


	<b>GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS</b>						  
	<b>CARTA DE AUTORIZACIÓN</b>						
<b>CÓDIGO</b>	<b>AP-BIB-FO-06</b>	<b>VERSIÓN</b>	<b>1</b>	<b>VIGENCIA</b>	<b>2014</b>	<b>PÁGINA</b>	<b>1 de 1</b>

Neiva, 02 de febrero de 2016

Señores

CENTRO DE INFORMACIÓN Y DOCUMENTACIÓN

UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA

Ciudad

Los suscritos:

Oscar Andrés Goyeneche Polania, con C.C. No. 1075270383, Mateo Porras Araujo, con C.C. No. 1082215891, autor(es) de la tesis y/o trabajo de grado *titulado Predicción de la formación de depositaciones de sulfuros de hierro, plomo y zinc en sistemas de hidrocarburos mediante el desarrollo de un software basado en modelos termodinámicos* presentado y aprobado en el año 2016 como requisito para optar al título de Ingeniero de Petróleos.

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

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

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

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

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

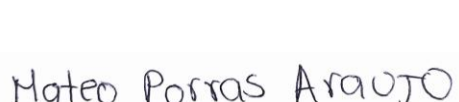
EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Oscar Andrés Goyeneche Polania

Firma: 

EL AUTOR/ESTUDIANTE:

Mateo Porras Araujo

Firma: 

	<b>GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS</b>						  
	<b>DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO</b>						
<b>CÓDIGO</b>	<b>AP-BIB-FO-07</b>	<b>VERSIÓN</b>	<b>1</b>	<b>VIGENCIA</b>	<b>2014</b>	<b>PÁGINA</b>	<b>1 de 3</b>

**TÍTULO COMPLETO DEL TRABAJO:** *Predicción de la formación de depositaciones de sulfuros de hierro, plomo y zinc en sistemas de hidrocarburos mediante el desarrollo de un software basado en modelos termodinámicos*

**AUTOR O AUTORES:** Oscar Andrés Goyeneche Polania, con C.C. No. 1075270383, Mateo Porras Araujo, con C.C. No. 1082215891

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Goyeneche Polania	Oscar Andrés
Porras Araujo	Mateo

**DIRECTOR Y CODIRECTOR TESIS:**

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre
Pinzon Torres	Carmen

**ASESOR (ES):**

Primero y Segundo Apellido	Primero y Segundo Nombre

**PARA OPTAR AL TÍTULO DE:** Ingeniero de Petróleos

**FACULTAD:** Ingeniería

**PROGRAMA O POSGRADO:** Ingeniería de Petróleos



## GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS

### DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO



**CÓDIGO**

**AP-BIB-FO-07**

**VERSIÓN**

**1**

**VIGENCIA**

**2014**

**PÁGINA**

**2 de 3**

**CIUDAD:** Neiva

**AÑO DE PRESENTACIÓN:** 2016

**NÚMERO DE PÁGINAS:** 67

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

Diagramas  Fotografías  Grabaciones en discos  Ilustraciones en general  Grabados   
Láminas  Litografías  Mapas  Música impresa  Planos  Retratos  Sin ilustraciones  Tablas  
o Cuadros

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

**MATERIAL ANEXO:**

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

**PALABRAS CLAVES EN ESPAÑOL E INGLÉS:**

<u>Español</u>	<u>Inglés</u>	<u>Español</u>	<u>Inglés</u>
1. sulfuros	Sulphide	6. Termodinámica	Termodinamic
2. incrustación	Scale	7. Fugacidad	Fugacity
3. saturación	Saturation	8. Predicción	Prediction
4. modelos	Models	9. Solubilidad	Solubility
5. fuerza iónica	Ionic Strength	10. Validación	Validation

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

Se describe el procedimiento para predecir depositaciones inorgánicas de sulfuros de hierro, plomo y zinc mediante el desarrollo de un modelo termodinámico. El estudio se realizó basado en el modelo de Oddo & Tomson, debido a que éste considera el índice de saturación en función de la concentración, presión, temperatura y relaciones volumétricas de las fases y hace una relación con la teoría de interacción iónica de Pitzer, lo que permite representar matemáticamente comportamientos reales entre las diferentes especies presentes en la salmuera, haciéndolo un modelo completo, adicionalmente, es el de mayor aplicación en la industria en lo que a incrustaciones se refiere. El modelo de predicción de incrustaciones de sulfuros quedó



## GESTIÓN SERVICIOS BIBLIOTECARIOS

### DESCRIPCIÓN DE LA TESIS Y/O TRABAJOS DE GRADO



CÓDIGO

AP-BIB-FO-07

VERSIÓN

1

VIGENCIA

2014

PÁGINA

3 de 3

incorporado en un software dinámico e interactivo llamado "USCOINCRUSTACIÓN".

#### ABSTRACT: (Máximo 250 palabras)

This article describes the procedure to predict inorganic depositions of iron lead and zinc sulfides by developing a thermodynamic model. The study was conducted based on the model of Oddo & Tomson, because it is considered the saturation index depending on the concentration, pressure, temperature and volumetric ratios of the phases and make a connection with the theory of ionic interaction Pitzer, allowing mathematically represent actual behaviors among the different species present in the brine, making a complete model additionally is the largest application in the industry as far as scale is concerned. The prediction model scale sulfide was incorporated into dynamic and interactive software called "USCOINCRUSTACIÓN".

#### APROBACION DE LA TESIS

Nombre Presidente Jurado: Carmen Pinzón Torres

Firma:

Nombre Jurado: Luz Marina Botero Gómez

Firma:

Nombre Jurado: Jaime Rojas Puentes

Firma:

**PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE DEPOSITACIONES DE SULFUROS DE  
HIERRO, PLOMO Y ZINC EN SISTEMAS DE HIDROCARBUROS MEDIANTE EL  
DESARROLLO DE UN SOFTWARE BASADO EN MODELOS  
TERMODINÁMICOS**

**MATEO PORRAS ARAUJO**

**OSCAR ANDRÉS GOYENECHÉ POLANÍA**

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS**

**NEIVA**

**2015**

**PREDICCIÓN DE LA FORMACIÓN DE DEPOSITACIONES DE SULFUROS DE  
HIERRO, PLOMO Y ZINC EN SISTEMAS DE HIDROCARBUROS MEDIANTE EL  
DESARROLLO DE UN SOFTWARE BASADO EN MODELOS  
TERMODINÁMICOS**

**MATEO PORRAS ARAUJO**

**OSCAR ANDRÉS GOYENECHÉ POLANÍA**

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

**Directora:**

**CARMEN PINZÓN TORRES**

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

**UNIVERSIDAD SURCOLOMBIANA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA**

**PROGRAMA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS**

**NEIVA**

**2015**

**Nota de Aceptación**

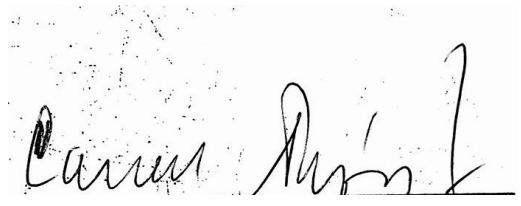
---

---

---

---

---



Handwritten signature of Carlos Ariza in black ink.

**Director del proyecto**



Handwritten signature of Jurado in blue ink, tilted upwards.

**Jurado**



Handwritten signature of Jurado in black ink.

**Jurado**

**Neiva,** \_\_\_\_\_

## DEDICATORIA

*A Dios por las bendiciones y oportunidades de cada día,*

*A mis padres Sandra y Oscar por su confianza y apoyo  
incondicional,*

*A mi hermano Julián por su motivación y consejos,*

*Y a mis amigos por acompañarme en este proceso*

*Oscar Andrés*

*Primeramente, a Dios por darme la sabiduría necesaria,*

*A mis padres que siempre me apoyaron tanto moral como  
económicamente,*

*Y a mis amigos y compañeros de carrera que siempre me han  
acompañado en este proceso*

*Mateo*



## **AGRADECIMIENTOS**

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

A la ingeniera LUZ MARINA BOTERO y al ingeniero JAIME ROJAS quienes evaluaron este proyecto e hicieron aportes para el mejoramiento y finalización del mismo.

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

La Universidad Surcolombiana por ser nuestra alma mater.

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
<b>RESUMEN</b>	9
<b>ABSTRACT</b>	11
<b>INTRODUCCIÓN</b>	13
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y REVISIÓN GENERAL DE LAS DEPOSITACIONES DE SULFUROS</b>	14
1.1 ANTECEDENTES Y MARCO GENERAL DE LAS INCRUSTACIONES EN LA INDUSTRIA PETROLERA	14
1.1.1 TIPOS DE INCRUSTACIONES EN CAMPOS PETROLEROS	15
1.2 INCRUSTACIONES DE SULFUROS ASOCIADOS CON LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS	16
1.3 FUENTES DE LOS IONES DE INCRUSTACIONES DE SULFURO ASOCIADOS A LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS	18
1.4 TIPOS DE INCRUSTACIONES DE SULFURO	20
1.4.1 FORMAS DEL SULFURO DE HIERRO	20
1.4.2 FORMAS DEL SULFURO DE ZINC	21
1.4.3 FORMAS DEL SULFURO DE PLOMO	22
<b>CAPÍTULO 2. MODELOS TERMODINÁMICOS PARA LA PREDICCIÓN DE INCRUSTACIONES DE SULFUROS.</b>	23
2.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL ÁCIDO SULFHÍDRICO	23
2.1.1 CONSTANTE DE HENRY DEL ÁCIDO SULFHÍDRICO	24

2.1.2 CONSTANTE DE LA PRIMERA DISOCIACIÓN DEL ÁCIDO SULFHÍDRICO $K_1$	25
2.1.3 CONSTANTE DE LA SEGUNDA DISOCIACIÓN DEL ÁCIDO SULFHÍDRICO $K_2$	26
2.2 MODELO DE OKOSHA Y SORBIE	27
2.3 MODELO DE BENNING	30
2.4 MODELO DE ODDO Y TOMSON	32
CAPÍTULO 3. MODELO DE ODDO Y TOMSON PARA LA PREDICCIÓN DE SULFUROS	34
3.1 ÍNDICE DE SATURACIÓN (SI)	34
3.2 CONSTANTES DE EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD	36
3.3 TEORÍA DE INTERACCIONES IÓNICAS DE PITZER	37
3.3.1 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD	37
3.2 CÁLCULOS DE MASA PRECIPITADA	38
3.3 EJEMPLO DE CÁLCULO DEL INDICE DE SATURACION DEL SULFURO DE ZINC	41
CAPÍTULO 4. ALGORITMO Y PROGRAMACIÓN	43
4.1 GENERALIDADES DEL SOFTWARE USCOINCRUSTACIÓN	43
4.2 DATOS DE ENTRADA DEL SOFTWARE	44
CAPÍTULO 5. VALIDACIÓN DEL SOFTWARE	46
5.1 VALIDACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO	46
CAPÍTULO 6. MANUAL E INSTALACION DEL SOFTWARE “USCOINCRSUTACIÓN”	54
6.1 INSTALACIÓN DEL PROGRAMA	54
6.2 EJECUCIÓN DEL PROGRAMA	56

6.3 EJEMPLO DE MODELAMIENTO TERMODINÁMICO	57
6.3.1 GRAFICOS DE INDICE DE SATURACION Y PRECIPITADO VS PRESIÓN Y TEMPERATURA	59
<b>CONCLUSIONES</b>	60
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	62

## LISTA DE TABLAS

	pág.
<b>Tabla 1.1</b> Incrustaciones de sulfuros de hierro comunes en la industria petrolera y productos de solubilidad a 25°C	20
<b>Tabla 2.1</b> Constante de Henry del ácido sulfhídrico ( $K_{H(H_2S)}$ ) en función de la temperatura, según diferentes autores	24
<b>Tabla 2.2</b> Constante de la primera disociación ( $K_1$ ) del ácido sulfhídrico a diferentes temperaturas, según diferentes autores	25
<b>Tabla 2.3</b> Constante de la segunda disociación ( $K_2$ ) del ácido sulfhídrico a diferentes temperaturas, según diferentes autores	26
<b>Tabla 2.4</b> Constantes de equilibrio ( $T=20^\circ\text{C}$ ) para un sistema de sulfuros	29
<b>Tabla 3.1</b> Constantes de precipitación para los diferentes compuestos	40
<b>Tabla 4.1</b> Datos de entrada mínimos	44
<b>Tabla 5.1</b> Análisis fisicoquímico de la muestra de agua del pozo (1) del campo USCO-1	47

## LISTA DE FIGURAS

	<b>pág.</b>
<b>Figura 1.1</b> Clasificación de los diversos tipos de incrustaciones orgánicas e inorgánicas que se forman en un yacimiento petrolífero.	16
<b>Figura 1.2</b> Comparación de las solubilidades del sulfuro de hierro, plomo y zinc en una salmuera 1 M de NaCl a 25°C.	17
<b>Figura 1.3</b> Estructura de la blenda	22
<b>Figura 1.4</b> Estructura de la wurtzita	22
<b>Figura 1.5</b> Estructura del PbS	22
<b>Figura 2.1</b> Constante de solubilidad (constante de Henry) del ácido sulfhídrico $K_{H(H_2S)}$ usando diferentes modelos	25
<b>Figura 2.2</b> Constante de la primera disociación del ácido sulfhídrico ( $K_1$ ) usando diferentes modelos	26
<b>Figura 2.3</b> Constante de la segunda disociación del ácido sulfhídrico ( $K_2$ ) usando diferentes modelos	27
<b>Figura 4.1</b> Diagrama de flujo del modelamiento termodinámico de predicción de incrustación de sulfuros	41
<b>Figura 5.1</b> Resultados de índice de saturación para muestra de agua Pozo Usco-1, a P=50 psia y T=160°F	48
<b>Figura 5.2</b> Resultados de índice de saturación para muestra de agua Pozo Usco-1, a P=1000 psia y T=140°F	48
<b>Figura 5.3</b> Resultados de índice de saturación para muestra de agua Pozo Usco-1, a P=2000 psia y T=200°F	49
<b>Figura 5.4</b> Resultados de la incrustación (mg/L) de FeS en el Pozo Usco-1	50
<b>Figura 5.5</b> Resultados de la incrustación (mg/L) de ZnS en el Pozo Usco-1	51
<b>Figura 5.6</b> Resultados de la incrustación (mg/L) de PbS en el Pozo Usco-1	51

**Figura 5.7** Resultados de los índices de saturación de FeS a diferentes presiones y temperaturas. 52

**Figura 5.8** Resultados de los índices de saturación de ZnS a diferentes presiones y temperaturas. 53

**Figura 5.9** Resultados de los índices de saturación de PbS a diferentes presiones y temperaturas. 53

## RESUMEN

Las incrustaciones de sulfuros se presentan cuando se tiene en presencia de un medio acuoso concentraciones de  $H_2S_{(ac)}$ , cationes ya sean de hierro, plomo o zinc y que el índice de saturación sea mayor a 0. Se realizó un análisis de los diferentes modelos para la predicción de incrustaciones de sulfuros y el más propicio es el modelo de Oddo y Tomson, 1991 debido a que éste considera a diferencia de los otros modelos, el índice de saturación en función de la concentración, presión, temperatura, relaciones volumétricas de las fases y coeficientes de fugacidad y actividad para corregir la no linealidad del comportamiento de las especies, haciéndolo un modelo completo, adicionalmente, es el de mayor aplicación en la industria en lo que a incrustaciones se refiere.

El presente documento contiene la fundamentación del modelo de Oddo y Tomson para la predicción de incrustaciones de sulfuros, el algoritmo y la programación del modelo. El patrón para la predicción de las formaciones de incrustaciones de sulfuros de hierro, plomo y zinc se incluyó en el software "USCOINCRUSTACIÓN", además, se mejoró la interfaz del programa, haciéndolo más interactivo y dinámico.

El modelo termodinámico calcula el índice de saturación (IS), y el cambio del índice de saturación ( $\Delta IS$ ), los cuales permiten predecir las condiciones a las cuales se tendrá depositación de compuestos inorgánicos como sulfuro de hierro (FeS), sulfuro de zinc (ZnS) y sulfuro de plomo (PbS), en función de la presión, la temperatura, la fuerza iónica y el pH. Este modelo se fundamenta en la teoría de interacciones iónicas de Pitzer, mediante la cual se evalúa en condiciones extremas, el efecto de la presión, la temperatura y la concentración de iones en aguas de producción, para una salmuera o mezcla de salmueras. El objetivo de este modelo es calcular la cantidad de mineral que se está depositando en el yacimiento (por unidad de tiempo y volumen), a determinadas condiciones de presión y a la temperatura de yacimiento (considerada constante).



