

**MODELO FENOMENOLÓGICO DE REMOCIÓN DEL DAÑO A LA FORMACIÓN
ASOCIADO A LA DEPOSITACIÓN DE ESCAMAS INORGÁNICAS DEL TIPO
CARBONATO Y SULFATO.**

Ing. Raúl Andrés Martínez López

Grupo de Modelamiento de Procesos de Hidrocarburos

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA
2017**

**MODELO FENOMENOLÓGICO DE REMOCIÓN DEL DAÑO A LA FORMACIÓN
ASOCIADO A LA DEPOSITACIÓN DE ESCAMAS INORGÁNICAS DEL TIPO
CARBONATO Y SULFATO.**



Por:

Ing. Raúl Andrés Martínez López

Grupo de Modelamiento de Procesos de Hidrocarburos

**Trabajo de grado presentado para optar por el título de
Magíster en Ingeniería de Hidrocarburos**

Director:

Luis Felipe Carrillo Moreno

M. Sc. En Ingeniería

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE HIDROCARBUROS
BUCARAMANGA**

2017

Agradecimientos

A mi amor Atala por toda la fuerza brindada en tiempos de desfallecimiento. A mi familia por su continua motivación.

Al ingeniero Luis Felipe Carrillo, por su apoyo, por sus conocimientos y por, sobre todo, su amistad.

Al Ingeniero Hernando Buendía Lombana, por su gestión, colaboración y aportes.

Al ingeniero Nicolás Santos Santos, por la oportunidad de entrar en la familia de la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la UIS.

Al GEE por el apoyo recibido. A los pares técnicos dentro del proyecto Sinergia del GEE, por sus aportes y sugerencias.

A el personal del laboratorio por su apoyo y amistad. A Michael, Gonzalo, Mauricio, Diego, Edgar, Oscar, Jenny, Luz, Juan Pablo.

A todo el grupo de tesisistas que de una u otra manera ayudaron para el desarrollo de este trabajo de investigación. A Jhon, John, Weshley, Leonardo, Marcela, William, José, Anyi, Karen y Deivid.

Al laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño de Formación de la Escuela de Ingeniería de Petróleos.

Dedicatoria

Al gran Maxi...

Contenido

INTRODUCCIÓN	13
1. REMOCIÓN DE ESCAMAS INORGANICAS	15
1.1. Daño a la formación	15
1.1.1. Escamas inorgánicas	15
1.1.2. Mecanismos de depositación	15
1.2. Tratamiento de escamas inorgánicas	16
1.2.1. Ácidos utilizados en tratamiento de escamas.....	18
1.2.2. Agentes quelantes para tratamiento de escamas	20
1.3. Cinética de reacción	22
1.3.1. Factores que influyen en la velocidad de reacción.....	22
1.4. Antecedentes del modelado de disolución de escamas	23
2. DISEÑO EXPERIMENTAL	27
2.1. Fluidos de tratamientos a aplicar	27
2.2. Factores experimentales	27
2.3. Condiciones experimentales	27
2.4. Diseño experimental aplicado	28
2.4.1. Pruebas de disolución estática	28
2.4.2. Pruebas de desplazamiento	29
2.5. Procedimientos experimentales	31
2.5.1. Disolución estática.....	31
2.5.2. Inundación de núcleos	31
2.6. Materiales y equipos	33
2.6.1. Reactivos	33
2.6.2. Equipos	33
3. MODELADO DE REMOCIÓN DE ESCAMAS	34
3.1. Resultados experimentales	34
3.1.1. Pruebas disolución estática	34
3.1.2. Pruebas de inundación de núcleos	37
3.2. Modelo de fenomenológico de remoción de escamas	39
3.2.1. Módulo de depositación	40
3.2.2. Módulo de remoción	42

3.2.2.1.	<i>Modelos de calibración</i>	42
3.2.2.2.	<i>Estimación de parámetros</i>	43
3.2.2.3.	<i>Factor de efectividad en el medio poroso</i>	44
3.2.2.4.	<i>Permeabilidad de retorno</i>	45
3.2.3.	Módulo Fenomenológico de Remoción de Escamas Inorgánicas M-FREI	46
3.2.3.1.	<i>Restricciones</i>	46
3.2.3.2.	<i>Estructura del módulo</i>	47
4.	EVALUACIÓN DEL MODELO EN TRATAMIENTOS APLICADOS	48
5.	CONCLUSIONES	51
6.	RECOMENDACIONES	52
	BIBLIOGRAFÍA	53

Lista de figuras

Figura 1. Mecanismos de depositación	16
Figura 2. Fases de en la vida productiva de un pozo	17
Figura 3. Aumento y mantenimiento de producción por aplicación de EDTA	20
Figura 4. Capacidad de disolución para escamas tipo sulfato	21
Figura 5. Mecanismos de disolución según Buijse et al.	23
Figura 6. Resultados por metodo de fracción a un tiempo dado	25
Figura 7. Protocolo de prueba de disolución estática	31
Figura 8. Protocolo de prueba de inundación de núcleos	32
Figura 9. Equipos usados	33
Figura 10. Resultados capacidad de disolución HCl	34
Figura 11. Resultados capacidad de disolución Acético / Fórmico	35
Figura 12. Resultados capacidad de disolución EDTA	35
Figura 13. Resultados capacidad de disolución EDTA con Sulfato de Bario	36
Figura 14. Resultados capacidad de disolución Bariex-H.....	36
Figura 15. Resultados capacidad de disolución DTPA	37
Figura 16. Resultados <i>coreflooding</i> # 16.....	38
Figura 17. Elementos del modelo de remoción.....	40
Figura 18. Velocidad de depositación para Carbonatos	40
Figura 19. Velocidad de depositación para sulfatos	41
Figura 20. Factor de efectividad másica en el medio poroso	44
Figura 21. Factor restauración de permeabilidad.....	46
Figura 22. Diagrama de flujo del M-FREI	47
Figura 23. Distribución de tratamientos del GEE	48

Lista de tablas

Tabla 1. Solubilidad de algunas escamas	18
Tabla 2. Agentes quelantes usados en remoción de escamas	19
Tabla 3. Condiciones según escama	28
Tabla 4. Matriz experimental pruebas de disolución estática	28
Tabla 5. Diseño experimental para pruebas de <i>coreflooding</i> CaCO_3	29
Tabla 6. Factores y niveles	30
Tabla 7. Diseño para pruebas de <i>coreflooding</i> para BaSO_4	30
Tabla 8. Resultado pruebas de <i>coreflooding</i> para CaCO_3	38
Tabla 9. Resultado pruebas de <i>coreflooding</i> para BaSO_4	39
Tabla 10. Modelos para cálculo de la cantidad depositada	41
Tabla 11. Modelos de calibración ajustados	42
Tabla 12. Modelos de calibración y estimación de parámetros para cada sistema	43
Tabla 13. Lista de tratamiento aplicados por el GEE	48
Tabla 14. Análisis de backflows para el tratamiento.....	49
Tabla 15. Comparación de resultados reales vs M-FREI.....	49

Resumen

TITULO: MODELO FENOMENOLÓGICO DE REMOCIÓN DEL DAÑO A LA FORMACIÓN ASOCIADO A LA DEPOSITACIÓN DE ESCAMAS INORGÁNICAS DEL TIPO CARBONATO Y SULFATO*.

