

**INCORPORACIÓN DEL MÓDULO DE CORROSIÓN EN TUBERÍAS DE  
PRODUCCIÓN EN PRESENCIA DE H<sub>2</sub>S AL PROGRAMA “SCALE SUITE”**

**MÓNICA ANDREA MORALES CASTRILLÓN  
CRISTIAN LEANDRO LEIVA HERRERA**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
NEIVA, HUILA  
2012**

**INCORPORACIÓN DEL MÓDULO DE CORROSIÓN EN TUBERÍAS DE  
PRODUCCIÓN EN PRESENCIA DE H<sub>2</sub>S AL PROGRAMA “SCALE SUITE”**

**MÓNICA ANDREA MORALES CASTRILLÓN  
CRISTIAN LEANDRO LEIVA HERRERA**

**Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero de Petróleos**

**DIRECTOR  
CARMEN PINZÓN TORRES  
Química**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
INGENIERÍA DE PETRÓLEOS  
NEIVA, HUILA  
2012**

Nota de aceptación

---

---

---

---

---

---

---

Firma del presidente del jurado

---

Firma del primer jurado

---

Firma del segundo jurado

Neiva, Junio de 2012

*A Dios todopoderoso por brindarme la oportunidad y la dicha de la vida, al brindarme una maravillosa familia. A mis padres Fabio y Adalith, por brindarme su apoyo condicional a través de sus consejos, y por depositar su confianza en mí. A mi hermana Leidy por estar conmigo y apoyarme siempre.*

**MÓNICA ANDREA MORALES**

*A Dios por tener una familia maravillosa en la cual me ayudo con sus consejos y palabras de aliento a ser persona correcta. A mis padres por brindarme los recursos necesarios para seguir adelante en mis estudios y proyectos, por depositar el amor y confianza, para realizar los objetivos durante mi carrera, y hermano por brindarme su alegría.*

**CRISTIAN LEANDRO LEIVA**

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Surcolombiana por abrir las puertas a una educación íntegra y formarnos como Ingenieros de Petróleos, al programa de Ingeniería de Petróleos y a todos los docentes que nos transmitieron sus conocimientos para ser grandes profesionales.

A la profesora Carmen Pinzón por el tiempo, dedicación y apoyo brindado durante la elaboración de este proyecto de grado.

A la profesora Matilde Montealegre por su colaboración y guía durante el desarrollo del programa.

A la profesora Luz Marina Botero por su cooperación en la elaboración de este proyecto.

## CONTENIDO

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>2</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>3</b>
<b>1. OBJETIVOS</b>	<b>4</b>
<b>1.1 OBJETIVO GENERAL</b>	<b>4</b>
<b>1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>4</b>
<b>2. CORROSIÓN EN TUBERÍAS DE PRODUCCIÓN EN SISTEMAS CON ÁCIDO SULFÚRICO</b>	<b>5</b>
<b>2.1 CORROSIÓN</b>	<b>5</b>
<b>2.2 NATURALEZA ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN</b>	<b>5</b>
<b>2.3 PROCESOS DE PRECIPITACIÓN</b>	<b>7</b>
<b>2.3.1 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA PRECIPITACIÓN QUÍMICA</b>	<b>7</b>
<b>2.3.2 PRECIPITACIÓN DE SULFUROS METÁLICOS</b>	<b>8</b>
<b>2.3.3 PROPIEDADES DEL ÁCIDO SULFÚRICO</b>	<b>9</b>
<b>2.3.4 SOLUBILIDAD DE H<sub>2</sub>S EN MEDIOS ÁCIDOS</b>	<b>11</b>
<b>2.4 EFECTO DEL H<sub>2</sub>S</b>	<b>14</b>
<b>2.5 NATURALEZA DE LAS PELÍCULAS DE SULFURO DE HIERRO</b>	<b>16</b>
<b>2.5.1 MACKINAWITA</b>	<b>16</b>
<b>2.5.2 FES CÚBICO</b>	<b>16</b>
<b>2.5.3 TROILITA</b>	<b>18</b>
<b>2.5.4 PIRROTITA</b>	<b>18</b>
<b>2.5.5 PIRITA</b>	<b>19</b>
<b>2.5.6 GREIGITA</b>	<b>20</b>
<b>2.6 MODELOS PARA LA PREDICCIÓN DE CORROSIÓN POR H<sub>2</sub>S</b>	<b>20</b>
<b>2.6.1 MODELOS MECANICISTAS</b>	<b>20</b>
<b>2.6.2 MODELOS TERMODINÁMICOS Y ELECTROQUÍMICOS</b>	<b>21</b>
<b>3. PROGRAMA “SCALE SUITE”</b>	<b>23</b>
<b>3.1 MODELAMIENTO QUÍMICO</b>	<b>23</b>
<b>3.1.1 ÍNDICE DE ESTABILIDAD DE STIFF Y DAVIS (IS)</b>	<b>25</b>
<b>3.1.2 MODELO QUÍMICO DE SKILLMAN, MCDONALD Y STIFF</b>	<b>25</b>
<b>3.1.3 MODELO QUÍMICO DE TEMPLETON</b>	<b>28</b>
<b>3.1.4 MODELO DE JACQUES Y BOURLAND</b>	<b>29</b>
<b>3.2 MODELAMIENTO TERMODINÁMICO</b>	<b>30</b>
<b>3.2.1 MODELO TERMODINÁMICO DE TOMSON Y ODDO</b>	<b>31</b>
<b>3.3 ALGORITMO Y PROGRAMACIÓN</b>	<b>33</b>
<b>4. MODELO MATEMÁTICO PARA LA “CORROSIÓN POR H<sub>2</sub>S ACUOSO”</b>	<b>37</b>
<b>5. VALIDACIÓN</b>	<b>45</b>
<b>5.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H<sub>2</sub>S</b>	<b>45</b>

5.1.1 COMPARACIÓN DE LA TASA DE CORROSIÓN (CR)	45
5.1.2 COMPARACIÓN DE LA TASA DE RETENCIÓN DE INCRUSTACIÓN (SRR)	50
5.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA	56
5.2.1 COMPARACIÓN DE LA TASA DE CORROSIÓN (CR)	56
5.2.2 COMPARACIÓ DE LA TASA DE RETENCIÓN DE INCRUSTACIÓN (SRR)	59
6. MANUAL DEL PROGRAMA	62
6.1 INSTALACIÓN DEL PROGRAMA	62
6.2 EJECUCIÓN DEL PROGRAMA	64
6.2.1 EJEMPLO DEL MODELO DE CORROSIÓN	66
6.3 ENTORNO DEL PROGRAMA	72
7. CONCLUSIONES	76
8. RECOMENDACIONES	77
BIBLIOGRAFÍA	78

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1. Esquema de la corrosión de un metal</b>	<b>6</b>
<b>FIGURA 2. Solubilidad de H<sub>2</sub>S en agua</b>	<b>10</b>
<b>FIGURA 3. Regímenes de corrosión en un sistema CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S</b>	<b>15</b>
<b>FIGURA 4. Estructura de la Mackinawita</b>	<b>17</b>
<b>FIGURA 5. Estructura del FeS cúbico</b>	<b>17</b>
<b>FIGURA 6. Estructura de la troilita</b>	<b>18</b>
<b>FIGURA 7. Estructura de la pirrotita</b>	<b>19</b>
<b>FIGURA 8. Estructura de piritita</b>	<b>19</b>
<b>FIGURA 9. Estructura de greigita</b>	<b>20</b>
<b>FIGURA 10. Algoritmo modelo químico “ScaleSuite”</b>	<b>24</b>
<b>FIGURA 11. Algoritmo para el cálculo del índice de estabilidad de Stiff y Davis</b>	<b>26</b>
<b>FIGURA 12. Algoritmo para el modelo químico de Skillman, McDonald y Stiff</b>	<b>27</b>
<b>FIGURA 13. Algoritmo para el modelo de Templeton</b>	<b>28</b>
<b>FIGURA 14. Algoritmo para el modelo de Jacques y Bourland</b>	<b>29</b>
<b>FIGURA 15. Algoritmo del modelo termodinámico de Tomson y Oddo</b>	<b>34</b>
<b>FIGURA 16a. Algoritmo del programa “ScaleSuite”</b>	<b>35</b>
<b>FIGURA 16b. Continuación del algoritmo del programa “ScaleSuite”</b>	<b>36</b>
<b>FIGURA 17. Diagrama esquemático del proceso de corrosión por H<sub>2</sub>S</b>	<b>38</b>
<b>FIGURA 18. Algoritmo para el modelo de corrosión</b>	<b>44</b>
<b>FIGURA 19. Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) para una concentración de H<sub>2</sub>S de 0.04% con respecto al tiempo para diferentes valores de pH.</b>	<b>46</b>
<b>FIGURA 20. Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) para una concentración de H<sub>2</sub>S de 0.1% con respecto al tiempo para diferentes valores de pH.</b>	<b>47</b>



<b>FIGURA 21. Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) para una concentración de H<sub>2</sub>S de 1% con respecto al tiempo para diferentes valores de pH.</b>	<b>47</b>
<b>FIGURA 22. Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) para una concentración de H<sub>2</sub>S de 10% con respecto al tiempo para diferentes valores de pH.</b>	<b>48</b>
<b>FIGURA 23. Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) vs. Concentración de H<sub>2</sub>S, a 1 hr y 24 hr, presión de 1 bar, T=80°C</b>	<b>49</b>
<b>FIGURA 24. Comportamiento de la tasa de retención de incrustación (SRR) con respecto al tiempo, a 1 hr y 24 hr. Presión de 1 bar y temperatura de 80°C y pH 5.0-5.5.</b>	<b>50</b>
<b>FIGURA 25. Comportamiento de la tasa de retención de incrustación con respecto al tiempo para un porcentaje de concentración de 0.04% de H<sub>2</sub>S y un valor de pH de 5.0.</b>	<b>51</b>
<b>FIGURA 26. Comportamiento de la tasa de retención de incrustación con respecto al tiempo para un porcentaje de concentración de 0.1% de H<sub>2</sub>S y un valor de pH de 5.0.</b>	<b>52</b>
<b>FIGURA 27. Comportamiento de la tasa de retención de incrustación con respecto al tiempo para un porcentaje de concentración de 1% de H<sub>2</sub>S y un valor de pH de 5.0.</b>	<b>53</b>
<b>FIGURA 28. Comportamiento de la tasa de retención de incrustación con respecto al tiempo para un porcentaje de concentración de 10% de H<sub>2</sub>S y un valor de pH de 5.0.</b>	<b>54</b>
<b>FIGURA 29. Comportamiento de la tasa de retención de incrustación (SRR) con respecto al tiempo para valores obtenidos del documento de la Nace No. 07655 y del programa “ScaleSuite”</b>	<b>55</b>

<b>FIGURA 30. Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) a una concentración de 1% de H<sub>2</sub>S y temperatura de 60°C, con respecto al tiempo.</b>	<b>57</b>
<b>FIGURA 31. Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) a una concentración de 1% de H<sub>2</sub>S y temperatura de 80°C, con respecto al tiempo.</b>	<b>57</b>
<b>FIGURA 32. Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) y la tasa de retención de incrustación (SRR) con respecto al tiempo para una concentración de H<sub>2</sub>S de 1%. Tiempo de 1 hora</b>	<b>58</b>
<b>FIGURA 33. Comportamiento de la tasa de retención de corrosión (SRR) para una concentración de 1% de H<sub>2</sub>S y temperatura de 60°C, con respecto al tiempo.</b>	<b>59</b>
<b>FIGURA 34. Comportamiento de la tasa de retención de corrosión (SRR) para una concentración de 1% de H<sub>2</sub>S y temperatura de 80°C, con respecto al tiempo.</b>	<b>60</b>
<b>FIGURA 35. Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) y la tasa de retención de incrustación (SRR) con respecto al tiempo para una concentración de H<sub>2</sub>S de 1%. Tiempo de 24 horas</b>	<b>61</b>

## LISTA DE TABLAS

<b>TABLA N°1. Valores de <math>h_+</math> y <math>h</math>.</b>	<b>12</b>
<b>TABLA N°2. Valores de <math>h_G</math> (l/g ión)</b>	<b>13</b>
<b>TABLA N°3. Valores de la constante de Henry para <math>H_2S</math> en agua en función de la temperatura</b>	<b>14</b>
<b>TABLA N° 4. Constantes iónicas para el cálculo de fuerza iónica</b>	<b>24</b>
<b>TABLA N° 5. Concentraciones de <math>H_2S</math> a temperatura de <math>80^\circ C</math>, <math>pH=5</math> y presión de 1 atmósfera.</b>	<b>45</b>
<b>TABLA N°6. Valor de CR a 1 h y 24 h y temperatura de <math>80^\circ C</math></b>	<b>49</b>
<b>TABLA N° 7. Valores de tasa de retención de incrustación (SRR) para concentración de 0.04% de <math>h_2s</math> a diferentes valores de pH</b>	<b>51</b>
<b>TABLA N° 8. Valores de tasa de retención de incrustación (SRR) para concentración de 0.1% de <math>h_2s</math> a diferentes valores de pH</b>	<b>51</b>
<b>TABLA N° 9. Valores de tasa de retención de incrustación (SRR) para concentración de 1% de <math>h_2s</math> a diferentes valores de pH</b>	<b>52</b>
<b>TABLA N° 10. Valores de tasa de retención de incrustación (SRR) para concentración de 10% de <math>h_2s</math> a diferentes valores de pH</b>	<b>53</b>
<b>TABLA N°11. Valor de SRR a 1 h y 24 h y temperatura de <math>80^\circ C</math></b>	<b>55</b>
<b>TABLA N°12. Concentraciones de <math>H_2S</math> a distintas temperaturas y presión de 1 atmósfera.</b>	<b>56</b>
<b>Tabla N°13. Valor de CR a 1 h y 24 h y distintas temperaturas</b>	<b>58</b>
<b>Tabla N°14. Valor de SRR a 1 h y 24 h y distintas temperaturas</b>	<b>60</b>

## RESUMEN

El presente proyecto de grado consiste en la incorporación del módulo de corrosión en tuberías de producción en sistemas con presencia de  $H_2S$ , al programa “*Scale Suite*”, el cual permite predecir la depositación de compuestos inorgánicos integrando programas anteriores creados en el Grupo de Investigación en Comportamiento de Fases “*COFA*” como lo son “*CofaScale*”, “*OilScale*” y “*ScaleMixing*”.

El resultado del trabajo es el “*Scale Suite*” versión 2.0, que además de predecir la depositación de compuestos inorgánicos con base en el cálculo del índice de saturación mediante modelamiento termodinámico y los índices de estabilidad mediante modelos químicos, y la cuantificación de masa precipitada en libras/día para presiones y temperaturas puntuales, incluye el cálculo de la corrosión a un tiempo determinado, en tuberías de producción con presencia de  $H_2S$ . Con base en las concentraciones del  $H_2S_{(aq)}$ , el pH y la temperatura del sistema, se puede calcular la tasa de corrosión (CR) y la tasa de retención de incrustación (SRR).

Este programa cuenta con un mejoramiento del entorno dándole una imagen renovada y más amigable al usuario. El programa se realizó en el lenguaje de programación Visual Basic utilizando la versión express del visual estudio 2010, logrando un excelente acople entre la primera versión del programa “*Scale Suite*” y el módulo de corrosión desarrollado en este trabajo.

La validación del módulo de corrosión presenta una mayor exactitud analizando la influencia de la concentración de  $H_2S$ , que analizando la influencia de la temperatura pero a T ambiente.

## ABSTRACT

This thesis involves the incorporation of the corrosion module in pipes production in systems in the presence of  $H_2S$ , to the program "Scale Suite," which predicts the deposition of inorganic integrating previous programs created in the Research Group "COFA" as are "CofaScale", "OilScale" and "ScaleMixing".

The result of this work is the "Scale Suite" version 2.0, which also predict the deposition of inorganic compounds based on the calculation of the saturation indices based in the thermodynamic modeling and stability indices by chemical models, and quantification of mass precipitated in lbs / day for specific temperatures and pressures, including the calculation of corrosion at a given time on production lines with the presence of  $H_2S$ . Based on  $H_2S(aq)$  concentration, pH and system temperature, the corrosion rate (CR) and the scale retention rate (SRR) could be calculate.

This program has improved the profile by giving a new image and more users friendly. The program was performed in the programming language Visual Basic using the express version of visual studio 2010, achieving an excellent fit between the first version of the "Scale Suite" and the corrosion module developed in this work.

The validation of corrosion module present a better exactitude analyzing the influence of  $H_2S$  concentration, that analyzing the influence of temperature but to ambient temperature.

## INTRODUCCIÓN

Los “scales” comúnmente llamadas incrustaciones, pueden depositarse a lo largo de toda la trayectoria que sigue el agua, ya sea desde los pozos inyectores hasta los equipos de superficie, pasando por los yacimientos. La mayor parte de estas incrustaciones se forman por precipitación de minerales presentes en aguas de formación, o bien como resultado de sobresaturación de la salmuera producida por componentes inorgánicos cuando dos aguas incompatibles se encuentran en el fondo del pozo.

Las incrustaciones pueden desarrollarse en los poros de la formación cercanas al pozo, con lo cual la porosidad y la permeabilidad se ven reducidas, obstruyendo los perforados o formando una capa espesa sobre las paredes de las tuberías de producción, reduciendo el flujo a tal punto que puede producirse en casos extremos, abandono del pozo; pueden además cubrir y deteriorar los equipos de completamiento como las válvulas de seguridad.

La corrosión es otro de los inconvenientes más comunes que se presenta durante las etapas de perforación, terminación y producción de hidrocarburo, causada principalmente por el ácido sulfhídrico y/o dióxido de carbono que se encuentra en los flujos de hidrocarburos. La velocidad de corrosión depende de muchos factores incluyendo la concentración de  $\text{CO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{S}$  en la fase gaseosa, la presión y temperatura del sistema, la presencia de sólidos, las propiedades de la escama producto de la corrosión, el comportamiento de la fase y la velocidad de flujo, el régimen de flujo, el pH del medio, las características del material y las concentraciones de los varios iones inorgánicos en el agua de formación. La mackinawita es la principal forma de incrustación que se presenta debido a la corrosión por  $\text{H}_2\text{S}$ .

La solución de este tipo de problemas le cuesta a la industria cientos de millones de dólares por año en términos de mantenimiento y pérdidas de producción cuando se deja de extraer crudo. Por tal motivo, los tratamientos de control y prevención de estos problemas deben ser de fácil aplicación y monitoreo.

## **1. OBJETIVOS**

### **1.1 OBJETIVO GENERAL**

Incorporar al programa "SCALE SUITE" un módulo que permita predecir el comportamiento de las tasas de corrosión en tuberías de producción, en sistemas con presencia de H<sub>2</sub>S.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Elaborar un estado del arte sobre el modelamiento de corrosión en sistemas con presencia de H<sub>2</sub>S
- Desarrollar un algoritmo que permita modelar las tasas de corrosión en tuberías de producción en sistemas con presencia de H<sub>2</sub>S.
- Acoplar el módulo de corrosión en tuberías de producción al programa "Scale Suite"
- Validar los datos obtenidos con datos reales de campo

## **2. CORROSIÓN EN TUBERÍAS DE PRODUCCIÓN EN SISTEMAS CON ÁCIDO SULFÚRICO**

### **2.1. CORROSIÓN**

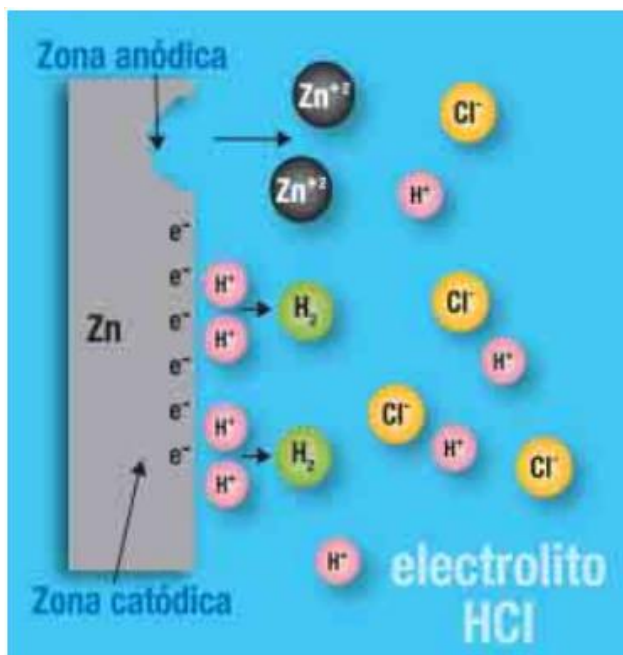
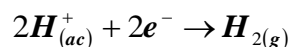
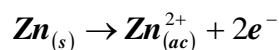
La corrosión es un fenómeno espontáneo que se presenta prácticamente en todos los materiales procesados por el hombre. Si bien existen varias definiciones, es común describir la corrosión como una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora y que incluso puede afectar la integridad física de los objetos o estructuras. La industria de la corrosión mueve anualmente miles de millones de dólares. Este fenómeno tiene implicaciones industriales muy importantes; la degradación de los materiales provoca interrupciones en actividades fabriles, pérdida de productos, contaminación ambiental, reducción en la eficiencia de los procesos, mantenimientos y sobrediseños costosos. Se estima que los gastos atribuidos a los daños por corrosión representan entre el 3 y el 5 por ciento del producto interno bruto de los países industrializados; solamente hablando del acero, de cada diez toneladas fabricadas por año se pierden dos y media por corrosión. Por lo anterior, cada día se desarrollan nuevos recubrimientos, se mejoran los diseños de las estructuras, se crean nuevos materiales, se sintetizan mejores inhibidores, se optimizan los sistemas de monitoreo, en un esfuerzo permanente por minimizar el impacto negativo de la corrosión.

### **2.2. NATURALEZA ELECTROQUÍMICA DE LA CORROSIÓN**

La corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica que cumple las características de una pila o batería. Para que se forme una celda electroquímica o de corrosión, se necesita la presencia de un material que ceda electrones al contacto con otro que los acepte, y de un medio conductor de iones. El material que cede electrones se le conoce como *ánodo*, por lo tanto es éste el que experimenta la semi-reacción de oxidación, mientras que el material que acepta los electrones se reduce y se conoce como *cátodo*; el medio que permite la interacción entre electrones se llama electrolito.



El fenómeno de la corrosión puede ilustrarse a través de un material metálico inmerso en una solución de HCl. En el caso del zinc, los átomos metálicos Zn ceden electrones convirtiéndose en cationes ( $Zn^{2+}$ ), mientras que los iones  $H^+$  aceptan estos electrones formando moléculas de  $H_2$  (Figura 1). Las semireacciones involucradas son la disolución del zinc para formar  $ZnCl_2$ , y la producción de gas  $H_2$ :



**Figura 1.** Esquema de la corrosión de un metal. Fuente: Corrosión, María Teresa Cortés M. / Pablo Ortiz H. Diciembre 2004

La mayoría de los metales presentan una tendencia a la oxidación, cuantificada a través del potencial de electrodo; entre más negativo sea éste el metal se oxida con mayor facilidad.

Existen diferentes tipos de corrosión. Este trabajo está enfocado a las comúnmente observadas en tuberías usadas en la producción de pozos, principalmente corrosión por ácido sulfhídrico, conocida como corrosión amarga.

## 2.3. PROCESOS DE PRECIPITACIÓN

Precipitación es la formación de un producto sólido desde la solución como resultado del aumento de la concentración o de la adición de un compuesto químico a la solución.

### 2.3.1. ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA PRECIPITACIÓN QUÍMICA

Cuando una sal medianamente soluble alcanza el equilibrio con una cantidad de agua se produce una disolución parcial con una disociación de iones.



Donde M puede ser un metal, P un no metal, m y n el número de moles de átomos de cada elemento. La constante de equilibrio expresada en términos de actividades es:

$$k_1 = \frac{a_{M^{z+}}^m \times a_{P^{y-}}^n}{a_{M_m P_n}} \quad (2.2)$$

Por convención, la actividad de un sólido puro condensado se toma como uno (1).

$$K_{ps} = a_{M^{z+}}^m \times a_{P^{y-}}^n \quad (2.3)$$

$K_{ps}$  es la constante del producto de solubilidad. Asumiendo comportamiento ideal, la constante también se puede expresar en términos de concentraciones molares:

$$K_{ps} = [M^{z+}]^m \times [P^{y-}]^n \quad (2.4)$$

Al adicionar un ión precipitante,  $P^{y-}$  a una solución que contiene  $M^{z+}$  iones, habrá una tendencia termodinámica a la precipitación, y el producto de las concentraciones iónicas exceden el producto de solubilidad. Cuando se establece el equilibrio y se produce la

precipitación, la concentración de los iones metálicos en solución se puede calcular:

$$[M^{z+}]^m = \frac{K_s}{[P^{y-}]^n} \quad (2.5)$$

Si el exceso de iones  $P^{y-}$  es mayor a  $\sim 10^{-3}$  M, será necesario introducir el coeficiente de actividad iónica para tomar cuenta del efecto de fuerzas iónicas más significativas.

### 2.3.2. PRECIPITACIÓN DE SULFUROS METÁLICOS

La precipitación de iones metálicos  $M^{m+}$  polivalentes, desde una solución acuosa es representada por:

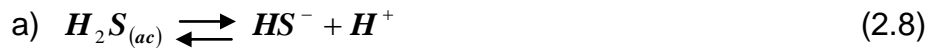


se completa tomando en cuenta la disolución del gas  $H_2S$  y posterior disociación del  $HS^-$  y del  $S^{2-}$ .

Paso 1: Transferencia de  $H_2S$  desde la fase gaseosa y disolución en la fase acuosa:



Paso 2: Disociación de  $H_2S$  para dar iones sulfuro ( $S^{2-}$ ):



Paso 3: Reacción entre aniones sulfuro y cationes metálicos



### 2.3.3. PROPIEDADES DEL ÁCIDO SULFÚDRICO

El ácido sulfúdrico  $H_2S$  es un agente capaz de precipitar un número de sulfuros metálicos, algunos de los cuales pueden ser precipitados selectivamente desde la solución mediante ajustes apropiados de pH.

El  $H_2S$  es un gas soluble en agua y, como ácido diprótico débil, se disocia en dos etapas:



y



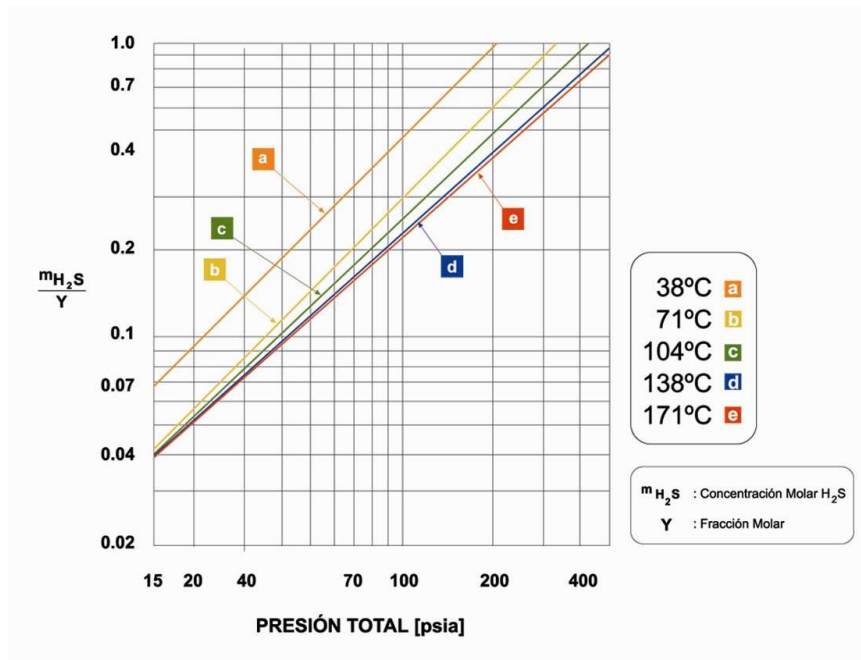
La ecuación (2.12) representa la primera constante de equilibrio ácido  $K_1$

$$K_1 = \frac{a_{H^+} \times a_{HS^-}}{a_{H_2S}} \quad (2.14)$$

La ecuación (2.13) representa la segunda constante de equilibrio ácido  $K_2$

$$K_2 = \frac{a_{H^+} \times a_{S^{2-}}}{a_{HS^-}} \quad (2.15)$$

La solubilidad del ácido sulfúdrico, aumenta con la presión parcial de  $H_2S$  en la fase gaseosa, puesto que se comporta según la ley de Henry (Figura 2).