El software comercial utilizado para las validaciones es el ScaleSoftPizar que fue facilitado por Rice University a través del grupo de investigación Brine Chemistry Consortium. Los resultados de validación fueron satisfactorios, con una exactitud del 99%.

### **Palabras claves**

Sulfuros, incrustación, saturación, modelos termodinámicos, fuerza iónica, fugacidad.

## ABSTRACT

Sulphides scales occur when you have in the presence of an aqueous medium  $H_2S_{(ac)}$  Concentrations, cations that could be iron, lead or zinc and that saturation index (SI) be bigger than 0. Made an analysis of the different models for the prediction of sulfides scales and the most suitable is the model of Oddo and Tomson 1991, because it considers unlike other models, the saturation index based on the concentration, pressure, temperature, volume ratios of the phases and fugacity and activity coefficients to correct the nonlinearity behavior of the species, making it a complete model additionally is the most used application in the industry as far as scale is concerned.

This document contains the substance of Oddo and Tomson model for predicting sulfide scale, the algorithm and programming model. The pattern for predicting scale formations of iron sulfides, lead and zinc was included in the "USCOINCRUSTACIÓN" software, in addition, the program interface has been improved, making it more interactive and dynamic.

The thermodynamic model calculates the saturation index (SI), and the change of the saturation index ( $\Delta SI$ ), which allow predict the deposition conditions of inorganic compounds such as iron sulfide (FeS), zinc sulfide (ZnS) and lead sulfide (PbS), depending on the pressure, temperature, ionic strength and pH. This model is based on the theory of ionic interactions Pitzer, whereby it is calculated in extreme conditions, the effect of pressure, temperature and ion concentration in produced water, to a brine or brine mixture. The purpose of this model is to calculate the amount of ore it's being deposited in the reservoir (per unit time and volume), in certain reservoir conditions of pressure and temperature (considered constant).

The Commercial software used for validation is the ScaleSoftPitzer provided by Rice University through Brine Chemistry Research Group Consortium. The validation results were satisfactory, with an accuracy of 99%.

**Keys words**

Sulfides, scale, saturation, thermodynamic models, ionic strength, fugacity.

## INTRODUCCIÓN

Las depositaciones de minerales en los sistemas de producción de petróleo y gas es un problema que ha afectado a la industria por décadas. Los estudios de la industria y la academia, se enfocaron en las más comunes, las incrustaciones de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y las de sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ). En los últimos quince años, condiciones operacionales como trabajos a altas temperaturas y altas presiones, valores altos de sólidos disueltos, la presencia elevada de  $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$  y  $\text{CO}_2_{(g)}$  en la producción del campo, inyectar aguas no compatibles con las aguas de la formación, tomaron una importancia relevante, pues desencadenó que problemas de incrustaciones, como las de sulfuros, se volvieran más comunes, poniendo nuevos retos operacionales al ingeniero.

La predicción exacta y el manejo de las incrustaciones de sulfuros en campos petroleros, tales como sulfuros de hierro, plomo y zinc, es un tema que logra bastante importancia en la industria y la academia, pues es vital para asegurar una eficaz producción del petróleo. Ésto ha llegado a ser significativo para yacimientos de gas condensado, campos maduros, campos costa afuera y campos de crudos pesados, que se caracterizan por manejar condiciones operacionales muy favorables para la formación de incrustaciones de sulfuros.

La predicción de incrustaciones de sulfuros no se presenta comúnmente en los diversos programas comerciales de predicción de incrustaciones, o no tienen una significativa explicación de las relaciones de sus variables. Es importante para el ingeniero de petróleos poder aplicar un modelo termodinámico completo, donde se tengan en cuenta las relaciones de variables como la temperatura, la presión, el total de sólidos disueltos (TDS), pH, densidad, saturaciones, alcalinidad, entre otros, y así predecir de una manera confiable las depositaciones de sulfuros.

# **CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN Y REVISIÓN GENERAL DE LAS DEPOSITACIONES DE SULFUROS**

## **1.1 ANTECEDENTES Y MARCO GENERAL DE LAS INCRUSTACIONES EN LA INDUSTRIA PETROLERA**

La declinación en la producción de petróleo debido a la formación de incrustaciones de minerales ha sido un problema persistente desde los primeros días de la industria petrolera hasta el día de hoy. Los fluidos del yacimiento presentes en las formaciones productoras de petróleo son agua (por lo general una salmuera), gas y petróleo. Estos fluidos están generalmente en equilibrio, hasta el momento en el que un nuevo pozo se perfora, es terminado y comienza a fluir, con esto el equilibrio natural se perturba y puede dar lugar a depositaciones de sólidos incluyendo la acumulación de minerales a lo largo del sistema de producción.

Por lo general, los procesos más comunes por los cuales se producen las incrustaciones en los campos petroleros son:

- a) Precipitación directa de los minerales que están en el agua que se produce naturalmente.
- b) Formación de precipitados por la interacción de dos aguas incompatibles (Sorbie y MacKay 2007).

Los problemas causados por las incrustaciones inorgánicas pueden alterar las formaciones productoras en el reservorio y bloquear el equipo de terminación de fondo de pozo. Se pueden incrustar en la formación cercana a la cara de los perforados del pozo causando reducción en la porosidad y la permeabilidad, daños a la tubería de producción, válvulas, bombas, separadores, agentes de coalescencia, intercambiadores de calor y filtros, causando problemas operacionales y de seguridad que alteran la producción del yacimiento. Estos

problemas de incrustaciones aumentan en gran medida con perforaciones más profundas, pozos con temperaturas y presiones altas, presencia de gases como H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>, adicionalmente los yacimientos convencionales se agotan y se evidencia un claro aumento en la producción de agua, debido a los fluidos acuosos que se les inyectan especialmente a yacimientos maduros para mantener la presión, por tanto, el potencial de formación de incrustaciones se hace mayor. También, como los fluidos producidos son llevados a la superficie, la presión disminuye y la formación de incrustaciones se vuelve más probable, ya que se altera el equilibrio químico de los fluidos. Este desequilibrio conlleva a la producción de salmueras sobresaturadas con minerales que variaron su solubilidad con el cambio de presión, temperatura y pH en las instalaciones de producción del pozo y regiones cercanas.

Las consecuencias económicas de la formación de incrustaciones en el yacimiento son graves debido a la reducción en la producción de petróleo y gas, sumando los costos de la prevención y eliminación de las incrustaciones, y los gastos adicionales para la producción del hidrocarburo con estos problemas. Se estima que aproximadamente 1,4 mil millones de dólares se perdieron por problemas de incrustaciones al año sólo en los EE.UU., (Frenier 2008), y 4 millones de barriles de producción aproximadamente se perdieron en el Mar del Norte, (MacKay 2003). Las incrustaciones también pueden presentar un riesgo alto en la seguridad si provoca daños en las válvulas de seguridad y otros componentes tales como dispositivos de control del flujo.

### **1.1.1 TIPOS DE INCRUSTACIONES EN CAMPOS PETROLEROS**

Hay cuatro tipos de incrustaciones asociados a la producción de un campo petrolífero, incluyen; incrustaciones inorgánicas (sulfatos, carbonatos, sulfuros),

incrustaciones orgánicas (asfáltenos, ceras), incrustaciones de gas (hidrato), y naftenatos como se muestra en la figura 1.1.



**Figura 1.1** Clasificación de los diversos tipos de incrustaciones orgánicas e inorgánicas que se forman en un yacimiento petrolífero. (Okocha, 2011)

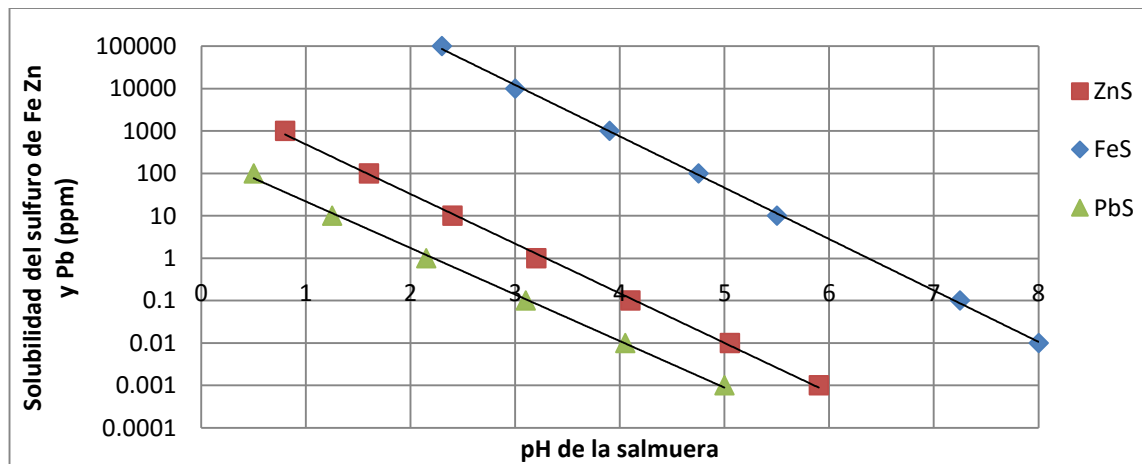
## 1.2 INCRUSTACIONES DE SULFUROS ASOCIADOS CON LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS

La mineralogía, la química mineral y la ocurrencia geológica de los minerales de sulfuros han sido investigadas debido a su importancia económica y ambiental. Las implicaciones ambientales del drenaje de ácidos de sulfuro (AMD) en las minas es bien conocida, (Matlock, 2002) y los usos industriales del metal de sulfuro en la metalurgia y la minería también se han estudiado ampliamente (Lewis, 2010), con lo que las variaciones en la composición de los principales minerales de sulfuro están bien caracterizadas. Sin embargo, la información sobre la formación, prevención y control de las depositaciones de minerales de sulfuro es todavía escasa. En la industria petrolera se refieren a este tipo de incrustaciones como "incrustaciones exóticas", lo que implica que no se producen muy a menudo. Sin embargo, este punto de vista de la industria recientemente ha cambiado y las

incrustaciones de sulfuros (especialmente la de sulfuro de hierro) han aumentado su ocurrencia considerablemente.

Los sulfuros presentan solubilidades menores que los sulfatos y carbonatos. El tipo más común de depositaciones de sulfuros es el sulfuro de hierro que por los diferentes estados de oxidación del hierro puede generar varios tipos de sulfuros en ambientes ricos de  $H_2S$ , por ejemplo el sulfuro de hierro amorfo, mackinawita, triolita, pirrotita, marcasita y la pirita (Nasr-El-Din y Humaidan, 2001). Las formas del sulfuro de hierro serán discutidas ampliamente en el capítulo 2.

El sulfuro de hierro presenta solubilidad mayor en contraste con las depositaciones de sulfuros de plomo o de zinc, como se evidencia en la figura 1.2, donde una salmuera de  $pH = 5$  presenta una solubilidad del sulfuro de hierro de 65 ppm, mientras que los sulfuros de plomo y zinc son 0.001 ppm y 0.01 ppm respectivamente. La muy baja solubilidad de los sulfuros de plomo y de zinc haría casi improbable que pudieran existir iones de zinc, plomo y sulfuro juntos en una solución, para cualquier periodo de tiempo. Cabe resaltar que al igual que con sulfuro de hierro, la solubilidad del sulfuro de plomo y de zinc disminuye con el aumento del  $pH$  de la solución. (Collins y Jordan, 2001).



**Figura 1.2** Comparación de las solubilidades del sulfuro de hierro, plomo y zinc en una salmuera 1 M de NaCl a 25°C (Collins y Jordan, 2001).



Los problemas asociados con incrustaciones de sulfuros en el yacimiento son:

- Aumento de fallas operacionales por los altos índices de corrosión.
- Daño de la formación y de la permeabilidad.
- Fallas en válvulas y equipos de seguridad.
- Alta acidificación del reservorio.
- Taponamiento de filtros o tuberías debido a la naturaleza coloidal de algunos sulfuros.

### **1.3 FUENTES DE LOS IONES PARA LAS INCRUSTACIONES DE SULFURO ASOCIADOS A LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS**

Hay varias fuentes de iones de hierro, zinc, plomo y sulfuros en los yacimientos de petróleo y gas, que conducen a la formación de FeS, ZnS y PbS en estos sistemas.

Las fuentes de iones de Fe, Pb y Zn incluyen:

1. Producto de las reacciones de minerales de la formación (pirita, siderita, esfalerita, galena) con el agua de los acuíferos, durante millones de años, podrían dar lugar a las disoluciones parciales de estos minerales. (Sverjensky, 1984).
2. Producto de la disolución de minerales (lixiviación de Fe<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> a partir de rocas) por inyección de agua dulce o de mar, que se utiliza para el apoyo de la presión en el reservorio durante la producción.
3. Iones de zinc provenientes de lodos pesados, a los cuales se les adicionó bromuro de zinc proveniente de la formación durante la perforación y las operaciones de terminación de pozo. Una pérdida de 500 barriles de 17,2 ppg de fluido de completación con bromuro de zinc dentro de un pozo, dio

lugar a la formación de incrustaciones de sulfuro de zinc significativa en presencia de 2 ppm de ácido sulfhídrico desde el yacimiento. (Collins, 2005).

4. Iones provenientes de la corrosión en los sistemas de producción (por ejemplo,  $\text{Fe}^{2+}$ , retirados de la superficie de la tubería) (Collins y Jordan, 2001).

El ácido sulfhídrico es la fuente más probable de iones sulfuro que ocasionan la formación de incrustaciones de hierro, plomo y zinc. En yacimientos de petróleo, el ácido sulfhídrico puede originarse a partir de tres procesos naturales más la presencia de agua. (Okocha, 2011):

1. La reducción bacteriana del sulfato que se produce a temperaturas bajas ( $T_{max} = 80^{\circ}\text{C}$ ).
2. El craqueo térmico de azufre orgánico, producto de la descomposición de los compuestos de perforación e inhibidores de corrosión dentro de las salmueras pesadas. Estos compuestos prevalecen a temperaturas altas.
3. Producto de la reducción termoquímica del sulfato (TSR). A temperaturas superiores a  $100^{\circ}\text{C}$ , se puede producir ácido sulfhídrico o iones de bisulfuro. (Mougin, 2007).

La incrustación de sulfuro de hierro también se cree que puede ser originada por acción microbiana sobre productos de la corrosión o por una derivación de la reacción del óxido de hierro producto de la corrosión y el ácido sulfhídrico. (Collins y Jordan 2001).

## **1.4 TIPOS DE INCRUSTACIONES DE SULFURO**

### **1.4.1 Formas del sulfuro de hierro**

El H<sub>2</sub>S reacciona con los iones de hierro y precipita en especies de sulfuro de hierro, como se muestra en la ecuación (1.1).



Dependiendo de la formación mineralógica, temperatura, presión, agua producida, composiciones de gas y tiempo de exposición, las depositaciones de incrustaciones de sulfuro pueden variar considerablemente en morfología y composición química. La estructura cristalina del sulfuro de hierro dependerá de la proporción del sulfuro con el hierro, temperatura y presión de operación y el pH. Algunas características de los diferentes tipos de incrustaciones de sulfuro de hierro se muestran en la tabla 1.1.

Parámetros	Mackinawita	Marcasita	Pirita	Pirrotita	Triolita
<b>Fórmula</b>	Fe <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	FeS <sub>2</sub>	FeS <sub>2</sub>	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	FeS
<b>Estructura</b>	Tetragonal	Ortorrómica	Cúbica	Monoclínico	Hexagonal
<b>Color</b>	Bronce	Estaño blanco	Pálido - amarillo cobre	Amarillo bronce	Marrón claro grisáceo
<b>Dureza</b>	Suave	6-6,5	6-6,5	3,5-4,5	3,5-4,5
<b>Densidad (g/m<sup>3</sup>)</b>	4,30	4,875	5,013	4,69	4,85
<b>Solubilidad en ácidos</b>	Rápida	Lenta y difícil	Lenta y difícil	Moderada	Rápida y fácil
<b>K<sub>sp</sub> (Okocha)</b>	2,88x10 <sup>-18</sup>	8,65x10 <sup>-26</sup>	8,51x10 <sup>-26</sup>	2,70x10 <sup>-19</sup>	6,17x10 <sup>-17</sup>

**Tabla 1.1** Incrustaciones de sulfuros de hierro comunes en la industria petrolera y productos de solubilidad a 25°C. (Nasr-El-Din y Humaidan, 2001)

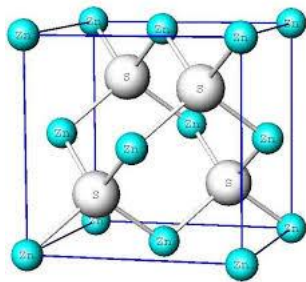
Es importante el reconocimiento del tipo de sulfuro de hierro que está presente en el sistema, debido a que la composición de la incrustación de sulfuro de hierro varía

de una traza a otra. Varios investigadores encontraron variaciones significativas en la composición de la capa de incrustación de sulfuro de hierro cerca a la pared de la tubería de producción y otra composición cerca de las entradas de las corrientes de flujo. Además de las características anteriores, la textura y la apariencia física de la incrustación de sulfuro de hierro dependen del tipo de pozo. Para pozos de gas, la incrustación de sulfuro de hierro es porosa, suelta, y no recubre el metal. Por otro lado, en pozos de agua, o en presencia de medios acuosos, la incrustación de sulfuro de hierro es densa, adherente y protectora del metal. (Nasr-El-Din y Humaidan, 2001). Debido a la ocurrencia en la industria petrolera solo se consideró la triolita y el sulfuro de hierro amorfo, como motivo de estudio para la investigación.