AUTOR: RAÚL ANDRÉS MARTÍNEZ LÓPEZ†

Palabras clave: daño de formación, remoción de escamas inorgánicas, diseño experimental, ácidos, quelantes.

El daño de formación por escamas inorgánicas es quizás el tipo de daño que más afecta la industria petrolera; evaluaciones recientes indican que los problemas de daño de formación por escamas inorgánicas pueden afectar cerca del 25% de la producción del Grupo Empresarial de Ecopetrol; además se ha estimado que la cantidad de escama depositada en Colombia puede estar entre 28-63 toneladas diarias. Dicha problemática demanda la construcción de herramientas sólidas que permitan enfrentar el problema, prediciendo el comportamiento de algunos de los fluidos más usados para remover las escamas, como lo son: EDTA, DTPA, HCl y mezclas fórmico-acético.

En esta investigación se realizó un estudio teórico y experimental que ha sido conducido a investigar el fenómeno de disolución de escamas, con pruebas de disolución y de *coreflooding*. Mediante las metodologías de diseño de experimentos, modelos de calibración y estimación de parámetros, se desarrollaron modelos que describen la efectividad de un determinado tratamiento, como función de la concentración del tratamiento, la temperatura y el tiempo de contacto; los coeficientes de regresión ajustados son superiores al 80 %. Mediante datos de tratamientos ya aplicados en campo, se evaluó la validez de algunos de los modelos generados encontrando una buena aproximación.

Finalmente se elaboró un algoritmo para la implementación a nivel de software dentro de una herramienta integrada de daño de formación por escamas inorgánicas, iniciativa del GEE y la Universidad industrial de Santander.

* Tesis de maestría.

† Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos. Director: M.Sc. Luis Felipe Carrillo Moreno.

Abstract

TITLE: PHENOMENOLOGICAL MODEL OF REMOVAL FORMATION DAMAGE ASSOCIATED TO DEPOSITION OF INORGANIC SCALES OF THE TYPE CARBONATE AND SULFATE[‡].

AUTHOR: RAÚL ANDRÉS MARTÍNEZ LÓPEZ[§].

Key words: formation damage, removal of inorganic scale, experimental design, acids, chelates.

Formation damage by inorganic scales is, perhaps, the type of damage that most affects the oil industry; recent assessments indicate that the problems of formation damage by inorganic scale can affect about 25% of Ecopetrol's Business Group production; in addition it has been estimated that the amount of scale deposited in Colombia can be between 28-63 tons per day. This problem demands the construction of solid tools to combat the problem, predicting the behavior of some of the fluids used to remove the scales, such as EDTA, DTPA, HCl and formic-acetic mixtures.

In this research a theoretical and experimental study has been conducted to investigate the phenomenon of scale removal, with dissolution and coreflooding tests. Through the methodologies of experiments design, calibration models and parameter estimation, models were developed that describe the effectiveness of a given treatment, as a function of the treatment concentration, temperature and soaking time; with regression coefficients above 80%. Using data from treatments already applied in the field, we evaluated the validity of some of the models generated, finding a good approximation.

Finally, an algorithm for the implementation at the software level is elaborated within an integrated tool of formation damage by inorganic scales, initiative of the GEE and Industrial University of Santander.

[‡] Master of Science Thesis

[§] Faculty of Physicochemical Engineering. Petroleum Engineering School. Master in Hydrocarbon Engineering. Director: M. Sc. Luis Felipe Carrillo Moreno

INTRODUCCIÓN

El panorama reciente de la industria petrolera mundial, que dio paso de una época de prosperidad y abundancia, posteriormente a una de crisis y escasez obliga a la industria misma a promover políticas de barriles eficientes, donde se garantice la producción y se asegure el flujo de los activos de una forma óptima. El daño a la formación es uno de los principales problemas de una producción eficiente, presentes desde el inicio de la perforación hasta etapas maduras de un campo, lo cual hace que sea necesario articular herramientas que permitan diagnosticar y tratar dichos fenómenos lo más oportunamente posible.

El daño de formación por escamas inorgánicas es quizás el tipo de daño más común en operaciones petroleras; Frenier et al en 2008, estiman que los costos mundiales debido a esta problemática pueden ascender a más de 1400 millones de dólares anuales. Este fenómeno que ocurre cuando los iones naturales presentes en las aguas de formación de los yacimientos, al verse alterado el equilibrio termodinámico en la región cercana al pozo, exceden el límite de su solubilidad, formando minerales insolubles que se depositan en el interior del medio poroso, taponando las gargantas porales de la roca, ocasionando con esto una caída de presión adicional y una pérdida de la capacidad aportante de fluidos por parte del yacimiento.

El diagnóstico de este daño de formación requiere conocer la composición fisicoquímica del agua de formación. En el presente proyecto, la sinergia del Grupo Empresarial de Ecopetrol (GEE) con la Universidad Industrial de Santander facilitó contar con las bases de datos de análisis fisicoquímicos de aguas, que contemplan cerca de unos 9000 análisis provenientes de campos colombianos. J. Arrieta en 2016 realiza el análisis de dicha base de datos mediante la herramienta OLI ScaleChem, determinando la tendencia a formar incrustaciones de los diferentes análisis, encuentra que cerca del 25% de la producción del GEE está comprometida por problemas de esta índole; además se ha estimado que la cantidad de escama de CaCO_3 depositada diariamente puede estar entre 28 - 63 toneladas diarias. Este dato habla de que tan alarmante es el problema a nivel colombiano; expresa además que es necesario contar con estrategias que promuevan la prevención o recuperación de las capacidades de flujo de los diferentes pozos petroleros afectados.

En esta investigación se plantea correlacionar experimentalmente variables termodinámicas y de operación, que gobiernan fenómenos de remoción de escamas de Carbonato y Sulfato, para construir un modelo que permita determinar la eficiencia de los tratamientos. Mediante la relación de poderes de disolución a nivel de medio poroso con la restauración de permeabilidad, se desarrollan correlaciones para determinar la mejora en la capacidad aportantes de fluidos de la formación por la aplicación del tratamiento. Con la implementación de este modelo para determinar el mejor tratamiento se espera aumentar la tasa de éxito en operaciones de este tipo.

En el primer capítulo se abordan los fenómenos involucrados en el proceso de daño de formación, y específicamente los que se implican para remover las escamas del medio poroso, además de los fluidos más usados como tratamiento.

En el segundo capítulo se señalan los factores y niveles experimentales, que establecen el diseño experimental aplicado, así como los protocolos y metodología experimental.