**Figura 2.** Solubilidad de H<sub>2</sub>S en agua. Fuente: Estudio fenomenológico de la recuperación de un residuo industrial líquido minero ácido, Jose A. Solar Fornazzari. Santiago de Chile, 2002.

El equilibrio que representa la disolución del H<sub>2</sub>S<sub>(g)</sub> en agua es:



de donde

$$K_{sol} = \frac{a_{H_2S(ac)}}{a_{H_2S(g)}} = \frac{[H_2S]_{(ac)} \times \gamma_{(H_2S)_{(ac)}}}{P_{H_2S(g)}} \quad (2.17)$$

Donde

$[H_2S]_{(ac)}$  : Concentración en la fase acuosa

$\gamma_{(H_2S)_{(ac)}}$  : Coeficiente de actividad de H<sub>2</sub>S en la fase acuosa

$P_{H_2S(g)}$  : Presión parcial del H<sub>2</sub>S en la fase acuosa

A 25°C, la concentración de saturación de H<sub>2</sub>S en agua a una presión parcial de una atmósfera de H<sub>2</sub>S es aproximadamente 0.09 molar. De los valores (2.14) y (2.15) a condiciones estándar de 25°C (K<sub>1</sub>= 1.02 x 10<sup>-7</sup> y K<sub>2</sub>= 1.66 x 10<sup>-14</sup>) y asumiendo que las actividades pueden ser representadas adecuadamente por las concentraciones se tiene:

$$K_1 \times K_2 = \frac{[H^+]^2 \times [S^{2-}]}{[H_2S]} = 1.69 \times 10^{-21} \quad (2.18)$$

Donde:

$$[S^{2-}] = \frac{1.5 \times 10^{-22}}{[H^+]^2} \quad (2.19)$$

o

$$\log[S^{2-}] = \log 1.5 \times 10^{-22} + 2pH \quad (2.20)$$

De la ecuación (2.20) se observa que la concentración del ión sulfuro es una función del pH y que puede ser calculada para cualquier valor de pH:

$$pH = \frac{1}{2} (\log(S^{2-}) + 21.8) \quad (2.21)$$

La concentración del ión sulfuro aumenta en dos órdenes de magnitud, por un aumento de una unidad en el pH.

#### 2.3.4. SOLUBILIDAD DE H<sub>2</sub>S EN MEDIOS ÁCIDOS

La solubilidad de H<sub>2</sub>S en agua fue descrita anteriormente (numeral 2.3.3), sin embargo, el comportamiento de este gas es diferente en medios ácidos y de altas fuerzas iónicas, debido a la presencia de otros iones en el medio acuoso.

A presiones por debajo de 1.2 atm, un sistema H<sub>2</sub>S en agua obedece estrictamente a la ley de Henry, donde la solubilidad se puede calcular mediante la siguiente correlación:

$$m = y(P/K_H) \quad (2.22)$$

donde  $m$  es la solubilidad del gas,  $y$  es la fracción molar del gas en fase vapor,  $P$  la presión total y  $K_H$  la constante de Henry.

Debido a la presencia de otros electrolitos en la solución, se debe tomar en cuenta los efectos que éstos causan en la solubilidad del gas, produciendo variaciones importantes en la ley de Henry. De esta forma, Danckwerts<sup>1</sup> propone una aproximación de bastante poder predictivo, para obtener valores de la constante de Henry corregidos

$$\log_{10}(K_H / K_H^0) = hI \quad (2.23)$$

Donde  $K_H$  es la constante de Henry para la solución conteniendo electrolitos,  $K_H^0$  el valor de la constante en agua (pura),  $h$  es el coeficiente de "salting-out" e  $\mu$  la fuerza iónica.

$$\mu = (c_+ z_+^2 + c_- z_-^2) / 2 \quad (2.24)$$

donde  $c_+$  es la actividad del ión positivo,  $z_+$  la carga del ión positivo,  $c_-$  la actividad del ión negativo y  $z_-$  la carga del ión negativo.

Finalmente  $h$  es la suma de las contribuciones de "salting-out" de los iones presentes y del gas en consideración:

$$h = h_+ + h_- + h_G \quad (2.25)$$

Se asume que los cambios de  $h$  en función de la temperatura están relacionados con los cambios de  $h_G$ . Los valores de  $h$  se presentan en las Tablas 1 y 2.

Tabla N°1. Valores de  $h_+$  y  $h_-$ .

(lg $h_+$ ión)		(lg $h_-$ ión)	
H <sup>+</sup>	0.000	OH <sup>-</sup>	0.066
Na <sup>+</sup>	0.091	Cl <sup>-</sup>	0.021

<sup>1</sup>DANKWERTS, P.V., Gas-Liquid reactions, 1970

K <sup>+</sup>	0.074	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0.001
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.028	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.022
Mg <sup>2+</sup>	0.051	Br <sup>-</sup>	0.012
Zn <sup>2+</sup>	0.048	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.005
Ca <sup>2+</sup>	0.053	I <sup>-</sup>	
Ba <sup>2+</sup>	0.060		
Mn <sup>2+</sup>	0.046		
Fe <sup>2+</sup>	0.049		
Co <sup>2+</sup>	0.058		
Ni <sup>2+</sup>	0.059		

Tabla N°2. Valores de  $h_G$  (l/g ión)

	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S	NH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>
15°C	-0.008	0.034	-0.010	0.003	-0.025			
25°C	-0.002	0.022	-0.019	0.000	-0.033	-0.054	-0.009	-0.103

Al reemplazar las expresiones de corrección en la ecuación (2.22) se llega a:

$$m_{H_2S} = y_{H_2S} \left( \frac{P}{10^{hI} K_H^0} \right) \quad (2.26)$$

Los valores de la constante de Henry a distintas temperaturas se puede calcular a partir de:

$$\log_{K_H} = \frac{-\Delta H}{RT[^\circ C]} + K \quad (2.27)$$

Donde  $K_H$  es la constante de Henry para H<sub>2</sub>S en agua. Los valores para realizar el cálculo son:

$\Delta H$  [cal/gmol]: Entalpía = 1850

$R$  [cal/gmol K]: Constante universal de los gases = 1.99

$K$  : Constante de integración = 5.88



De esta manera se puede obtener los valores de la constante de Henry en función de la temperatura:

Tabla N°3. Valores de la Constante de Henry para H<sub>2</sub>S en agua en función de la temperatura

T(°C)	Constante Henry (atmL/mol)
20	9.171
25	10.367
30	11.671
35	13.090
40	14.627
45	16.287
50	18.076
55	19.998
60	22.056
65	24.257
70	26.603
75	29.098
80	31.747
85	34.553
90	37.520

#### 2.4. EFECTO DEL H<sub>2</sub>S

La corrosión interna por CO<sub>2</sub> de acero al carbono en presencia de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), representa un problema significativo para las refinerías de aceite y las instalaciones de tratamiento de gas natural. En los últimos años el problema se ha vuelto más importante ya que las reservas disponibles de petróleo poseen una considerable cantidad de H<sub>2</sub>S.

En presencia de H<sub>2</sub>S, las reacciones químicas que se producen son:

Disociación del H<sub>2</sub>S:

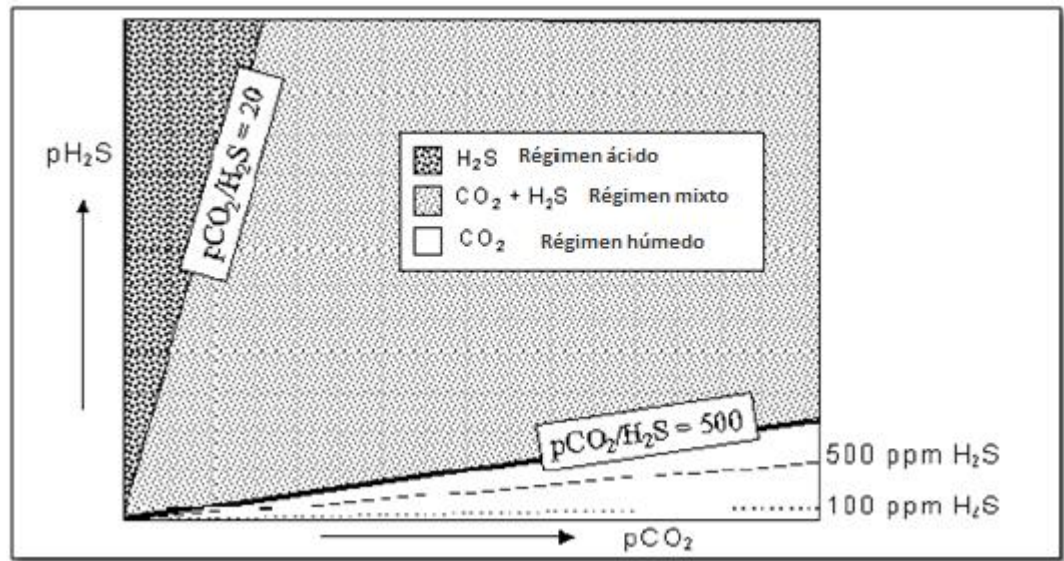


Disociación del ion  $HS^-$ :



Aunque el gas  $H_2S$  es aproximadamente tres veces más soluble que el gas  $CO_2$ , el ácido creado por la disociación de  $H_2S$  es aproximadamente tres veces más débil que el ácido carbónico. Por lo tanto, el efecto del gas  $H_2S$  en la disminución del pH de la solución es aproximadamente igual al del  $CO_2$ . A diferencia de  $CO_2$  disuelto,  $H_2S$  disuelto no tiene por qué someterse al lento paso de hidratación para convertirse en un ácido.

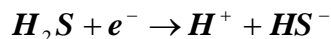
Generalmente, los tres regímenes en el sistema  $CO_2/H_2S$  se pueden clasificar sobre la base de la concentración de  $H_2S$ , como se muestra en la figura 3.



**Figura 3.** Regímenes de corrosión en un sistema  $CO_2/H_2S$ . Fuente: Lee Kun-Lin J. 2004

### SISTEMA DOMINADO POR $H_2S$ (RÉGIMEN ÁCIDO)

El  $H_2S$  disuelto es un ácido débil como el ácido carbónico. El  $H_2S$  no sólo baja el pH de la solución, sino que también puede aumentar la velocidad de corrosión de la misma manera como el ácido carbónico, al proporcionar una reacción catódica extra:



Sin embargo, esta reducción directa de H<sub>2</sub>S sólo es factible si la cantidad de H<sub>2</sub>S es lo suficientemente alta, lo que significa que el sistema tiene que ser dominado por H<sub>2</sub>S, (régimen ácido) o el sistema mixto CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S.

Por otra parte, el azufre elemental a menudo se asocia con una alta concentración de H<sub>2</sub>S y muy poco se sabe acerca de las complejas interacciones que tienen lugar en presencia de azufre elemental. A pesar de que el H<sub>2</sub>S también puede conducir a problemas de corrosión asociada con hidrógeno y formación de corrosión localizada, no se tratarán en la revisión de la literatura, ya que no está dentro del alcance de este estudio. Este estudio se enfoca en la corrosión en presencia de trazas de H<sub>2</sub>S (<500 ppm).

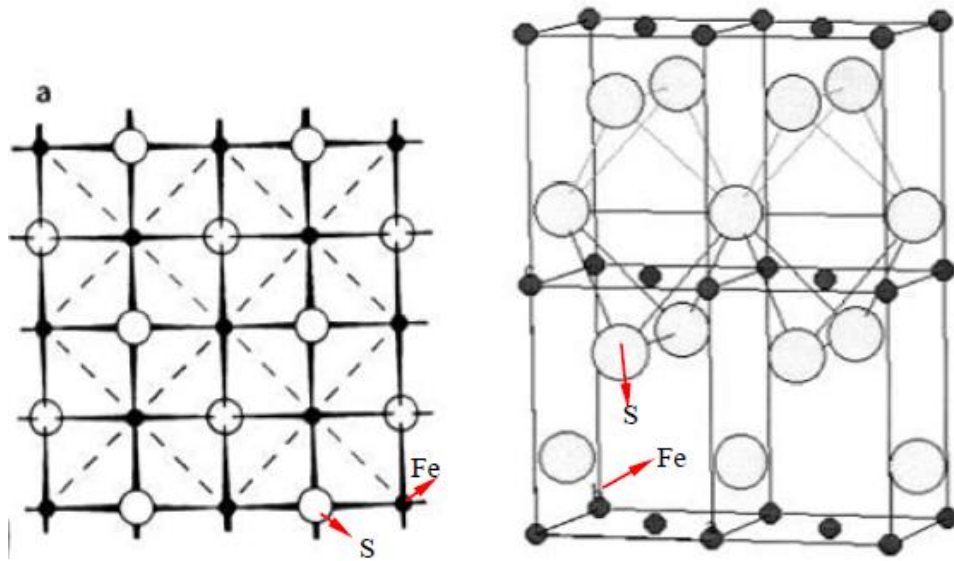
## **2.5. NATURALEZA DE LAS PELÍCULAS DE SULFURO DE HIERRO**

### **2.5.1. MACKINAWITA**

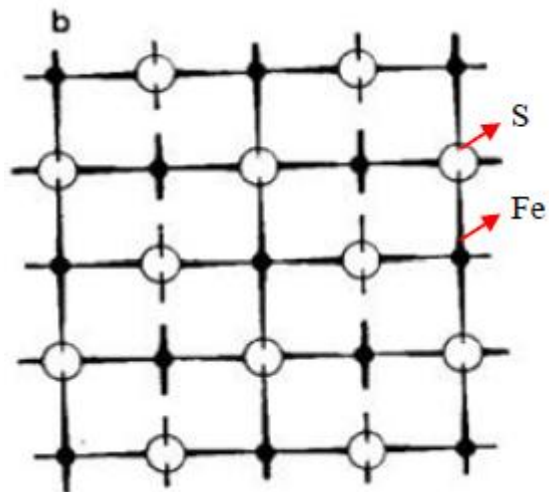
La mackinawita es un azufre tetragonal deficiente del sulfuro de hierro con una composición cualquiera de FeS<sub>1-x</sub> (0 < x < 0.07) o Fe<sub>1+x</sub>S (0.057 < x < 0.064). La mackinawita se considera una relación inestable de la troilita basado en las consideraciones de la energía de Gibbs estándar.

### **2.5.2. FeS CÚBICO**

El FeS cúbico tiene una estructura cristalina cúbica y sólo se encuentra en productos de la corrosión. Dentro del FeS cúbico no hay enlaces Fe-Fe y la estructura del FeS cúbico es muy parecida a la de la mackinawita, lo que significa que la transformación del FeS cúbico a mackinawita se produce en forma espontánea a temperatura ambiente. Por lo tanto el FeS cúbico se considera sólo como una especie metaestable.

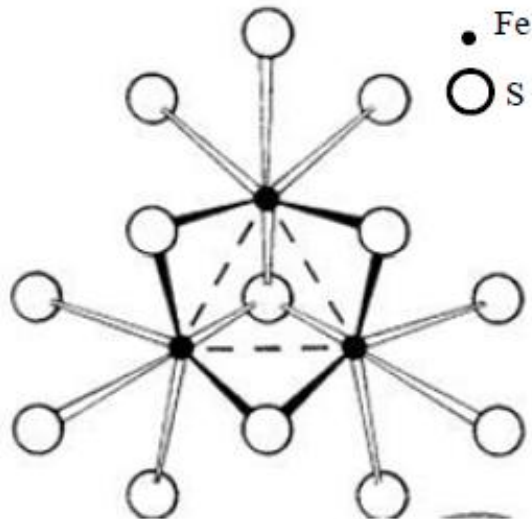


**Figura 4.** Estructura de la Mackinawita. Fuente: L.A. Taylor y L.W. Finger, "Refinamiento, estructura y composición de la Mackinawite"



**Figura 5.** Estructura del FeS cúbico. Fuente: J.S Smith y Miller J.D.A., "Naturaleza de sulfuros y su efecto corrosivo sobre metales ferrosos: una revisión"

### 2.5.3. TROILITA



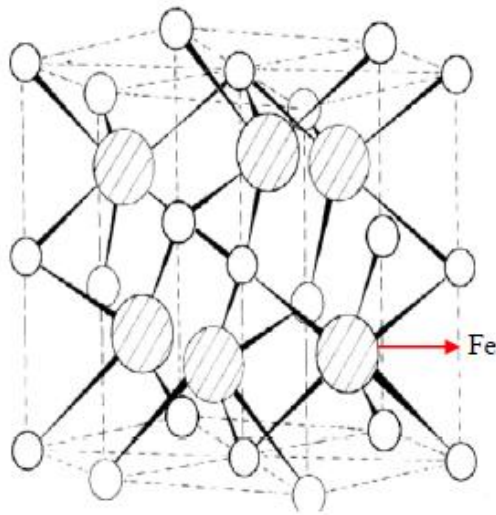
**Figura 6.** Estructura de la troilita. Fuente: J.S. Smith y Miller J.D.A., “Naturaleza de sulfuros y su efecto corrosivo sobre metales ferrosos: una revisión”

La fórmula estequiométrica de la troilita es FeS. Las líneas discontinuas muestran las interacciones Fe-Fe. Se encontró que la troilita es consecuencia de la corrosión del carbono en superficies de acero en soluciones acuosas de H<sub>2</sub>S a bajas temperaturas, debido a las altas concentraciones de hierro locales en la superficie de corrosión.

### 2.5.4. PIRROTITA

La pirrotita es más estable que la mackinawita y es un sulfuro de hierro con deficiencia de hierro, con una composición que va desde Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> hasta troilita FeS.

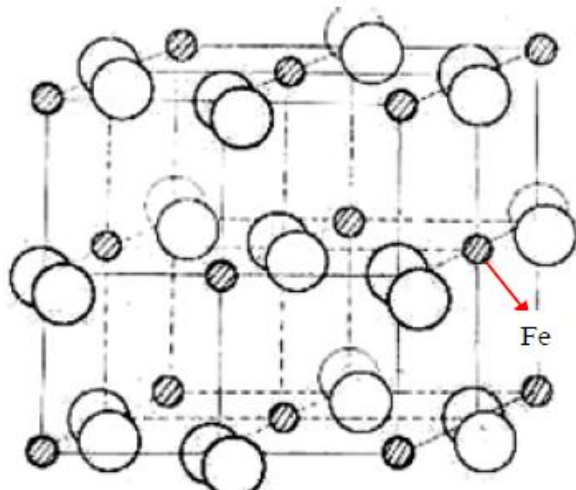
La estructura de la pirrotita ilustra que se trata de un defecto de estructura ordenada hexagonal, con una vacante de cada cuatro puestos de metal.



**Figura 7.** Estructura de la pirrotita. Fuente: J.S. Smith y Miller J.D.A., “Naturaleza de sulfuros y su efecto corrosivo sobre metales ferrosos: una revisión”

### 2.5.5. PIRITA

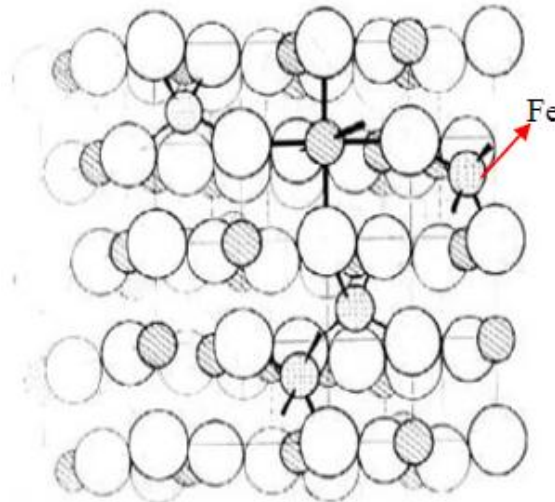
La pirita tiene una estructura cristalina cúbica, el azufre está presente como una especie de polisulfuro,  $S_2$ . Las longitudes de los enlaces de azufre-azufre son casi iguales a las de la molécula de azufre. La pirita es el sulfuro de hierro más estable.



**Figura 8.** Estructura de pirita. Fuente: J.S. Smith y Miller J.D.A., “Naturaleza de sulfuros y su efecto corrosivo sobre metales ferrosos: una revisión”

### 2.5.6. GREIGITA

La greigita es una tio-espinela de hierro,  $\text{Fe}_3\text{S}_4$ , compuesto por azufre en el empaquetamiento compacto cúbico con ocho iones de hierro en coordinación tetraédrica y dieciséis iones de hierro en coordinación octaédrica.



**Figura 9.** Estructura de greigita. Fuente: J.S. Smith y Miller J.D.A., “Naturaleza de sulfuros y su efecto corrosivo sobre metales ferrosos: una revisión”

## 2.6. MODELOS PARA LA PREDICCIÓN DE CORROSIÓN POR $\text{H}_2\text{S}$

La literatura presenta diferentes modelos para la predicción de la corrosión por  $\text{H}_2\text{S}$  como los modelos mecanicistas y los modelos termodinámicos y electroquímicos.

### 2.6.1. MODELOS MECANICISTAS

Se han desarrollado diferentes modelos para predecir la tasa de corrosión en el acero. Los estudios sobre el cálculo de la velocidad de la corrosión realizados por Wei Sun y Srdjan Nesic<sup>1</sup>, S. Nesic, S. Wang, H. Fang, W. Sun y J. K-L. Lee<sup>2</sup>; Kwei-Meng Yap y Sridhar Srinivasan<sup>3</sup>, Carmelo Fuentes y Darío Peña<sup>4</sup>, proporcionaron diferentes parámetros a tener en cuenta para

evitar la corrosión por ácido sulfhídrico. En el estudio de los anteriores autores, la mackinawita figura como la especie predominante del sulfuro de hierro. Debido a la alta reactividad del H<sub>2</sub>S con el hierro, se comprobó que la capa de mackinawita se forma en minutos, lo cual es mucho más rápido de lo que se esperaría de la típica cinética para un proceso de precipitación. También se llega a la conclusión que la corrosión por H<sub>2</sub>S depende de la temperatura del sistema, el pH del sistema, la velocidad y la cantidad de H<sub>2</sub>S presente en la fase gaseosa.

## 2.6.2. MODELOS TERMODINÁMICOS Y ELECTROQUÍMICOS

Este modelo desarrollado por Andrzej Anderko y Robert Young<sup>6</sup>, combina un modelo termodinámico que proporciona la especiación de los sistemas acuosos con un modelo electroquímico para procesos anódicos y catódicos parciales sobre la superficie metálica. Los procesos parciales que se tienen en cuenta para el modelo incluyen la oxidación del hierro y la reducción de iones de hidrógeno, agua, ácido carbónico y sulfuro de hidrógeno. Además, el modelo incluye la formación de carbonato de hierro y escamas de sulfuro de hierro y su efecto sobre la tasa de corrosión general como una función de la temperatura y soluciones químicas.

El modelo se desarrolla calculando la intensidad de corriente para todas las reacciones anódicas y catódicas que intervienen en la corrosión por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

$$i_{H_2S} = i_{H_2S}^o \exp \left[ \frac{-\alpha_{H_2S} F (E - E_H^0)}{RT} \right] \quad (2.14)$$

Donde el coeficiente de transferencia es idéntica a la de reducción de protones y la densidad de cambio corriente es proporcional a la actividad de disociación del H<sub>2</sub>S:

$$i_{H_2S}^0 = i_{H_2S}^* a_{H_2S(g)} a_{H_2S(ac)}^{2.2} \quad (2.15)$$

Para obtener un modelo matemático que representa los efectos de la formación de incrustaciones sobre las tasas de corrosión, se considera  $n$  especies separadas que se pueden formar sobre la superficie del metal que



se corroe. La fracción de la superficie ocupada por la especie i-ésima se denota por  $\theta_i$ . El cambio de la fracción de cobertura  $\theta_i$  con el tiempo, a un potencial constante y para las actividades fijas de las especies de solución, se puede expresar como:

$$\left(\frac{\partial \theta_i}{\partial t}\right)_{E,a} = j_i \left(1 - \sum_{k=1}^n \theta_k\right) - l_i \theta_i \quad i = 1, \dots, n \quad (2.16)$$

$$\theta_i = \frac{j_i}{l_i \left(1 + \sum_{k=1}^n \frac{j_k}{l_k}\right)} \quad (2.17)$$

En general, las tasas de formación de incrustación depende de las actividades de las especies que promueven la precipitación. Esto es equivalente a la dependencia de sobresaturación local en la superficie:

$$j_k = j_k^* N_X^a N_Y^b \dots \quad (2.18)$$

Para varias especies se tiene

$$i' = \frac{i}{1 + \sum_{k=1}^n \frac{j_k^* N_X^a N_Y^b \dots}{l_k}} = \frac{i}{1 + \sum_{k=1}^n q_k N_X^a N_Y^b \dots} \quad (2.19)$$

El potencial de corrosión se calcula mediante la aplicación de la teoría mixta de potencial:

$$\sum i_{c,i} = \sum i_{a,i} \quad (2.20)$$

### 3. PROGRAMA “SCALE SUITE”

El programa de computadora “*ScaleSuite*” versión 2.0 integra bajo el lenguaje de programación Visual Basic 9, los programas de cómputo “*OilScale*”, “*CofaScale*” y “*ScaleMixing*”, con el objetivo de analizar uno o dos tipos de aguas de forma simultánea por los diferentes métodos que comprenden estos programas.

#### 3.1. MODELAMIENTO QUÍMICO

El programa “*ScaleSuite*” se basa en los métodos gráficos elaborados por Stiff y Davis para el carbonato de calcio; Skillman, McDonald y Stiff para el sulfato de calcio, Templeton para el sulfato de bario y Jaques y Bourland para el sulfato de estroncio.

Los cuatro métodos gráficos (Stiff y Davis; Skillman, McDonald y Stiff; Templeton y Jaques y Bourland) fueron desarrollados en el trabajo de grado “Desarrollo de un software para predecir la depositación de compuestos inorgánicos en operaciones de producción de crudo”<sup>2</sup> para diferentes temperaturas y a una atmósfera (1 atm) de presión, por lo tanto los resultados arrojados son cualitativos y no cuantitativos, esto significa, que si la presión a la que se tiene el sistema no es de 1 atm, los resultados deben ser analizados cuidadosamente y compararlos con los arrojados por el modelamiento termodinámico, para obtener una mejor interpretación.