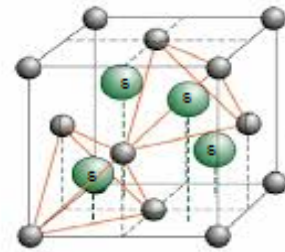
#### **1.4.2 Formas del sulfuro de zinc**

La constante de producto de solubilidad del sulfuro de zinc es  $2 \times 10^{-25}$  a 25°C lo que lo hace un mineral prácticamente insoluble en una solución acuosa. Hay dos formas de sulfuro de zinc que son de interés para la industria petrolera: esfalerita (ZnS) comúnmente llamada blenda y wurtzita. La figura 1.3 muestra la estructura de la blenda, mientras que la figura 1.4 muestra la estructura de la wurtzita.

Es importante señalar que en el contexto de las “incrustaciones exóticas” de la industria petrolera, hay informes de la ocurrencia de “Smithsonita” (ZnCO<sub>3</sub>) (Ramsay Jr. 1964; Carney 1974; Fu 2009), que también pueden causar interrupciones de flujo. Sin embargo, en el desarrollo de esta tesis la blenda (ZnS) es el sulfuro de zinc que se consideró.



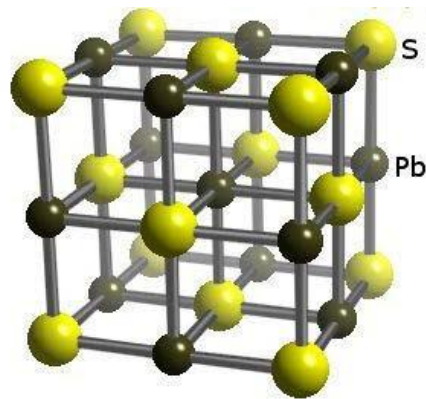
**Figura 1.3** Estructura de la blenda (Skinner, 1961)



**Figura 1.4** Estructura de la wurtzita (Xu 1993)

### 1.4.3 Formas del sulfuro de plomo

El sulfuro de plomo (PbS) tiene la solubilidad más baja de las incrustaciones de sulfuros, con  $K_{sp}$  de  $3 \times 10^{-29}$  a  $25^\circ\text{C}$  (Vaughan 2005). En comparación con las otras depositaciones de sulfuro, no se le conocen otros minerales polimorfos del sulfuro de plomo, sin embargo, la anglesita ( $\text{PbCO}_3$ ) y el óxido de plomo ( $\text{PbO}$ ) son conocidas por perjudicar el proceso de producción de hidrocarburos (Hitchon 2006). La figura 1.5 muestra la estructura atómica del sulfuro de plomo, que resalta la posición de los átomos de plomo y azufre.



**Figura 1.5** Estructura del PbS (Okosha 2011)

## CAPÍTULO 2. MODELOS TERMODINÁMICOS PARA LA PREDICCIÓN DE INCRUSTACIONES DE SULFUROS.

La predicción de las depositaciones de minerales de sulfuros comienza con un estudio de las constantes de equilibrio de los sistemas que brindan el ácido sulfhídrico y la fuente de los minerales de hierro, plomo y zinc. Hay diferencia significativa entre la constante de solubilidad del ácido sulfhídrico (constante de Henry), constantes de disociación del ácido sulfhídrico y el producto de solubilidad de los sulfuros. El objetivo de este capítulo es evaluar los límites de solubilidad del ácido sulfhídrico, constantes de disociación del ácido sulfhídrico y solubilidad de los minerales de sulfuros, con base en información de la literatura.

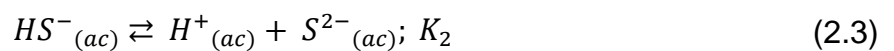
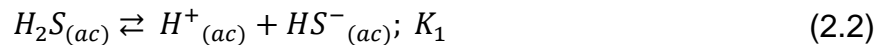
### 2.1 ANÁLISIS TERMODINÁMICO DEL ÁCIDO SULFHÍDRICO

Para entender los modelos termodinámicos de predicción de sulfuros, es necesario revisar el medio en el que se desarrollará el proceso, para ésto, cuando el ácido sulfhídrico se disuelve en agua, el equilibrio de solubilidad del sulfuro de hidrógeno en el agua se describe como:



$K_{H(H_2S)}$ : *Constante de Henry*

Reacciones de disociación del ácido sulfhídrico:



### 2.1.1 Constante de Henry del ácido sulfhídrico

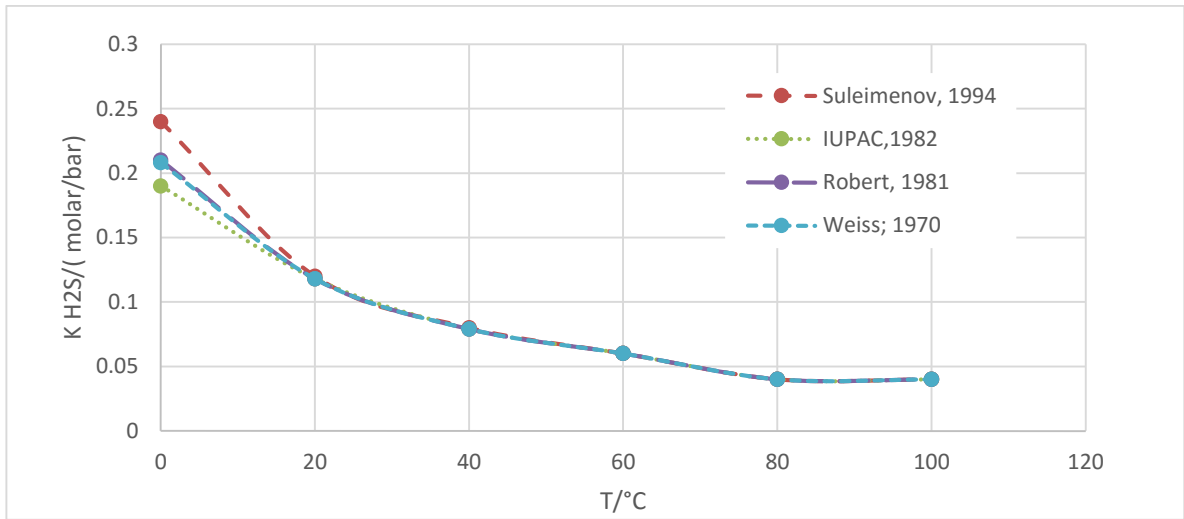
Varios investigadores estudiaron la termodinámica del ácido sulfhídrico mediante la realización de experimentos o el uso de modelos termodinámicos, con el fin de calcular las concentraciones de las especies de sulfuro. Las ecuaciones de constantes de equilibrio del ácido sulfhídrico proporcionada por diversos investigadores se muestran en la Tabla 2.1.

Ecuación		Autor
$K_{H_2S} = e^{-41,0563+66,4005\left(\frac{100}{T_k}\right)+15,1060 \ln\left(\frac{T_k}{100}\right)}$	(2.4)	Weiss, 1970
$K_{H_2S} = 10^{\frac{3898,56}{T_k} - 12,4914 \ln T_k + 0,0083119 T_k + 82,7622}$	(2.5)	Roberts, 1985
$K_{H_2S} = 10^{-\left(634,27+0,27T_k-0,111 \times 10^{-3}T_k^2-\frac{16719}{T_k}-261,9 \log T_k\right)}$	(2.6)	Suleimenov y Krupp, 1994
$K_{H_2S} = 10^{-0,7174-0,0121454T_c+5,6659982 \times 10^{-5}T_c^2-8,19027 \times 10^{-8}T_c^3}$	(2.7)	Nordsveen 2003

**Tabla 2.1** Constante de Henry del ácido sulfhídrico ( $K_{H(H_2S)}$ ) en función de la temperatura, según diferentes autores

Donde  $T_k$  corresponde a la temperatura en grados Kelvin y  $T_c$  a la temperatura en grados centígrados. Weiss fue el primero en desarrollar una ecuación para predecir la constante de Henry  $K_{H_2S}$  para el ácido sulfhídrico.

La figura 2.1 muestra que los resultados de las ecuaciones de los otros tres autores coinciden con los resultados predichos por la ecuación de Weiss.



**Figura 2.1** Constante de solubilidad (constante de Henry) del ácido sulfhídrico ( $K_{H(H_2S)}$ ) usando diferentes modelos

### 2.1.2 Constante de la primera disociación del ácido sulfhídrico ( $K_1$ )

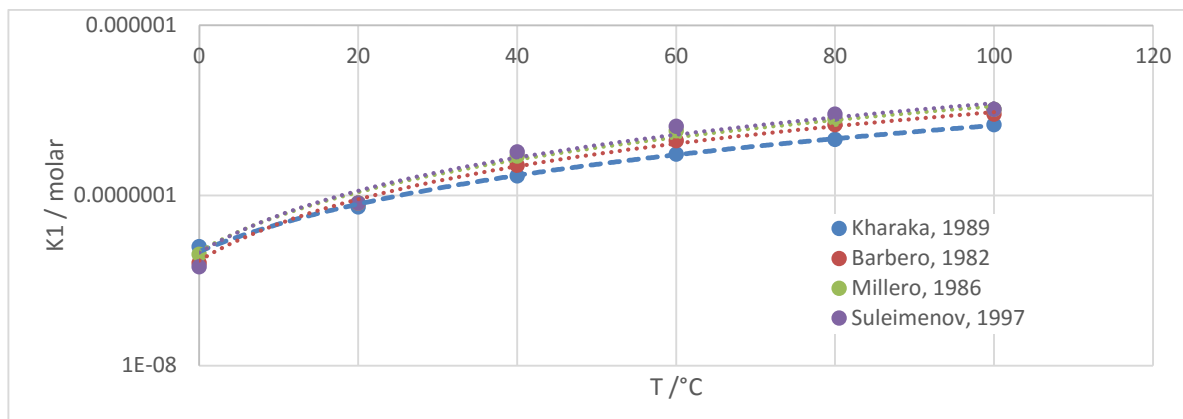
Varias ecuaciones se desarrollaron para calcular la primera constante de disociación a diferentes temperaturas, como se muestra en la Tabla 2.2.

Ecuación	Autor
$K_1 = 10^{\frac{32216,8}{T_k} + 97,773 \ln T_k - 0,0976 T_k - \frac{2,17087 \times 10^6}{T_k^2} - 586,682}$	(2.8) Barbero, 1982
$K_1 = 10^{-\left(32,55 + \frac{1519,44}{T_k} - 15,672 \log T_k - 0,02722 T_k\right)}$	(2.9) Millero, 1986
$K_1 = 10^{782,43 + 0,36 T_k - 1,67 \times 10^{-4} T_k^2 - \frac{20565,73}{T_k} - 142,741 \ln T_k}$	(2.10) Suleimenvo y Seward, 1997

**Tabla 2.2** Constante de la primera disociación ( $K_1$ ) del ácido sulfhídrico en función de la temperatura, según diferentes autores

Para realizar una comparación más detallada, Millero (1986), presentó una ecuación producto de resultados experimentales que es comparada con los valores de las ecuaciones teoricas de los otros autores, como se evidencia en la figura 2.2.





**Figura 2.2** Constante de la primera disociación del ácido sulfhídrico ( $K_1$ ) usando diferentes modelos

Se encontró que todos los valores calculados con la primera constante de disociación concuerdan con los resultados experimentales. Por ejemplo para unas temperaturas de 20°C y 80°C los resultados de las diferentes ecuaciones no presentan una diferencia mayor al 2% en los valores de  $K_1$ .

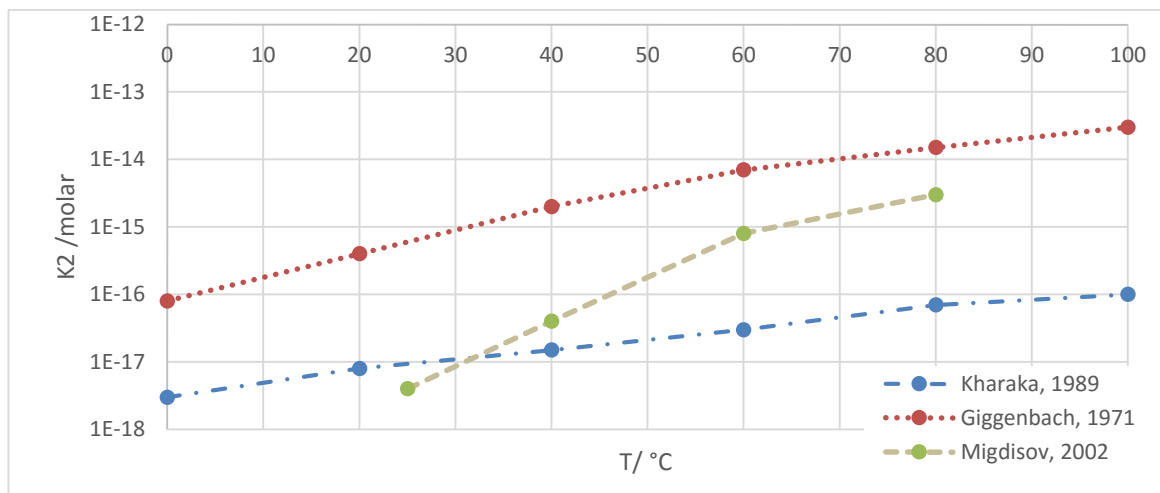
### 2.1.3 Constante de la segunda disociación del ácido sulfhídrico ( $K_2$ )

La Tabla 2.3 muestra las ecuaciones propuestas para calcular la segunda constante de disociación ( $K_2$ )

Ecuación		Autor
$K_2 = 10^{\frac{31286}{T_k} + 94,9734 \ln T_k - 0,097 T_k - \frac{2,17 \times 10^6}{T_k^2} - 607,722}$	(2.11)	Giggenbach , 1971
$K_2 = 10^{-(223,93 - 0,0304 T_k + 2,4831 \times 10^{-5} T_k^2)}$	(2.12)	Kharaka, 1989
$K_2 = 10^{(0,1333 T_c - 43,4)}$	(2.13)	Derivada de Migdisov 2002

**Tabla 2.3.** Constante de la segunda disociación ( $K_2$ ) del ácido sulfhídrico en función de la temperatura, según diferentes autores

La segunda constante de disociación  $K_2$  a diferentes temperaturas se calcula utilizando tres ecuaciones diferentes que se muestran en la Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Constante de la segunda disociación del ácido sulfhídrico ( $K_2$ ) usando diferentes modelos

Como se evidencia en la interpretación de resultados, no existe un acuerdo para la segunda constante de disociación entre los diferentes autores.

## 2.2 MODELO DE OKOSHA Y SORBIE

Los investigadores Ciryk Okosha y Ken Sorbie pertenecientes a la Heriot-Watt University presentaron una descripción de un modelo de precipitación de sulfuros, para predecir tasas de saturación (SRs), masa de las incrustaciones formadas, composiciones finales de la solución, niveles de pH finales, con el fin de desarrollar un método experimental para evaluar la eficiencia de inhibidores de sulfuros.

Es importante resaltar que este modelo presenta una relación teórico-práctica donde las ecuaciones de equilibrio para el sulfuro se presentan y resuelven de manera que se comparan directamente con las cantidades medidas y calculadas experimentalmente.

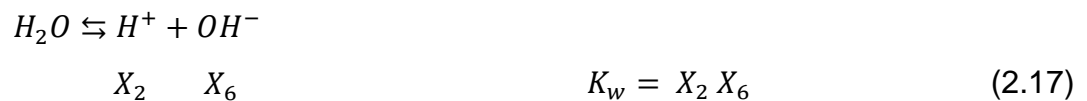
El procedimiento requiere producir FeS, para esto se requieren dos soluciones de componentes (A y B) que se mezclan para formar las incrustaciones de sulfuro como se describe a continuación:

Solución A: Contiene los iones  $Fe^{2+}$  a una concentración dada y a un pH dado.