En el tercer capítulo se presentan los resultados y los modelos de calibración ajustados, los parámetros de dichos modelos se relacionan fundamentalmente con las condiciones experimentales para cada sistema de tratamiento.

Finalmente, en el capítulo 4 se realiza la validación de la herramienta mediante datos de tratamientos ya aplicados por el GEE.

1. REMOCIÓN DE ESCAMAS INORGANICAS

1.1. DAÑO A LA FORMACIÓN

El daño a la formación, es el conjunto de fenómenos con efectos negativos en la capacidad aportante de la formación al pozo y que actúan principalmente en las cercanías del pozo; se evidencia en una caída de presión adicional durante la vida productiva del mismo¹. Faruk Civan en 2007, clasifica los tipos de daño de formación en unos de tipo mecánico y otros de naturaleza química, es en éstos últimos donde se enmarca el daño a la formación por escamas inorgánicas².

1.1.1. Escamas inorgánicas. Asociado a toda explotación petrolera se encuentra la producción de agua. La precipitación y posterior depositación de incrustaciones de minerales, inmersos en ella, en el espacio poroso de la formación es un inconveniente común a la mayoría, por no decir todas, las cuencas sedimentarias en el mundo. La literatura registra como las incrustaciones, como factor que afecta la productividad de los campos, es un problema común que afecta en mayor o menor medida a las compañías petroleras; se estima que problemas asociados a escamas minerales se encuentran en todas las regiones productoras de petróleo del mundo³. Colombia no es ajena a este daño, campos del piedemonte llanero colombiano⁴ y de la zona del Putumayo⁵ exhiben fuertes tendencias incrustantes, sólo por mencionar dos ejemplos.

1.1.2. Mecanismos de depositación. El agua presente en la formación, rica en iones, al ver alterado el equilibrio del sistema por cambios en las condiciones termodinámicas⁶ (pH, composición, presión y temperatura) debido a la producción misma, la mezcla de aguas incompatibles, por operaciones de inyección de agua o trabajos de *workover*; hace que los minerales alcancen concentraciones superiores a las del equilibrio. Una vez ocurrido esto con la presencia de substratos extraños (como burbujas de gas, asperezas, microorganismos) o de forma espontánea se comienzan a aglomerar los sólidos precipitados y dado el suficiente tiempo de contacto de las especies, que varía de segundos a años, dependiendo del grado de sobresaturación, el tipo de material formador del depósito, el tipo y número de sitios nucleantes, temperatura, presión y agitación; se forma un depósito al decantarse dichas partículas en las tuberías, perforados y región cercana al pozo causando daño a la formación.

¹ GOLAN, M., WHITSON, Curtis H. "Well Performance", Prentice Hall, Englewood Cliffs, Segunda Edición. 1991. Página 127.

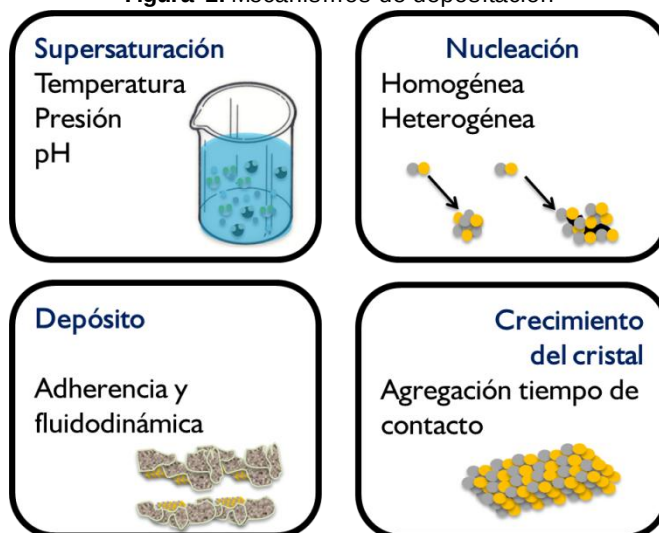
² CIVAN, Faruk. "Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment, and mitigation ". Houston: Gulf Publishing Company- Book Division -. 2007. ISBN: 0-88415-301-0.

³ E.J. MACKAY, K.S. SORBIE. "Modelling of Nonaqueous and Aqueous Scale-Inhibitor Squeeze Treatment". SPE 106422. 2007.

⁴ C. A. FRANCO, A. RESTREPO, L. G. ACOSTA. "SDLA: Fighting Skin Damage in Colombian Fields--A War Story". SPE 98136. 2006.

⁵ C. A. FRANCO, J. I. BAHAMON PEDROZA, J. G. GONZALEZ MOSQUERA. "Formation Damage Modeling Improves Well Candidate Selection and Stimulation Treatment Design in Western Area of Putumayo Basin, Colombia." SPE 152400, 2012.

Figura 1. Mecanismos de deposición



La Figura 1, ilustra la secuencia de pasos necesaria para que se origine daño a la formación por escamas inorgánicas, desde una solución sobresaturada hasta la formación del depósito en el medio poroso, pasando por el proceso de nucleación y crecimiento del cristal.

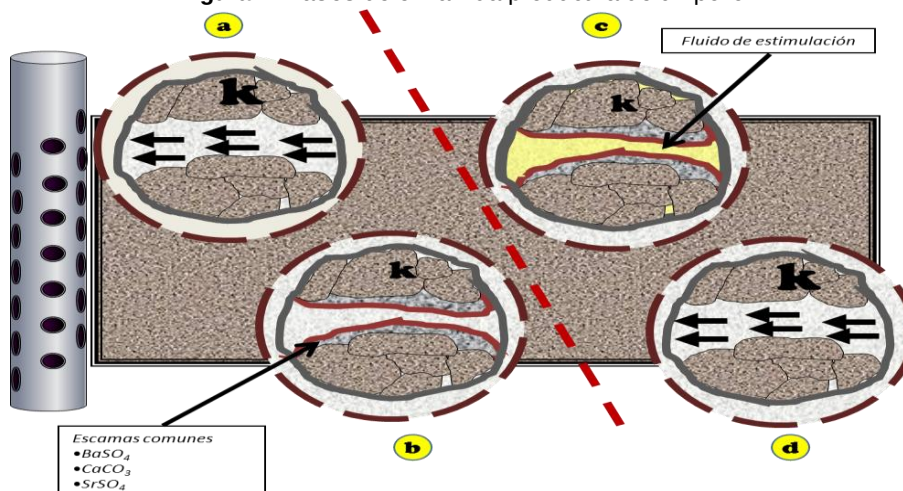
1.2. TRATAMIENTO DE ESCAMAS INORGÁNICAS

Las escamas son un problema que nunca está completamente eliminado, eventualmente luego de una remoción e inhibición la producción decaerá y se deberá implementar trabajos para contrarrestar el inconveniente⁷, la idea en un proceso de tratamiento de este tipo es lograr el máximo efecto en el tiempo, que permita tener una mayor productividad en un período más largo. Generalmente se aplica el tratamiento mediante una inyección forzada a la formación a fin de disolver las escamas presentes en el espacio poroso y así restaurar la permeabilidad.