El procedimiento del modelo químico que se tiene en el programa de cómputo “*ScaleSuite*” se rige bajo los siguientes pasos:

1. Datos de entrada: El modelo químico requiere de los siguientes datos de entrada
  - Caudal de agua producida (STB/D)
  - pH del agua a analizar
  - Temperatura a la que se desea predecir
  - Concentración de las especies en el agua a analizar

---

<sup>2</sup> “Desarrollo de un software para predecir la depositación de compuestos inorgánicos en operaciones de producción de crudo”; Alex Orlando Orozco y Luis Alejandro Rojas. Universidad Surcolombiana

2. Cálculo de la fuerza iónica de cada ión presente

$$\mu_i = C_i X_i \quad (3.1)$$

Donde:

$X_i$ : Concentración del ión en mg/L

$C_i$ : Constantes iónicas

Tabla N°4. Constantes iónicas para el cálculo de fuerza iónica

Cationes	$C_i$	Aniones	$C_i$
Ba <sup>+2</sup>	0,0000145666	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,0000081967
Ca <sup>+2</sup>	0,0000499002	CO <sub>3</sub> <sup>=</sup>	0,0000333333
Sr <sup>+2</sup>	0,0000228258	Cl <sup>-</sup>	0,0000141044
Fe <sup>+2</sup>	0,0000358166	F <sup>-</sup>	0,0000263158
Mg <sup>+2</sup>	0,0000823045	OH <sup>-</sup>	0,0000294118
Mn <sup>+2</sup>	0,0000364033	SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0,0000208203
K <sup>+</sup>	0,0000127877	S <sup>=</sup>	0,0000623830
Na <sup>+</sup>	0,0000217391	Zn <sup>+2</sup>	0,0000305810

3. Cálculo de la fuerza iónica total

4. Cálculo de los parámetros particulares de cada método gráfico correlacionado, correspondiente a cada compuesto

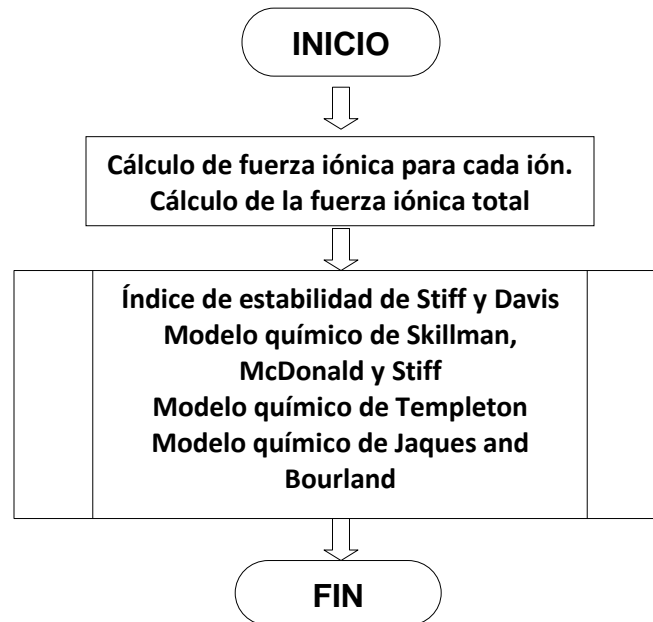


Figura 10. Algoritmo modelo químico “ScaleSuite”

De acuerdo con los valores obtenidos de solubilidad (S), éstos se interpretarán de la siguiente manera:

- $S > C$  Concentración real del compuesto. El compuesto es completamente soluble y no es probable la precipitación.
- $S < C$  Concentración real del compuesto. El compuesto no es totalmente soluble en el agua y la precipitación es probable.
- $S = C$  Concentración real del compuesto. Punto de saturación

### **3.1.1. ÍNDICE DE ESTABILIDAD DE STIFF Y DAVIS (IS)**

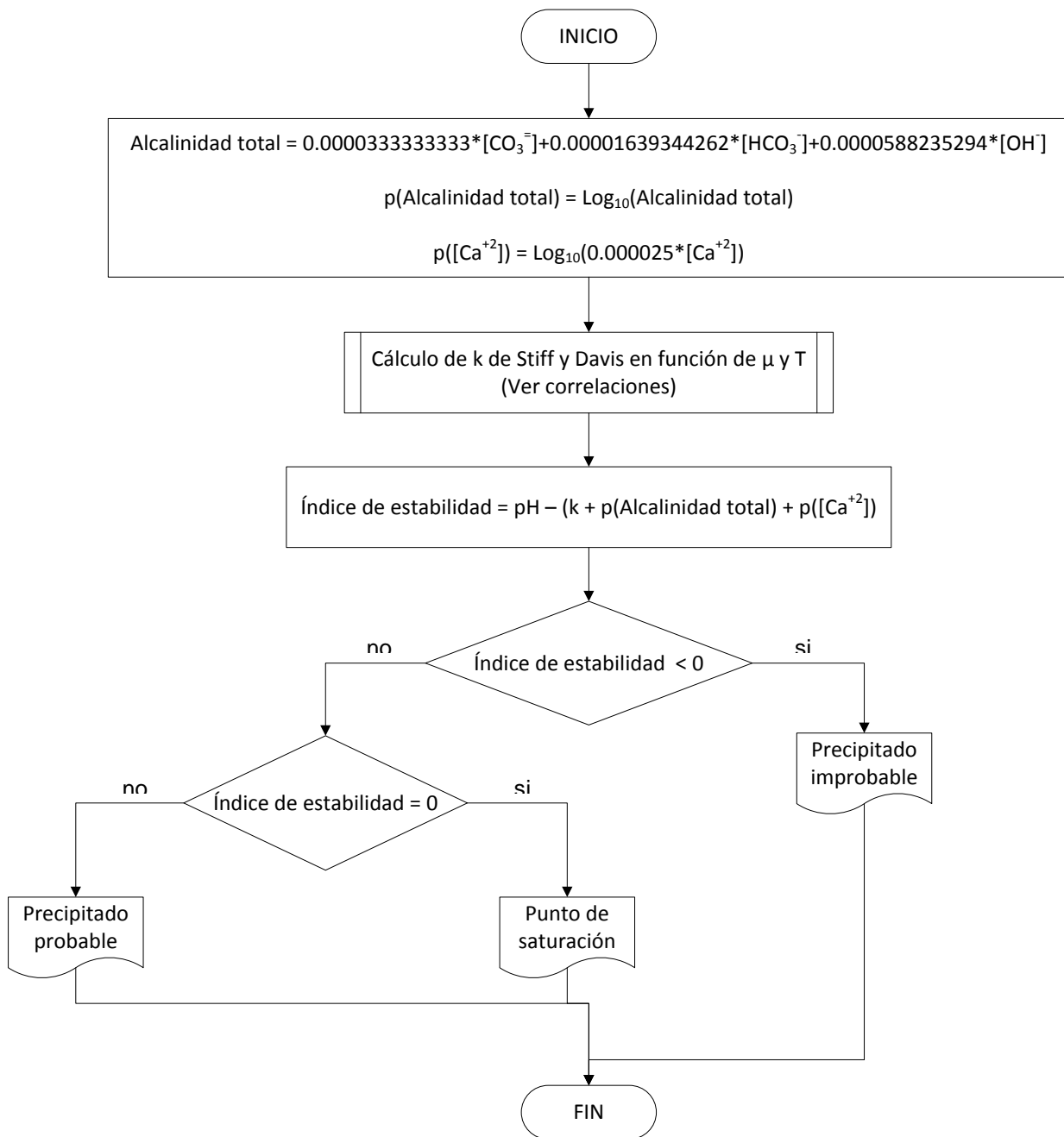
El índice de estabilidad de Stiff y Davis fue desarrollado para aguas de elevada salinidad y alto contenido de sólidos disueltos (por encima de 4000 ppm); este método trabaja para temperaturas que se encuentran entre 0°C y 100°C. La interpretación de este índice de estabilidad se determina de la siguiente manera:

- Si  $IS > 0$ , el agua está saturada con carbonato de calcio y es probable la formación de depositaciones inorgánicas.
- Si  $IS = 0$ , el agua está en el punto de saturación
- Si  $IS < 0$ , el agua está subsaturada con respecto al carbonato de calcio y no es probable la formación de depositaciones inorgánicas. Puede presentar problemas de corrosión.

### **3.1.2. MODELO QUÍMICO DE SKILLMAN, McDONALD Y STIFF**

Permite el cálculo de la solubilidad de sulfato de calcio en salmueras, hasta temperaturas de más o menos 180°F. La tendencia a la depositación del sulfato de calcio se determina mediante la comparación entre la solubilidad del sulfato de calcio (S) y la concentración real del sulfato de calcio en el sistema (C), por lo tanto:

- Si  $S > C$ , no habrá tendencia en el sistema a formar depósitos de sulfato de calcio.
- Si  $S = C$ , el sistema se encuentra en equilibrio
- Si  $S < C$ , existe la posibilidad de que se formen depósitos de sulfato de calcio.



**Figura 11.** Algoritmo para el cálculo del índice de estabilidad de Stiff y Davis

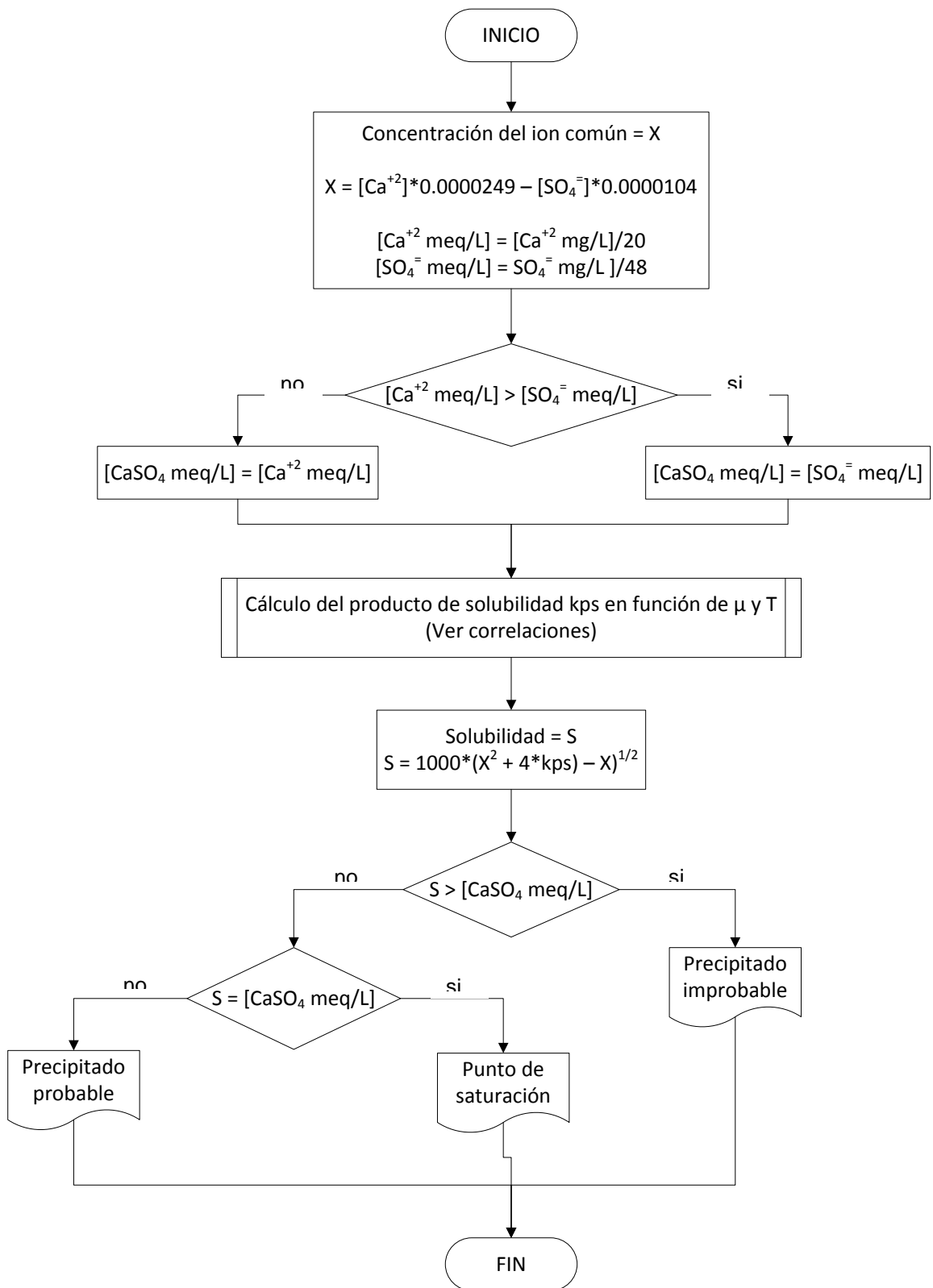


Figura 12. Algoritmo para el modelo químico de Skillman, McDonald y Stiff

### 3.1.3. MODELO QUÍMICO DE TEMPLETON

Este modelo químico permite el cálculo de la solubilidad o la probabilidad de precipitación del sulfato de bario en miligramos por litros (mg/L) en salmueras de cloruro de sodio, en un rango de temperatura entre 0 y 95°C.

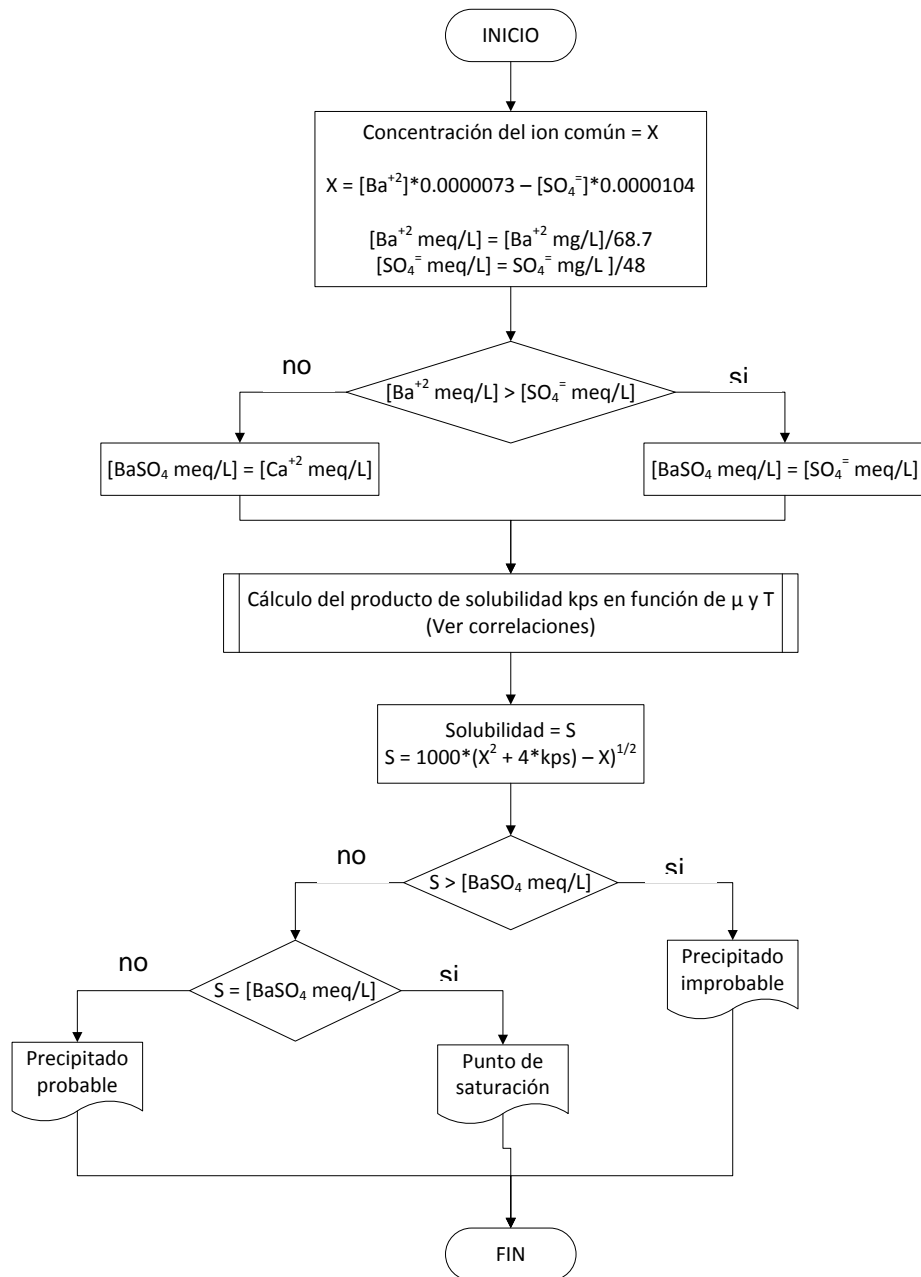


Figura 13. Algoritmo para el modelo de Templeton

### 3.1.4. MODELO DE JACQUES Y BOURLAND

Este modelo emplea el procedimiento para el sulfato de bario descrito en el modelo de Skillman et al. con la novedad que este incorpora una técnica para calcular la constante de solubilidad del sulfato de estroncio, utilizando una serie de correlaciones. Trabaja para un alto rango de temperaturas desde 100 hasta 300°F, fuerzas iónicas desde 0 hasta 3.43 moles/litro y presiones entre 100 y 3000 psig, lo cual lo hace un modelo de gran exactitud.

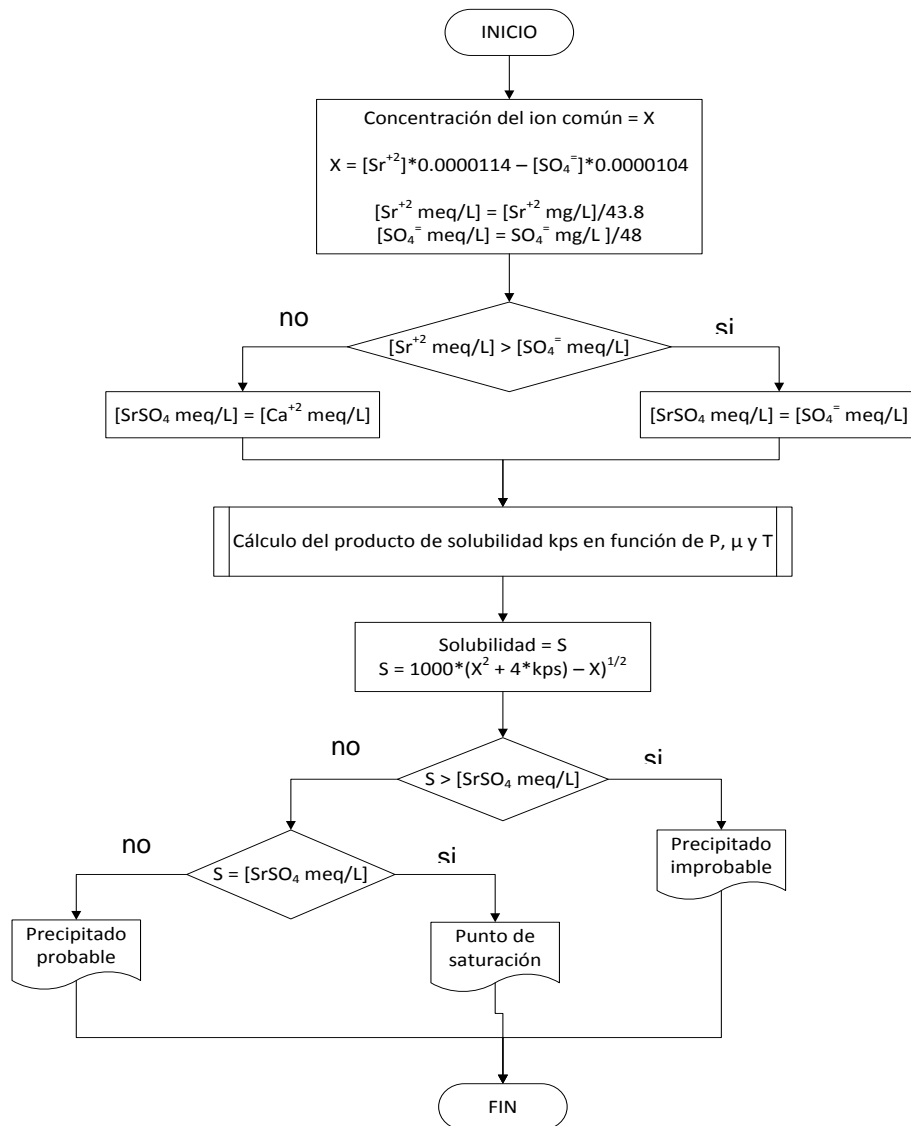


Figura 14. Algoritmo para el modelo de Jacques y Bourland



La interpretación de los cálculos se realiza comparando el valor de la solubilidad calculada (meq/L) con el valor de la concentración real, así:

- Si  $S > C$ , no habrá tendencia en el sistema a formar depósitos de sulfato de calcio
- Si  $S = C$ , el sistema se encuentra en equilibrio a punto de precipitar.
- Si  $S < C$ , existe la posibilidad de que se formen depósitos de sulfato de calcio.

### 3.2. MODELAMIENTO TERMODINÁMICO

Los modelos termodinámicos tienen como objetivo principal combinar metodologías que puedan, en un solo modelo, describir el comportamiento multifásico de sistemas gas-crudo-agua, y las propiedades termodinámicas de las soluciones electrolíticas.

Los primeros modelos termodinámicos para la predicción de depositaciones de sulfatos de calcio, bario y estroncio, eran demasiados simples, ya que no involucraban el cálculo del pH del sistema, la distribución de fases del  $\text{CO}_2$  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 desarrollados modelos termodinámicos que involucran la depositación de carbonato de calcio y otros compuestos inorgánicos; entre estos modelos se tienen a Oddo y Tomson<sup>3</sup>, Atkinson y Mecik<sup>4</sup>, Haarberg<sup>5</sup>, Valone y Skillern<sup>6</sup>, Vetter y Kandarpa<sup>7</sup>, Kharaka et al<sup>8</sup>, Todd et al<sup>9</sup>, Torteln et al<sup>10</sup>, Mazzolini et al<sup>11</sup> y Yeboah et al<sup>12</sup>.

<sup>3</sup>J.E. Oddo y M.B. Tomson, *SPE Production & Facilities*. 1994.

<sup>4</sup>G. Atkinson y M. Mecik, *J. Petroleum Sci. and Eng.* 1997.

<sup>5</sup>T. Haarberg, I. Seim, D.B. Granbakken, T. Østvold. *SPE. Prod. Eng.*, 1992.

<sup>6</sup>Valone, W. y Skillern, K. "An Improved Technique for Predicting the Severity of Calcium Carbonate". 1982

<sup>7</sup>Vetter y V. Kandarpa. "Prediction of  $\text{CaCO}_3$  Scale Under Downhole Condition". 1980.

<sup>8</sup>Kharaka, Y. K., Gunter, W.D., Aggarawal, P.K., Perkins, E.H., y Debraal, J.D. "SOLMINEQ 88: A Computer Program for Geochemical Modeling of water Rock Interactions". 1988.

<sup>9</sup>M.D. Yuan y A.C. Todd. "Prediction of Sulfate Scaling Tendency in Oilfield Operations". 1991.

<sup>10</sup>T. Haarberg, I. Selm, D.B. Granbakken, T. Østvold, P. Read y T. Schmidt. "Scale Formation in Reservoir and Production Equipment During Recovery: An Equilibrium Model". 1992.

<sup>11</sup>Mazzolini, E.I, Bertero, Luigi y Truefitt, C.S. "Scale Prediction and Laboratory Evaluation of  $\text{BaSO}_4$  Scale Inhibitors for Seawater Flood in a High-Barium Environment". 1992.

<sup>12</sup>Y.D, Yeboah, S.K. Samuah, y M,R. Saeed. "Prediction of Carbonate and Sulfate Scale in Oilfields". 1993.

### 3.2.1. MODELO TERMODINÁMICO DE TOMSON Y ODDO

Este modelo permite predecir el índice de saturación para la formación de calcita. Esta metodología involucra tres nuevos conceptos que no habían sido tenidos en cuenta hasta el momento para el modelamiento predictivo de depositaciones inorgánicas como son:

- Variación del porcentaje molar de dióxido de carbono con la presión y las relaciones volumétricas gas-agua-crudo
- Coeficiente de fugacidad del dióxido de carbono
- Cambio en el índice de saturación con relación a las condiciones de fondo de pozo e independiente de los parámetros químicos del sistema.

**Cálculo del índice de saturación (IS):** Este índice se calcula a partir de la relación de saturación (RS). Para el desarrollo de la ecuación de relación de saturación, se debe tener en cuenta que la formación de depositaciones inorgánicas en sistemas acuosos depende de parámetros físicos como la presión y la temperatura y ciertos parámetros químicos como la fuerza iónica, el pH y las concentraciones de los iones  $Ca^{++}$  y  $CO_3^{-}$ . Esta relación de saturación también depende de las constantes de equilibrio termodinámicas  $K_{ps}$ .

La relación de saturación (RS) para el carbonato de calcio se define como:

$$RS = \frac{[Ca^{++}][HCO_3^{-2}]K_2}{P \times y_g^{CO_2} K_{aq}^{CO_2} K_{ps} \times K_1} \quad (3.2)$$

Si  $RS > 1$ , el sistema se encuentra sobresaturado y puede presentar problemas de formación de depositaciones inorgánicas

Si  $RS = 1$ , el sistema se encuentra en equilibrio con respecto a la depositación de calcita

Si  $RS < 1$ , el sistema se encuentra subsaturado y probablemente no presente problemas de formación de depositaciones inorgánicas.

El índice de saturación (IS) se define como el logaritmo de RS:

$$IS = \log \left\{ \frac{[Ca^{++}][HCO_3^{-2}]}{P \times y_g^{CO_2}} \right\} + \log \left\{ \frac{K_2}{K_{aq}^{CO_2} K_{ps} \times K_1} \right\} \quad (3.3)$$

Por definición  $pH = -\log[H^+]$ ; entonces se tiene que:

$$pH = \log \left\{ \frac{[HCO_3^{-}]}{P \times y_g^{CO_2}} \right\} - \log \{ K_{aq}^{CO_2} K_1 \} \quad (3.4)$$

**Procedimiento del modelo:** La metodología de Tomson y Oddo para predecir la depositación de carbonato de calcio, presenta el siguiente procedimiento:

1. Realizar la conversión de unidades de concentración de (mg/L) a concentración molar (M)
2. Calcular la fuerza iónica ( $\mu$ ):

$$\mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (3.5)$$

Donde

$m$ : Concentración del elemento  $i$  (moles/L)

$z$ : Carga del elemento  $i$

3. Calcular las constantes de equilibrio termodinámicas

$$pK_{ps} = 7.94 + 4.69 \times 10^{-3} T + 11.9 \times 10^{-6} T^2 - 6.6 \times 10^{-5} P - 3.68(\mu)^{1/2} \quad (3.6)$$

$$pK_{aq}^{CO_2} = 2.212 + 6.51 \times 10^{-3} T + 10.19 \times 10^{-6} T^2 - 1.29 \times 10^{-5} P - 0.077(\mu)^{1/2} + 0.059(\mu) \quad (3.7)$$

4. Calcular los coeficientes de actividad ( $\gamma$ ) y el coeficiente osmótico ( $\Phi$ ) utilizando la teoría de Pitzer<sup>13</sup>
  5. Calcular el índice de saturación
- Sistema bifásico (Fase gaseosa presente)

$$IS = \log \left[ \frac{[Ca^{++}][HCO_3^-]}{P_{y_g} \cdot f_{CO_2} \cdot f_g} \right] + 5.85 + 15.19 \times 10^3 T - 5.27 \times 10^5 P - 3.33 \mu_i^{0.5} + 1.431 \mu_i$$

(3.8)

- Fase gaseosa ausente

$$IS = \log \left[ \frac{[Ca^{++}][HCO_3^-]}{C_{aq} \cdot CO_2} \right] + 3.63 + 8.68 \times 10^{-3} T + 8.55 \times 10^{-6} T^2 - 6.56 \times 10^{-5} P - 3.42 \mu_i^{0.5} + 1.373 \mu_i$$

(3.9)

### 3.3. ALGORITMO Y PROGRAMACIÓN

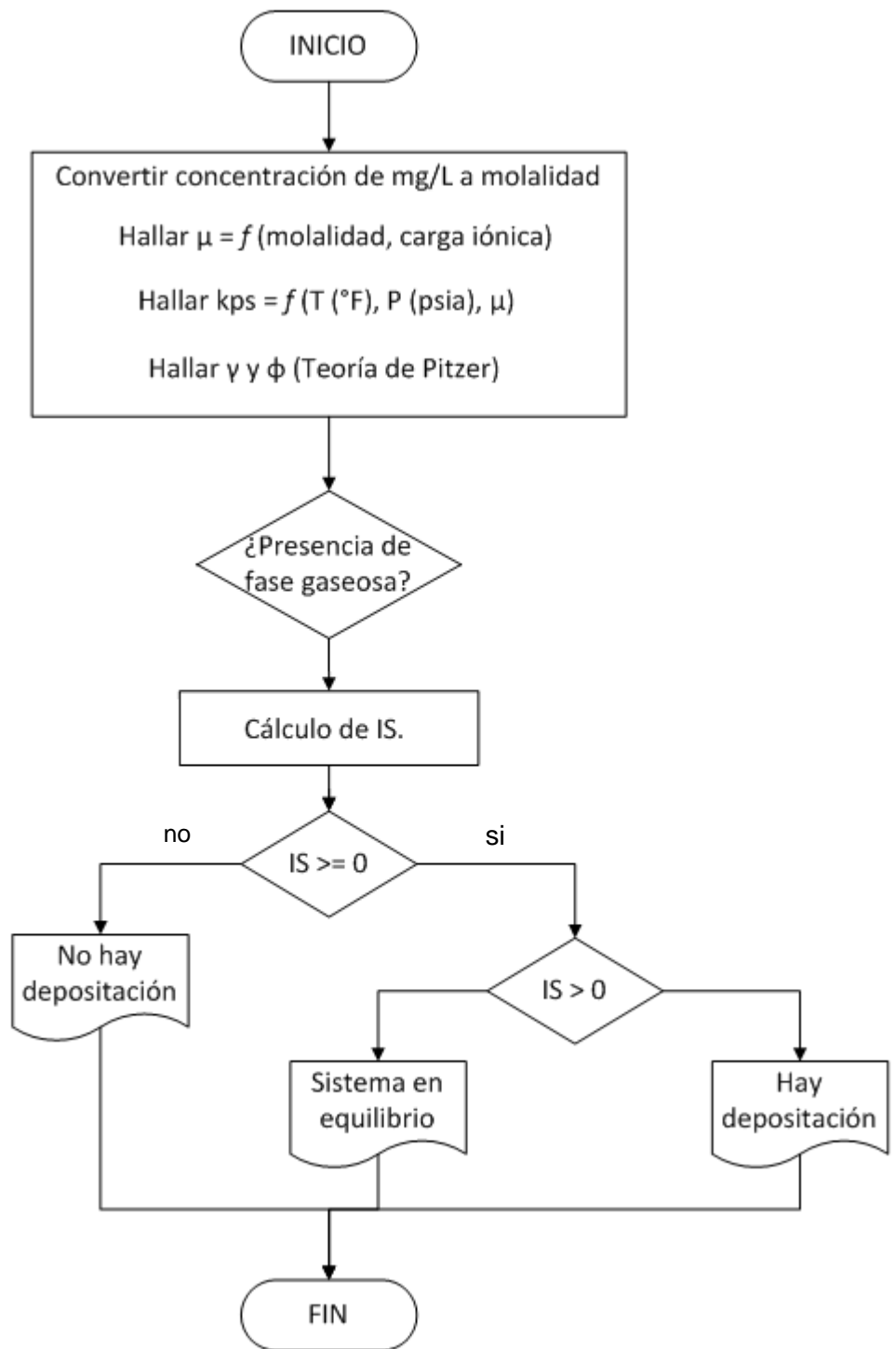
La programación del programa de cómputo “ScaleSuite” se realizó utilizando el lenguaje Visual Basic.Net con el programa Visual Basic 2010 Express, este lenguaje es una versión avanzada del lenguaje Basic, el cual presenta la misma base de lenguaje de programación pero presenta muchas más aplicaciones que hacen de la programación una actividad más agradable y amena a través de un nuevo entorno gráfico.