Solución B: Contiene una cierta concentración de sulfuro de sodio ( $Na_2S$ ) como fuente del "ion sulfuro" (en realidad  $[H_2S]$ ,  $[HS^-]$  y  $[S^{2-}]$ ).

La solución B es bastante alcalina ya que el  $H_2S$  es un ácido débil y el  $NaOH$  es una base fuerte. En la mezcla de estas soluciones se forma un precipitado o una dispersión coloidal de  $FeS$  y se mide el pH de la solución resultante. La mezcla de las soluciones tiene relación con el SRs (con valor de 1, si la solución está en equilibrio) de sulfuro que derivará en el cálculo de la masa de incrustación formada. La solución final tiene una composición final y un pH. Las ecuaciones de equilibrio para el sulfuro se solucionan de manera que puede compararse directamente con las cantidades medidas experimentalmente

Las ecuaciones químicas para el sistema sulfuro-metal (usando hierro como ejemplo) son los siguientes:



El sistema tiene siete incógnitas, pero con cuatro ecuaciones de equilibrio, por lo tanto, se requieren tres ecuaciones más. Éstas son: las dos de balances de masa (por S y Fe) y una ecuación de balance de carga:

$$\text{Sulfuro Total (M)}, X_s = X_1 + X_4 + X_3 + X_7 \quad (2.18)$$

$$\text{Fe Total (M)}, X_{Fe} = X_5 + X_7 \quad (2.19)$$

$$\text{Carga Total (M)}, C = X_2 - X_3 - 2X_4 + 2X_5 - X_6 \quad (2.20)$$

Los valores de  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_{sp1}$  y  $K_w$  se leen de la tabla 2.4, los cuales son las constantes de equilibrio propuestas por Okosha 2011. Los valores de  $X_s$ ,  $X_{Fe}$  y  $C$  se obtienen a través de las composiciones de las salmueras de la prueba. El sistema de ecuaciones se resuelve utilizando un método iterativo como el de Newton-Rapson.

Eq. Constantes	Reacciones	Valor recomendado (Mol/L)	Rangos reportados
$K_1$	$H_2S_{(ac)} \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$9,632 \times 10^{-8}$	$1,33 \times 10^{-8}$ $9,632 \times 10^{-8}$
$K_2$	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$1 \times 10^{-17}$	$1,148 \times 10^{-12}$ $1 \times 10^{-19}$
$K_{sp1}$	$Fe^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons FeS_{(s)}$	$1,29 \times 10^{-19}$	$1,36 \times 10^{-17}$ $1,29 \times 10^{-19}$
$K_{sp2}$	$Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons ZnS_{(s)}$	$2,03 \times 10^{-25}$	$3 \times 10^{-23}$ $2,03 \times 10^{-25}$
$K_{sp3}$	$Pb^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons PbS_{(s)}$	$3,80 \times 10^{-28}$	$4 \times 10^{-28}$
$K_w$	$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$	$1 \times 10^{-14}$	$1 \times 10^{-13}$ $1 \times 10^{-14}$

**Tabla 2.4.** Constantes de equilibrio (T=20°C) para un sistema de sulfuros (Okosha 2011).

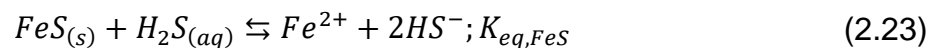
Para predecir el pH de la solución se debe resolver el sistema de siete ecuaciones (2,14 - 2,20). Se compararon los resultados del modelo con los obtenidos en experimentos de laboratorio y se encontró que éstos están muy cercanos. Este estudio de predicción de depositación de sulfuro se basó en el FeS, pero este mineral es el más difícil de validar experimentalmente debido a los diversos estados

de oxidación del hierro. Para el PbS y el ZnS no existen tantos estados de oxidación, además estas precipitaciones tienen  $K_{sp}$  mucho menor que el FeS, lo que hace que este modelo sea aplicado de manera óptima para el PbS y ZnS.

### 2.3 MODELO DE BENNING

Presenta un estudio con el mineral mackinawita ( $Fe_9S_8$ ), que tiene una composición química que varía desde  $Fe_{0.87}S$  a  $FeS_{1.1}$  (Rickard, 1969, 1975). Además, sirve como un precursor para la formación de pirita. Experimentalmente tiene que estar por debajo de  $100^\circ C$  y en amplia gama de  $pH = 3,3-12$ . En este estudio, por comodidad, la mackinawita se escribe como FeS.

La solubilidad de mackinawita cristalina a temperaturas por debajo de  $100^\circ C$  se determinó utilizando datos experimentales. La disolución de mackinawita se puede expresar como:



Esta reacción es adoptada por varios investigadores por cálculos y funcionalidad. Este modelo funciona a temperaturas de  $25^\circ C$  a  $90^\circ C$  y  $pH$  de 3,2 a 8,2. La ecuación 2.24, describe el equilibrio de solubilidad.

$$K_{eq,FeS} = \frac{[\alpha_{HS^-}]^2 [\alpha_{Fe^{2+}}]}{[\alpha_{H_2S}]} \quad (2.24)$$

Donde;

$\alpha_{HS^-}$ : Coeficiente del  $HS^-$ , mol/L

$\alpha_{Fe^{2+}}$ : Coeficiente del  $Fe^{2+}$ , mol/L

$\alpha_{H_2S}$ : Coeficiente del  $H_2S$  acuoso, mol/L

La reacción de ionización del H<sub>2</sub>S, descrita en la ecuación 2.2, presenta una constante de disociación  $K_{1,H_2S}$  que se expresa en la ecuación 2.14, que tomando la expresión de la masa total de Suleimenov y Seward 1997 resulta en:

$$m_{s,tot} = m_{HS^-} + m_{H_2S} \quad (2.25)$$

Expresando los coeficientes de actividad del HS<sup>-</sup> y H<sub>2</sub>S, en términos de  $K_{1,H_2S}$ , pH y  $m_{s,tot}$ , resulta:

$$\alpha_{HS^-} = \left[ \frac{K_{1,H_2S} \gamma_{H_2S}}{\alpha_{H^+} + K_{1,H_2S} \gamma_{H_2S}} \right] m_{s,tot} \gamma_{HS} \quad (2.26)$$

$$\alpha_{H_2S} = \frac{\left[ \frac{K_{1,H_2S} \gamma_{H_2S}}{\alpha_{H^+} + K_{1,H_2S} \gamma_{H_2S}} \right] m_{s,tot} \gamma_{HS} \alpha_{H^+}}{K_{1,H_2S}} \quad (2.27)$$

Estas expresiones combinadas con la reacción de disolución para el FeS descrito en la ecuación 2.24, proporcionan una ecuación para la constante de equilibrio  $K_{eq,FeS}$ , dependiendo únicamente de  $m_{Fe}$ , pH y masa de sulfuro total:

$$K_{eq,FeS} = \left[ \frac{K_{1,H_2S} \gamma_{H_2S}}{\alpha_{H^+} + K_{1,H_2S} \gamma_{H_2S}} \right] m_{s,tot} \gamma_{HS} m_{Fe} \gamma_{Fe} (\alpha_{H^+})^{-1} K_{1,H_2S} \quad (2.28)$$

Los coeficientes de actividad del hierro y el HS<sup>-</sup> calculados de la ecuación de David 1962:

$$\gamma_i = -1.89492 \times 10^6 \rho_o^{0.5} (\epsilon T)^{-\frac{3}{2}} z_i^2 \left[ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.31 \right] \quad (2.29)$$

Con la densidad y la constante dieléctrica calculada por Haar (1984) y el coeficiente de actividad del H<sub>2</sub>S usando las constantes de Henry, de Suleimenov y Krupp (1994), se llega a la siguiente expresión del límite de solubilidad para la Mackinawita.

$$K_{sp,mack} = 10^{\left[ \frac{2848.779}{T_k} - 6.347 + \log(K_{1,H_2S}) \right]} \quad (2.30)$$

El índice de saturación de la Mackinawita viene dado por:

$$SI = \frac{\frac{C_{Fe^{2+}} C_{HS^-}}{C_{H^+}}}{K_{sp,mack}} \quad (2.31)$$

## 2.4 MODELO DE ODDO Y TOMSON

Oddo y Tomson (1991) desarrollaron un modelo que predice el índice de saturación de los sulfuros teniendo en cuenta conceptos como la variación del porcentaje molar del H<sub>2</sub>S con la presión, las relaciones volumétricas de las fases presentes y el coeficiente de fugacidad del CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S para corregir la no idealidad del comportamiento del gas. En el capítulo tres se muestra con más profundidad este modelo.

El modelo desarrolla diferentes ecuaciones basado en el concepto de relación de saturación (RS), el cual se expresa en términos de las concentraciones de las especies que forman el mineral y la constante de producto solubilidad (K<sub>sp</sub>) del mineral posiblemente precipitado. Para el sulfuro de hierro, el RS está definido según la ecuación (2.32):

$$RS = \frac{[Fe^{+2}][S^{2-}]}{K_{ps}} \quad (2.32)$$

El índice de saturación (SI) que es el logaritmo en base 10 de RS, muestra el potencial de formación de las incrustaciones, representado en la expresión (2.33). El índice de saturación es función de la presión, la temperatura, la fuerza iónica, constantes de equilibrio termodinámicas y los coeficientes de actividad de Pitzer.

$$SI = \log_{10} \frac{(a_{ca})^{v+} (a_{an})^{v-}}{K_{sp}} = \log_{10} \frac{(m_{ca})^{v+} (\gamma_{ca})^{v+} (m_{an})^{v-} (\gamma_{an})^{v-}}{K_{sp}} \quad (2.33)$$

Donde:

$a_{ca}$  = Actividad iónica del cátodo

$a_{an}$  = Actividad iónica del ánodo

$m$  = Molalidad

$\gamma$  = Coeficiente de actividad

La constante del producto de solubilidad  $K_{sp}$  está en función de la presión, temperatura y fuerza iónica. Los cálculos están basados en la teoría electrolítica de Pitzer (1995), que permite una gran variación de la temperatura, presión y los sólidos disueltos, adicionalmente las fugacidades de los gases son calculadas mediante la ecuación de estado de Peng-Robinson.



## CAPÍTULO 3. MODELO DE ODDO Y TOMSON PARA LA PREDICCIÓN DE SULFUROS

En este trabajo se escogió el modelo de Oddo y Tomson (1991) para ampliar la cobertura del software ECOINCRUSTACIÓN, ya que dicho modelo es el utilizado en el ScaleSoftPitzer y esta aplicación es la de mayor uso en la industria en lo que a incrustaciones se refiere. Para el correcto desarrollo del programa, en este capítulo se revisarán las características importantes para el cálculo de la tendencia de la formación de incrustaciones de sulfuros.

### 3.1 ÍNDICE DE SATURACIÓN (SI)

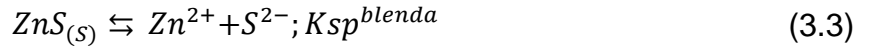
En un sistema mineral-solución, el índice de saturación SI, se define como el logaritmo del producto de las actividades de los iones sobre el producto de solubilidad, que son función de la relación de las constantes de estabilidad (producto de solubilidad de los sulfuros, constantes de disociación), solubilidad de los minerales (molalidad de los iones) y los coeficientes de actividad de cada compuesto. El valor de SI representa el estado de saturación del sistema.

$$SI = \log_{10} \frac{(a_{ca})^{v+}(a_{an})^{v-}}{K_{sp}} = \log_{10} \frac{(m_{ca})^{v+}(\gamma_{ca})^{v+}(m_{an})^{v-}(\gamma_{an})^{v-}}{K_{sp}} \quad (3.1)$$

Dónde  $m$  y  $\gamma$  son el valor de la molalidad y el coeficiente de actividad respectivamente,  $K_{sp}$  representa el producto de solubilidad de cada mineral en función de la temperatura y la presión.

$$\log_{10} K_{sp} = \log_{10} K_T(T) + \log_{10} K_P(T, P) \quad (3.2)$$

Para la blenda el índice de saturación queda de la siguiente forma:



$$SI = \log_{10} \frac{(a_{Zn^{2+}})(a_{S^{2-}})}{K_{sp}^{blenda}(P, T)} \quad (3.4)$$

Teniendo en cuenta la disociación del ácido sulfhídrico y la disociación del HS<sup>-</sup>, descritos en las ecuaciones 2.2 y 2.3, respectivamente, la disolución de la blenda puede expresarse como:



El índice de la saturación de la blenda con el modelo de disolución de la ecuación 3.5, se describe como:

$$SI = \log_{10} \left[ \frac{(a_{Zn^{2+}})(a_{HS^{-}})^2}{(a_{H_2S(aq)})} \frac{K_2}{K_{sp} K_1} \right] \quad (3.6)$$

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

$$a_{H_2S(aq)} = \gamma_{H_2S(aq)} (m_{H_2S(aq)}) = (\gamma_{H_2S(aq)}) K_{ac}^{H_2S} P_{H_2S} \quad (3.7)$$

Finalmente se tiene la siguiente expresión del índice de saturación:

$$SI = \log_{10} \frac{(a_{Zn^{2+}})(a_{HS^{-}})^2}{(\gamma_{H_2S(aq)})^{P_{H_2S}} K_{sp} K_1 K_{ac}^{H_2S}} = \log_{10} \left[ \frac{(m_{Zn^{2+}})(m_{HS^{-}})^2 (\gamma_{Zn^{2+}})(\gamma_{HS^{-}})^2}{P_{H_2S} (\gamma_{H_2S(aq)})} \right] + \log_{10} \left[ \frac{K_2}{K_{sp} K_1 K_{ac}^{H_2S}} (T, P) \right] \quad (3.8)$$

Donde:

$K_{ac}^{H_2S}$  = Constante de Henry (molalidad/presión)

$K_2, K_1$  = Constantes de ionización del ácido sulfhídrico

$\gamma_{(H_2S, Zn^{2+}, HS^{-})}$  = Coeficientes de actividad de las especies

$K_{sp}$  = Producto de solubilidad del sulfuro de zinc

$m_{(Zn^{2+}, HS^-)}$  = Molalidad de las especies

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

SI < 0 No existe tendencia a la precipitación

SI = 0 El sistema se encuentra en equilibrio

SI > 0 Existe tendencia a la precipitación

### 3.2 CONSTANTES DE EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD

En los cálculos del índice de saturación, productos de solubilidad y los coeficientes de actividad presentan una clara dependencia de la temperatura y la presión, a diferencia de los modelos descritos en el capítulo dos, donde el factor principal era la temperatura. Este proceso es propuesto por Helgeson 1967, quien partió con una apropiada integración y diferenciación, con respecto a la temperatura y presión, de las ecuaciones de energía libre de Maxwell 1960. Estas ecuaciones alcanzan de 10 hasta 90 parámetros que se pueden ajustar. Sin embargo, Palandri y Kharaka 1988, al ver que un sistema de petróleo y gas está mucho más abajo que la temperatura y presión crítica del agua (374°C y 22060 kpa, respectivamente), propusieron un procedimiento de aproximadamente cinco parámetros. Las ecuaciones productos de solubilidad para los sulfuros son:

$$K_{spFes} = 10^{(-1) * \left( -13.53 + \frac{2731.3}{TK + 0.02654 * TK} \right)} * 10^{\left[ (0.2 - 0.0005 * TC) * \frac{Patm}{500} \right]} \quad (3.9)$$

$$K_{spZns} = 10^{(-1) * \left( -5.624 + \frac{3775.8}{TK} + 0.01665 * TK \right)} * 10^{\left[ (0.198 - 0.0000094 * TC) * \frac{Patm}{500} \right]} \quad (3.10)$$

$$K_{spPbs} = 10^{(-1) * \left( -113.5078 + \frac{9437.02}{TK} + 16.967 * \log(TK) \right)} * 10^{\left[ (0.202 - 0.0000663 * TC) * \frac{Patm}{500} \right]} \quad (3.11)$$

Donde:

$K_{ps}$  = Constante de producto solubilidad

$T(K)$  = Temperatura (Kelvin)

$T(C)$  = Temperatura ( $^{\circ}C$ )

$P_{atm}$  = Presión (atmósferas)

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

### **3.3 TEORÍA DE INTERACCIONES IÓNICAS DE PITZER**

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

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

#### **3.3.1 Coeficientes de actividad**

El coeficiente de actividad mide el grado de divergencia del comportamiento real de una sustancia con respecto al comportamiento ideal; el cálculo de los coeficientes de actividad depende del radio y la carga del ion (los iones cargados con 2+ tienen menor actividad que los cargados con +1; en cambio en los elementos sin carga

como la sílice, la actividad es igual a la concentración). Diferentes modelos usan los coeficientes de actividad para caracterizar el comportamiento de las relaciones entre iones de soluciones electrolíticas. La teoría de Pitzer 1995, presenta el modelo más aceptado de la interacción de la fuerza iónica. El modelo de Pitzer tiene en cuenta tanto la interacción de corto alcance de la solución concentrada y los efectos electrostáticos de largo alcance. La energía libre en exceso se supone que es de la teoría virial (serie de potencias), es decir, expansión de la interacción binaria y ternaria con un término principal. Para un metal (M), con cationes (c), aniones (a) y moléculas neutras (n), se tiene:

$$\begin{aligned}
 \ln_{(YM)} &= \left( \frac{\partial G_{pitzer}}{RT} \right)_{T,P,n_j} \\
 &= Z_m^2 F(I) \\
 &+ \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) \\
 &+ \sum_c m_c \left( 2\phi_{Mc} + \sum_a m_a \Psi_{Mca} \right) + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \Psi_{Maa'} \\
 &+ Z_M \sum_c \sum_a m_a m_c C_{ca} + 2 \sum_n m_n \lambda_{nM}
 \end{aligned}
 \tag{3.12}$$

Los coeficientes de pitzer,  $B_{Ma}$ ,  $C_{Ma}$ ,  $\phi_{Mc}$ ,  $\Psi_{Mca}$ ,  $\Psi_{Maa'}$  y  $\lambda_{nM}$ , son función de temperatura, presión, fuerza ionica y composición.