La Figura 2, muestra la región cercana al pozo en el tiempo; en (a) se dan las condiciones iniciales que permiten el flujo de fluidos hacia el pozo, en (b) la alteración en el equilibrio del yacimiento, por la producción o por incompatibilidades de aguas, y se propicia la formación de escamas inorgánicas; en (c) se aplica un tratamiento para disolver estas escamas y tratar de restablecer la permeabilidad natural del yacimiento (d).

⁷ A. PUTNIS, C. PUTNIS y J. PAUL, "The Efficiency of a DTPA -Based Solvent in the Dissolution of Barium Sulfate Scale Deposits". SPE 29094. 1995.

Figura 2. Fases de en la vida productiva de un pozo



El tipo de tratamiento a aplicar depende en gran medida de la escama. Patton divide a las escamas de acuerdo con su solubilidad o no, en ácidos. Mientras ambientes ácidos disuelven escama tipo carbonato, ambientes básicos hacen lo mismo en las de tipo sulfato, por ello son necesarios estudios de diagnóstico del problema mediante el análisis de la tendencia incrustante y determinar la escama presente en el sistema.

La remediación de este problema se realiza con la aplicación de productos químicos, mediante una inyección forzada a la formación, que disuelva los minerales formados; sin embargo, las diferentes condiciones termodinámicas de cada yacimiento y la necesidad de encontrar soluciones rápidas, hace que la industria incurra en tratamientos poco efectivos y que inclusive pueden incrementar el factor daño del pozo. Para la remoción de las escamas inorgánicas se emplean diferentes sustancias, cada una con sus ventajas y desventajas, agentes quelantes más costosos que los ácidos convencionales pero que evitan problemas de reprecipitación (tan frecuentes con el HCl) y que presentan mejores comportamientos en operaciones de alta presión y temperatura (HP/HT); mezclas de ácidos Acético – Fórmico, que al no ser tan fuertes como el HCl pueden penetrar más, dentro de la formación. En cuestión de costos el valor de un tratamiento puede estar en un valor mínimo de USD \$ 200,000, toda vez que en el 2008 el GEE gastó cerca de USD \$ 3,100,000 en solucionar problemas de este tipo en sólo 5 campos. Los tratamientos siempre van acompañados de aditivos para garantizar el éxito y evitar inconvenientes con el mismo, generalmente se utilizan para evitar problemas de corrosión (inhibidores de corrosión), evitar precipitación del hierro (secuestrantes), prevenir la sensibilidad de las arcillas (estabilizadores), evitar formación de emulsiones (surfactantes); el éxito del tratamiento, depende en gran medida de la adecuada selección, de la

compatibilidad entre ellos y con el tratamiento y de la dosificación de dichos aditivos⁸.

1.2.1. Ácidos utilizados en tratamiento de escamas. Entre los ácidos mayormente utilizados en la industria para remoción de escamas de tipo carbonato se encuentran:

Ácido clorhídrico - actúa reaccionando con el Carbonato de Calcio (como se ve abajo), en la que se genera Cloruro de Calcio, cuya solubilidad es de varios órdenes de magnitud mayor a la del Carbonato de Calcio (ver Tabla 1).



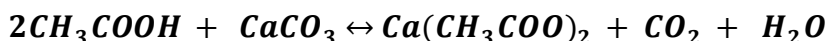
Aunque ha sido utilizado por muchas décadas, fueron mayores los percances que ocasionaba especialmente a altas temperaturas, debido a su rápida reacción cerca del pozo, su baja penetración en la formación y su alta actividad corrosiva. La característica de que el HCl se disocia en agua rápidamente, le da la condición de ácido fuerte. Su amplio uso es debido a esta propiedad ya que es el ácido que permite el mayor volumen de roca calcárea disuelta, dando como resultado productos de reacción solubles en agua. La principal desventaja es su alta corrosividad que puede ocasionar daño severo a las tuberías del pozo y demás equipos⁹. Esta reacción agresiva del HCl restringe su aplicabilidad a altas temperaturas, del orden de 200°F. Una desventaja adicional es que puede reaccionar con minerales de la formación e inducir daño, así la aplicación en formaciones con alto contenidos de Clorita u óxidos de hierros puede generar la precipitación de un tipo de Hidróxido Férrico gelatinoso¹⁰.

Tabla 1. Solubilidad de algunas escamas

Compuesto	Solubilidad [mg/L]
Cloruro de Calcio	3180000
Carbonato de Calcio	53
Sulfato de Bario	2,3

Fuente: Charles C. Patton. "Oilfield Water System". Segunda edición. Numero de catálogo 74-80785, U.S.A. 1981.

Ácido acético - Este ácido fue el primero de tipo orgánico empleado en la estimulación de pozos. Su característica principal es que es un ácido débil debido a que su ionización en agua es parcial y ocurre lentamente, esto propicia que reaccione lentamente con los Carbonatos y con el acero, por lo que es utilizado como ácido retardado y es el indicado en la remoción de incrustaciones calcáreas y en la estimulación de calizas y dolomías, con alta temperatura⁹. El ácido acético reacciona con las rocas calcáreas de acuerdo con la siguiente reacción:



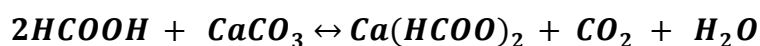
⁸ ECONOMIDES, Michael. KENNETH G., Nolte. "Reservoir Stimulation". Thrid Edition. Jhon Wiley and Sons 2000. 824 p.

⁹ ISLAS SILVA, Carlos. "Manual de estimulación matricial de pozos petroleros". Colegio de Ingenieros Petroleros de México. 1991. 81 p.

¹⁰ SANDOVAL, María Eugenia. "Diagénesis de areniscas". Ed. Illustrated. CDCH UCV, 2000. 414 p. ISBN: 9800015876.

La baja solubilidad de los productos de reacción hace que no se deba emplear a condiciones mayores al 10%.

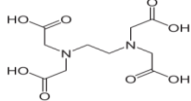
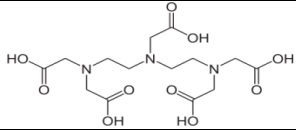
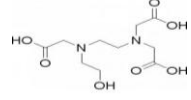
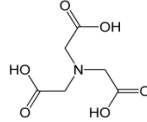
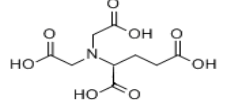
Ácido Fórmico - Este también es un ácido orgánico usado en la estimulación de pozos. Es más fuerte que el ácido acético, aunque un poco más débil que el ácido clorhídrico; es un ácido intermedio entre el HCl y el acético, tanto por su reacción como por el costo de disolución de carbonatos. Este ácido no es tan fácil de inhibir como el ácido acético y puede utilizarse bien inhibido hasta temperaturas de 350°F. Se emplea generalmente como ácido retardado y en concentraciones hasta del 10% en peso. La concentración del 10% disuelve la misma cantidad de caliza que lo que disolvería una solución al 8% HCl^{9,11}. La reacción con la calcita es la siguiente:



Adicionalmente se dan mezclas de estos ácidos a fin de mantener la capacidad de disolución y reducir costos por sus consecuencias corrosivas.