El algoritmo se inicia con la entrada de los datos, los cuales son proporcionados por un análisis fisicoquímico del agua; posteriormente se define el modelo de predicción y las condiciones a las cuales se requieren los resultados, es decir presiones y temperaturas de interés.

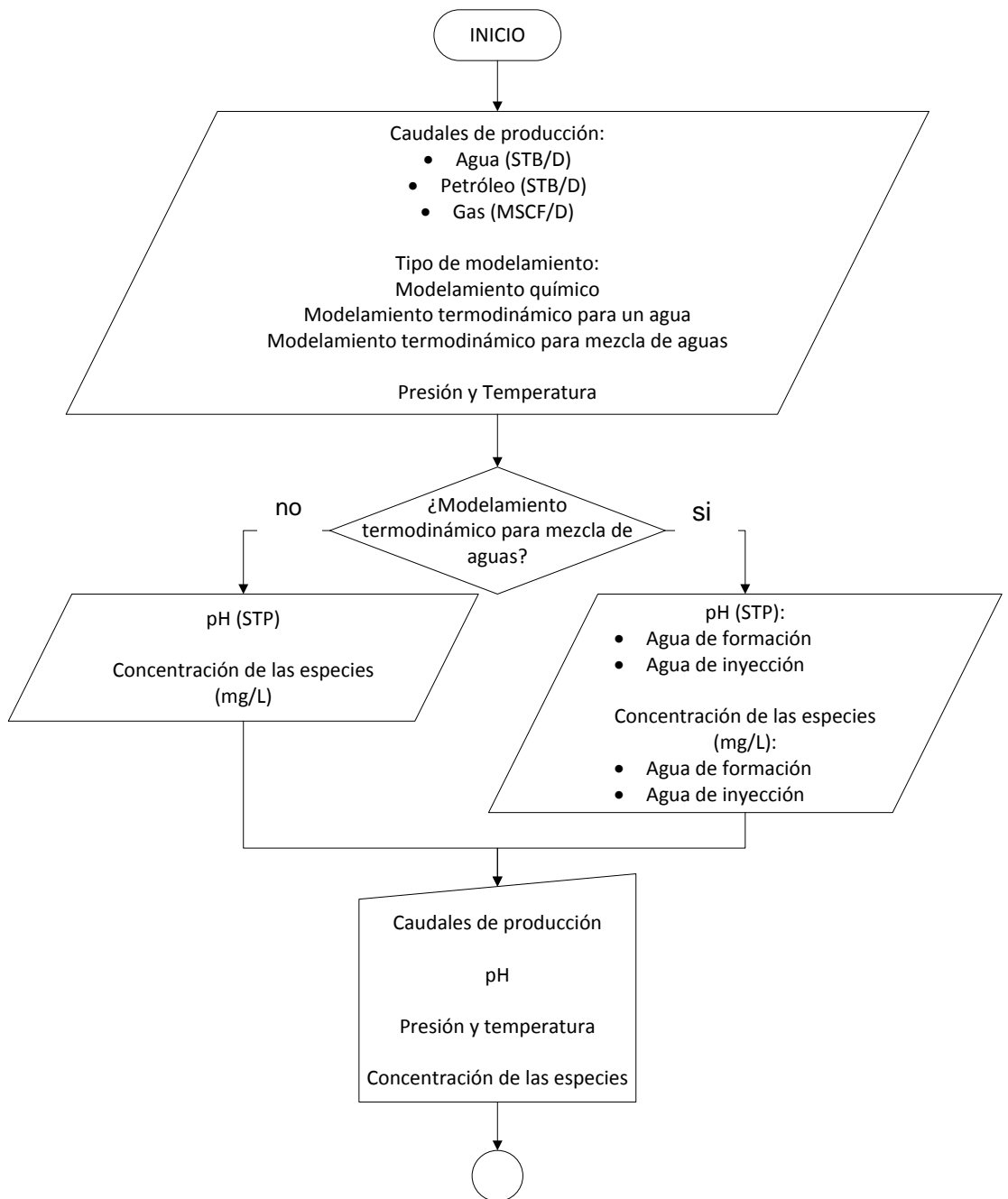
Para una mayor comprensión y entendimiento del algoritmo, sus modelos y procesos, este es presentado a continuación en forma de diagrama de flujo.

---

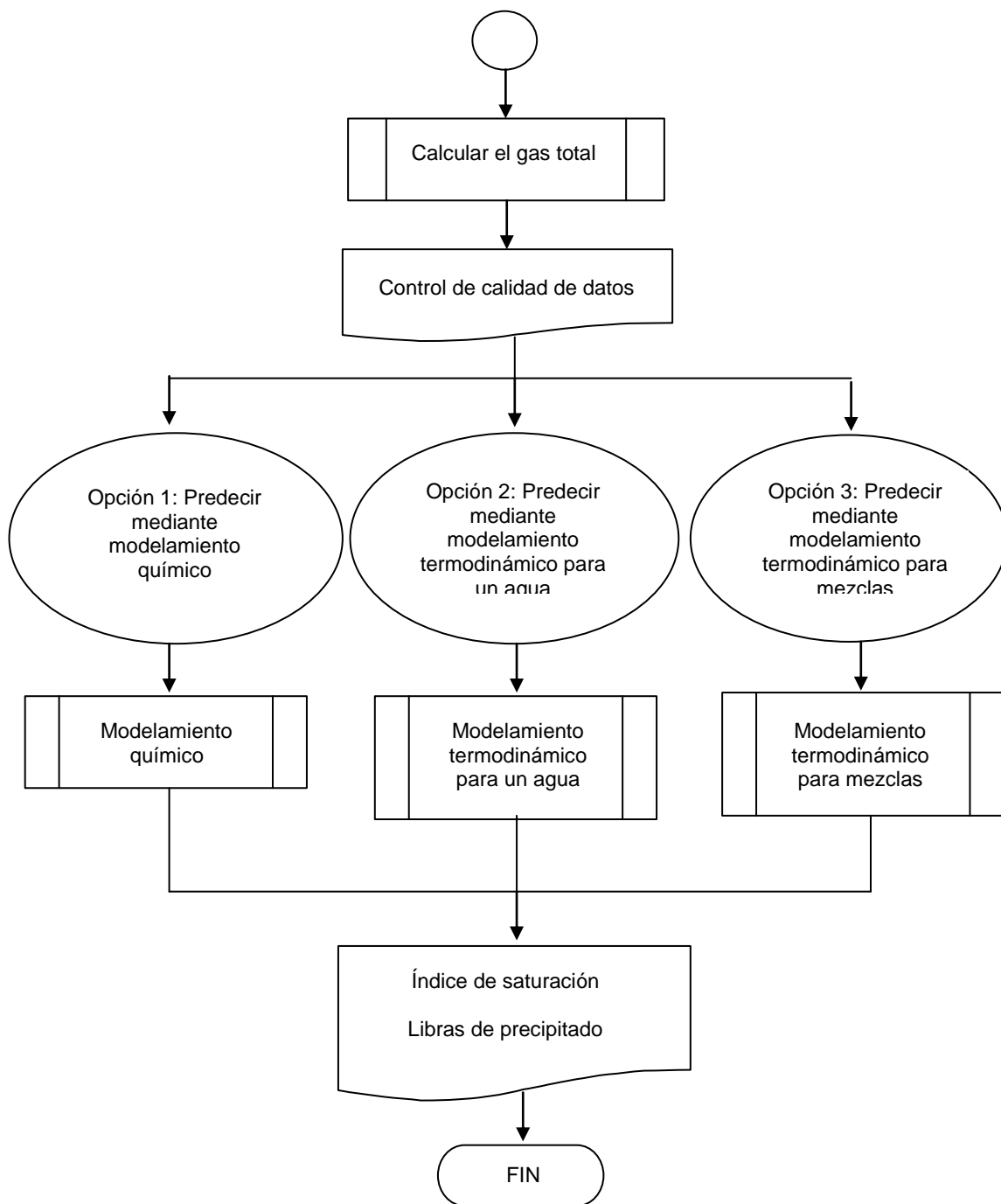
<sup>13</sup>“Deposiciones inorgánicas Modelamiento de la Predicción en Sistemas de Hidrocarburos”; Carmen Pinzón Torres y Haydeé Morales Mondragón. Universidad Surcolombiana. Pag. 93-97



**Figura 15.** Algoritmo del modelo termodinámico de Tomson y Oddo



**Figura 16a.** Algoritmo del programa “ScaleSuite”



**Figura 16b.** Continuación del algoritmo del programa “ScaleSuite”

#### 4. MODELO MATEMÁTICO PARA LA “CORROSIÓN POR H<sub>2</sub>S ACUOSO”

Basados en los resultados experimentales y en la descripción del proceso de corrosión por H<sub>2</sub>S, se elaboró el modelo matemático para la corrosión por H<sub>2</sub>S acuoso, basado en las siguientes suposiciones:

- El proceso de corrosión ocurre a través de una reacción heterogénea en la superficie del acero
- Siempre hay una película muy delgada ( $\ll 1 \mu\text{m}$ ) y densa de mackinawita en la superficie de acero que actúa como una barrera de difusión del estado sólido para las especies de sulfuro que participan en la relación de corrosión
- Las películas continuamente pasan por un proceso cíclico de crecimiento, agrietamiento y de laminación, lo que genera la incrustación de mackinawita exterior
- La incrustación exterior crece en espesor (normalmente  $> 1 \mu\text{m}$ ) con el tiempo, y también presenta una barrera de difusión
- La incrustación exterior se presenta como capas muy porosas y unidas libremente, que con el tiempo se pelan y astillan, es un proceso agravado por la corriente

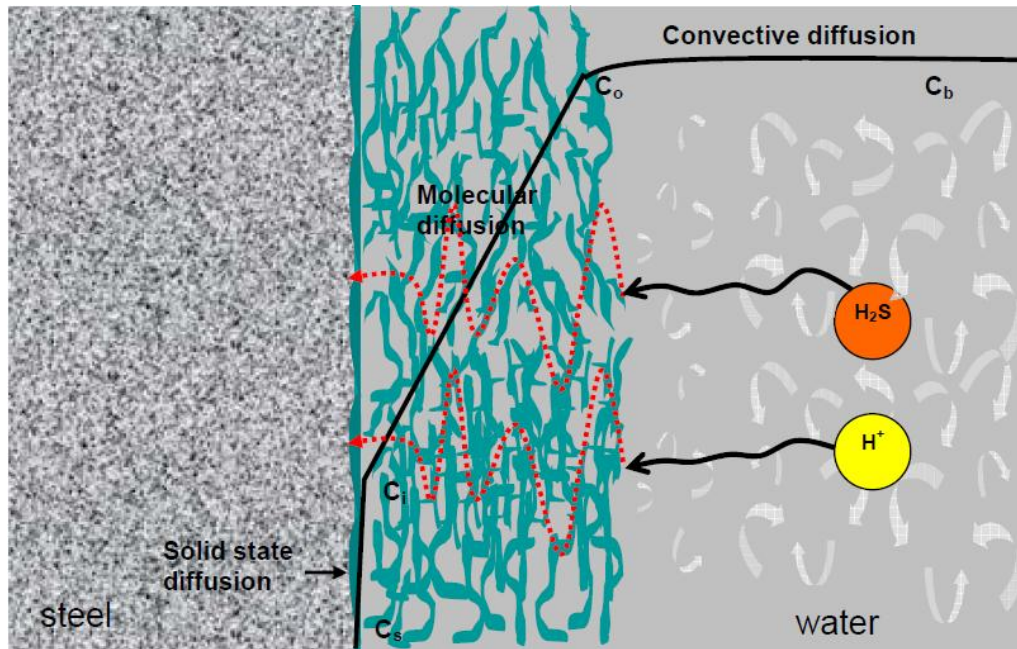
Debido a la presencia de la película de mackinawite interna y, posiblemente la incrustación exterior, se supone que la velocidad de corrosión del acero en soluciones de H<sub>2</sub>S es regida por la transferencia de masa. El proceso de corrosión por H<sub>2</sub>S se esquematiza en la figura 17.

El flujo de las especies de sulfuro se puede dar debido a:

- Difusión por convección a través de la capa límite de transferencia de masa:

$$Flux_{H_2S} = k_{m,H_2S} (c_{b,H_2S} - c_{o,H_2S}) \quad (4.1)$$





**Figura 17.** Diagrama esquemático del proceso de corrosión por  $H_2S$

- Difusión molecular a través del líquido en la incrustación exterior porosa:

$$Flux_{H_2S} = \frac{D_{H_2S} \epsilon \psi}{\delta_{os}} (c_{o,H_2S} - c_{i,H_2S}) \quad (4.2)$$

- Difusión de estado sólido a través de la película mackinawite interior

$$Flux_{H_2S} = A_{H_2S} e^{-\frac{B_{H_2S}}{RT_k}} \ln \left( \frac{c_{i,H_2S}}{c_{s,H_2S}} \right) \quad (4.3)$$

Donde:

$Flux_{H_2S}$  [mol/(m<sup>2</sup>S)] : Difusión de la película de mackinawite

$k_{m,H_2S}$  [m/s] : Coeficiente de transferencia de masa de  $H_2S$  en la capa límite hidrodinámica,  $k_{m,H_2S} = 1.00E - 4$ , en el estado casi estacionario.

$c_{b,H_2S}$ [ mol/m <sup>3</sup> ]	:Concentración de H <sub>2</sub> S en la fase líquida
$c_{o,H_2S}$ [ mol/m <sup>3</sup> ]	:Concentración de la interfase de H <sub>2</sub> S en la incrustación exterior/interfase de la solución
$D_{H_2S}$ [ m <sup>2</sup> /s]	:Coeficiente de difusión para H <sub>2</sub> S disuelto en agua, $D_{H_2S} = 2.00E - 9$
$\epsilon$	:Porosidad exterior de la incrustación de mackinawite
$\psi$	:Factor de tortuosidad de la incrustación exterior de mackinawite
$c_{i,H_2S}$ [ mol/m <sup>3</sup> ]	:Concentración de la interfase de H <sub>2</sub> S en la incrustación interior/interfase de la película
$\delta_{os}$ [m]	:Espesor de la incrustación de mackinawite $\delta_{os} = m_{os} / (\rho_{FeS} A)$
$m_{os}$ [ kg]	:Masa de incrustación de mackinawite
$A$ [ m <sup>2</sup> ]	:Área superficial del acero
$A_{H_2S}, B_{H_2S}$	:Constantes de Arrhenius, $A_{H_2S} = 1.30 \times 10^{-4}$ mol/(m <sup>2</sup> s) y $B_{H_2S} = 15500$ J/mol
$T_k$ [K]	:Temperatura
$c_{s,H_2S}$ [ mol/m <sup>3</sup> ]	:Concentración de H <sub>2</sub> S en la superficie de acero y se encuentra a 1.00 E-7

En un estado de equilibrio los tres flujos son iguales entre sí y son iguales a las velocidades de corrosión  $CR_{H_2S}$ . Al eliminar las concentraciones desconocidas o interfaciales  $c_{o,H_2S}$  y  $c_{i,H_2S}$ , se obtiene la siguiente ecuación para la velocidad de corrosión del acero debido a H<sub>2</sub>S:

$$CR_{H_2S} = A_{H_2S} e^{-\frac{B_{H_2S}}{RT_k}} \ln \frac{c_{b,H_2S} - CR_{H_2S} \left( \frac{\delta_{0.5}}{D_{H_2S}\psi} + \frac{1}{k_{m,H_2S}} \right)}{c_{s,H_2S}} \quad (4.4)$$

Esta es una ecuación no lineal con respecto a  $CR_{H_2S}$ , por consiguiente no tiene una solución explícita pero se pueden resolver mediante un algoritmo numérico simple, el método de intervalo. La predicción del  $CR_{H_2S}$  depende de una serie de constantes que se utilizan en el modelo conocidas como  $D_{H_2S}$ ,  $k_{m,H_2S}$ , establecidas por la teoría, o que se determina a partir de mediciones experimentales  $A_{H_2S}$ ,  $B_{H_2S}$ ,  $c_{s,H_2S}$ . Las propiedades desconocidas del cambio de la incrustación del sulfuro exterior con el tiempo deben ser calculadas como se describe a continuación.

Se supone que la cantidad de incrustaciones retenidas en la superficie de metal en cualquier punto en el tiempo depende del equilibrio de:

- La formación de incrustaciones (generadas por desprendimiento de la película de mackinawite debajo de ella y por la precipitación de la solución)
- Daños por incrustación (tensiones hidrodinámicas y/o por disolución química)

$$\underbrace{SRR}_{\substack{\text{Tasade} \\ \text{retenciónde} \\ \text{incrustación}}} = \underbrace{SFR}_{\substack{\text{Tasa de} \\ \text{formación} \\ \text{de incrustación}}} - \underbrace{SDR}_{\substack{\text{Tasade} \\ \text{rangode} \\ \text{incrustación}}} \quad (4.5)$$

Donde todos los términos se expresan en mol/(m<sup>2</sup>s). La precipitación del sulfuro de hierro no juega un papel muy importante, así como tampoco la disolución química de la incrustación, lo anterior se puede escribir de la siguiente manera:

$$\underbrace{SRR}_{\text{Tasa de retención de incrustación}} = \underbrace{CR}_{\text{Tasa de corrosión}} - \underbrace{SDR_m}_{\text{Tasa de rango mecánico de incrustación}} \quad (4.6)$$

Los experimentos han demostrado que, incluso en condiciones de estancamiento cerca de la mitad de la incrustación por sulfuro que se crea es causa de la pérdida de acero en la superficie por astillamiento, es decir,  $SDR_m \approx 0.5CR$ . Por otra parte, la tasa de eliminación de las incrustaciones en condiciones de flujo aumenta con la velocidad y se puede escribir:

$$SDR_m = 0.5(1 + cv^a)CR \quad (4.7)$$

Donde  $c$  ( $\approx 0.55$ ) y  $a$  ( $\approx 0.2$ ), son constantes determinadas experimentalmente para una geometría de flujo de cilindro rotatorio.

Una vez se conoce la tasa de incrustación  $SRR$ , el cambio en masa de la incrustación exterior se puede calcular como:

$$\Delta m_{os} = SRR M_{FeS} A \Delta t \quad (4.8)$$

Donde  $M_{FeS}$  es la masa molar de sulfuro de hierro en kg/mol,  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo en segundos. La porosidad de la incrustación de mackinawite exterior es muy alta ( $\epsilon \approx 0.9$ ), sin embargo, debido a su estructura laminar el factor de tortuosidad es muy bajo  $\psi = 0.003$ .

Un procedimiento de solución se puede establecer como:

1. La velocidad de corrosión  $CR_{H_2S}$  en ausencia de la incrustación de sulfuro se puede calcular utilizando la ecuación (4.4), suponiendo que  $\delta_{0.5} = 0$
2. La cantidad de incrustación  $\Delta m_{os}$  formada sobre un intervalo de tiempo  $\Delta t$  se actualiza utilizando la ecuación (4.8)
3. La nueva tasa de corrosión  $CR_{H_2S}$  en presencia de incrustaciones de sulfuro se puede calcular utilizando la ecuación (4.4)

4. Un intervalo de tiempo  $\Delta t$  nuevo se establece y se repite los pasos 2 y 3.

Una pequeña complicación surge del hecho de que a muy bajas concentraciones de gas  $H_2S$ , aún se forma sulfuro de hierro y controla la velocidad de corrosión; sin embargo, el proceso de corrosión se debe principalmente a la reducción de protones. En una analogía con el enfoque expuesto anteriormente, el flujo de difusión conectivo de protones a través de la capa límite de transferencia de masa es:

$$Flux_{H^+} = k_{m,H^+} (c_{b,H^+} - c_{o,H^+}) \quad (4.9)$$

Que en un estado de equilibrio es igual al flujo de difusión a través de los poros de la incrustación de sulfuro de hierro:

$$Flux_{H^+} = \frac{D_{H^+} \epsilon \psi}{\delta_{oc}} (c_{o,H^+} - c_{i,H^+}) \quad (4.10)$$

Que es igual al flujo de estado sólido a través de la película delgada de mackinawite:

$$Flux_{H^+} = A_{H^+} e^{-\frac{B_{H^+}}{RT_k}} \ln \left( \frac{c_{i,H^+}}{c_{s,H^+}} \right) \quad (4.11)$$

Que es igual a la velocidad de corrosión por protones  $CR_{H^+}$ . Al eliminar las concentraciones desconocidas o interfaciales,  $c_{o,H^+}$  y  $c_{i,H^+}$  a partir de las ecuaciones (4.9) y (4.10), la siguiente expresión se obtiene para la velocidad de corrosión impulsado por protones y controlada por la presencia de la incrustación de sulfuro de hierro:

$$CR_{H^+} = A_{H^+} e^{-\frac{B_{H^+}}{RT_k}} \ln \frac{c_{b,H^+} - CR_{H^+} \left( \frac{\delta_{0.5}}{D_{H^+} \epsilon \psi} + \frac{1}{k_{m,H^+}} \right)}{c_{s,H^+}} \quad (4.12)$$

Donde:

$k_{m,H^+}$ [ m/s]	:coeficiente de transferencia de masa de H <sub>2</sub> S en la capa límite hidrodinámica, $k_{m,H^+} = 3.00 \times 10^{-4}$ , en el estado casi estacionario
$c_{b,H^+}$ [ mol/m <sup>3</sup> ]	:Concentración masiva de H <sup>+</sup> en la fase líquida
$c_{o,H^+}$ [ mol/m <sup>3</sup> ]	:Concentración de la interfase de H <sup>+</sup> en la incrustación exterior/interfaz de la solución
$D_{H^+}$ [ m <sup>2</sup> /s]	:Coeficiente de difusión para H <sup>+</sup> disuelto en agua, $D_{H^+} = 2.8 \times 10^{-8}$
$c_{i,H^+}$ [ mol/m <sup>3</sup> ]	:Concentración de la interfase de H <sup>+</sup> en la incrustación interior/interfaz de película
$A_{H^+}, B_{H^+}$	:Constantes de Arrhenius, $A_{H^+} = 3.9 \times 10^{-4}$ mol/(m <sup>2</sup> s) y $B_{H^+} = 15500$ J/mol
$c_{s,H^+}$ [ mol/m <sup>3</sup> ]	:Concentración de H <sup>+</sup> en la superficie de acero y se encuentra a $c_{s,H^+} = 1.00 \times 10^{-7}$

La tasa de corrosión es igual a la suma de la corrosión causada por H<sub>2</sub>S y la corrosión causada por H<sup>+</sup>

$$CR = CR_{H_2S} + CR_{H^+} \quad (4.13)$$

Este procedimiento es usado cuando se conoce la concentración de H<sub>2</sub>S a presión y temperatura conocidas; sin embargo, en algunos casos se desconoce esta

concentración, por lo tanto esta debe ser calculada como se indicó en los capítulos anteriores (numeral 2.3.4).