### 3.2 CÁLCULO DE MASA PRECIPITADA

Se calcula la masa de sal incrustada por medio del principio del modelo termodinámico desarrollado por Valone y Skillern (1982), el cual retoma los principios propuestos por Stiff y Davis (1952) para determinar cuantitativamente la

sobresaturación de cada uno de los minerales comúnmente encontrados en la industria de los hidrocarburos.

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



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

$$[m] * [a] > Kps \quad (3.14)$$

Donde

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

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

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

$$Kps = (m - Q)(a - Q) \quad (3.15)$$

La expresión (3.14) es una ecuación cuadrática que se resuelve según la expresión:

$$Q = \frac{(m+a) \pm \sqrt{(m+a)^2 - 4(ma - Kps)}}{2} \quad (3.16)$$

La ecuación (3.16) se utiliza para calcular las cantidades de precipitado para diferentes minerales. El modelo se aplica en rangos de temperatura de 35 a 194°F, valores de pH de 5.5 a 8.5 y valores de salinidad menores a 200.000 ppm.

El resultado generado por medio de la ecuación (3.16) se convierte a la unidad deseada (mg/L o lb/día) por medio de las conversiones respectivas (Ecuación 3.17).

Esta conversión se realiza con el fin de evaluar la cantidad de masa depositada por día y así generar conclusiones y aplicar los procedimientos correctivos correspondientes.

$$\text{Masa Precipitada} = ppt * Vw * \text{Constante de precipitación} \quad (3.17)$$

Donde:

$Vw$  = Volumen de agua

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

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

Para el sulfuro de plomo:

$$\frac{\text{Moles de PbS}}{\text{Kg de agua}} * \frac{239,2650 \text{ gr}}{1 \text{ mol PbS}} * \frac{1 \text{ lb}}{453,59 \text{ gr}} * \frac{1000 \text{ Kg agua}}{1 \text{ m}^3 \text{ agua}} * \left(\frac{0,3048 \text{ m}}{1 \text{ ft}}\right)^3 * \frac{5,615 \text{ ft}^3}{1 \text{ bbl}} * \frac{\text{bbl agua}}{\text{día}} = 83,87 \quad (3.18)$$

En la tabla 3.1 se presentan las constantes de precipitación para cada uno de los minerales de sulfuro, que evalúa el software.

Sulfuro de Hierro (FeS)	30,815
Sulfuro de Zinc (ZnS)	34,16
Sulfuro de Plomo (PbS)	83,87

**Tabla 3.1.** Constantes de precipitación para los diferentes compuestos

### 3.3 EJEMPLO DE CÁLCULO DEL INDICE DE SATURACION DEL SULFURO DE ZINC

Datos de entrada:

<b>Zn<sup>2+</sup></b>	(mg/L)	<b>10,00</b>
<b>Presión</b>	(atmosferas)	<b>1</b>
<b>Temperatura</b>	(Celsius)	<b>50°</b>
<b>H<sub>2</sub>S (ac)</b>	(mgH <sub>2</sub> S/L)	<b>4.32</b>

Como primera medida se procede a calcular las constantes  $K_{H(H_2S)}$ ,  $K_1$  y  $K_2$  respecto a la temperatura indicada:

Para el cálculo de la constante de Henry del ácido se utilizó la ecuación de Weiss (1970) ecuación 2.4:

$$K_{H_2S} = e^{-41,0563 + 66,4005 \left( \frac{100}{323.15} \right) + 15,1060 \ln \left( \frac{323.15}{100} \right)}$$

$$K_{H_2S} = 0.0614$$

En el cálculo de la constante  $K_1$  se utilizó la ecuación de Barbero (1982) ecuación 2.8 y en el de  $K_2$  la ecuación de Kharaka (1989) ecuación 2.13:

$$K_1 = 10^{\frac{32216,8}{323.15} + 97,773 \ln 323.15 - 0,0976x323.15 - \frac{2,17087 \times 10^6}{323.15^2} - 586,682}$$

$$K_1 = 4.26 \times 10^{25}$$

$$K_2 = 10^{-(223,93 - 0,0304x323.15 + 2,4831 \times 10^{-5}x323.15^2)}$$

$$K_2 = 0$$

Seguidamente se calculó la constante de equilibrio de solubilidad del Zinc con la ecuación 3.10 a la presión y temperatura indicada:

$$K_{spZns} = 10^{[(-1) \cdot (-5.624 + \frac{3775.8}{323.15} + 0.01665 \cdot 323.15)]} * 10^{[(0.198 - 0.0000094 \cdot 50) \cdot \frac{1}{500}]}$$

$$K_{spZns} = 0.0003176011$$



Para finalizar se procede a calcular el índice de saturación con la ecuación 3.8 utilizando las concentraciones dadas y constantes anteriormente evaluadas:

$$SI = \log_{10} \left[ \frac{(10)(4.32)^2 (\gamma_{Zn^{2+}})(\gamma_{HS^-})^2}{P_{H_2S} (\gamma_{H_2S(aq)})} \right] + \log_{10} \left[ \frac{0}{0.00031760 * 4.26 \times 10^{25} * 0.0614} \right]$$
$$SI = 2.489059$$

El cálculo de los coeficientes de actividad se realizó con la ayuda del software debido a su alta complejidad por ende se dejaron enunciados.

## CAPÍTULO 4. ALGORITMO Y PROGRAMACIÓN

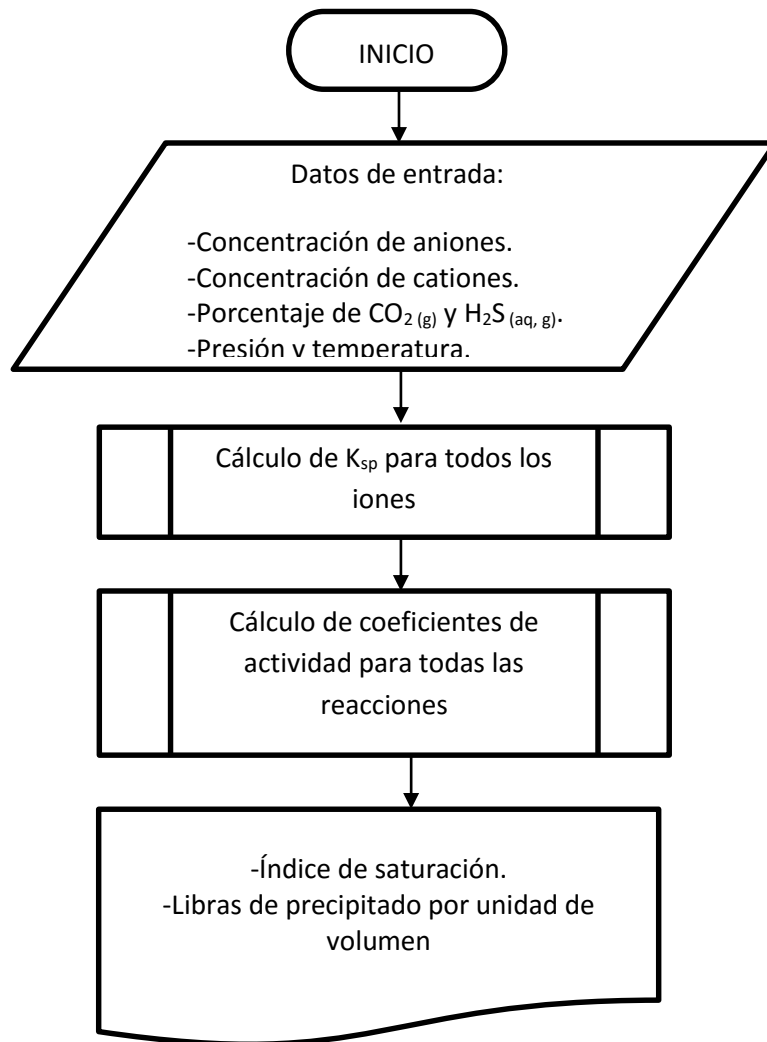
### 4.1 GENERALIDADES DEL SOFTWARE “USCOINCRUSTACIÓN”

USCOINCRUSTACIÓN es un programa elaborado en lenguaje Visual Basic 2013 (versión libre), contiene el pseudocódigo actualizado además de una interfaz mejorada haciéndola más académica y dinámica del software “ECOINCRUSTACIÓN” (Ramirez, F. y Guanacas, L., 2015), desarrollado por el grupo de Investigación de Comportamiento de Fases “COFA” del programa de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Surcolombiana. El software “USCOINCRUSTACIÓN” cuenta con tres tipos de modelamientos para la predicción de incrustaciones, el modelamiento termodinámico, el modelamiento químico y el modelamiento termodinámico para mezclas de aguas, desarrollados cada uno en un formulario de programación diferentes, para mayor claridad en el momento de generar resultados. Al programa USCOINCRUSTACIÓN se le incorporó la capacidad de calcular los índices de saturación (IS) y masa precipitada por unidad de volumen (mg/L) de los minerales de sulfuro; triolita (FeS), blenda (ZnS) y sulfuro de plomo (PbS). Además, cuenta con los minerales desarrollados en el software “ECOINCRUSTACIÓN”; calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), yeso semihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), barita ( $\text{BaSO}_4$ ), celestita ( $\text{Sr SO}_4$ ), halita (NaCl) y siderita ( $\text{FeCO}_3$ ).

Las predicciones de potencial de incrustación inorgánica se basan en la composición electrolítica de la salmuera de producción, la alcalinidad, la cantidad de sólidos totales disueltos (TDS), el pH, las cantidades de contaminantes ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ) y los caudales de producción. La precipitación se evalúa a las condiciones de presión y temperatura elegidas por el usuario teniendo una amplia gama de aplicabilidad.

El modelo termodinámico utilizado es el de Oddo y Tomson (1991); para modelar el comportamiento de las disoluciones electrolíticas se utilizó la teoría de interacciones iónicas de Pitzer, la cual permite trabajar a amplios rangos de temperatura, presión y TDS.

El diagrama de flujo del modelamiento termodinámico de predicción de incrustación de sulfuros se presenta en la figura 4.1.



**Figura 4.1** Diagrama de flujo del modelamiento termodinámico de predicción de incrustación de sulfuros

## 4.2 DATOS DE ENTRADA DEL SOFTWARE

La tabla 4.1 resume los datos mínimos necesarios con los que se puede garantizar resultados confiables.

<b>Modelo termodinámico</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>• Caudales (agua, petróleo y gas)</li><li>• Datos de presión y temperatura</li><li>• Concentración de cationes (<math>\text{Ba}^{2+}</math>-<math>\text{Ca}^{2+}</math>-<math>\text{Sr}^{2+}</math>-<math>\text{Mg}^{2+}</math>-<math>\text{K}^{2+}</math>-<math>\text{Na}^{+}</math>,-<math>\text{Fe}^{2+}</math> - <math>\text{Zn}^{2+}</math> - <math>\text{Pb}^{2+}</math>)</li><li>• Concentración de aniones (<math>\text{HCO}_3^-</math> - <math>\text{CO}_3^-</math> - <math>\text{Cl}^-</math> - <math>\text{SO}_4^-</math> - <math>\text{S}^{2-}</math>)</li><li>• pH, TDS, acetatos, %<math>\text{CO}_2</math>, %<math>\text{H}_2\text{S}</math> (gás y acuoso)</li></ul>
-----------------------------	--

**Tabla 4.1** Datos de entrada mínimos

## CAPÍTULO 5. VALIDACIÓN DEL SOFTWARE

La validación del software “USCOINCRUSTACIÓN” en la aplicación del modelo termodinámico para los índices de saturación y masa precipitada se realizó con datos de composición de un agua muy incrustante obtenidos de datos bibliográficos (de ahora en adelante se enunciará como el agua del pozo usco-1), comparando los resultados con los del software comercial “ScaleSoftPitzer” desarrollado por Rice University Brine Chemistry Consortium Energy & Environmental Systems Institute Rice University Houston TX, la composición del agua se obtuvo de los datos de entrada del software utilizado para la validación.

### 5.1 VALIDACIÓN DEL MODELO TERMODINÁMICO

La validación se realizó teniendo en cuenta los análisis fisicoquímicos correspondientes a la composición del agua obtenida de datos de entrada del ScaleSoftPitzer.

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

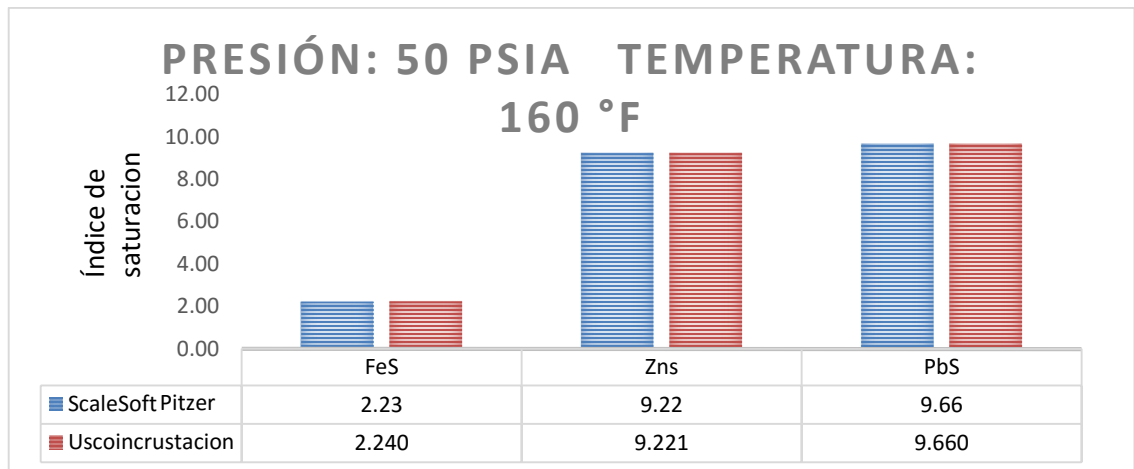
1. La existencia de análisis con información de los cationes que conforman los minerales modelados ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ).
2. Análisis con información del porcentaje de  $\text{H}_2\text{S}$  acuoso (ácido sulfhídrico) y gaseoso.

La información de la tabla (5.1) se introdujo al software “USCOINCRUSTACIÓN” y al software comercial “ScaleSoftPitzer” para la validación de los cálculos de índice de saturación. Para esta validación se seleccionaron presiones entre 50 psia y 2000 psia, temperaturas desde 160 °F a 200 °F. Los resultados generados se muestran en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3.