Es preciso denotar que en todas las reacciones de los ácidos con la escama son de equilibrio, por tanto, todo el ácido no reacciona, dependerá entonces la cantidad disuelta de las condiciones termodinámicas del sistema. Una vez alcanzado el equilibrio se podría decir que la disolución de la escama ha cesado.

Tabla 2. Agentes quelantes usados en remoción de escamas

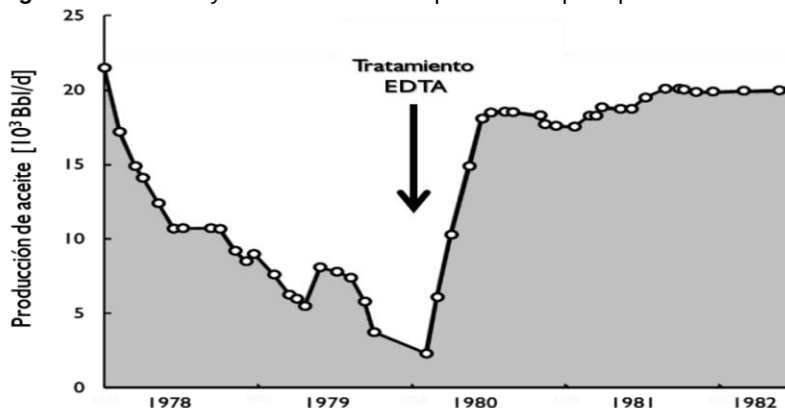
Quelante			
Nombre corto	Estructura	Nombre corto	Estructura
EDTA		DTPA	
HEDTA		NTA	
GLDA			

¹¹ Robert S. Schetcheter. "Oil Well Stimulation". Prentice Hall. 1992. ISBN: 0-13-949934-2.

1.2.2. Agentes quelantes para tratamiento de escamas. En la actualidad para tratar a un yacimiento que presenta problemas de depositación de escamas minerales se utilizan diferentes químicos que permiten una disolución efectiva y no afectan la integridad del pozo y la formación. Los agentes quelantes más utilizados en la industria petrolera incluyen: EDTA, HEDTA, NTA, DTPA, entre otros (Tabla 2). Es preciso resaltar que existen limitaciones propias de cada quelante, muchos están limitados por su solubilidad, su biodegradabilidad e inclusive porque son un riesgo biológico.

EDTA -Ácido etilendiaminotetraacético-. Es un agente quelante que funciona atrapando el ion metálico; ampliamente utilizado en la industria de los hidrocarburos para control de escamas de Carbonato de Calcio.

Figura 3. Aumento y mantenimiento de producción por aplicación de EDTA



Fuente: C.M. Shaughnessy, W.E. Kline. "EDTA Removes Formation Damage at Prudhoe Bay". Journal of Petroleum Technology. 1983.

Su más resonante aplicación fue en el campo Prudhoe Bay en EE.UU. en donde el tratamiento de eliminación de escama, que consistía en $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ disuelto en el agua, pudo disolver las incrustaciones con eficacia y quelar los iones metálicos disueltos para evitar la reprecipitación de la escama; en 19 de los 25 pozos tratados se observaron tasas de producción cercanas a las mostradas antes del inicio de la declinación y se mantuvieron un tiempo considerable (Figura 3). Este ácido provee gran disolución a las escamas de Carbonato de Calcio, no obstante, está limitado por su solubilidad tanto a pH bajos como en otros ácidos, así como, por su lenta biodegradabilidad que es la principal causa que impide su aplicación offshore^{12,13}.

NTA -Ácido nitrilo triacético-. Es el ácido aminopolicarboxílico que se utiliza como un agente quelante, que forma compuestos de coordinación con iones metálicos. Este ácido se ensayó para determinar la carcinogenicidad por

¹² C.A. DE WOLF, E. BANG, A. BOUMAN, W. BRAUN, E. DE OLIVEIRA y H. NASR-EL-DIN. "Evaluation of Environmentally Friendly for Applications in Oil and Gas Industry". SPE 168145. 2014.

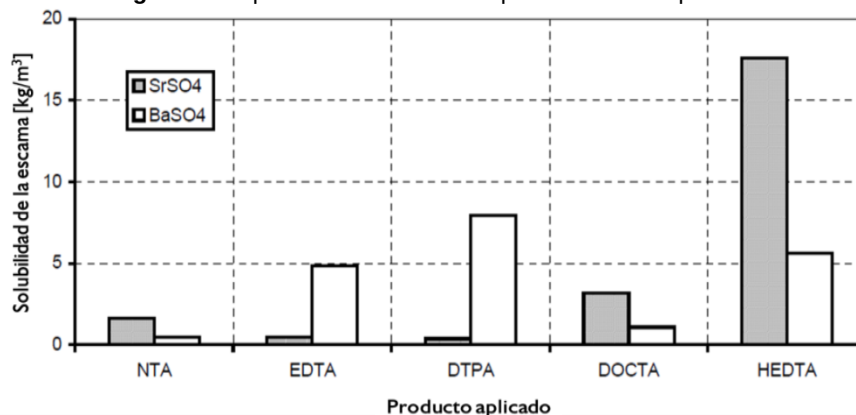
¹³ W.W. FREINER, M. RAINEY, D. WILSON, D. CRUMP, L. JONES. "A Biodegradable Chelating Agents is Developed for Stimulation of Oil and Gas Formations". SPE 80597. 2003.

administración oral en la dieta en ratones y ratas, se encontró que causa tumores cuando se administra en altas concentraciones¹⁴ y se determinó por parte de algunas agencias reguladoras que era potencialmente cancerígeno para los humanos, y se tomaron medidas restrictivas para su uso¹².

DTPA -Ácido dietilentriamino pentacético-. Es el ácido aminopolicarboxílico que se utiliza como un agente quelante, que forma compuestos de coordinación con iones metálicos. Es reconocido como el gran disolvente de escamas de Sulfato de Bario¹⁵. La Figura 4 muestra como el DTPA es el mejor a la hora de disolver las escamas de Sulfato de Bario.

HEDTA -Ácido hidroxietilendiamino triacético -. Es un agente quelante derivado del Ácido Hidroxiaminopolicarboxílico (HACA), su principal ventaja es tener alta solubilidad en ácido y su rol en la industria es la acidificación en la matriz. Es un gran disolvente de escamas de Carbonato de Calcio¹⁶ y Sulfato de Estroncio (Figura 4). Su baja corrosión es un aspecto importante a tener en cuenta, siendo a temperaturas elevadas hasta un orden de magnitud más baja que la de los ácidos minerales convencionales. Otras características a resaltar de este agente es que genera niveles más bajos de toxicidad, comparado con el EDTA, y reduce la necesidad de neutralización en los fluidos de retorno¹⁷.