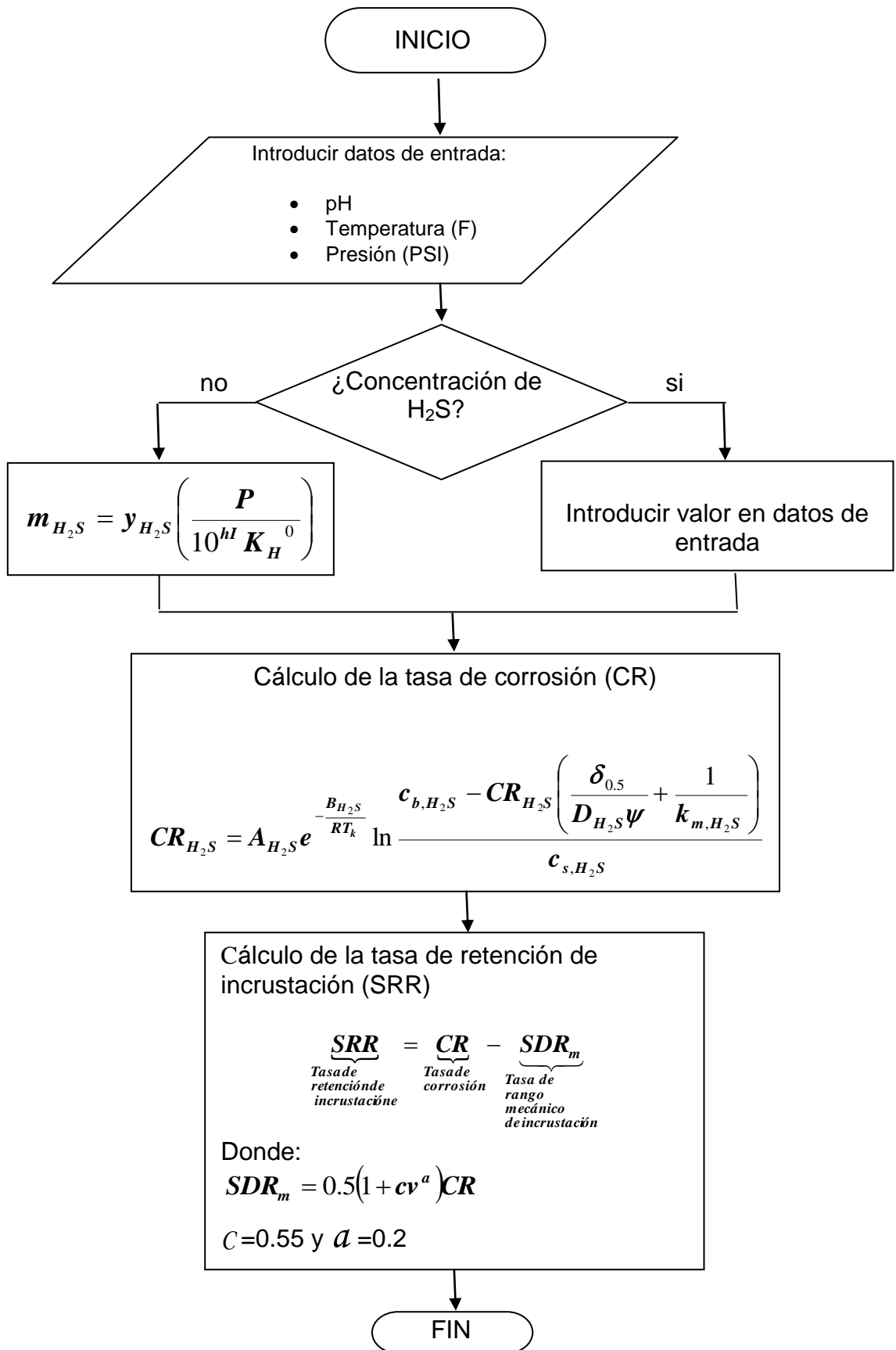


FIGURA 18. Algoritmo para el modelo de corrosión

## 5. VALIDACIÓN

Los datos obtenidos mediante el modelo de corrosión por H<sub>2</sub>S, se validaron utilizando resultados de pruebas experimentales del documento de la Nace Internacional<sup>1</sup>, donde los experimentos se realizaron en un rango de pH de 5.0 – 5.5.

Mediante el “ScaleSuite 2.0” se realizaron las gráficas respectivas para la tasa de corrosión (CR) y la tasa de retención de incrustación (SRR), a las distintas concentraciones y temperaturas desarrolladas en el artículo<sup>1</sup>. Con el objetivo de encontrar la mejor tendencia entre las graficas presentadas en el documento de la Nace<sup>1</sup> y las arrojadas por el programa “ScaleSuite 2.0”, se realizaron estas gráficas a distintos valores de pH dentro del rango de 5.0 y 5.5.

### 5.1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H<sub>2</sub>S

#### 5.1.1. COMPARACIÓN DE LA TASA DE CORROSIÓN (CR)

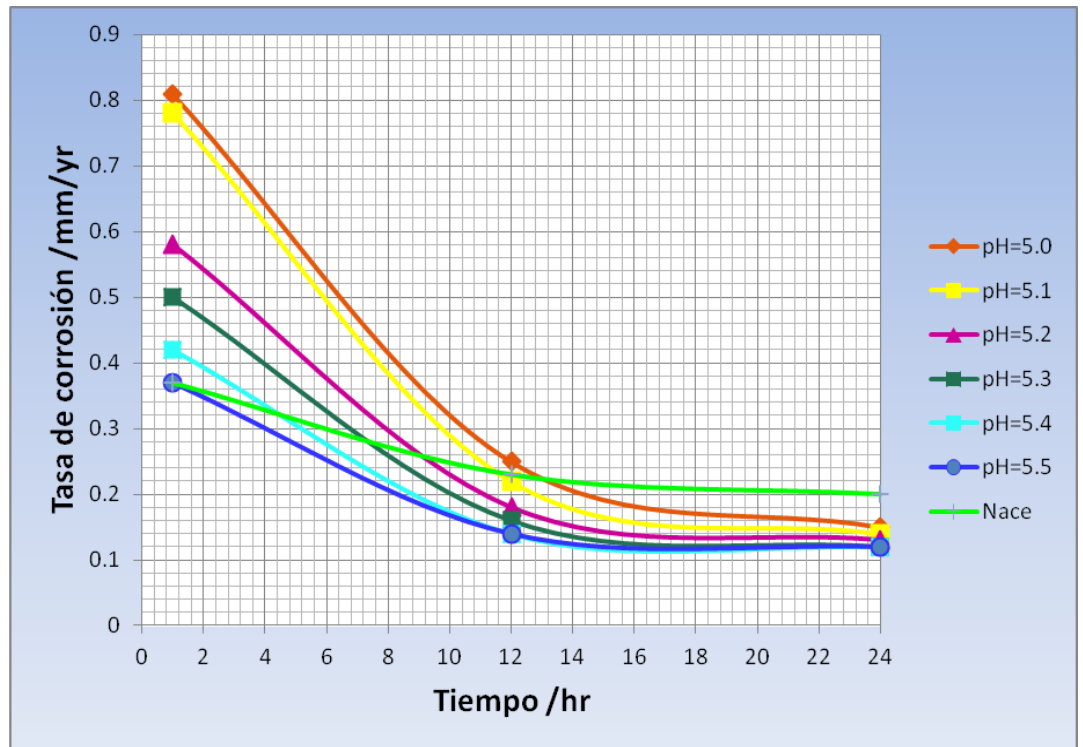
La Tabla 5 presenta cuatro porcentajes en volumen en la fase gaseosa de H<sub>2</sub>S y sus respectivos valores de concentraciones en la fase y la fase acuosa, a temperatura de 80°C y un pH de 5, sin embargo, los resultados se encuentran en un rango de 5.0-5.5<sup>1</sup>.

Tabla N° 5. Concentraciones de H<sub>2</sub>S a temperatura de 80°C, pH=5 y presión de 1 atmósfera. Fuente: “mechanistic model of H<sub>2</sub>S corrosion of mild steel”. Nace No. 07655<sup>1</sup>

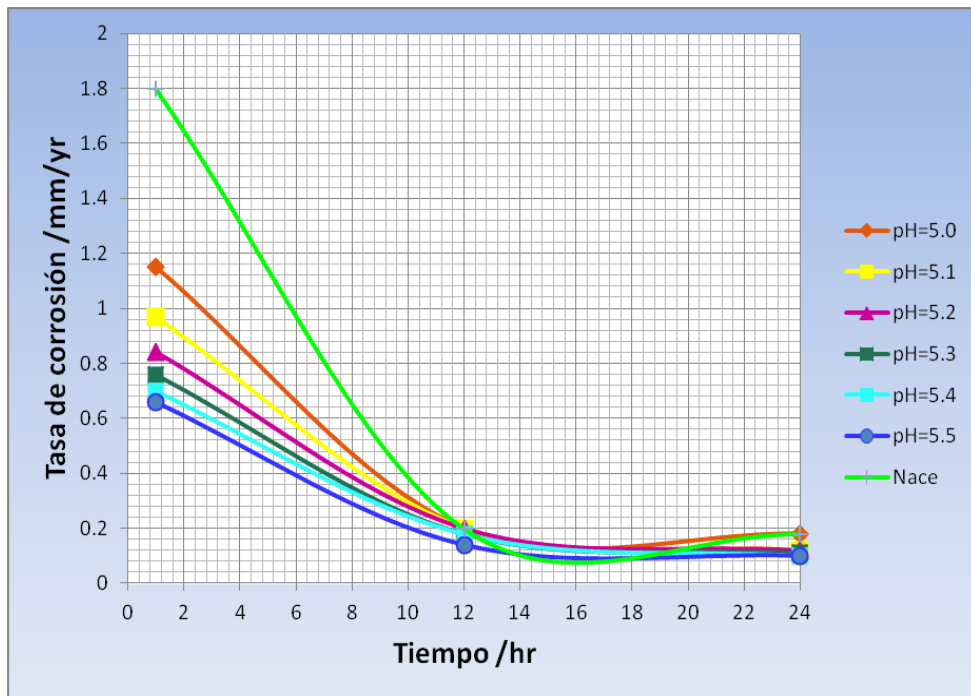
Temperatura (°C)	Concentración de H <sub>2</sub> S en el gas (% volumen)	$c_{H_2S(g)}$ (pmm <sub>w</sub> )	$c_{H_2S(g)}$ Pa	$c_{H_2S(aq)}$ mol/m <sup>3</sup>
80	0.04	310	22	8.44E-3
	0.1	776	54	2.11E-2
	1	7752	539	2.11E-1
	10	76573	5392	2.11



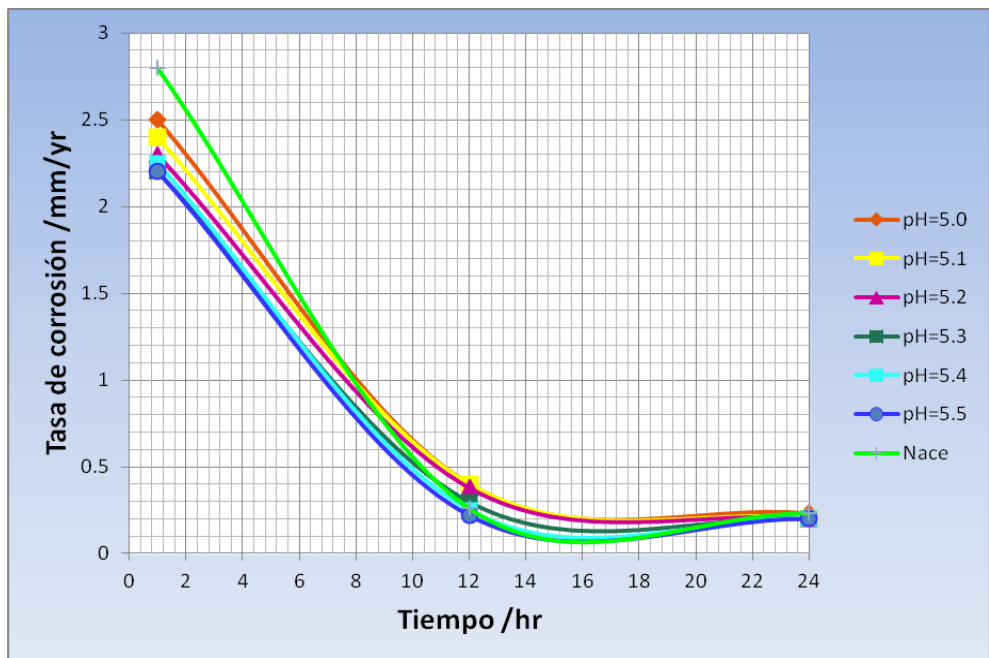
Al realizar los respectivos cálculos para las cuatro concentraciones en volumen de H<sub>2</sub>S (0.04, 0.1, 1 y 10%) y con valores de pH entre 5-5.5, se obtuvieron las Figuras 19, 20, 21 y 22 respectivamente, que muestran el comportamiento de la tasa de corrosión con el tiempo.



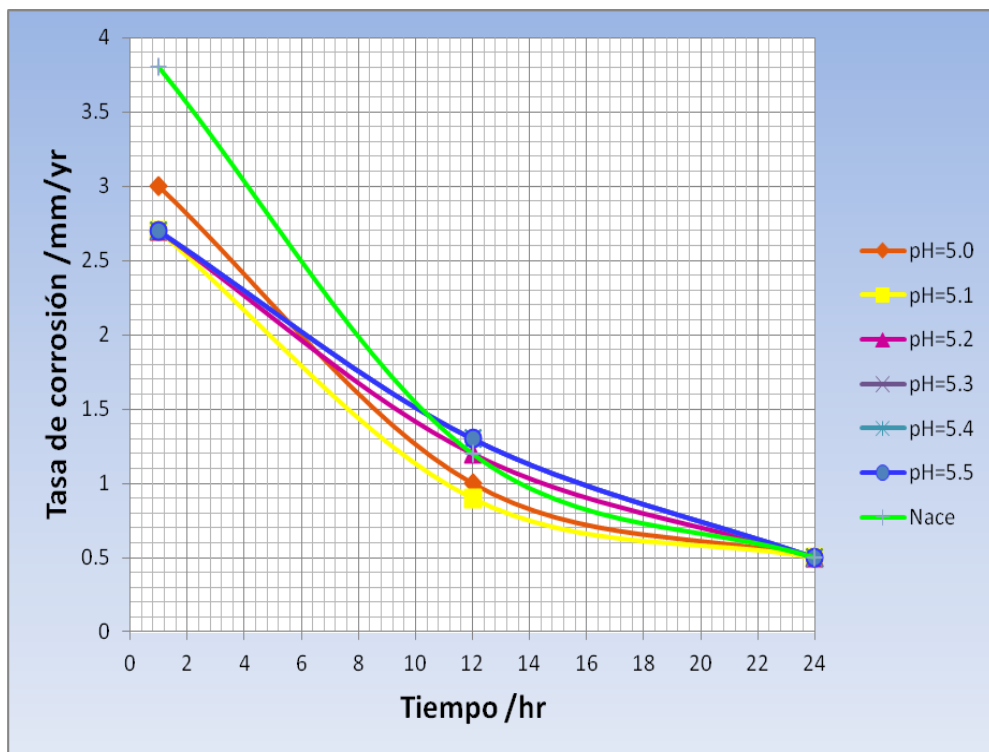
. **Figura 19.** Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) para una concentración de H<sub>2</sub>S de 0.04% con respecto al tiempo para diferentes valores de pH.



**Figura 20.** Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) para una concentración de  $H_2S$  de 0.1% con respecto al tiempo para diferentes valores de pH.



**Figura 21.** Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) para una concentración de  $H_2S$  de 1% con respecto al tiempo para diferentes valores de pH.



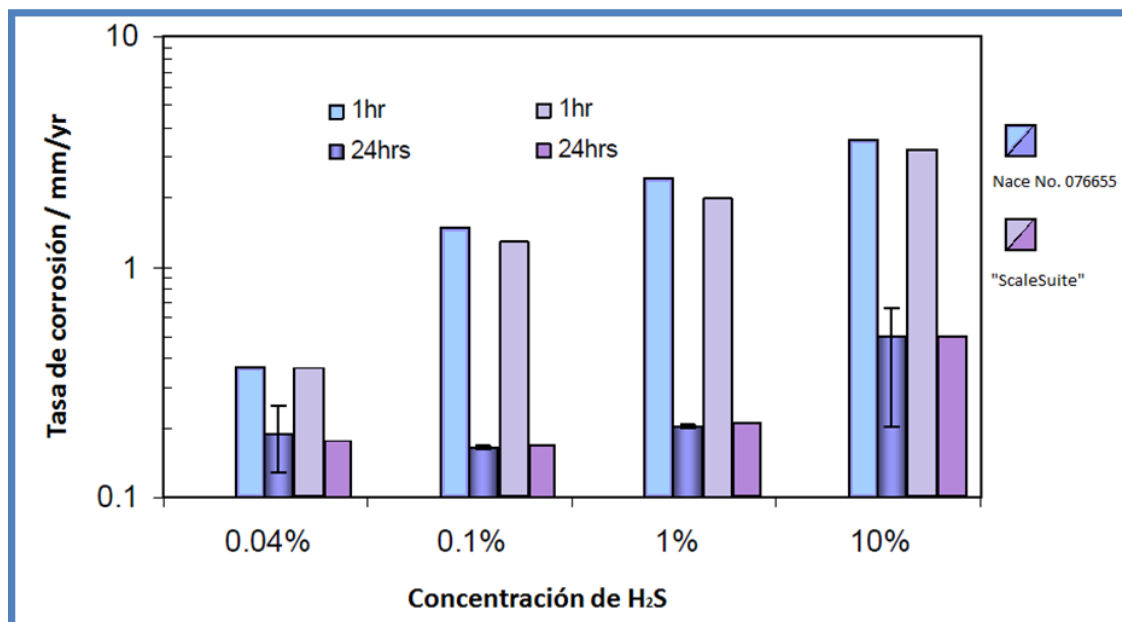
**Figura 22.** Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) para una concentración de H<sub>2</sub>S de 10% con respecto al tiempo para diferentes valores de pH.

Comparando los valores obtenidos con el “ScaleSuite 2.0” con la literatura<sup>1</sup>, se observa que para un porcentaje de concentración de 0.04% de H<sub>2</sub>S a tiempos de 1 hora y 24 horas para los diferentes valores de pH, el valor más cercano de CR es el correspondiente al pH de 5.5, mientras que para los otros tres porcentajes en volumen de H<sub>2</sub>S (0.1, 1 y 10%) con tiempos de 1 y 24 horas, el valor de CR se acerca más al pH de 5.0.

En la Tabla 6 se muestran los datos obtenidos del programa “ScaleSuite 2.0” y los obtenidos del documento<sup>1</sup>, además se anexan los resultados de desviación estándar para 1 hora y 24 horas.

Tabla N°6. Valor de CR a 1 h y 24 h y temperatura de 80°C

Concentración (%)	Tiempo Documento (1)		Tiempo Con el modelo		ADD (%)	
	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h
	0.04	0.37	0.2	0.37	0.12	0
0.1	1.8	0.18	1.15	0.18	36	0
1	2.8	0.23	2.5	0.23	11	0
10	3.8	0.5	3.0	0.5	21	0



**Figura 23.** Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) vs. Concentración de H<sub>2</sub>S, a 1 hr y 24 hr, presión de 1 bar, T=80°C

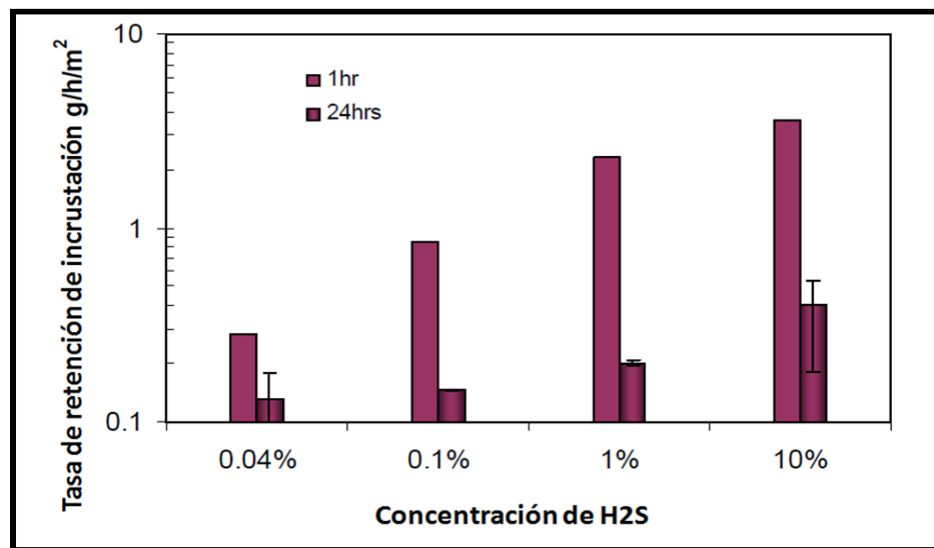
Al analizar la Tabla 6 se observa que se presenta mayor porcentaje de desviación estándar para las concentraciones con tiempo de 1 hora, mientras que para los valores de la tasa de corrosión (CR) a 24 horas el valor más frecuente de ADD es 0%.

En la Figura 23 se comparan los resultados de tasas de corrosión vs porcentajes de concentración de H<sub>2</sub>S obtenidos del documento<sup>1</sup> con los obtenidos con el módulo de corrosión, para tiempos de 1 y 24 horas. Se observa que los resultados del "ScaleSuite 2.0" presentan el mismo comportamiento del documento<sup>1</sup>, que a medida que aumenta la

concentración del H<sub>2</sub>S se incrementa la tasa de corrosión y que es mayor la tasa de corrosión a 1 hora que a 24 horas, para todas las concentraciones.

### 5.1.2. COMPARACIÓN DE LA TASA DE RETENCIÓN DE INCRUSTACIÓN (SRR)

La figura 24 muestra el comportamiento de la tasa de retención de incrustación (SRR) con respecto al tiempo, obtenido del documento de la Nace<sup>1</sup>.

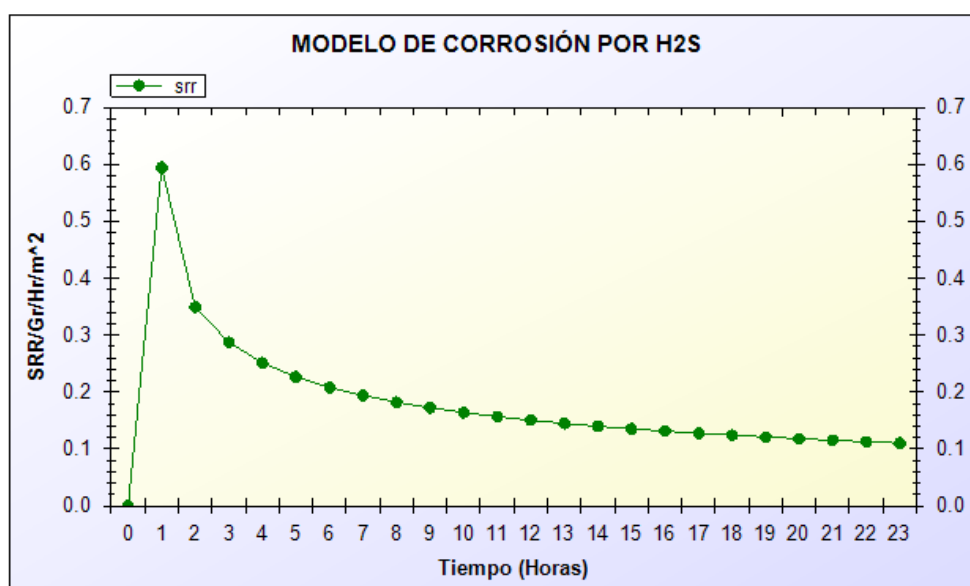


**Figura 24.** Comportamiento de la tasa de retención de incrustación (SRR) con respecto al tiempo, a 1 hr y 24 hr. Presión de 1 bar y temperatura de 80°C y pH 5.0-5.5. Fuente: Nace No. 07655<sup>1</sup>

Con base en los cálculos de la tasa de retención de incrustación (SRR) obtenidos del módulo de corrosión del programa “ScaleSuite 2.0” para las diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>S (0.04%, 0.1, 1, 10%) y diferentes valores de pH, se obtuvieron los resultados que se anotan las Tablas 7, 8, 9 y 10 respectivamente.

Tabla N° 7. Valores de tasa de retención de incrustación (SRR) para concentración de 0.04% de H<sub>2</sub>S a diferentes valores de pH

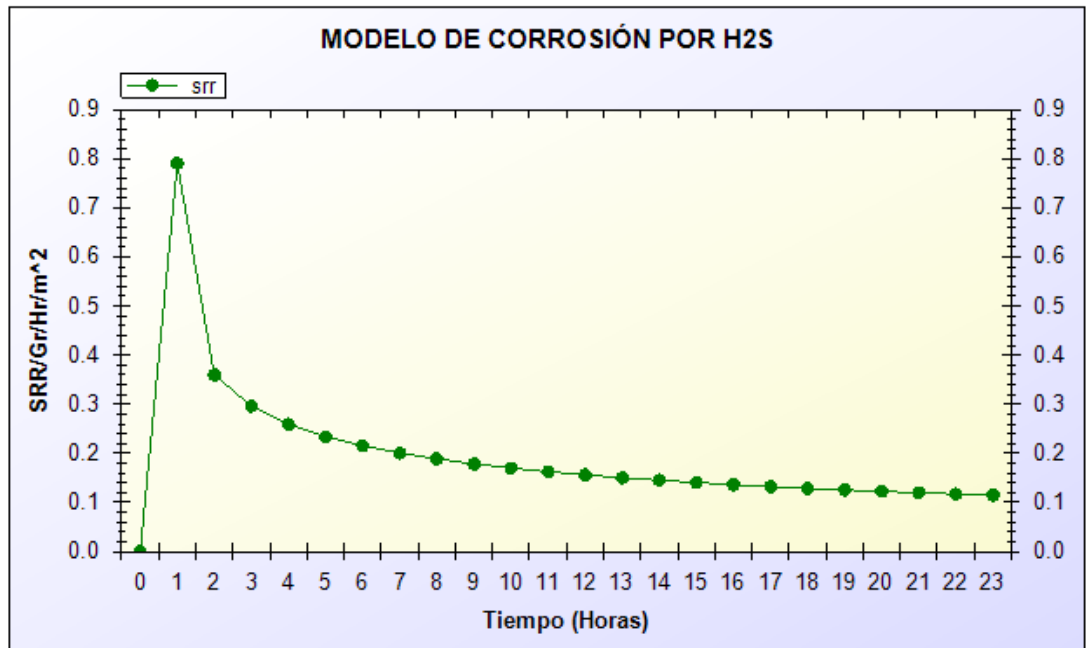
pH	1 hr	24 hr
5.0	0.28	0.12
5.1	0.29	0.1
5.2	0.24	0.098
5.3	0.18	0.098
5.4	0.15	0.07
5.5	0.1	0.08



**Figura 25.** Comportamiento de la tasa de retención de incrustación con respecto al tiempo para un porcentaje de concentración de 0.04% de H<sub>2</sub>S y un valor de pH de 5.0.

Tabla N° 8. Valores de tasa de retención de incrustación (SRR) para concentración de 0.1% de H<sub>2</sub>S a diferentes valores de pH

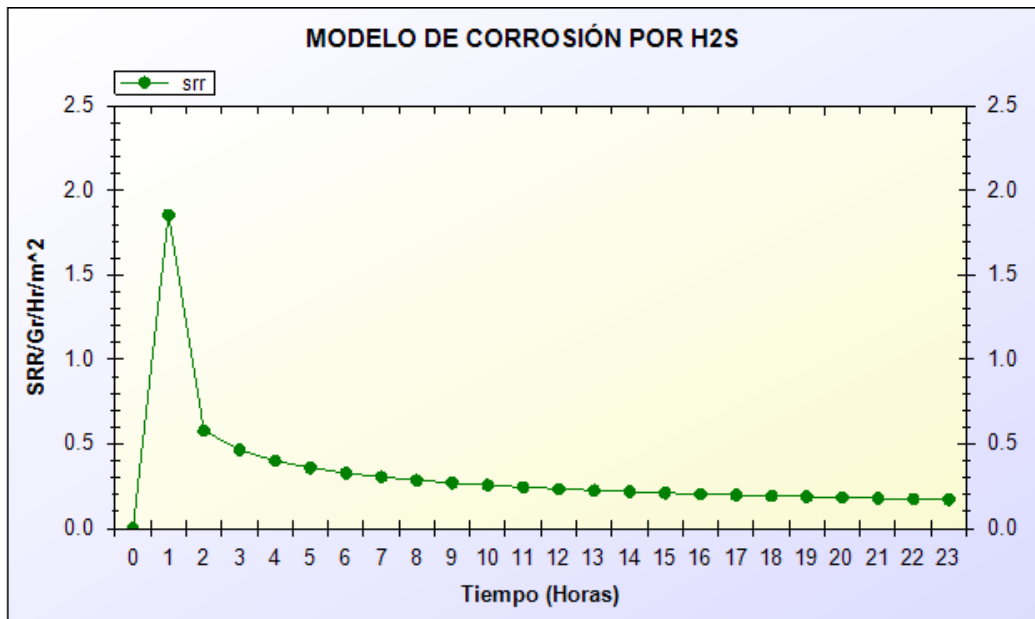
pH	1 hr	24 hr
5.0	0.8	0.15
5.1	0.7	0.11
5.2	0.62	0.99
5.3	0.56	0.98
5.4	0.52	0.98
5.5	0.48	0.97



**Figura 26.** Comportamiento de la tasa de retención de incrustación con respecto al tiempo para un porcentaje de concentración de 0.1% de H<sub>2</sub>S y un valor de pH de 5.0.