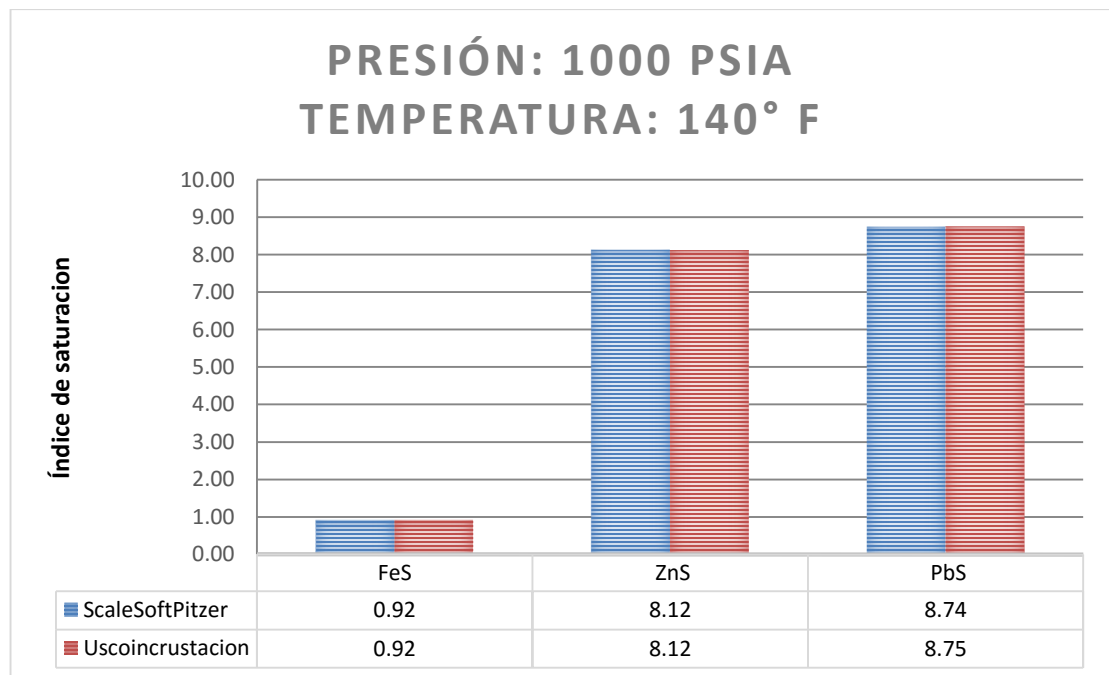
Los valores de índice de saturación calculados con ambos programas son muy similares, se ajustan casi en un 100% para la mayoría de los minerales.

<b>Na<sup>+</sup></b>	(mg/L)	<b>19.872,00</b>
<b>K<sup>+</sup></b>	(mg/L)	<b>500,00</b>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	(mg/L)	<b>54,00</b>
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	(mg/L)	<b>6.500,00</b>
<b>Sr<sup>2+</sup></b>	(mg/L)	<b>700,00</b>
<b>Ba<sup>2+</sup></b>	(mg/L)	<b>550,00</b>
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	(mg/L)	<b>12,00</b>
<b>Zn<sup>2+</sup></b>	(mg/L)	<b>10,00</b>
<b>Cl<sup>-</sup></b>	(mg/L)	<b>43.000,00</b>
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	(mg/L)	<b>5,00</b>
<b>F<sup>-</sup></b>	(mg/L)	<b>1,00</b>
<b>Alcalinidad</b>	(mg/L)	<b>281,00</b>
<b>Ácidos carboxílicos</b>	(mg/L)	<b>0,00</b>
<b>TDS</b>	(mg/L)	<b>70.000,00</b>
<b>Densidad</b>	(g/mL)	<b>1,047</b>
<b>CO<sub>2</sub> Análisis de Gas</b>	(%)	<b>1,04</b>
<b>H<sub>2</sub>S Análisis de Gas</b>	(%)	<b>0,0283</b>
<b>Total H<sub>2</sub>S (ac)</b>	(mgH <sub>2</sub> S/L)	<b>4,32</b>
<b>pH</b>	Ph	<b>7,16</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	(mg/L) SiO <sub>2</sub>	<b>10,00</b>
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	(mg/L)	<b>1,00</b>
<b>Br<sup>-</sup></b>	(mg/L)	<b>10,00</b>

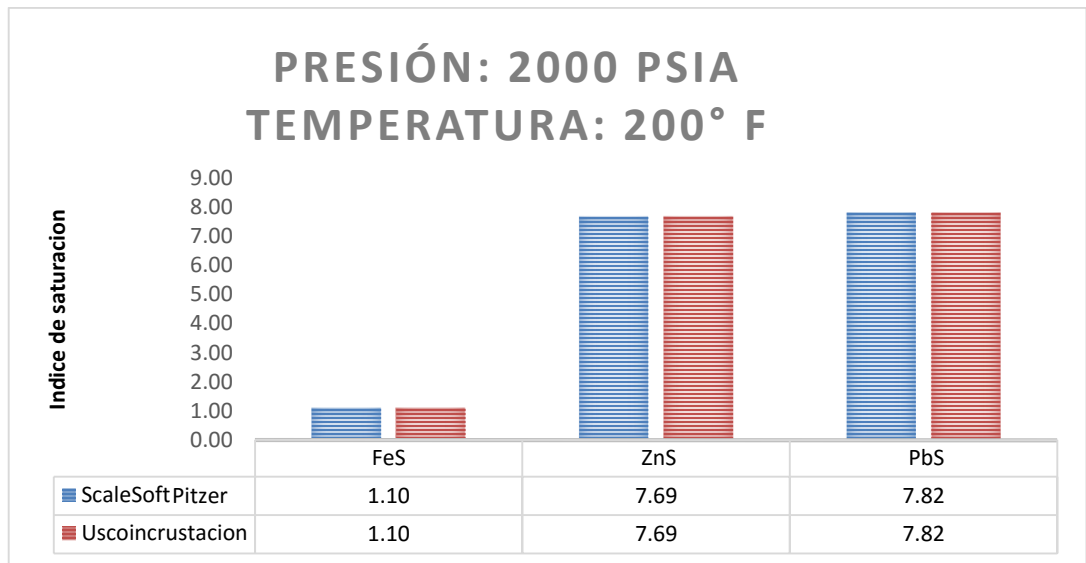
**Tabla 5.1** Análisis fisicoquímico de la muestra de agua del pozo (1) del campo USCO (ScaleSoftPitzer 13)



**Figura 5.1.** Resultados de índice de saturación para muestra de agua Pozo Usco-1; a P=50 psia y T=160°F



**Figura 5.2** Resultados de índice de saturación para muestra de agua Pozo Usco-1; a P=1000 psia y T=140°F



**Figura 5.3** Resultados de índice de saturación para muestra de agua Pozo Usco-1; a P=2000 psia y T=200°F

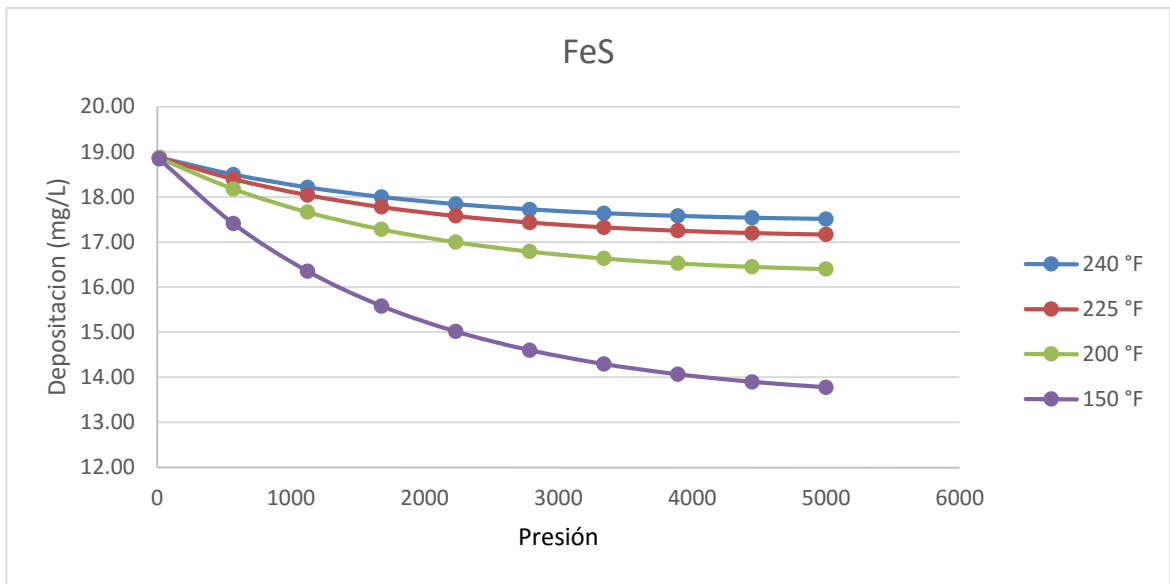
Se calcula el porcentaje de tolerancia con la siguiente formula tomando como sumatoria de los valores exactos los resultados obtenidos con ScaleSoftPitzer y valores aproximados los obtenidos con “UCOINCRUSTACIÓN”.

$$\frac{|\sum \text{Valores aproximados} - \sum \text{Valores exactos}|}{|\sum \text{Valor exacto}|} * 100$$

$$100 - \left( \frac{|55.52 - 55.5|}{|55.5|} * 100 \right) = 99,96\%$$

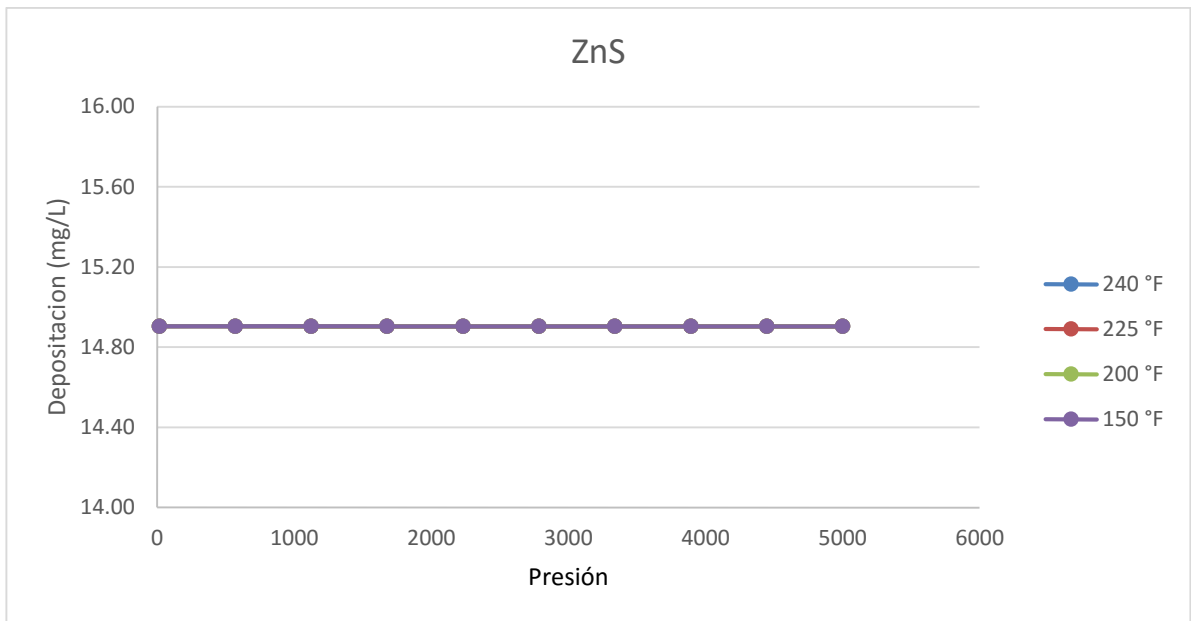
Adicionalmente se graficó la tendencia de depositación de los minerales con los cambios de presión y temperatura.



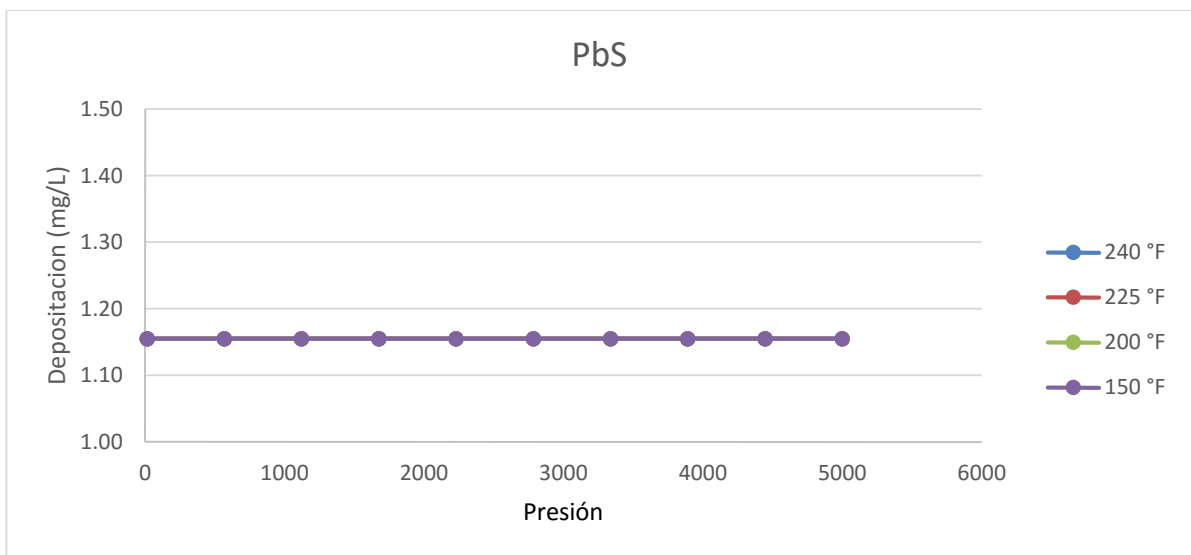


**Figura 5.4.** Resultados de depositación (mg/L) de Fes en el Pozo Usco-1.

Se observa en la figura 5.4 que la depositación de sulfuro de hierro se hace menor a una temperatura menor debido a que la reacción de formación de sulfuro de hierro es exotérmica y el principio de Chatelier dice que si en una reacción exotérmica se aumenta la temperatura cuando se haya alcanzado el equilibrio químico, la reacción dejará de estar en equilibrio y tendrá lugar un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (en el sentido en el que se absorbe calor). Es decir, parte de los productos de reacción se van a transformar en reactivos hasta que se alcance de nuevo el equilibrio químico.



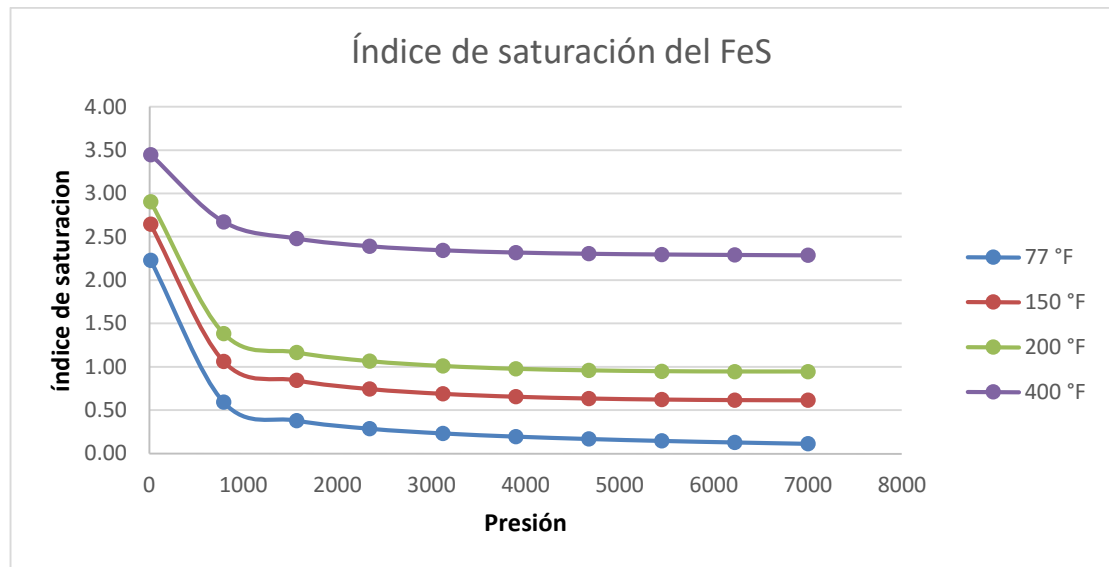
**Figura 5.5.** Resultados de depositación (mg/L) ZnS en el Pozo Usco-1



**Figura 5.6.** Resultados de depositación (mg/L) de Pbs en el Pozo Usco-1

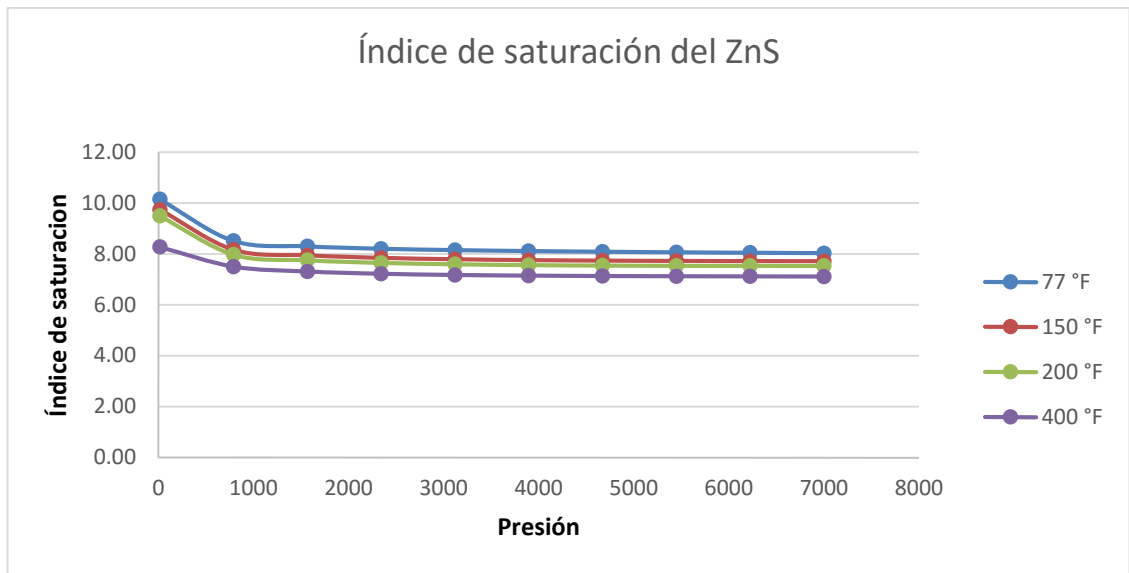
En la figura 5.5 y figura 5.6 se observa que debido a la baja solubilidad del zinc y del plomo, la variación de la cantidad de depositaciones es despreciable a diferentes temperaturas, ya que en la mayoría de los casos si hay presencia de ácido sulfhídrico estos minerales se van a precipitar en su totalidad.