Figura 4. Capacidad de disolución para escamas tipo sulfato



Fuente: I. Lakatos, J. Lakatos-Szabó. "Potential of different polyamino carboxylic acids as barium and strontium sulfate dissolvers". SPE 94633. 2005.

GLDA -Ácido glutámico diacético- Es un agente quelante recientemente lanzado y que pasa de forma sobresaliente pruebas que miden su rendimiento en diferentes frentes^{12,18,19}. Es efectivo tanto en estimulaciones de rocas

¹⁴ Goyer RA, Falk HL, Hogan M. 1981. "Renal tumors in rats given trisodium nitrilotriacetic acid in drinking water for 2 years". J Natl Cancer Inst 66(5): 869-880.

¹⁵ I. LAKATOS y J. LAKATOS. "Potential Of Different Polyamino Carboxylic Acids as Barium and Strontium Sulfate". SPE 94633. 2005.

¹⁶ Wayne W. FREINER, David WILSON, Druce CRUMP, Ladell JONES. "Use of Highly Acid-Soluble Chelating Agents in Well Stimulation Services". SPE 63242. 2000.

¹⁷ Salah Al-Harthy et al. "Opciones para estimulación de pozos de alta temperatura". Oilfield Review Primavera de 2009. Schlumberger.

¹⁸ M.A. MAHMUD y C.A. DE WOLF. "Sandstone Acidizing Using a New Class of Chelating Agents". SPE 139815. 2011.

carbonatadas²⁰ como en rocas areniscas²¹ y con una gran solubilidad en un rango muy amplio de pH y en otros ácidos, y es preciso aquí donde saca una ventaja considerable en contraste con los otros agentes, a pH's bajos donde el EDTA, HEDTA y NTA presentan una solubilidad baja, el GLDA mantiene una que sobrepasa el 40%.

1.3. CINÉTICA DE REACCIÓN

La interacción entre los diferentes fluidos y las escamas para remover el daño de formación, se da mediante reacciones químicas; como se da entre líquidos y sólidos se denomina reacción heterogénea, en dicha reacción se necesita romper una barrera, denominada energía de activación, para que se dé el proceso. La cinética de la reacción es la velocidad a la cual ocurre la transformación de los productos en reactivos, se ve afectada principalmente por la disociación del ácido, por la difusión de los iones Hidrógeno hasta la escama y la difusión de los productos de la reacción fuera de la interfase líquido – sólido. Islas en 1991 plantea dos escenarios de acuerdo con la Energía de activación, en el primero esta es baja y de cada contacto molecular se origina una reacción, se dice entonces que la cinética la determina la transferencia de masa hasta la interfase o la disociación del ácido; en el segundo caso es alta y son pocas las moléculas en contacto que pueden reaccionar, la cinética la gobierna entonces la velocidad de reacción entre las moléculas en la interfase.

1.3.1. Factores que influyen en la velocidad de reacción. Islas en el 1991 recopila información de diversos estudios e identifica que los factores más influyentes en la interacción fluido/escama son:

Relación área/Volumen: entre mayor sea el área mojada por el ácido con el mismo volumen, es más efectiva la transferencia de masa hacia la superficie de la escama, mejorando la cantidad de contactos entre las moléculas reactantes, aumentando la cinética de la reacción.

Temperatura: la temperatura favorece la movilidad de las moléculas hacia la superficie de la escama, además reduce la viscosidad del ácido mejorando la difusión, debido a esto la cantidad de escama que se puede remover a una misma concentración de fluido incrementará con la temperatura.

Tipo y concentración de ácido: entre más fuerte el ácido, mayor será la disociación del mismo y más rápido entrarán en contacto los iones H^+ con la escama para disolverla. Además, a mayor concentración del mismo aumenta la cantidad de moléculas disponibles para reaccionar, aumentando la velocidad del proceso. Sin

¹⁹ J.N. LePAGE, C.A. DE WOLF, H.A. NASR-EL-DIN, J.H. BELEMEAR. "An Environmentally Friendly Stimulation Fluid for High-Temperature Applications". SPE Journal. 2011.

²⁰ M.A. MAHMOUD, H.A. NASR-EL-DIN, C.A. DE WOLF, J.N. LePAGE. "An Effective Stimulation Fluid for Deep Carbonate Reservoirs: A Core Flood Study". SPE 131626. 2010.

²¹ M.A. MAHMOUD, H.A. NASR-EL-DIN, C.A. DE WOLF, A.K. ALEX. "Sandstone Acidizing Using a New Class of Chelating Agents". SPE 139815. 2011.

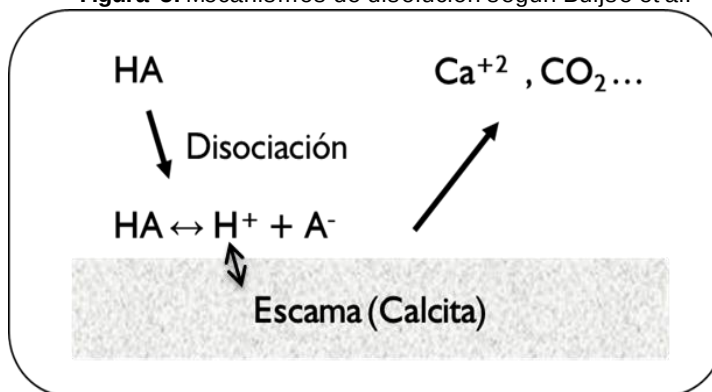
embargo, la naturaleza y cantidad de productos de la reacción atenúan la velocidad de reacción, dado que podrían interferir con las moléculas del fluido de tratamiento en la interfase.

Existen otros factores que influyen en el proceso como lo son la velocidad de flujo, la viscosidad, la presión y la naturaleza de la escama (tipo de escama), sin embargo, sus efectos son mucho menos significativos que los descritos anteriormente.

1.4. ANTECEDENTES DEL MODELADO DE DISOLUCIÓN DE ESCAMAS

Los tratamientos para remediar el daño a la formación por escamas inorgánicas, involucran reacciones entre el químico aplicado y la escama a disolver. Diferentes modelos matemáticos han sido propuestos para describir las reacciones entre los reactivos, escama y ácido. Los mecanismos que involucran la disolución de escama se basan en la transferencia de masa desde el fluido de tratamiento hasta la interface con la escama, las reacciones en la interface y la transferencia de masa de los productos de la reacción al fluido producido ²², como lo muestra la Figura 5. De los primeros modelos que se han formulado está Chatelain et al. en 1976 que proponen modelos de reacciones de ácidos débiles (ácido acético) con calcita, asumiendo para el cálculo de la constante de equilibrio que los coeficientes de actividad son iguales a 1 y que el CO₂ presente en el sistema es producto de las reacciones. Solo consideran especies de Ca²⁺ y CaA⁺, sin considerar CaA₂, donde A representa el ion acetato. Prueban el modelo mediante experimentos en reactores, y aunque tienen en cuenta propiedades del petróleo no realizan un escalamiento del fenómeno a condiciones de campo ni mucho menos a nivel de medio poroso.