Tabla N° 9. Valores de tasa de retención de incrustación (SRR) para concentración de 1% de H<sub>2</sub>S a diferentes valores de pH

pH	1 hr	24 hr
5.0	1.8	0.2
5.1	1.8	0.18
5.2	1.7	0.16
5.3	1.6	0.15
5.4	1.6	0.15
5.5	1.58	0.15

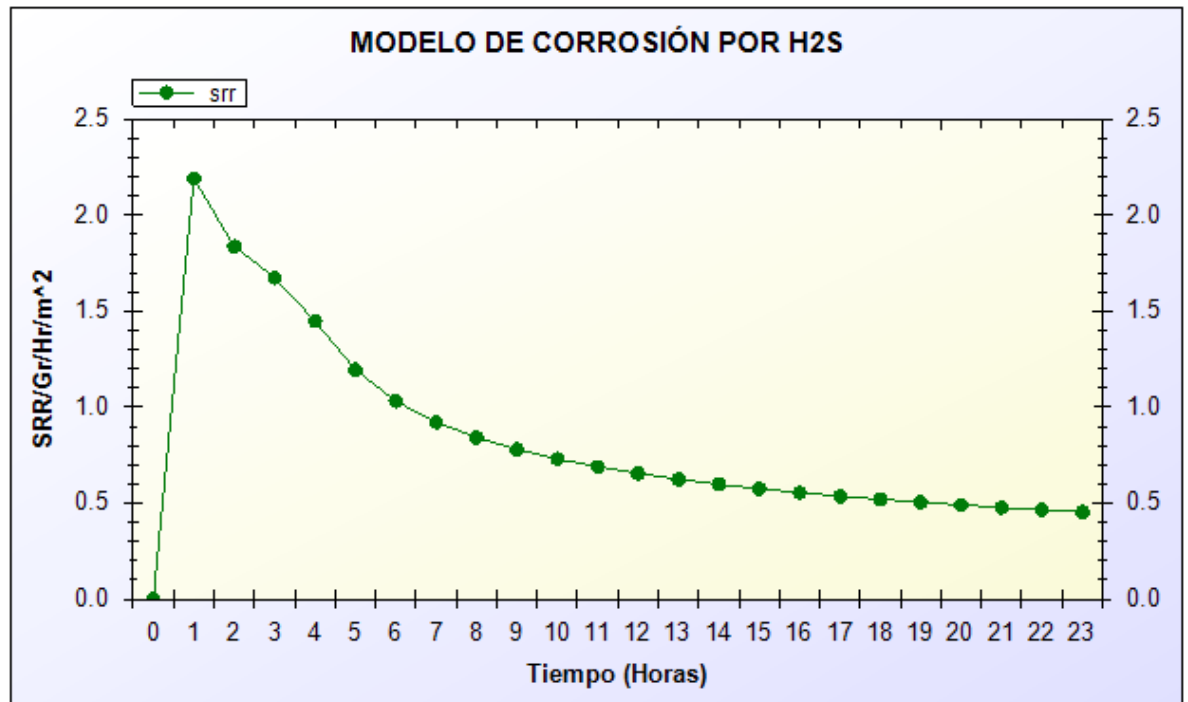


**Figura 27.** Comportamiento de la tasa de retención de incrustación con respecto al tiempo para un porcentaje de concentración de 1% de H<sub>2</sub>S y un valor de pH de 5.0.

Tabla N° 10. Valores de tasa de retención de incrustación (SRR) para concentración de 10% de H<sub>2</sub>S a diferentes valores de pH

pH	1 hr	24 hr
5.0	2.2	0.4
5.1	2.1	0.4
5.2	2.0	0.4
5.3	2.0	0.4
5.4	1.8	0.4
5.5	1.8	0.4

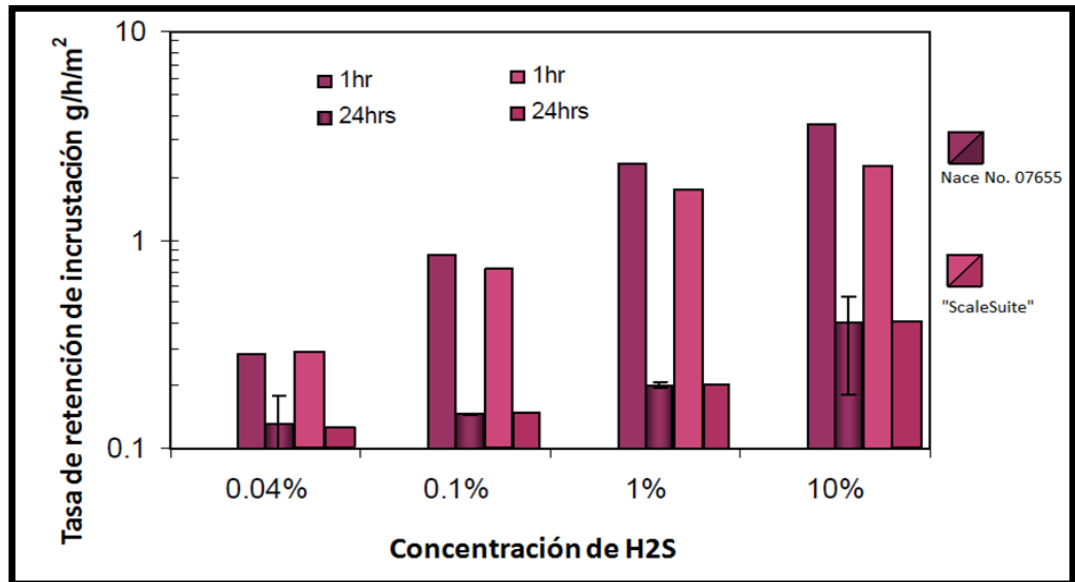




**Figura 28.** Comportamiento de la tasa de retención de incrustación con respecto al tiempo para un porcentaje de concentración de 10% de H<sub>2</sub>S y un valor de pH de 5.0.

Comparando los valores obtenidos con el “ScaleSuite 2.0” con los datos de la literatura<sup>1</sup>, se observa que para los diferentes porcentajes de concentración a tiempos de 1 hora y 24 horas para los diferentes valores de pH, el valor más cercano de SRR es el correspondiente al pH de 5.0. Las figuras 25, 26, 27 y 28 muestran el comportamiento de la tasa de retención de incrustación para concentración de 0.04, 0.1, 1 y 10% de H<sub>2</sub>S respectivamente, a un valor de pH de 5.0.

En la Figura 29 se comparan los resultados de la tasa de retención de incrustación (SRR) vs porcentajes de concentración de H<sub>2</sub>S obtenidos del documento<sup>1</sup> y con el módulo de corrosión, para tiempos de 1 y 24 horas. Se observa que los resultados del “ScaleSuite 2.0” presentan el mismo comportamiento del documento, que a medida que aumenta la concentración del H<sub>2</sub>S se incrementa la tasa de retención de incrustación (SRR) y que es mayor la tasa de retención de incrustación a 1 hora que a 24 horas.



**Figura 29.** Comportamiento de la tasa de retención de incrustación (SRR) con respecto al tiempo para valores obtenidos del documento de la Nace No. 07655 y del programa “ScaleSuite”

Tabla N°11. Valor de SSR a 1 h y 24 h y temperatura de 80°C

Concentración (%)	Tiempo Documento (1)		Tiempo Con el modelo		ADD (%)	
	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h
	0.04	0.28	0.13	0.28	0.12	0
0.1	0.9	0.15	0.8	0.15	11	0
1	2.3	0.2	1.8	0.2	21	0
10	3.5	0.4	32.2	0.4	37	0

En la Tabla 11 se resumen los datos obtenidos en este trabajo con los datos obtenidos experimentalmente de la literatura.<sup>1</sup> Se adicionan también los resultados de porcentajes de desviación estándar obtenidos. Al igual que para la tasa de corrosión (CR), la mayor desviación estándar que se presenta es para los valores de 1 hora, confirmando que el programa “ScaleSuite” presenta mejores resultados para tiempos de 24 horas.

## 5.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA

En la Tabla 12 se presentan los resultados del documento de la Nace<sup>1</sup> para tres porcentajes en volumen en la fase gaseosa de H<sub>2</sub>S y sus respectivos valores de concentraciones en la fase y en la fase acuosa, a temperaturas de 60 y 80°C.

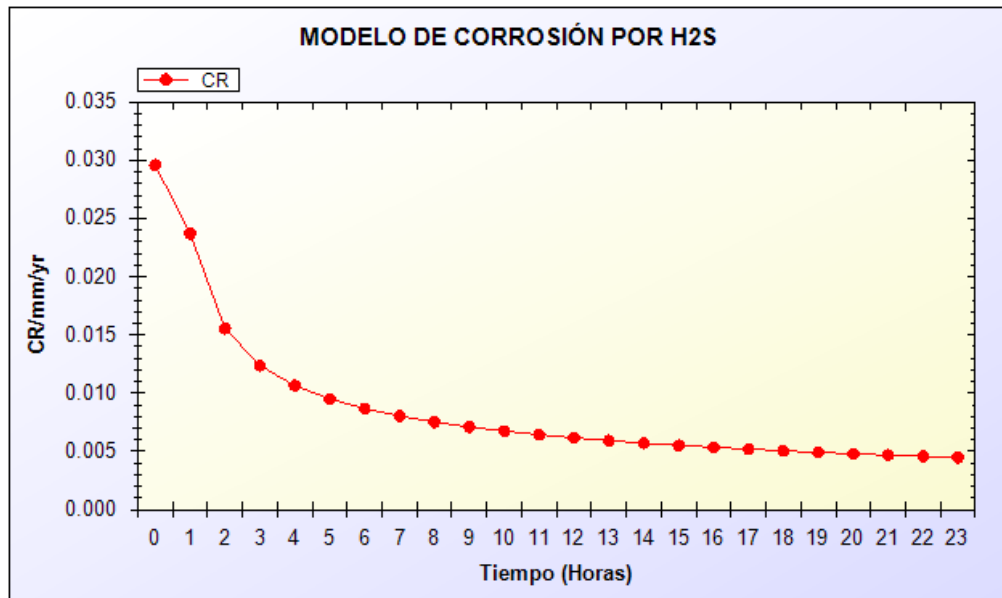
Tabla N°12. Concentraciones de H<sub>2</sub>S a distintas temperaturas y presión de 1 atmósfera. Fuente: Nace No. 07655<sup>1</sup>

Temperatura °C	Concentración de H <sub>2</sub> S %	$c_{H_2S(g)}$ Ppm <sub>v</sub>	$c_{H_2S(g)}$ Pa	$c_{H_2S(aq)}$ mol/m <sup>3</sup>
60	0.1	1049	81	4E-2
	1	10471	813	4E-1
	10	102998	8132	4
80	0.1	776	54	2.11E-2
	1	7752	539	2.11E-1
	10	76573	5392	2.11

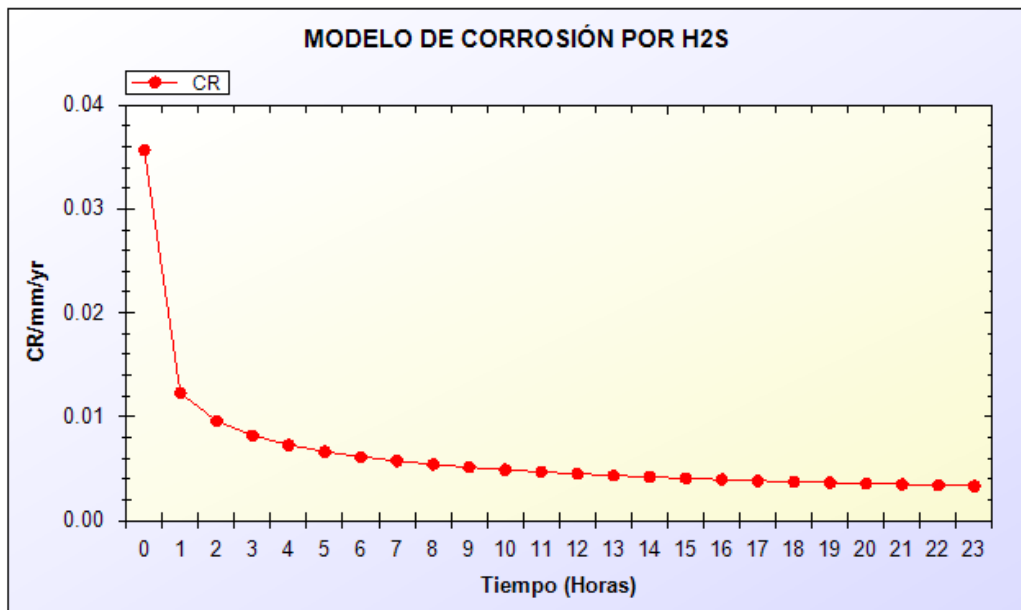
Para la obtención de los resultados del efecto de la temperatura sobre la tasa de corrosión (CR) y la tasa de retención de la incrustación (SRR), se tomaron como referencia dos valores de temperatura 60°C y 80°C, a una presión de 1 atmósfera y se utilizó la concentración de H<sub>2</sub>S de 1%, porque es la que reporta la literatura<sup>1</sup>.

### 5.2.1. COMPARACIÓN DE LA TASA DE CORROSIÓN (CR)

En las Figuras 30 y 31 se encuentran los resultados de la tasa de corrosión vs tiempo, a la concentración de 1% de H<sub>2</sub>S y a las T de 60 y 80°C respectivamente.



**Figura 30.** Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) a una concentración de 1% de H<sub>2</sub>S y temperatura de 60°C, con respecto al tiempo.



**Figura 31.** Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) a una concentración de 1% de H<sub>2</sub>S y temperatura de 80°C, con respecto al tiempo.

En la Tabla 13 se reportan los datos obtenidos en este trabajo y los resultados obtenidos experimentalmente del documento<sup>1</sup>, además se adiciona la desviación estándar.

Tabla N°13. Valor de CR a 1 h y 24 h y distintas temperaturas

Temperatura (°C)	Tiempo		Tiempo		ADD (%)	
	Documento (1)		Con el modelo		1 h	24 h
	1 h	24 h	1 h	24 h		
60	0.3	0.006	0.3	0.005	0	17
80	0.0037	0.0036	0.036	0.0036	3	0

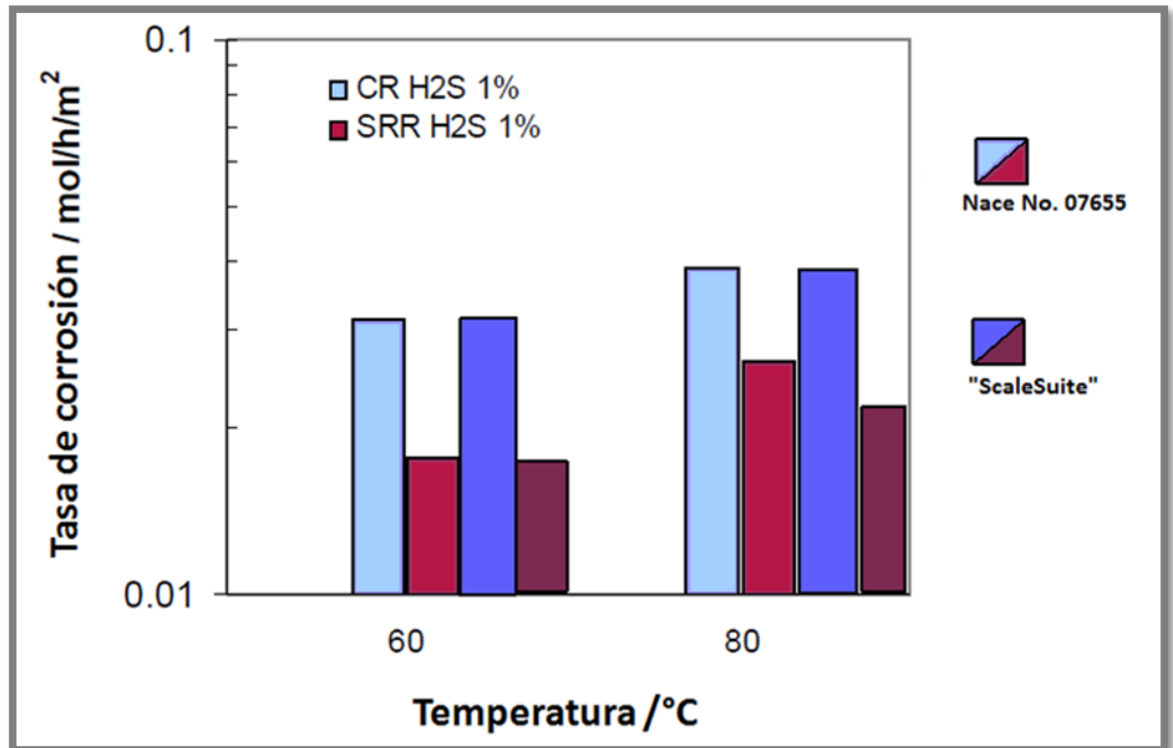
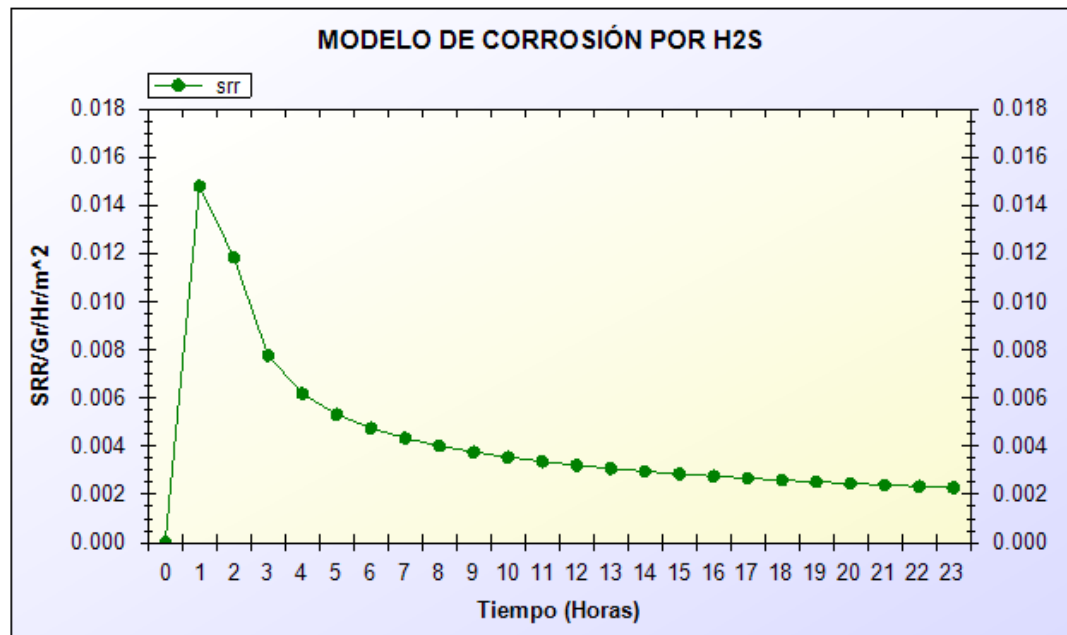


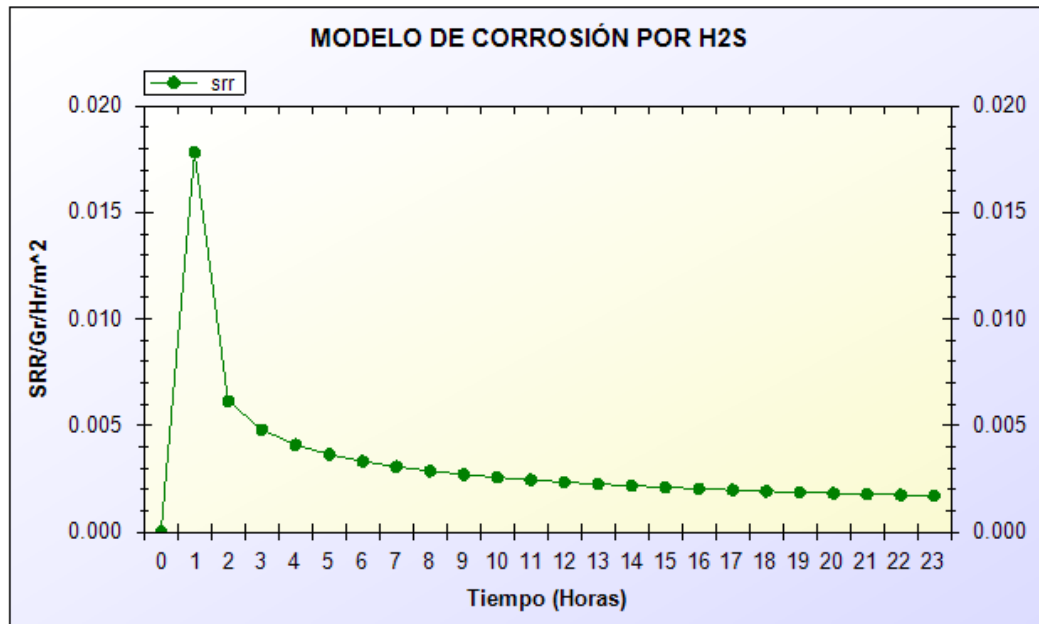
Figura 32. Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) y la tasa de retención de incrustación (SRR) con respecto al tiempo para una concentración de H<sub>2</sub>S de 1%. Tiempo de 1 hora

## 5.2.2. COMPARACIÓN DE LA TASA DE RETENCIÓN DE INCRUSTACIÓN (SRR)

En las figuras 33 y 34 se puede observar el comportamiento de la tasa de retención de incrustación (SRR) con respecto al tiempo, para temperaturas de 60°C y 80°C respectivamente, mediante el módulo de corrosión del "ScaleSuite 2.0", a un porcentaje de concentración de H<sub>2</sub>S de 1%.



**Figura 33.** Comportamiento de la tasa de retención de corrosión (SRR) para una concentración de 1% de H<sub>2</sub>S y temperatura de 60°C, con respecto al tiempo.



**Figura 34.** Comportamiento de la tasa de retención de corrosión (SRR) para una concentración de 1% de H<sub>2</sub>S y temperatura de 80°C, con respecto al tiempo.

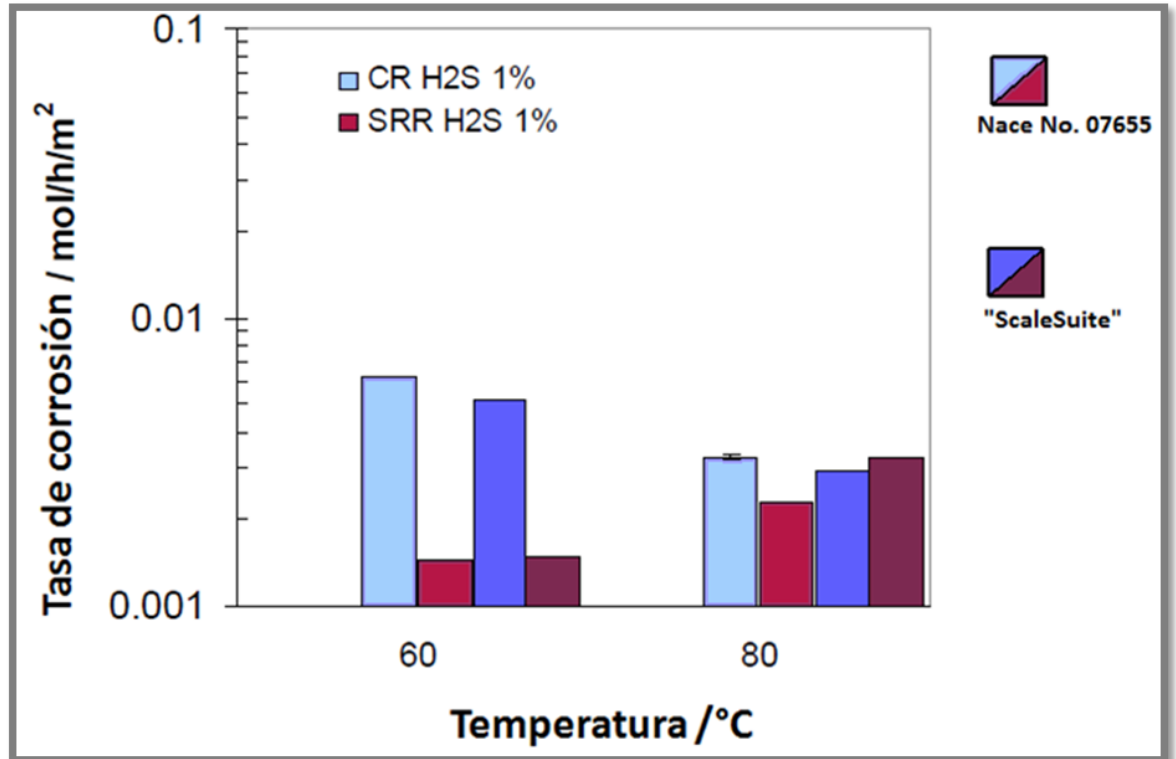
En la Tabla 14 se muestran los datos experimentales del documento de la Nace<sup>1</sup> y los obtenidos con el “ScaleSuite 2.0”; además se adiciona los resultados de la desviación estándar.

Tabla N°14. Valor de SRR a 1 h y 24 h y distintas temperaturas

Temperatura (°C)	Tiempo		Tiempo		ADD (%)	
	Documento (1)		Con el modelo			
	1 h	24 h	1 h	24 h	1 h	24 h
60	0.018	0.0015	0.018	0.0015	0	0
80	0.028	0.0028	0.018	0.0028	36	0

En las Figura 32 y 35 se comparan los resultados de la tasa de corrosión (CR) y la tasa de retención de incrustación (SRR) vs Temperatura (60 y 80°C), para tiempos de 1 y 24 horas respectivamente, obtenidos con el módulo de corrosión del “ScaleSuite 2.0” y los resultados del documento<sup>1</sup>. Se observa que los resultados del “ScaleSuite 2.0” presentan el mismo comportamiento del documento<sup>1</sup>, que a medida que aumenta la temperatura disminuye la tasa de corrosión (CR) y la tasa de retención de incrustación (SRR) y que es

mayor la tasa de retención de incrustación a 1 hora que a 24 horas, para las dos temperaturas, pero son menores las diferencias entre los dos resultados a mayor temperatura.