También se graficó el comportamiento de los índices de saturación con los cambios de presión y temperatura.

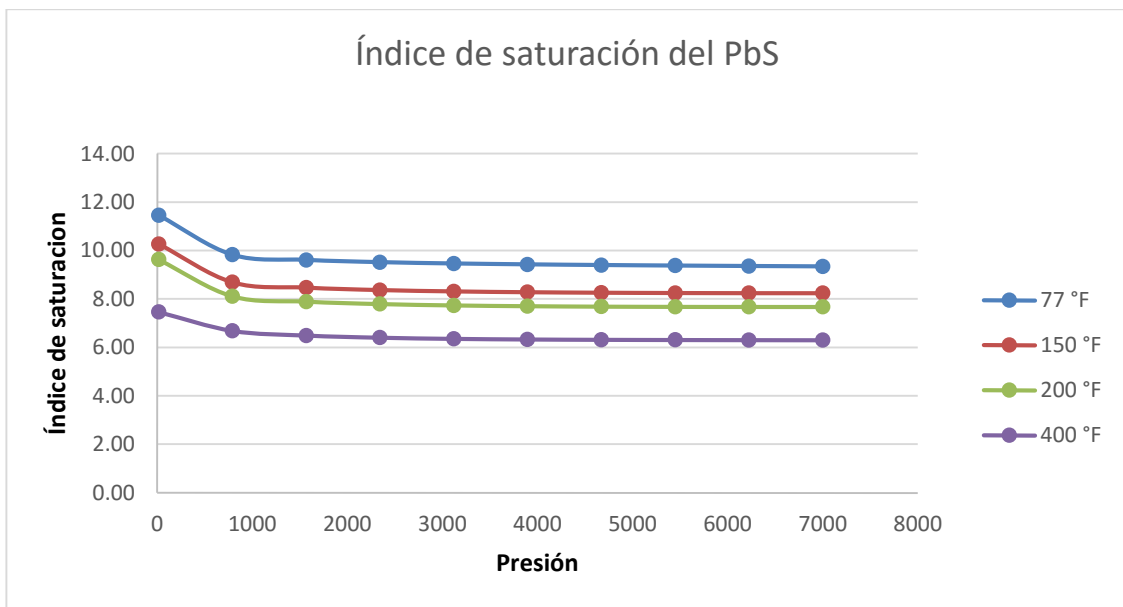


**Figura 5.7.** Resultados índices de saturación de FeS a diferente presión y temperatura.

En la figura 5.7 se observa que el índice de saturación del FeS presenta sus menores valores a bajas temperaturas, cabe recordar que entre más negativo sea el índice de saturación de un mineral mayor será su solubilidad y menor su probabilidad de ser depositado.



**Figura 5.8.** Resultados índices de saturación de ZnS a diferente presión y temperatura.



**Figura 5.9.** Resultados índices de saturación de PbS a diferente presión y temperatura.

Las figuras 5.8 y 5.9 muestran la variación de que el índice de saturación del ZnS y PbS presenta sus menores valores a altas temperaturas, a diferencia de lo que ocurre con el comportamiento del índice de saturación del FeS, esto se presenta a q la reacción de formación de FeS es endotérmica.

## CAPÍTULO 6. MANUAL E INSTALACIÓN DEL SOFTWARE “USCOINCRUSTACIÓN”

### 6.1. INSTALACIÓN DEL PROGRAMA

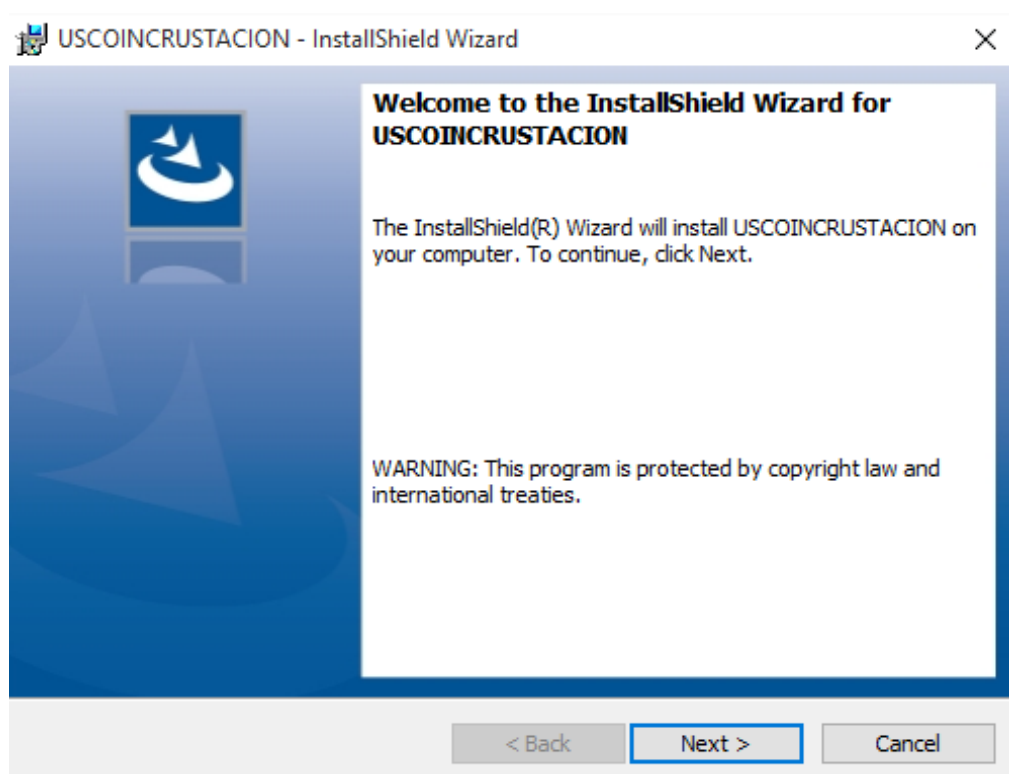
Para instalar el programa “USCOINCRUTACIÓN”, el computador requiere las siguientes características:

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

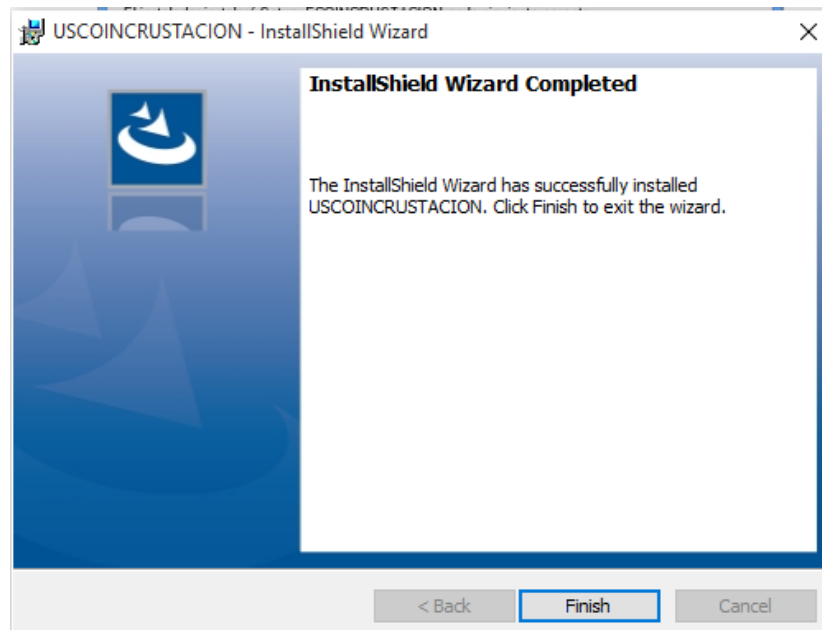
Adicionalmente se recomienda tener el componente adicional para asegurar la completa ejecución de las funciones:

- Microsoft MS Chart

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



Dando clic en siguiente, se muestra una ventana que contiene la carpeta donde se archiva el programa dentro del disco duro del equipo.



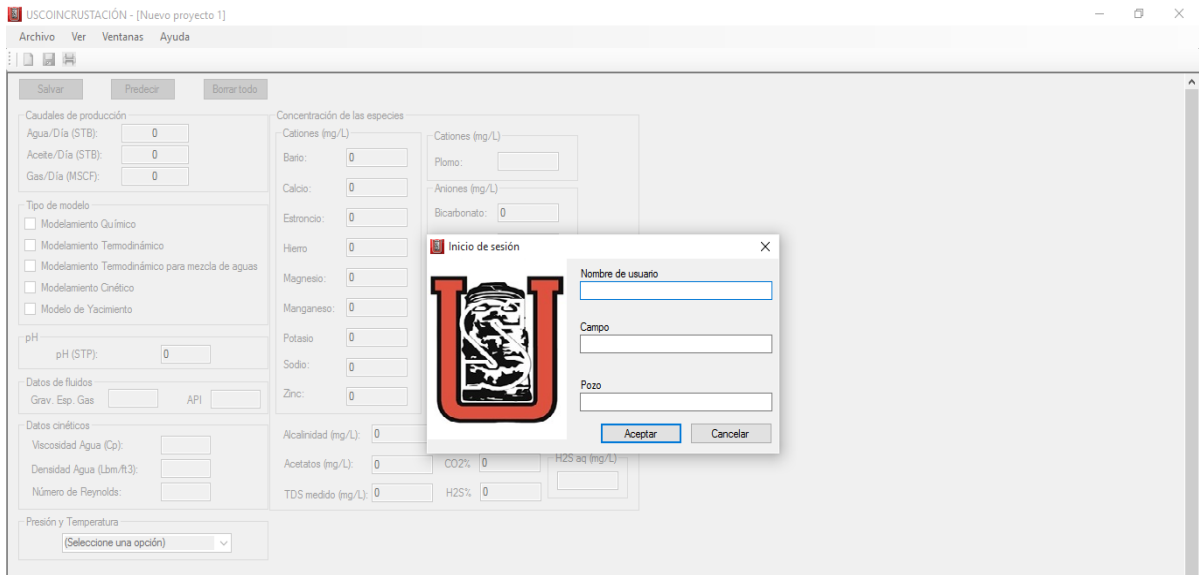
Al finalizar la instalación del programa se crea un acceso directo en el escritorio del equipo con el cual se podrá ejecutar la aplicación:



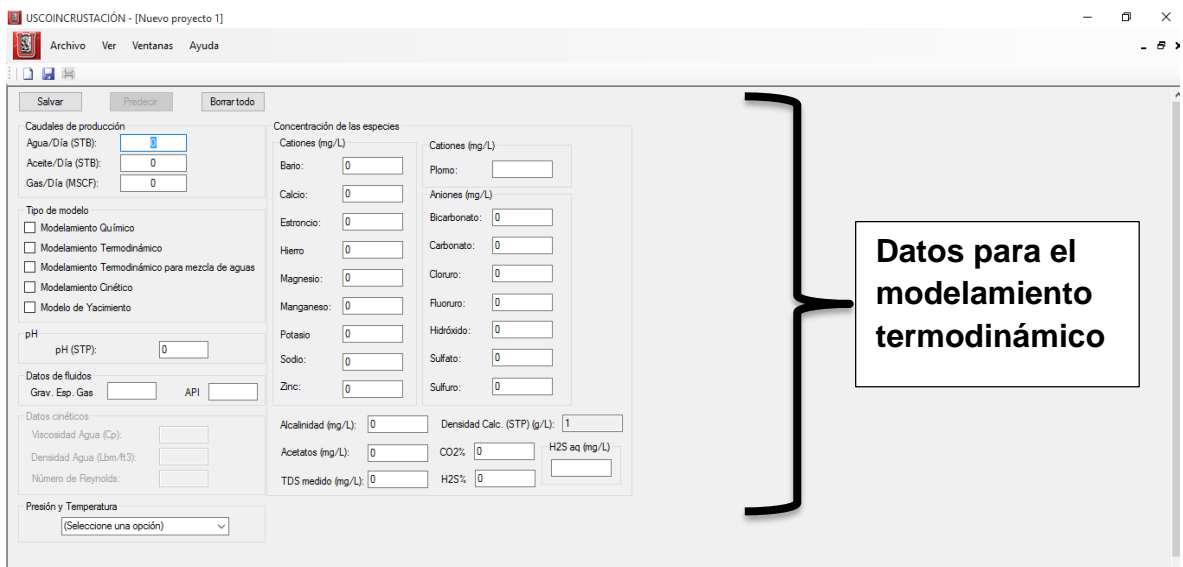
El componente MS Chart se debe ejecutar únicamente en el caso que los gráficos del “USCOINCRUSTACIÓN” no funcionen con normalidad; al momento de redactar este documento tal situación no se presentó en ninguno de los computadores probados con el programa.

## 6.2 EJECUCIÓN DEL PROGRAMA

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



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



Se procede a ingresar los datos. Primero se ingresan los caudales de producción; si no se ingresan datos de agua no es posible calcular las libras por día de precipitado. Luego se escoge el tipo de modelo, en este caso solo se va a utilizar el modelo termodinámico, pero se puede escoger más de un mismo modelamiento para ser ejecutado simultáneamente y se procede a llenar el pH, la presión y temperatura a las cuales se quiere analizar y se presiona el botón salvar. La entrada de datos queda inhabilitada, el botón salvar cambia su texto por modificar, y se habilita el botón predecir.