Figura 5. Mecanismos de disolución según Buijse et al.



Fuente: BUIJSE, M., DE BOER, P., BREUKEL, B., y BURGOS, G. "Organic Acids in Carbonate Acidizing". SPE 82211-PA. 2004.

Fredd y Fogler en 1998, utilizan aparatos de disco rotatorio y estudian la cinética de la reacción entre el ácido acético y la calcita; encontrando que el recíproco de

²² LI, L., NASR-EL-DIN, H. A., CHANG, F. F., LINDVIG, T.. "Reaction of Simple Organic Acids and Chelating Agents with Calcite". International Petroleum Technology Conference. doi:10.2523/12886-MS. 2008, January 1.

la tasa de disolución es una función lineal del recíproco de la velocidad del disco rotatorio al cuadrado.

Buijse et al. en 2004 consideran que la reacción entre la calcita y ácidos, involucra la inicial disociación del ácido y posteriormente un ataque de átomos de hidrógeno, donde sólo se disocia el ácido en la interface y todo el hidrógeno viene de dicha disociación.

Chang et al. en 2008 utilizan un software para establecer el equilibrio de las especies iónicas en reacciones a condiciones de reservorio, probando cuatro sistemas de ácidos que incluían el ácido acético, mezcla acética/clorhídrico, ácido fórmico y mezcla ácido fórmico/ clorhídrico.

De manera similar se reportan modelos de reacción para agentes quelantes y escamas minerales, donde el agente quelante ataca a la escama por la capacidad ácida y con la acción secuestrante. De esta forma empleando una metodología similar a la aplicada a ácidos débiles, Fredd y Fogler en 1998, construyen un modelo matemático que permite reproducir el comportamiento de las reacciones que se dan entre el EDTA y la calcita.

Putnis et al. 1995 con pruebas de disolución estática en reactores muestran la fuerte dependencia entre la temperatura y la velocidad de disolución de la barita con DTPA; así mismo, mediante el método “tiempo para una fracción dada” encuentran la energía de activación del proceso, concluyendo que es de fenómenos típicos de desorción. Este método hace que la determinación de la energía de activación sea independiente de la forma de la ecuación de velocidad de disolución, específicamente la función $f(y)$ que describe la dependencia de la velocidad con la fracción “y” disuelta.

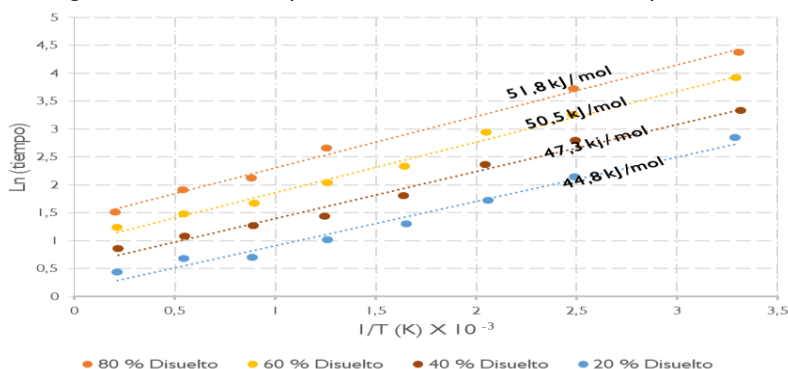
$$\frac{dy}{dt} = k \cdot f(y) \qquad k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

Donde k viene dada por la ecuación de Arrhenius. El método se basa en la suposición de que la fracción disuelta “y” y el tiempo están tan fuertemente relacionadas, que es posible hacer el tiempo la variable dependiente.

Suponiendo una $f(y)$ como un constante, la integral será una constante y el tiempo sólo dependería de la constante de Arrhenius.

$$\ln t_y = Const - \ln A^{-1} + \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

Figura 6. Resultados por metodo de fracción a un tiempo dado



Fuente: A. PUTNIS, C. PUTNIS y J. PAUL, "The Efficiency of a DTPA-Based Solvent in the Dissolution of Barium Sulfate Scale Deposits". SPE 29094. 1995.

Putnis trabajando con el DTPA para disolver escamas de Sulfato de Bario, mediante pruebas de disolución en reactores, encuentran una relación lineal entre el inverso de la temperatura y el tiempo necesario para disolver una determinada cantidad de escama. En la Figura 6 se observa que temperaturas mayores, implican un menor tiempo para disolver la misma cantidad de escama.

Putnis et al. 2008 encuentran que existe una dependencia inversa entre la capacidad disolvente de barita del DPTA y su concentración, intuyendo que el efecto del blindaje al que puede verse sometido la escama por el exceso de disolvente puede repercutir en la eficiencia del mismo. Deduciendo entonces que existe una concentración donde la remoción es máxima y que no necesariamente equivale a la cantidad teóricamente estequiometria en la cual reaccionan, adicionalmente evalúan la temperatura como factor determinante en procesos de disolución.

Desde la visión operativa, la aplicación de un tratamiento para remover el daño producido por fenómenos de depositación de escamas inorgánicas, es una tarea compleja que se soluciona realizando una correcta selección del fluido de tratamiento. De esta forma, primeramente, en un tratamiento es indispensable evaluar el daño y saber qué tipo de escama lo ocasiona, porque la selección del fluido va estrechamente relacionada con esto; es preciso conocer que los fluidos de la formación y la roca a tratar no presentan incompatibilidad con el tratamiento; conocer las condiciones termodinámicas ayuda a planear la estrategia para evitar fenómenos de corrosión y conocer la mineralogía ayuda a evitar la posibilidad de causar sensibilidad en la formación. Tener un conocimiento completo del activo a intervenir ayuda a que el tren de tratamiento aplicado funcione de la mejor manera^{11,9}.

El rendimiento de un determinado fluido, está estrechamente relacionado con la velocidad de reacción de este con la escama; la temperatura es el factor que gobierna la cinética de la reacción, toda reacción de este tipo será mayor a temperaturas más altas. También es primordial encontrar la concentración óptima

del fluido para evitar incurrir en sobre costos por el mismo fluido y por los aditivos necesarios. Finalmente es indispensable no aplicar el fluido más del tiempo necesario. En resumen, las variables más importantes para reproducir el fenómeno de remoción de escamas son: la temperatura, la concentración del tratamiento y el tiempo de contacto entre las especies.

2. DISEÑO EXPERIMENTAL

Para poder analizar experimentalmente el fenómeno de remoción de escamas inorgánicas, se necesita planear ensayos de laboratorios que permitan representar el fenómeno en un entorno controlado. El diseño estadístico de experimentos es precisamente la forma más eficaz de hacer pruebas, logrando generar conocimiento y aprendizaje lo más eficientemente posible²³. Para efectos de la presente investigación se trabajaron ensayos experimentales estáticos de disolución y de inundación de núcleos (*coreflooding*).