**Figura 35.** Comportamiento de la tasa de corrosión (CR) y la tasa de retención de incrustación (SRR) con respecto al tiempo para una concentración de H<sub>2</sub>S de 1%. Tiempo de 24 horas



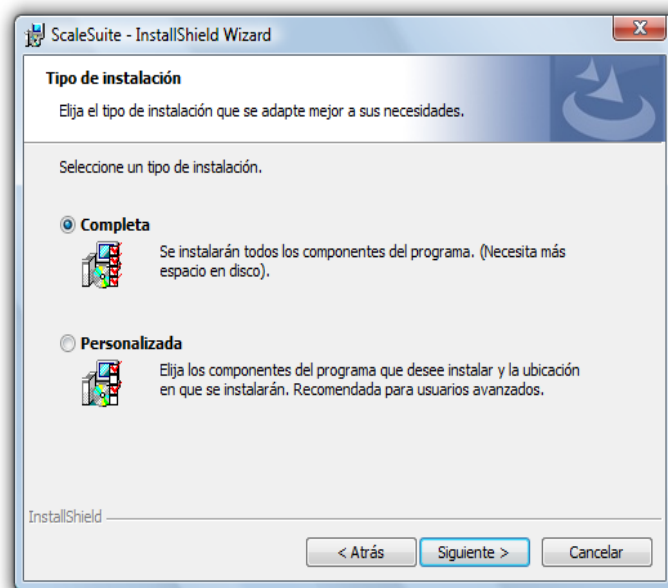
## 6. MANUAL DEL PROGRAMA

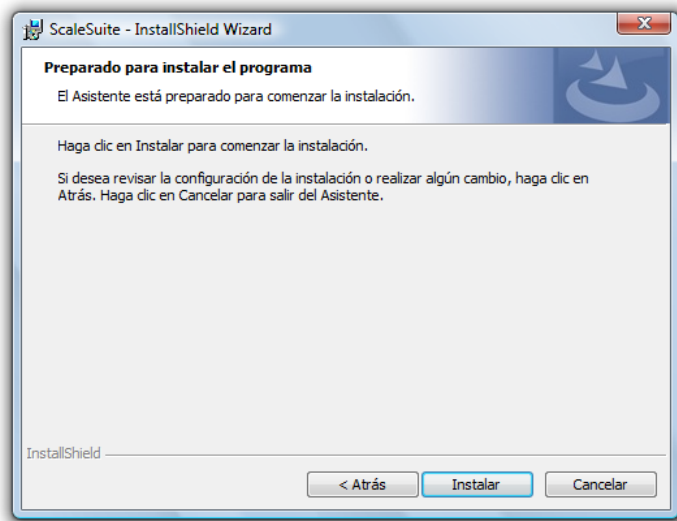
### 6.1. INSTALACIÓN DEL PROGRAMA

Para el correcto funcionamiento del programa “ScaleSuite” el computador requiere los siguientes componentes:

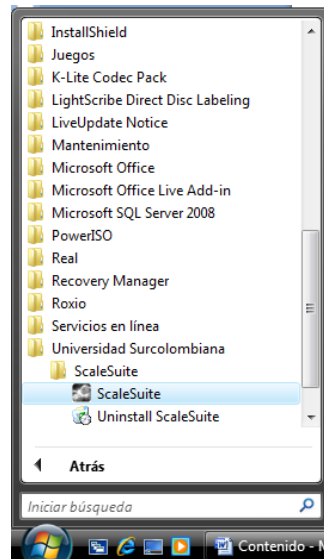
- Microsoft Framework 3.5 SP1
- ScaleSuite 2.0

Al ejecutar el archivo setup.exe comienza el proceso de instalación del programa y de forma continua se verán las ventanas mostradas a continuación:



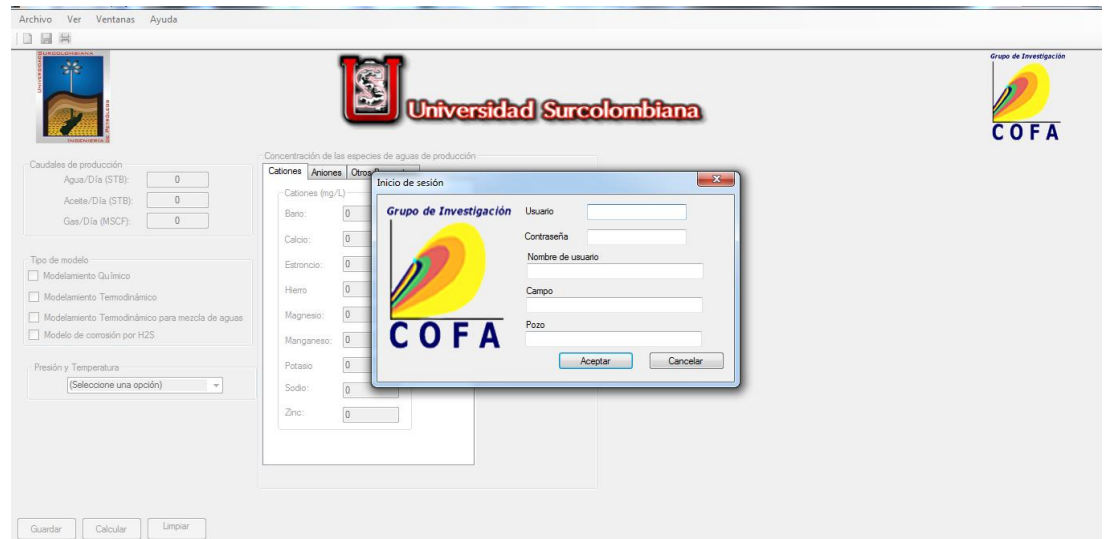


Una vez terminada la instalación del programa, automáticamente el paquete de instalación crea un acceso en el menú de programas de inicio:

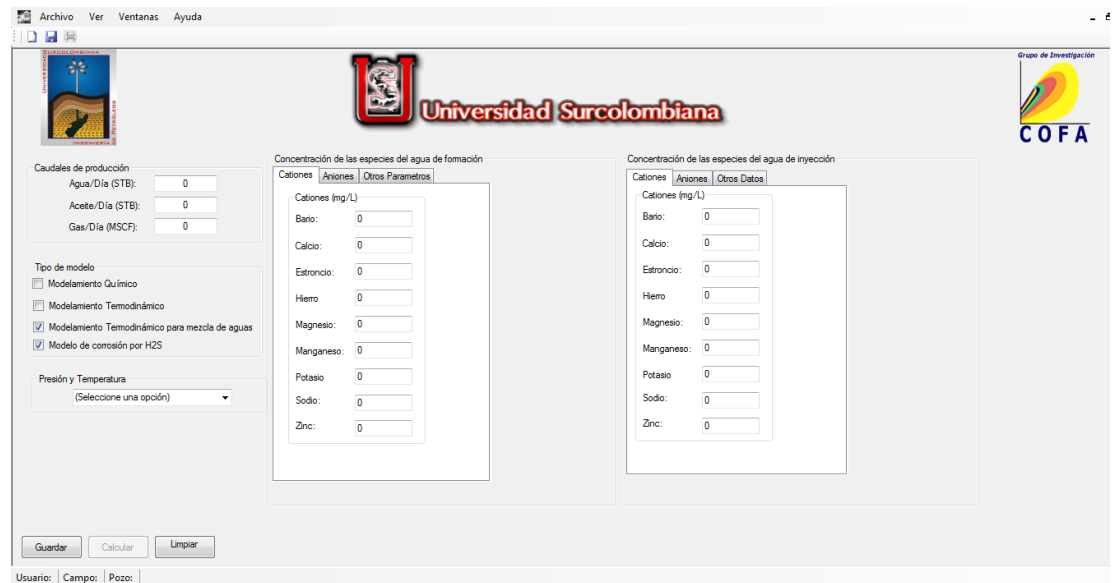


## 6.2. EJECUCIÓN DEL PROGRAMA

En el menú inicio se hace click en “ScaleSuite” y al iniciarse el programa aparecerá la siguiente ventana:



En la ventana de inicio se solicitan algunos datos como nombre de usuario, campo y pozo; al llenar los campos se da click en el botón “Aceptar”; el programa queda listo para el ingreso de los datos para el análisis respectivo.



Se procede al ingreso de los datos; inicialmente se ingresan los caudales de producción, y posteriormente los parámetros fisicoquímicos del agua. A continuación se escoge el tipo de modelo; cuando se escoge el modelo termodinámico para mezcla de aguas, el formulario cambia para permitir el ingreso de datos de dos aguas diferentes:

Archivo Ver Ventanas Ayuda

Universidad Surcolombiana

Grupo de Investigación  
COFA

Caudales de producción

Agua/Día (STB): 0

Acete/Día (STB): 0

Gas/Día (MSCF): 0

Tipo de modelo

Modelamiento Químico

Modelamiento Termodinámico

Modelamiento Termodinámico para mezcla de aguas

Modelo de corrosión por H2S

Presión y Temperatura

(Seleccione una opción)

Concentración de las especies del agua de formación

Cationes Aniones Otros Parametros

Cationes (mg/L)

Bario: 0

Calcio: 0

Estroncio: 0

Hierro: 0

Magnesio: 0

Manganeso: 0

Potasio: 0

Sodio: 0

Zinc: 0

Concentración de las especies del agua de inyección

Cationes Aniones Otros Datos

Cationes (mg/L)

Bario: 0

Calcio: 0

Estroncio: 0

Hierro: 0

Magnesio: 0

Manganeso: 0

Potasio: 0

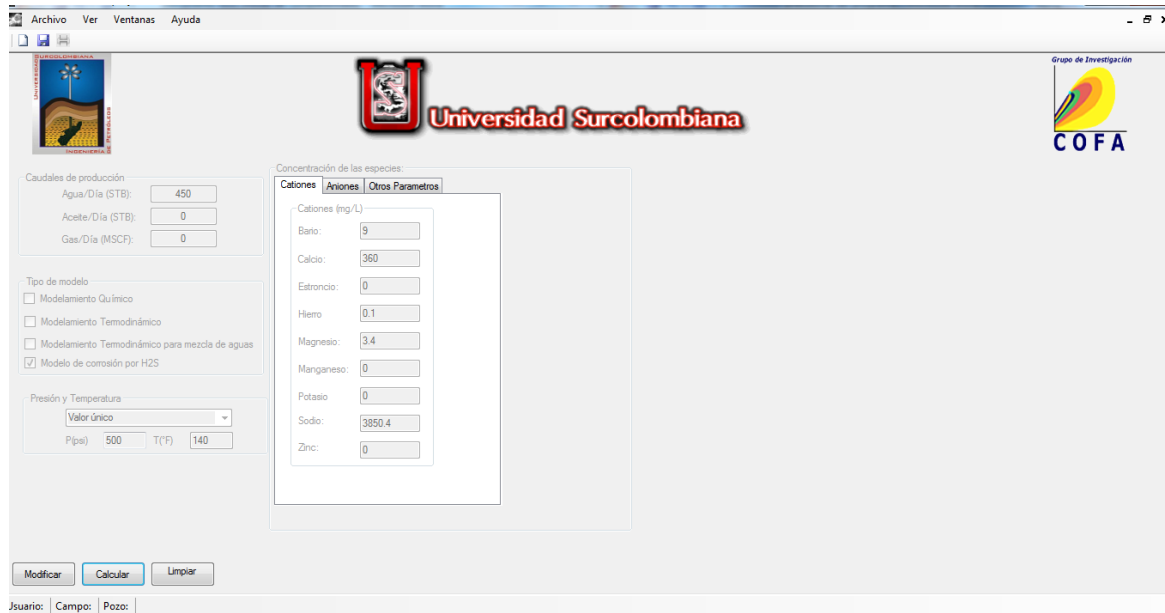
Sodio: 0

Zinc: 0

Guardar Calcular Limpiar

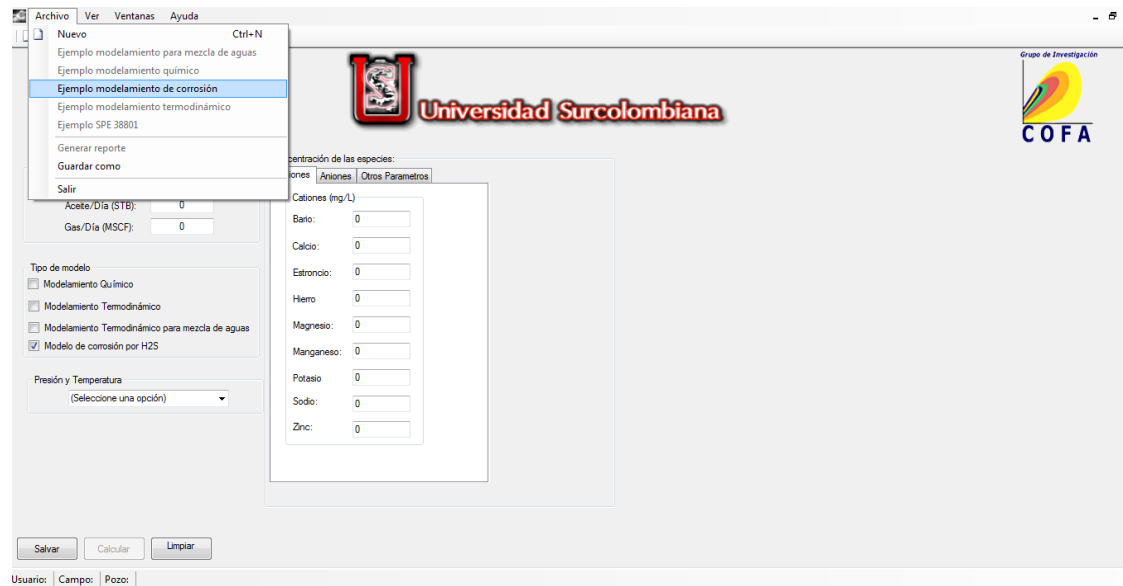
Usuario: | Campo: | Pozo:

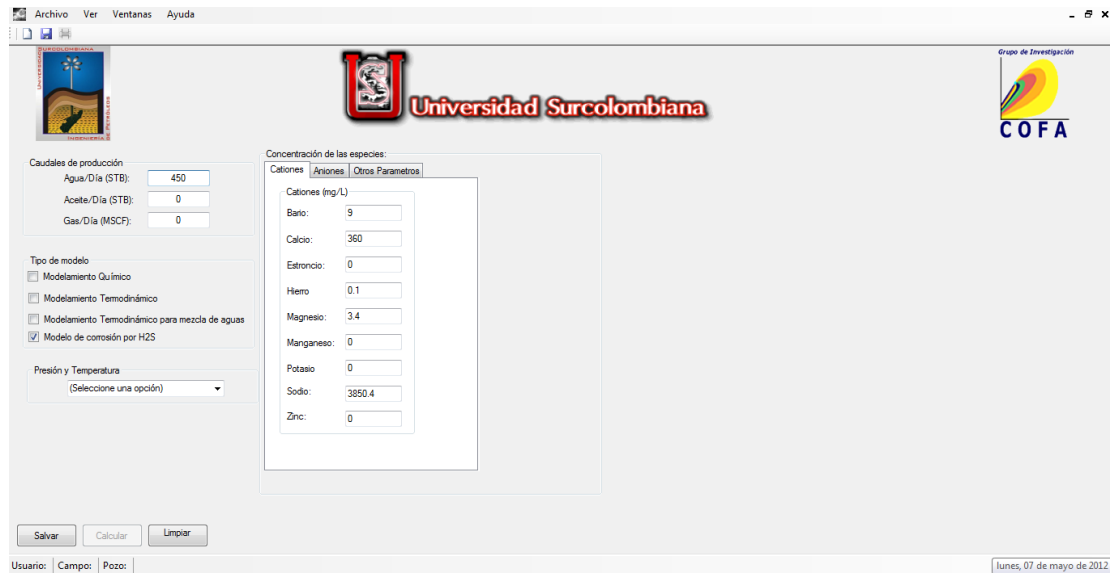
Se puede escoger más de un mismo modelamiento para ser ejecutado simultáneamente. Se procede a ingresar el pH, la presión y temperatura a las cuales se quiere realizar el análisis y se presiona el botón "Guardar". La entrada de datos queda inhabilitada y se habilita el botón "Calcular":



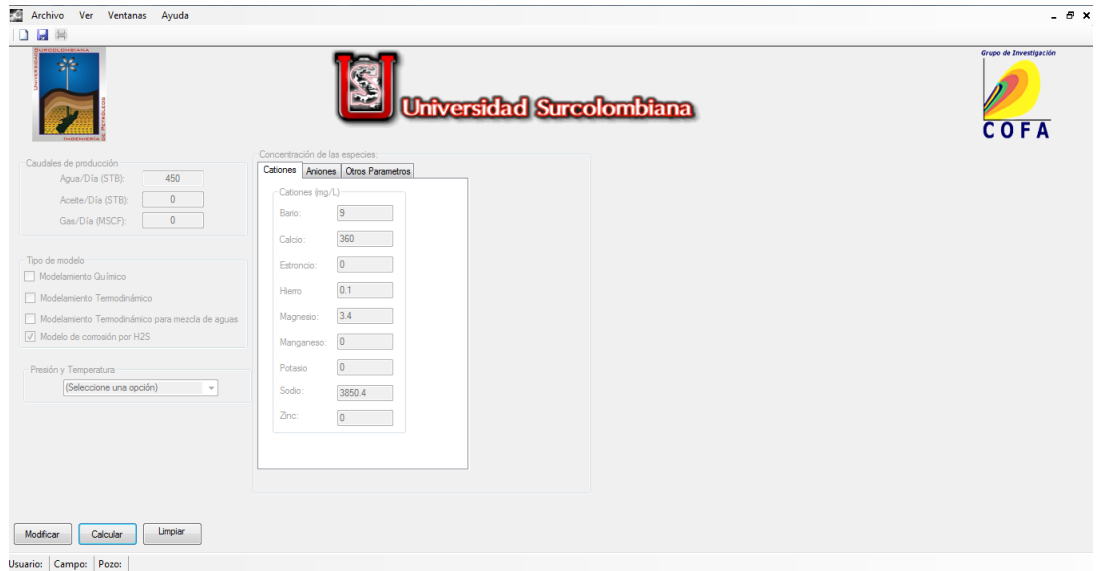
### 6.2.1. Ejemplo de modelo de corrosión

En el menú “Archivo” se encuentra predeterminado un ejemplo de corrosión para ser ejecutado. Para acceder a éste se hace click en “Ejemplo modelamiento de corrosión”

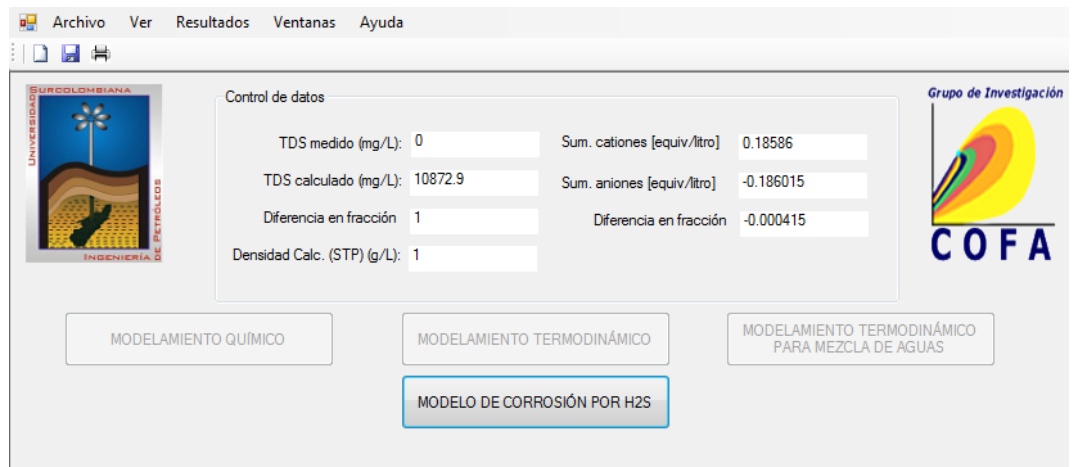




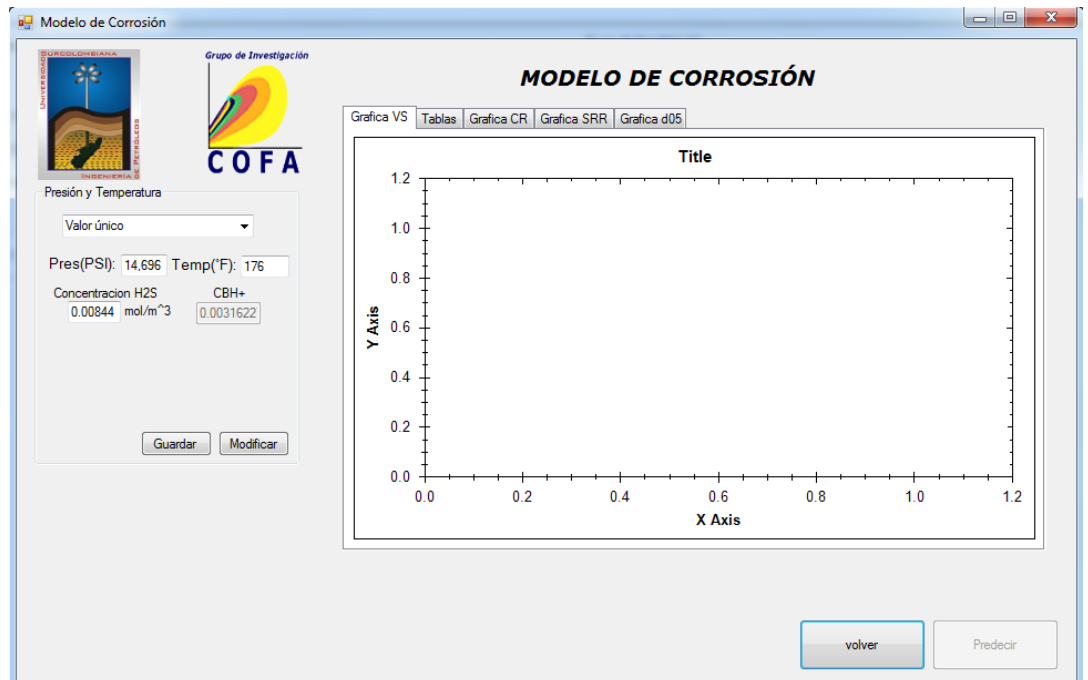
Se guardan los datos ingresados pulsando el botón “Guardar”:



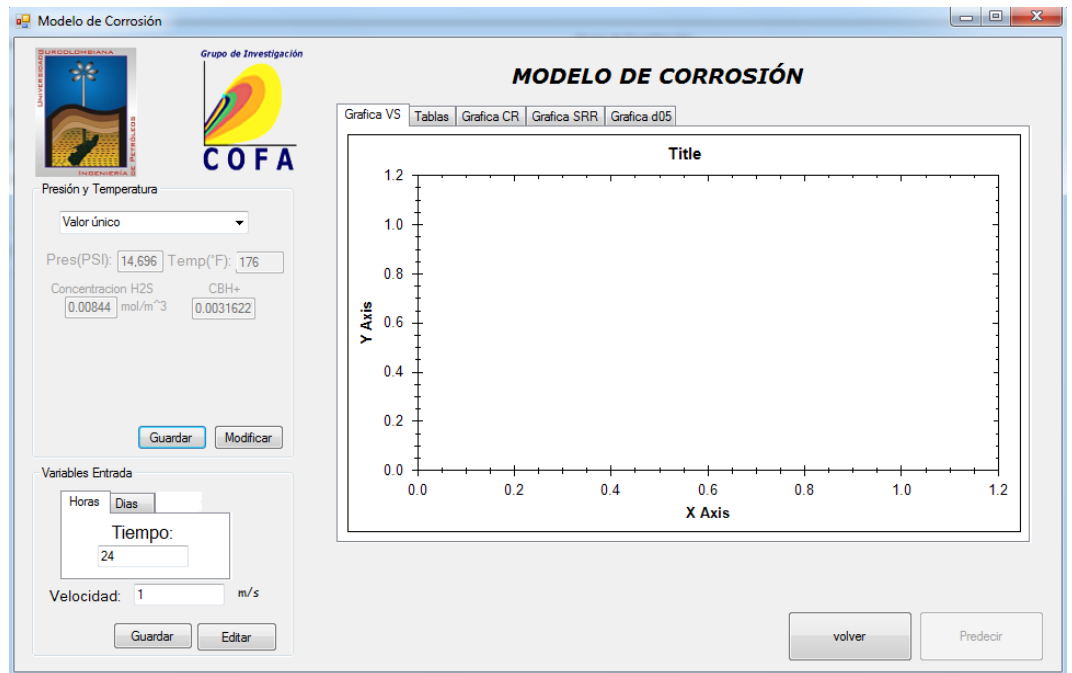
Posteriormente se hace click en “Calcular” y se abre una ventana donde se encuentran algunos parámetros calculados a partir de la información ingresada y donde se tendrá, dependiendo el modelo que haya sido escogido, botones habilitados para mostrar los respectivos resultados de cada modelo.



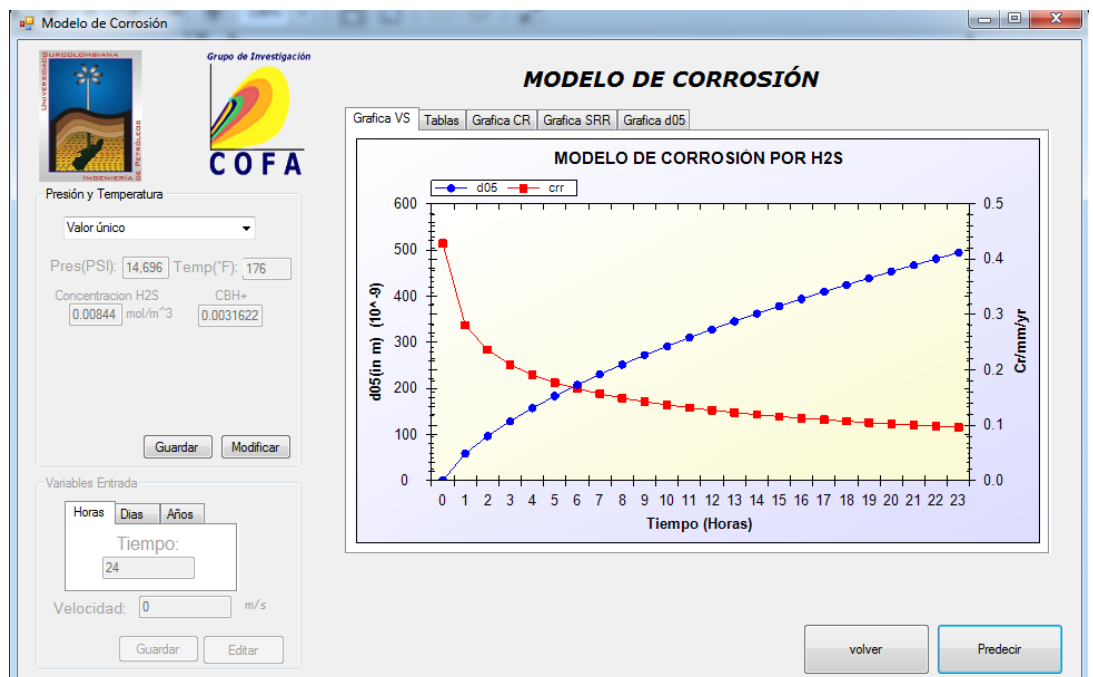
Al hacer click en el boton correspondiente al modelo de corrosión por H<sub>2</sub>S, se mostrará una ventada donde se debe completar los parámetros que hacen falta para el cálculo:



Después de haber ingresado los datos de presión y temperatura se hace click en el boton “Guardar” y posteriormente se introduce el tiempo al cual se desea observar el comportamiento:

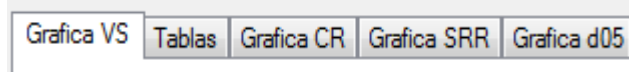


Luego de seleccionar el tiempo y la velocidad se hace click en la opción “Guardar” habilitando el botón “Predecir” en la parte inferior de la pantalla; al hacer click en este botón se mostrarán las respectivas gráficas del modelamiento.