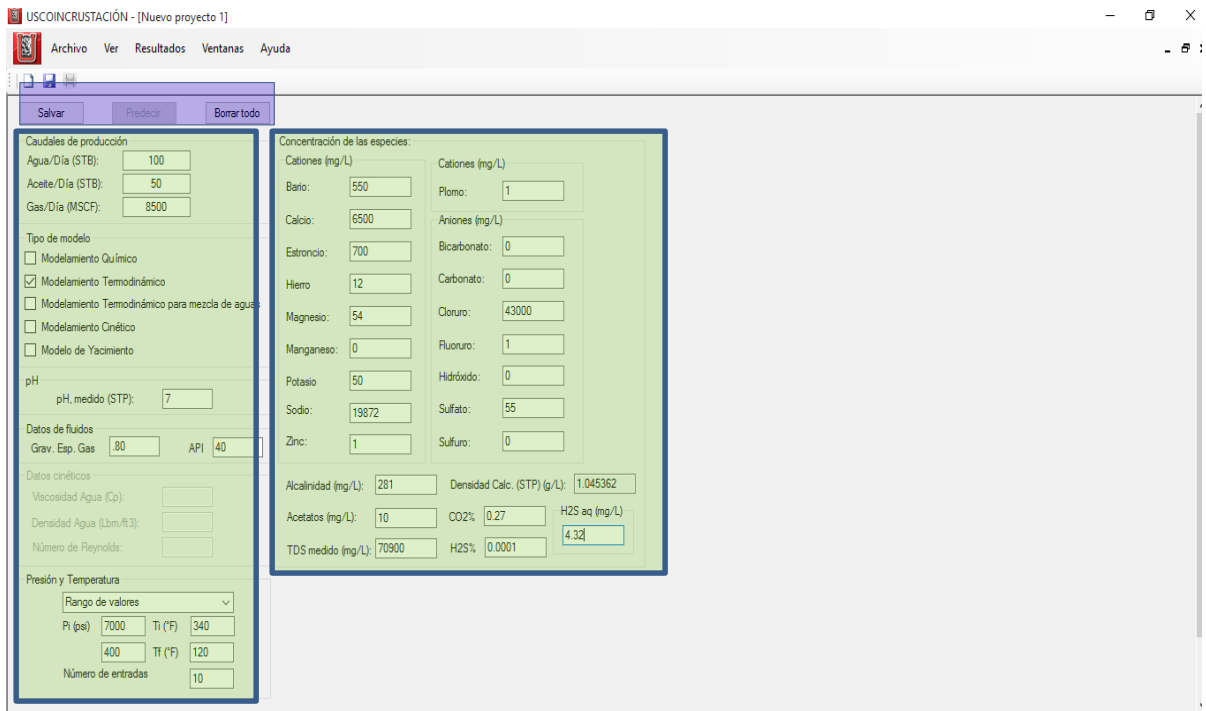
The screenshot shows the 'USCOINCRUSTACIÓN - [Nuevo proyecto 1]' application window. The interface includes a menu bar (Archivo, Ver, Ventanas, Ayuda) and a toolbar with three buttons: 'Modificar', 'Predecir', and 'Borrar todo'. The 'Predecir' button is highlighted with a blue border. The main area contains several input fields and checkboxes for model configuration. The 'Tipo de modelo' section has 'Modelamiento Termodinámico' checked. The 'pH' section has 'pH (STP)' set to 0. The 'Datos de fluidos' section has 'Grav. Esp. Gas' and 'API' set to 0. The 'Datos cinéticos' section has 'Viscosidad Agua (Cp)', 'Densidad Agua (Lbm/R3)', and 'Número de Reynolds' fields. The 'Presión y Temperatura' section has a 'Rango de valores' dropdown, 'Pi (psi)' and 'Ti (°F)' fields, and 'Número de entradas' set to 1. The 'Concentración de las especies' section has various ion and anion input fields, all set to 0. The status bar at the bottom shows 'Usuario: | Campo: | Pozo: |'.

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

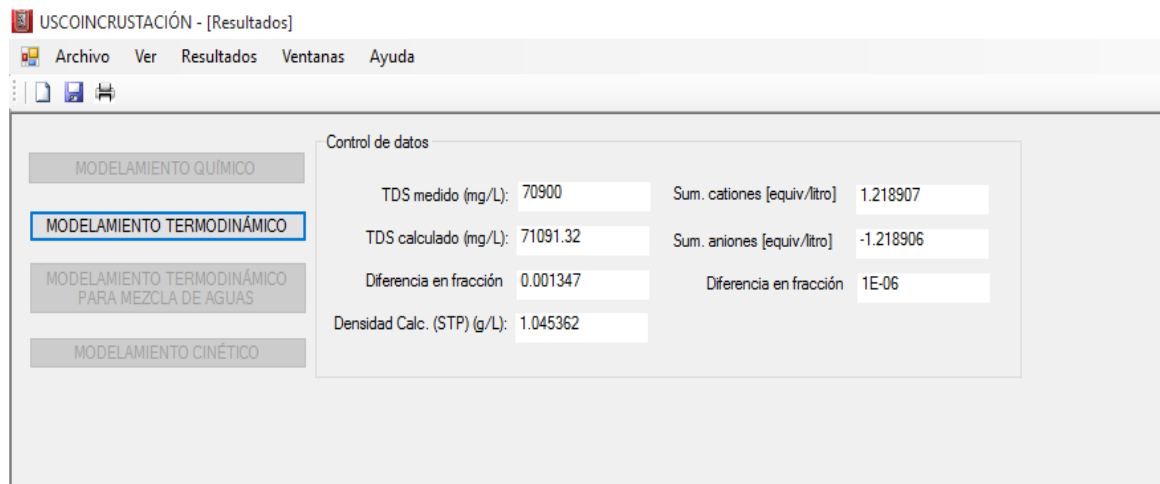
### 6.3. EJEMPLO DEL MODELAMIENTO TERMODINÁMICO

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

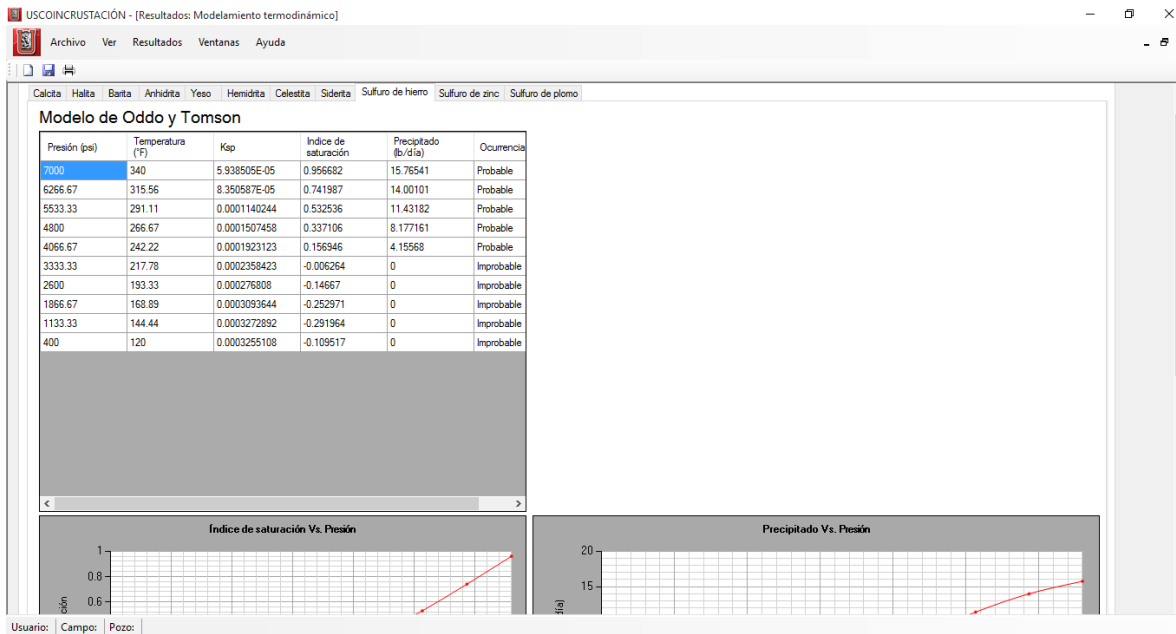




La primera ventana de resultados que genera el programa es la siguiente:

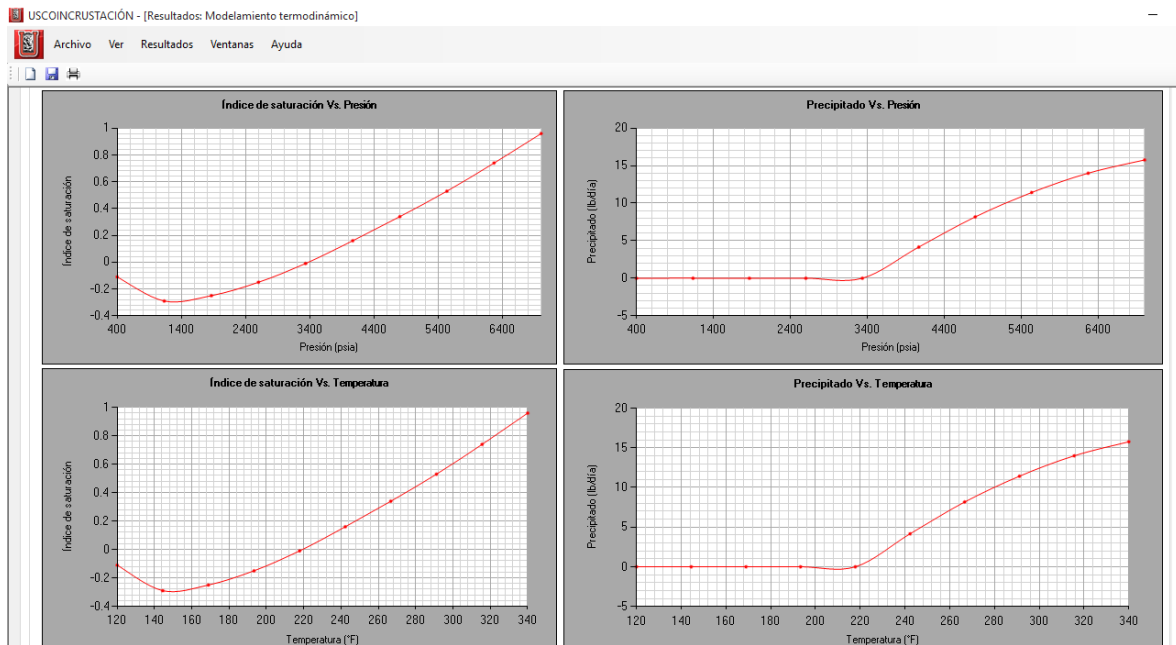


Solo aparece habilitado el botón modelamiento termodinámico pues únicamente se seleccionó este modelo para ejecutar el programa y se hace clic en el botón modelamiento termodinámico:



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

### 6.3.1 Gráficos de índice de saturación y precipitado Vs presión y temperatura



## CONCLUSIONES

- Se evaluaron y analizaron diferentes modelos termodinámicos para la predicción de incrustaciones de sulfuros.
- Se desarrolló un modelo termodinámico para la predicción de incrustaciones de minerales de sulfuros basado en el modelo de Oddo y Tomson.
- Se incorporó el modelo termodinámico de la predicción de incrustaciones de sulfuros al software “USCOINCRUSTACIÓN”.
- La solubilidad de sulfuro de hierro es mayor a bajas temperaturas y a altas presiones, no siendo así para el sulfuro de plomo y el de zinc ya que sus mayores solubilidades se presentan con altas temperaturas y altas presiones.
- Debido a la baja solubilidad del sulfuro de plomo y del sulfuro de zinc, con la sola presencia del ácido sulfhídrico y dichos metales, con mucha frecuencia se tenderán a depositarse.
- Es importante resaltar que al igual que con sulfuro de hierro, la solubilidad del sulfuro de plomo y de zinc aumenta con el aumento del pH de la solución, por tanto a altos índices de pH se espera que los sulfuros de zinc y de plomo precipiten primero.
- Los resultados del modelamiento termodinámico de la aplicación “USCOINCRUSTACIÓN” se compararon con los resultados del software comercial “ScaleSoftPitzer”, se observó que los resultados ajustan en un 99% para los minerales de sulfuros.

- El software USCOINCRUSTACIÓN presenta una clara mejoría en la interfaz y contenido del software anterior ECOINCRUSTACIÓN, posibilitando un mayor dinamismo y variantes de búsqueda.
- El software “USCOINCRUSTACIÓN” demostró ser una poderosa herramienta de diagnóstico, la cual genera resultados confiables siempre y cuando se realice el control de calidad de los datos de entrada.

## BIBLIOGRAFÍA

- BAMFORD, C., (1989). A computer program for geochemical modeling of water rock interactions. Menlo Park, CA: Alberta Research Council.
- BARBERO, J., MCCURDY, K. G. and TREMAINE, P. R., (1982). Apparent molar heat capacities and volumes of aqueous hydrogen sulfide and sodium hydrogen sulfide near 25°C: the temperature dependence of H<sub>2</sub>S ionization. Can. J. Chem. pag:1872-1880.
- COLLINS, I. R. and JORDAN, M.M, (2001). Occurance, prediction and prevention of zinc sulphide scale within gulf coast and north sea high temperature/high salinity production wells. international symposium on oilfield scale. Aberdeen UK, Society of Petroleum Engineers.
- COLLINS, R. I., (2005). Predicting the location of barium sulfate scale formation in production systems. The spe international symposium on oilfield scale. Aberdeen, UK: SPE 94366.
- HOGFELDT, E., (1982). Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part A: Inorganic Ligands. Pergamon Press. IUPAC.
- FRENIER W., and ZIAUDDIN, (2008). Formation, Removal, and Inhibition of Inorganic scale in the oilfield Environment, SPE 70210.
- GIGGENBACH, W., (1971). Optical spectra of highly alkaline sulfide solutions and the second dissociation constant of hydrogen sulfide. Inorganic chemistry, pag: 1333- 1338.
- GUANACAS, L. y RAMIREZ, F, (2014). Desarrollo de un software para el modelamiento de las depositaciones inorgánicas incorporando daño a la formación por depositaciones inorgánicas en yacimientos de petróleo. Universidad Surcolombiana, pag 18-33, 44-50.
- HITCHON, B. (2006). Lead and zinc in formation waters, Alberta Basin, Canada. Geochemistry, pag: 109-133
- LEWIS, A. E., (2010). Review of metal sulphide precipitation. Hydrometallurgy, pag: 222-234
- MACKAY, J., and COLLINS I. R., (2003). PWRI: Scale formation risk assessment and management. 5th SPE International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK. SPE 80385

- MATLOCK, M. M., HOWERTON, B. S., and ATWOOD D. A. (2002). Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research*, pag 4757-4764.
- MIGDISOV, A. A., WILLIAMS-JONES, A. E., LAKSHTANOV, L. Z., and ALEKHIN, Y. V., (2002). Estimates of the second dissociation constant of H<sub>2</sub>S from the surface sulfidation of crystalline sulfur. *Geochimica et Cosmochimica*, pag: 1713-1745
- MILLERO, F. J., (1986). The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters, *Mar. Chem.*, pag: 121-147.
- MOUGIN, P., LAMOUREUX-VAR, V., BARITEAU, A. and HUC A. Y., (2007). Thermodynamic of thermochemical sulphate reduction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, pag: 413-427.
- NASR-EL-DIN, H. A., AL-HUMAIDAN, A., MOHAMMED, S.K. and SALMAN, A. (2001). Iron sulfide scale formation in water supply wells with gas lift. *SPE Oilfield Chemistry*. Houston, TX, SPE 10455.
- NASR-EL-DIN, H., A. and AL-HUMAIDAN A., (2001). Iron sulphide scale: formation, removal and prevention. international symposium on oilfield Scale SPE. Aberdeen U.K, SPE 83310.
- OKOCHA, E. C., (2011). Mechanistic evaluation of sulphide scale formation in the oilfield. heriot watt university, Edinburgh UK.
- RAMSAY, JR., J., (1964). Use of carbon dioxide for water injectivity improvement. *Journal of Petroleum Technology*.
- ROBERTS, B. E., (1985). Vapor liquid equilibrium calculations for dilute aqueous solutions of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> and NaOH to 300°C, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, pag: 294-300.
- SKINNER, B. J., (1961). Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites. *American Mineralogist*, pag: 1399-1411.
- SORBIE, K. S. and MACKAY, E. J, (2007). Oilfield scale management in the 21st century. 7<sup>th</sup> international conference and exhibition on chemistry in industry. Manama, Bahrain.
- SULEIMENOV, O. M. and KRUPP, R. E. (1994). Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320°C and at saturation pressures. *Geochimica et Cosmochimica*, pag: 2433-2444.

- SULEIMENOV O. M. and SEWARD T. M., (1997). A spectrophotometric study of hydrogen sulfide ionization in aqueous solutions to 350°C. *Geochimica et Cosmochimica*, pag: 5187-5198.
- SVERJENSKY, A. D. (1984). Oilfield brines as ore-forming solutions. *Economic geology and the bulletin of society of economic geologists*, pag: 23 – 37.
- TOMSON, M.B. and ODDO, J.E., (1991). A new saturation index equation to predict calcite formation in gas an oil production. SPE 22056-MS.
- VALONE, F.W. and SKILLERN, K.R., (1982). An improved technique for predicting the severity of iron sulfide. SPE 10594-MS.
- VAUGHAN, D. J., (2005). *Sulphides minerals*. Mancahester, Elsevier, pag: 574-586
- WEISS, R. F., (1970) The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep Sea Research*, pag: 721–735
- XU, Y. N. and CHING, W. Y. (1993). Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals. *Physical Review*, pag: 4335-4351.