeso mate", es frecuentemente reportado en salmueras con alto contenido de sólidos disueltos (TDS).

Este tipo de depositación se presenta cuando el ión calcio reacciona con iones sulfato:

$$Ca^{++} + SO_4^{-2} \rightarrow CaSO_4 \downarrow$$

Su mecanismo de formación está precedido en la mayoría de los casos por depositaciones orgánicas; sus cristales son más pequeños, duros y densos que los de CaCO<sub>3</sub>. Con frecuencia las depositaciones de sulfato de calcio en campos petroleros se encuentran en forma de yeso (CaSO<sub>4</sub> \* 2H<sub>2</sub>O), el cual es estable hasta 212°F a presión atmosférica; a temperaturas mayores se forma anhidrita (CaSO<sub>4</sub>) o sulfato de calcio semihidratado (CaSO<sub>4</sub> \* ½ H<sub>2</sub>O).

Las depositaciones aumentan cuando la temperatura es mayor de 96°F y cuando se presentan concentraciones de sales disueltas mayores de 150000 mg/L.

A cualquier temperatura específica, una alta concentración de sal tenderá a favorecer la formación de una fase solida de sulfato de calcio con pocas moléculas de agua en la fórmula del cristal. Los detalles de cómo y cuales condiciones de la solución afectan la relación entre las moléculas de agua y de sulfato de calcio no son conocidas lo suficiente para ser predichas, pero ciertamente se relacionan con la actividad del agua.

En lugares donde existe turbulencia y/o caída de presiones se pueden presentar depositaciones de sulfato de calcio debido a la liberación de gases ácidos. En la depositación de sulfato de calcio la presión no es tan influyente como la temperatura.

**Sulfato de Bario (BaSO**<sub>4</sub>**).** La formación de barita es generalmente consecuencia de mezclar aguas altamente sulfatadas (tales como agua de mar) con agua de formación durante operaciones de inyección de agua o resultado de mezclar salmuera de una zona con alto contenido de bario con salmuera de una zona altamente sulfatada.

Esta clase de depósito inorgánico se presenta cuando se combinan el ión bario con iones sulfato:

$$Ba^{++} + SO_4^{-2} \rightarrow BaSO_4 \downarrow$$

La tabla 18 muestra como el sulfato de bario es el depósito menos soluble dentro de los típicos encontrados en la industria petrolera. Por lo general se encuentra junto con depositaciones de sulfato de estroncio. Tiende a presentarse con mayor frecuencia cuando disminuye la temperatura, el contenido de sales disueltas y la presión.

Tipo de Incrustación	Solubilidad (mg/L)	
Cloruro de sodio	318000	
Yeso	2080	
Carbonato de calcio	53	
Sulfato de bario	2.3	

Solubilidad de diferentes tipos de depositaciones Inorgánicas a 80°F

Fuente. Oilfield Water Systems. 1986.

La solubilidad del sulfato de bario es tan baja, que una vez se combinan iones bario y sulfato, el compuesto resultante se precipita casi de inmediato; por esta razón es raro encontrar cantidades significativas de ambos iones (sulfato y bario) en un mismo tipo de agua. Cuando ambos iones están presentes, normalmente es por el resultado de la mezcla de dos o más aguas o debido a fugas en la tubería de producción, malos trabajos de cementación o por la necesidad de mezclar aguas en proyectos de inyección. La solubilidad del BaSO<sub>4</sub> se incrementa ligeramente con un aumento de temperatura; aún a altas temperaturas resulta muy insoluble.

**Sulfato de Estroncio (SrSO<sub>4</sub>).** Esta depositación inorgánica es más soluble que el sulfato de bario y se forma por la reacción del ión estroncio y los iones sulfato:

 $Sr^{++} + SO_4^{-2} \rightarrow SrSO_4 \downarrow$ 

La posibilidad de formación de depositaciones de sulfato de estroncio aumenta cuando se incrementa la temperatura y el contenido de NaCI hasta un máximo de aproximadamente 125000 mg/L.

Por lo general el sulfato de estroncio se deposita junto con el sulfato de bario y se presenta en proporciones que van desde 1.25% a 15.9% de sulfato de estroncio; el resto del depósito suele ser de sulfato de bario.

**Halita (NaCl).** La precipitación del cloruro de sodio es causada normalmente por la sobresaturación, debida a la evaporación o disminución en temperatura. Por ejemplo, una reducción en la temperatura de 140°F a 86°F genera como resultado la precipitación de 4000 mg/L de NaCl.

La teoría de Pitzer fue derivada de datos termodinámicos de NaCl medidos por Pitzer. Por lo tanto, la predicción de incrustación de halita debería ser exacta por encima de 300 °C. La solubilidad es 6.03 molar o 311.3 g/L a 0 °C. Por eso la halita no se forma en salmueras con TDS menor a 350 000 mg/L. Cuando la salmuera producida está cercana a la saturación con NaCl en fondo de pozo, una pequeña caída en la temperatura puede causar que haya precipitación. Debido a esto, la halita puede ser problemática para un pozo de gas que está

produciendo salmuera con alto TDS y enfría con la caída de presión. Los pozos tienden a ser taponados rápido cuando el IS excede al 0.0.

**Compuestos de Hierro**. Los depósitos de hierro pueden ser originados por dos fuentes, una tiene que ver con los iones de hierro presentes en el agua de producción y otra es el resultado de la corrosión de estructuras metálicas que contengan hierro.

Las aguas de formación normalmente contienen unas pocas partes por millón de hierro natural (máximo 100 ppm) en forma de ión ferroso (Fe<sup>++</sup>) o férrico (Fe<sup>+3</sup>). A pH menores o iguales de 3 se encuentra mayor cantidad de ión férrico, pero a pH mayores de 3 el ión férrico se encuentra en menor cantidad.

El **carbonato de hierro o siderita (FeCO**<sub>3</sub>) tiene una solubilidad de 67 mg/L a  $25^{\circ}$ C. Puesto que muchas aguas del subsuelo contienen grandes cantidades de CO<sub>2</sub> disuelto, las aguas con hierro soluble frecuentemente forman depósitos de FeCO<sub>3</sub>. En estos casos el hierro soluble está presente como bicarbonato de hierro y precipitará principalmente donde la presión cae drásticamente. El bicarbonato de hierro también puede generar hidróxido de hierro.

$$\begin{split} Fe^{2+} + \ 0.25O_2 + \ 2.5\ H_2O &\rightarrow Fe(OH)_{3,\ solido} + \ 2H^+ \ (oxidacion) \\ Ca^{2+} + 2HCO_3^- &\rightarrow CaCO_{3,solido} + \ H_2CO_{3,acuoso} \ (precipitacion) \\ Fe^{2+} + \ 2HCO_3^- &\rightarrow FeCO_{3,\ solido} + \ H_2CO_{3,acuoso} \ (precipitacion) \end{split}$$