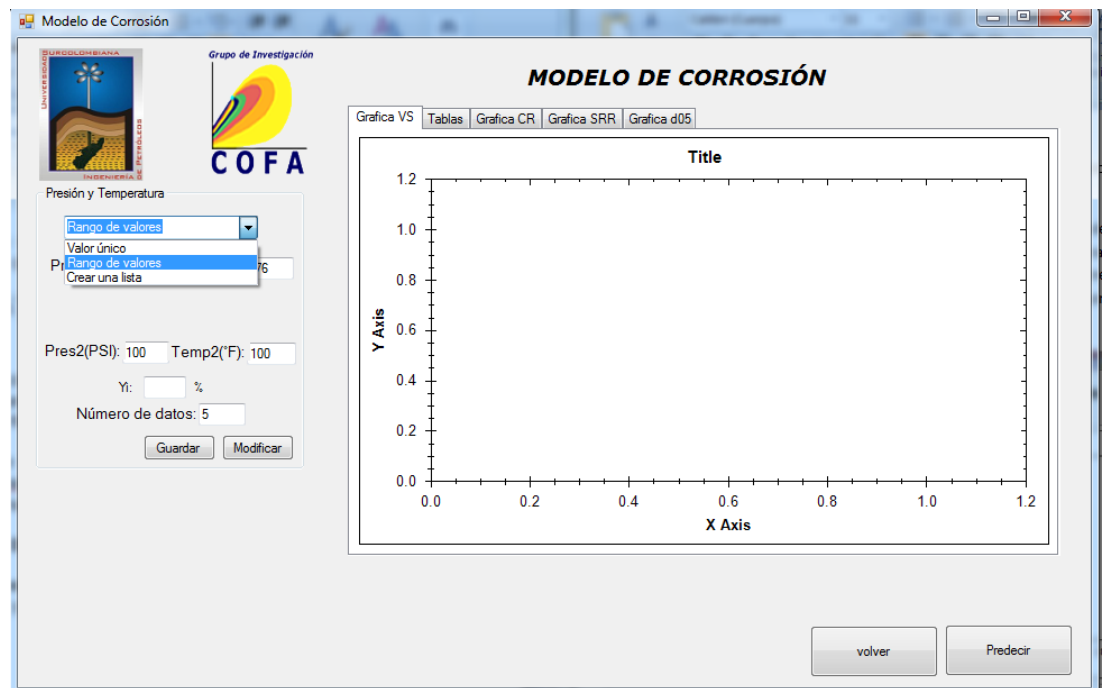


En esta ventana también se puede encontrar diferentes gráficas divididas por pestañas colocadas en la parte superior del área de resultados:

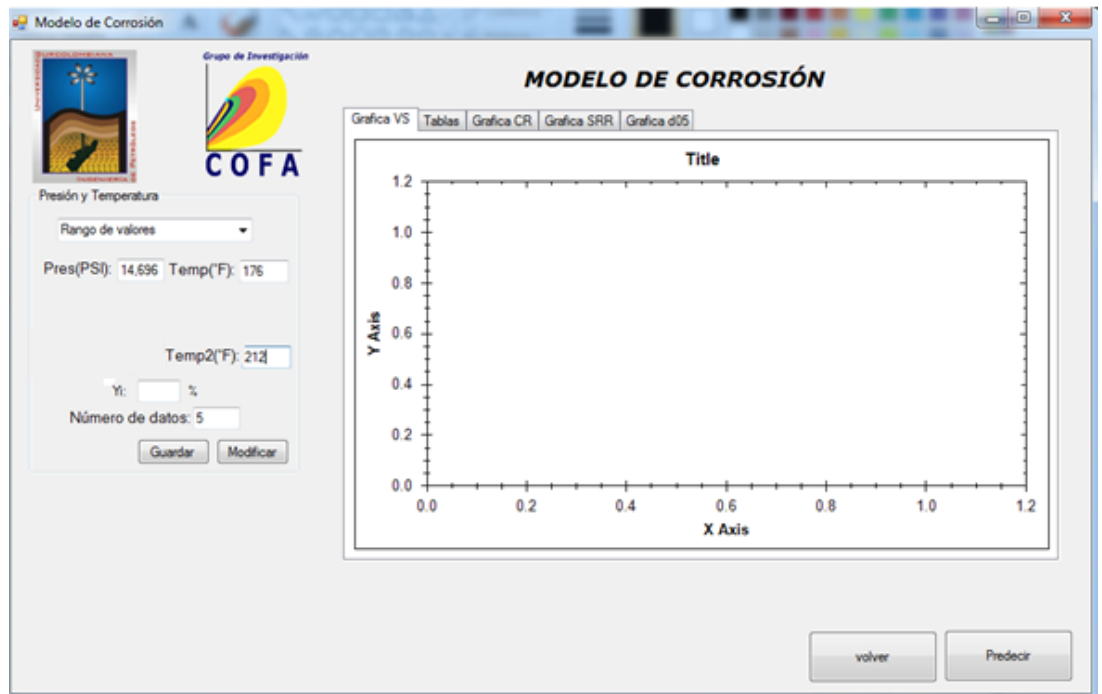


Al seleccionar cada una de ellas, se podrán observar los diferentes comportamientos y además una tabla donde se encuentran los datos que intervinieron en los cálculos para cada tiempo.

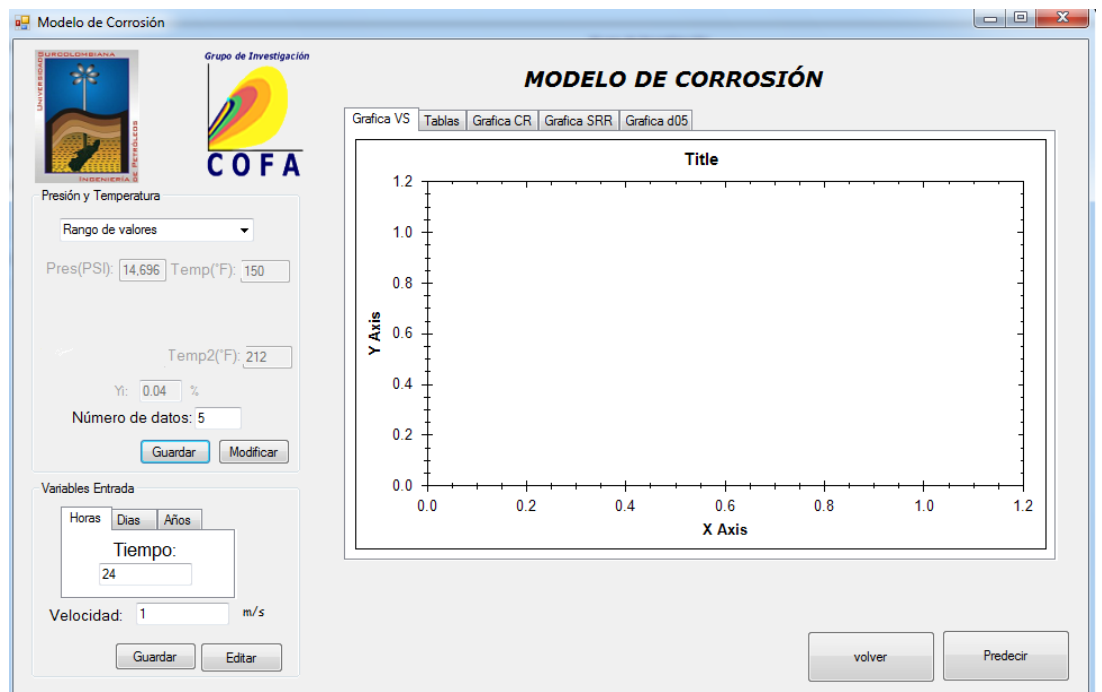
Si no se conoce el valor de la solubilidad del gas en el agua, se puede calcular utilizando la fracción molar del gas, seleccionando en el menú “rango de valores”:



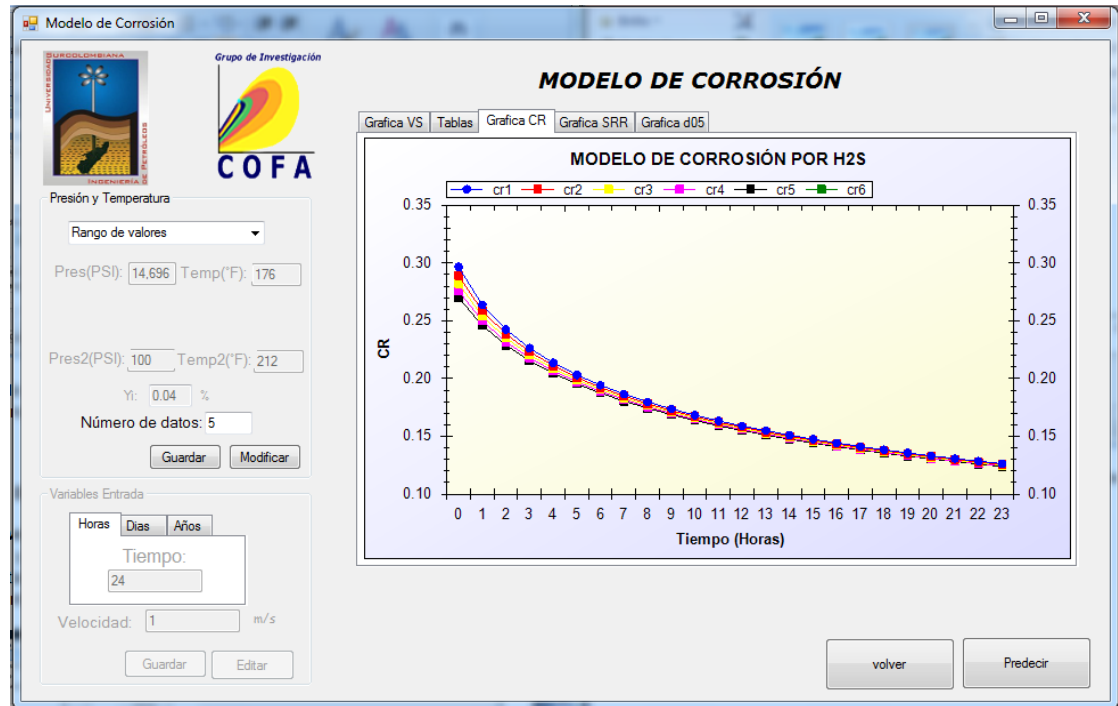
En esta opción se puede escoger trabajar con presión constante y temperatura variable o temperatura constante y presión variable.



Al introducir los valores de presión y temperatura, se hace click en la opción “Guardar” y posteriormente se selecciona el tiempo al cual se quiere simular.

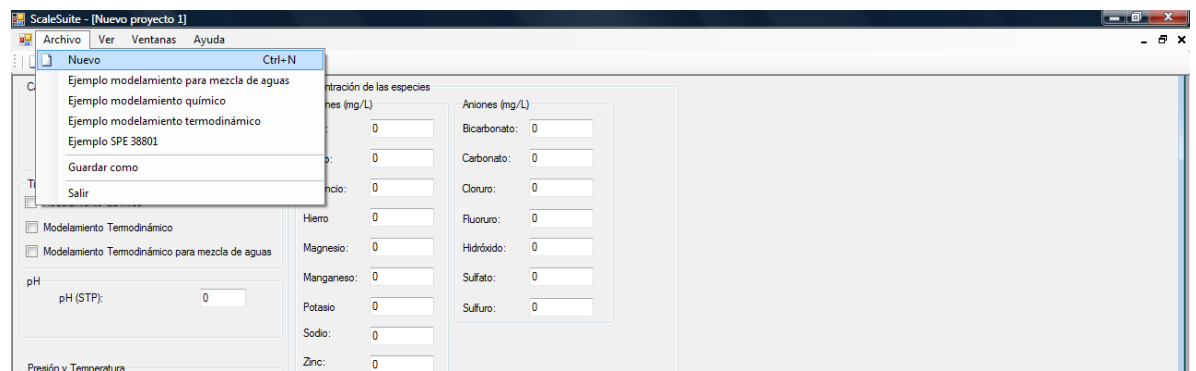


Luego de seleccionar el tiempo se da click en el botón “Guardar” y posteriormente “Predecir”, obteniéndose las respectivas gráficas.



### 6.3. ENTORNO DEL PROGRAMA

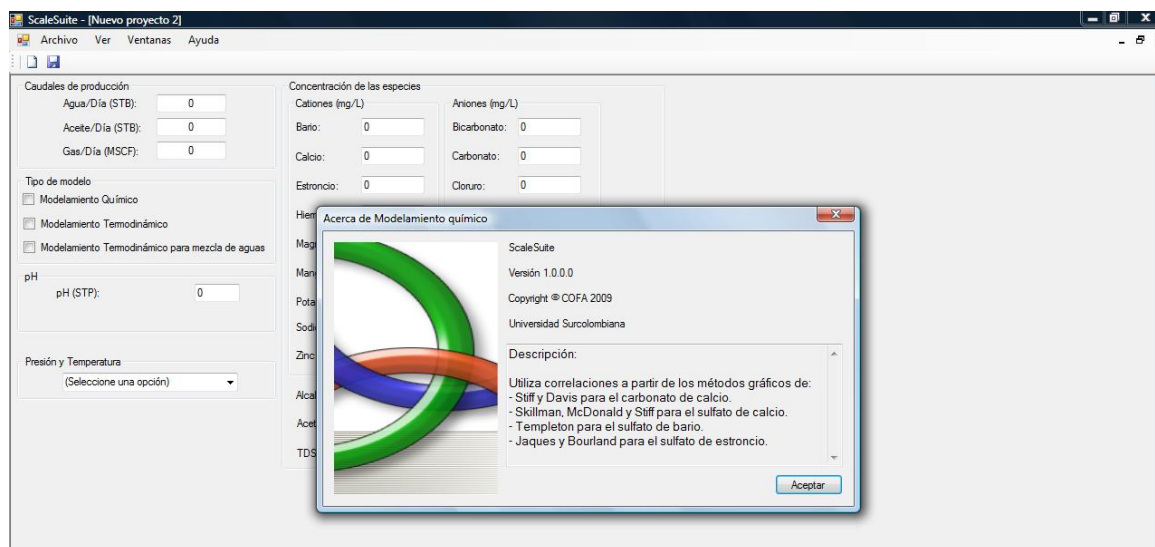
**Crear un nuevo proyecto.** Para crear un nuevo proyecto debe dirigirse al menú archivo y dar clic en “Nuevo”, inmediatamente el programa cierra todas las ventanas abiertas, pide un nuevo inicio de sesión y crea el formulario de entrada de datos para el nuevo proyecto.

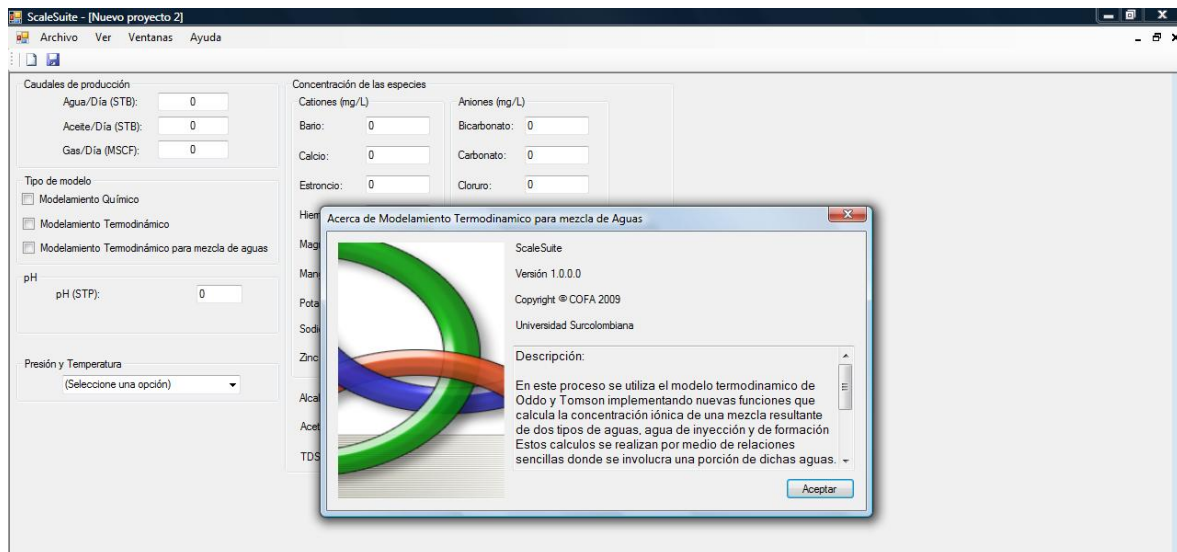
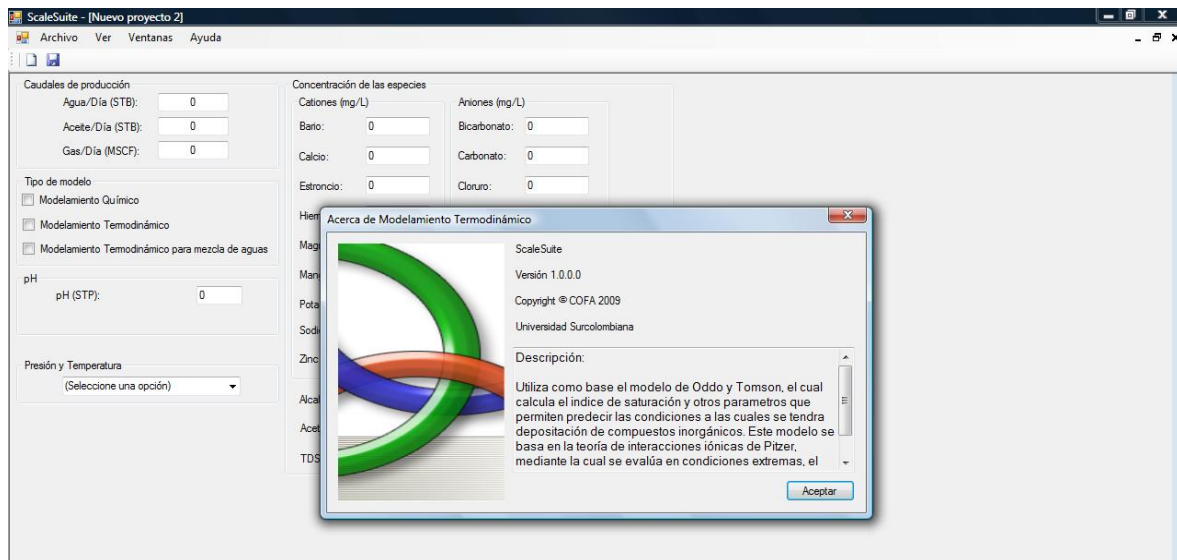


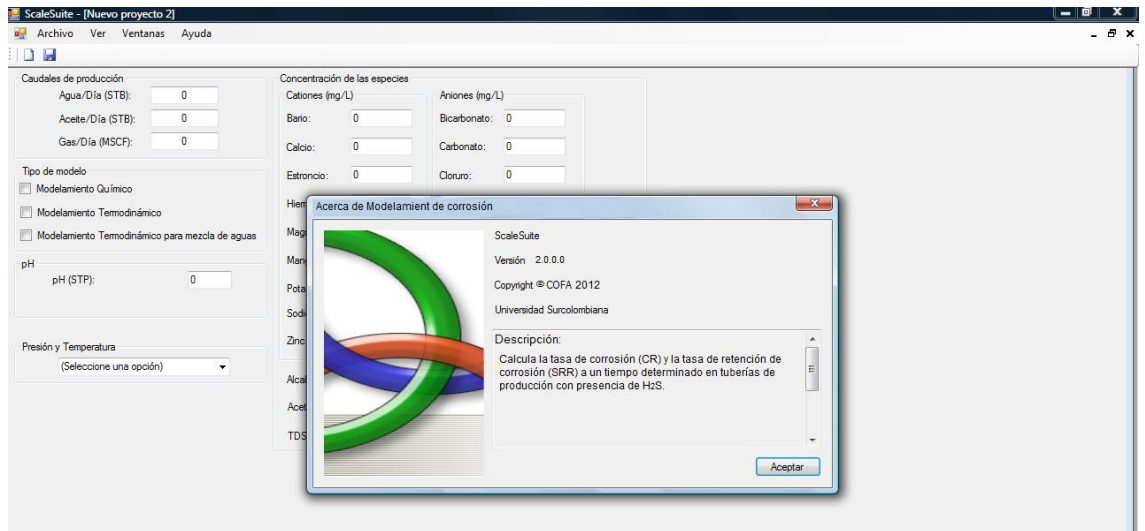
**Guardar un proyecto.** En el menú archivo está el menú “Guardar como”; al hacer clic, se muestra un cuadro de diálogo para guardar los datos que se encuentren en ventanas abiertas dentro del “ScaleSuite” en un archivo de texto plano, encabezado por el nombre de usuario y locación que se ingresaron para el proyecto activo.

**Cambiar entre ventanas.** El menú “Ventanas” ofrece la opción de cambiar de vista entre las ventanas que están abiertas y organizarlas para verlas simultáneamente.

**Menú acerca de.** En cada componente del menú “Acerca de”, se describe brevemente cada modelamiento utilizado por el programa:







## 7. CONCLUSIONES

- ✓ Se incorporó al programa “ScaleSuite” el módulo de corrosión, el cual permite predecir el comportamiento de las tasas de corrosión en tuberías de producción, en sistemas con presencia de H<sub>2</sub>S.
- ✓ Se mejoró el entorno visual del programa “ScaleSuite” al incorporar el módulo de corrosión
- ✓ Se desarrolló un algoritmo que con base en el modelamiento mecanístico de corrosión permite el cálculo de las tasas de corrosión y la tasa de retención de incrustación en tuberías de producción en sistemas con presencia de H<sub>2</sub>S
- ✓ La tasa de corrosión (CR) y la tasa de retención de incrustación (SRR) se incrementan a medida que la concentración del H<sub>2</sub>S aumenta, la tasa de corrosión (CR) es siempre más alta que la tasa de retención de incrustación (SRR), para cualquier concentración de H<sub>2</sub>S.
- ✓ La tasa de corrosión (CR) y la tasa de retención de incrustación (SRR) disminuyen a medida que aumenta la temperatura; es mayor la tasa de retención de incrustación a 1 hora que a 24 horas, para las dos temperaturas, pero son menores las diferencias entre los dos resultados a mayor temperatura.
- ✓ La validación de los resultados de CR y SRR mostraron el mismo comportamiento con el incremento de la concentración de H<sub>2</sub>S y la temperatura, con los datos obtenidos de la literatura <sup>(1)</sup>.

## 8. RECOMENDACIONES

- ✓ Incluir también en la corrosión el efecto del CO<sub>2</sub>.
- ✓ Continuar con la actualización constantemente del programa a medida que se realicen nuevas investigaciones y nuevos modelos.



## BIBLIOGRAFIA

1. SUN, W. y NESIC, S. "A mechanistic model of H<sub>2</sub>S corrosion of mild steel". Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Ohio. 2007. Nace No. 07655
2. NESIC, S.; WANG, S.; FANG H.; SUN W. y LEE K.L. "A new updated model of CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion in multiphase flow". Instituto para la corrosión y la tecnología multiphase. Universidad de Ohio. Nace No. 08535
3. YAP K-M. y SRINIVASAN S. "Key factors in development of a CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S corrosion prediction model for multiphase oil/gas production systems". Houston. Nace No. 10374
4. FUENTES C. y PEÑA D. Predicción de la corrosión por CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S en tuberías de acero al carbono. Scientia et Technica Año XIII, No. 36. Universidad Tecnológica de Pereira. Septiembre 2007.
5. ANDERKO A. y YOUNG R.D. A model for calculating rates of general corrosion of carbon steel and 13%Cr stainless steel in CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S environments
6. LEE, K.L.J. "A mechanistic modeling of CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel in the presence of H<sub>2</sub>S". Facultad de Ingeniería y Tecnología, Universidad de Ohio. Noviembre. 2004
7. CORTÉS, M.T. y ORTIZ, P. Corrosión. Aportes científicos uniandinos No. 4. Diciembre 2004
8. SOLAR, J.A. Estudio fenomenológico de la recuperación de un residuo industrial líquido minero ácido. Universidad de Chile. Santiago de Chile, 2002.
9. BONILLA, L.F. et al. Estado del Arte de las Deposiciones Inorgánicas. Convenio USCO-ICP-ECOPETROL No. 009, Neiva. 2003.

10. ESCANDÓN, L.F. y PAZOS, H.A. Aplicación del programa "OILSCALE" para la predicción de depositaciones inorgánicas en el campo Balcón. Universidad Surcolombiana, Neiva. 2006.
11. BADILLO, C.D. y USECHE, Y.C. Modelamiento termodinámico para la predicción de depositaciones inorgánicas en sistemas de hidrocarburos. Universidad Surcolombiana, Neiva. 2006.
12. ROJAS, W.A. y MONTEALEGRE, J.H. Modelamiento termodinámico para la predicción de depositaciones inorgánicas involucrando mezclas de aguas. Universidad Surcolombiana, Neiva. 2007.
13. FRANCO, J.A. y GASCA, E. Modelamiento químico para la predicción de depositaciones inorgánicas en sistemas de producción de hidrocarburos. Universidad Surcolombiana, Neiva. 2006.
14. LANGELIER, W.F. "Chemical Equilibrium in Water". *Jawwa*, Vol 38, 1946.
15. PATTON, C. "Oilfield Water Systems". *Campbell Petroleum Series*. Oklahoma. 1981.
16. COWAN, J.C. y WEINTRITT, J.D. *Water – Formed Scale Deposits*. Gulf Publishing. Texas. 1976.
17. HE, S.L., KAN, A.T., TOMSON, M.B., y ODDO, J.E. "A new Interactive Software for Scale Prediction, Control, and Management". Paper SPE 38801. Presentado en la conferencia y exhibición técnica anual SPE. San Antonio, Texas. Octubre 5 – 8 de 1997.
18. STIFF, Jr., H.A., DAVIS, L.E. "A Method For Predicting The Tendency of Oil Field Water to Deposit Calcium Sulfate", *Pet. Trans. AIME* 195;213 (1952).
19. STIFF, H.A. y DAVIS, L.E. "A Method for Predicting the Tendency of Oil Field Waters to Deposit Calcium Carbonate". *Jawwa*, Vol 36, 1952.
20. CORTÉS, M.T., y ORTIZ P. Hipótesis. *Apuntes científicos uniandinos* No. 4. Corrosión. Dic. 2004.

21. WAARD, C., y MILLIAMS, D.E. Corrosion, 31 (1975): p.131.
22. WAARD, C., y MILLIAMS, D.E. "Predictive Model for CO<sub>2</sub> Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines", Paper No.577, CORROSION/91.
23. WAARD, C., y LOTZ, U. "Prediction of CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel", Paper No.69, CORROSION/93.
24. WAARD, C., y LOTZ, U. y Dugstad, A. "Influence of liquid flow velocity on CO<sub>2</sub> corrosion: a semi-empirical model", Paper No.128, CORROSION/95.
25. BONIS, M. R., y CROLET, J.L. "Basics of the prediction of the risks of CO<sub>2</sub> corrosion in oil and gas wells", CORROSION/89, paper no. 466, Houston Texas: NACE International, 1995.
26. GUNALTUN, Y.M. "Combining research and field data for corrosion rate prediction". CORROSION/96, paper no. 27. Houston Texas: NACE International, 1996.
27. ADAMS, C.D., GARBER, J.D., y SINGH, R.K., "Computer modelling to predict corrosion rates in gas condensate wells containing CO<sub>2</sub>", CORROSION/96, paper no. 31, Houston Texas: NACE International, 1996.
28. SRINIVASAN, S., y KANE, R.D., "Prediction of Corrosivity of CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>S production environments", CORROSION/96, paper no.11, Houston Texas: NACE International, 1996.
29. JOHN, R.C., JORDAN, K.G. y Kapusta, S.D., A.L. Young and W.T. Thompson, "SweetCor: An information system for the analysis of corrosion of steels by water and carbón dioxide", CORROSION/98, paper no.20. Houston Texas: NACE International, 1998.
30. JEPSON, W.P., KANG, C., GOPAL, M. y STITZEI, S., "Model for sweet corrosion in horizontal multiphase slug flow", CORROSION/97, paper no.11, Houston Texas: NACE International, 1997.

31. ZHANG, R., GOPAL, M. y JEPSON, W.P., "Development of a mechanistic model for predicting corrosion rate in multiphase oil/water/gas flows", CORROSION/97, paper no.601. Houston, TX: NACE International, 1997.
32. POTS, B.F.M. "Mechanistic models for the prediction of CO<sub>2</sub> corrosion rates under multi-phase flow conditions", paper no. 137, CORROSION/95. 162
33. DAYALAN, E., MORAES, F.D., SHADLEY, J.R., SHIRAZI, S. A., RIBICKI, E. F. "CO<sub>2</sub> corrosion prediction in pipe flow under FeCO<sub>3</sub> scale-forming conditions", CORROSION/98, paper no. 51, Houston, TX: NACE International, 1998.
34. NESIC, S., NORDSVEEN M., NYBORG, R. y STANGELAND, A. "A Mechanistic Model for CO<sub>2</sub> Corrosion with Protective Iron Carbonate Films", CORROSION/2001, paper no. 40. Houston, TX: NACE International, 2001.