2.1. FLUIDOS DE TRATAMIENTOS A APLICAR

Antes de detallar el diseño experimental, es necesario aclarar los fluidos de remoción utilizados en la presente investigación. Como ya se vio en el capítulo anterior, los tratamientos más aplicados para la remoción de escamas son:

Carbonato de Calcio: Ácido Clorhídrico, EDTA, mezcla Ácido Acético/Fórmico. Cada tratamiento se aplica en el rango recomendado, así el HCl no se podría aplicar por encima de 200 ° F; el EDTA y la mezcla Acético/Fórmico, que se pueden aplicar en todo el rango de temperaturas, son más prácticos económicamente hablando a temperaturas superiores a los 200 ° F.

Sulfato de Bario: EDTA y DTPA, que son los más eficientes y menos costosos, para la remoción de escamas de Sulfato de Bario. Las pruebas fueron realizadas hasta un máximo de 200 ° F y evaluaron a los dos fluidos en todo el rango de trabajo.

2.2. FACTORES EXPERIMENTALES

En teoría de diseño de experimentos los factores hacen referencia a las variables de estudio. En el diseño se incluyeron tres factores que incorporan fenómenos termodinámicos y procesos operacionales, que de acuerdo con la vigilancia tecnológica del tema son los que más afectan el proceso; para las pruebas de inundación de núcleos son: temperatura, concentración del tratamiento y tiempo de remojo, mientras que para las pruebas de disolución estática solo las dos primeras se utilizan, dado que se va monitoreando a lo largo del tiempo la disolución del tratamiento. Dichas variables son las más influyentes en el proceso y determinan los rendimientos cuando se aplican en la operación en campo.

2.3. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las condiciones experimentales obedecen a los niveles dentro de los cuales los factores fueron evaluados, e indican el rango de aplicabilidad de los modelos

²³ GUTIERREZ, H. y VARA, R. Análisis y diseño de experimentos. 2 ed. Guanajuato: McGraw -Hill, 2008. 558 p. ISBN 970-10-6526-6.

generados. La Tabla 3 muestra las condiciones que, de acuerdo con la vigilancia tecnológica, representan los rangos más aplicados para los diferentes factores.

Tabla 3. Condiciones según escama

	HCl	EDTA	Acét- Fór	EDTA	DTPA
Escama	Calcita	Calcita	Calcita	Barita	Barita
[] de Tratamiento	15.00%	0.3 M	18.00%	0.5 M	0.5 M
	11.25%	0.2 M	14.50%	0.3 M	0.3 M
	7.50%	0.1 M	-	0.1 M	0.1 M
Tiempo de remojo [Horas]	0	8	0	24	24
	0	6	0	24	24
	0	4	0	24	24
Volumen porosos de tratamiento a inyectar					
	2	5	2	5	5
Temperatura [°F]	-	250	250	200	200
	200	200	200	150	150
	150	-	-	100	100

Los ácidos, clorhídrico y la mezcla de acético con fórmico, por sus mayores capacidades corrosivas no se dejan un tiempo de remojo en las pruebas dinámicas. Los fluidos para remover Barita fueron dejados 24 horas, dada la dureza de la escama.

2.4. DISEÑO EXPERIMENTAL APLICADO

Lo importante en la selección del diseño experimental es lograr la optimización del número de corridas experimentales para lograr con una menor cantidad de corridas experimentales, obtener la misma información.

2.4.1. Pruebas de disolución estática. Como se detalló anteriormente, las pruebas de disolución estática serán aplicadas a los siguientes fluidos para el Carbonato de calcio: EDTA, HCl y Mezcla Acético-Fórmico. Para el Sulfato de bario: EDTA y DTPA. Cada fluido tiene su propio diseño experimental, por ello en total serán 5 diseños para este tipo de pruebas.

Tabla 4. Matriz experimental pruebas de disolución estática

Experimento	Temperatura	Concentración
	[°F]	[M ó %]
1	-1	-1
2	-1	0
3	-1	1
4	0	-1
5	0	0
6	0	1
7	1	-1
8	1	0
9	1	1

Se seleccionó un diseño factorial multinivel, que en el caso del todos los fluidos, se representa por un diseño 3^2 , dado que permite evaluar efectos principales, de

interacción y de curvatura con un número reducido de experimentos, los efectos hacen referencia a la influencia que tienen los factores en la variable respuesta, que para este caso será cantidad disuelta. La Tabla 4 muestra la matriz experimental aplicada. El rango de temperatura para escamas de Carbonato de Calcio va desde 100 hasta 250 ° F (100-200°F para HCL y 150-250°F para EDTA y mezcla acético-fórmico). Para el Sulfato de Bario es de 100 - 200 ° F. En la matriz experimental los valores -1, 0 y 1 representan los niveles de las variables, así para el diseño correspondiente a HCL el nivel -1 corresponde a 100 ° F para temperatura y 7.5% para concentración.

2.4.2. Pruebas de desplazamiento. Experimentalmente las pruebas de desplazamiento son las que demandan mayor tiempo y elaboración, por eso fue necesaria la articulación de pruebas estáticas para reducir el número de *corefloodings*, tanto para pruebas de remoción de Carbonato de Calcio como de Sulfato de Bario. Es preciso aclarar que en los experimentos de desplazamiento se necesita de la inducción del daño con salmueras con tendencia incrustante, para su posterior remoción.

Carbonato de calcio: se optó por un diseño tipo superficie de respuesta con 4 puntos centrales, para un total de 18 *test* experimentales, para la fase de inducción de daño, que engloban los diferentes escenarios presentes en los campos colombianos de acuerdo con las variables fisicoquímicas (tendencia incrustante de la salmuera), hidrodinámicas (caudal) y petrofísica de la roca; dichas variables son las determinadas como críticas en el fenómeno de daño de formación.

Tabla 5. Diseño experimental para pruebas de *coreflooding* CaCO₃

Experimento N°	Deposición			Remoción			
	Precipitado	Caudal	Permeabilidad	Temperatura	□ Fluido	Tiempo	Fluido
	mg/L	cc/min	mD	° F	M%peso	Hr	-
1	-1	-1	-1	1	-1	1	EDTA
2	1	-1	-1	-1	-1	-	HCL
3	-1	1	-1				
4	1	1	-1	-1	1	-	HCL
5	-1	-1	1	1	-1	-	Ace-For
6	1	-1	1				
7	-1	1	1	1	1	-1	EDTA
8	1	1	1	-1	1		
9	-1	0	0	1	0	-1	EDTA
10	1	0	0	-1	0	-	HCL
11	0	-1	0				
12	0	1	0				
13	0	0	-1				
14	0	0	1				
15	0	0	0	0	0	0	EDTA
16	0	0	0	0	0	-	HCL
17	0	0	0	0	0	-	Ace-For
18	0	0	0				

En la Tabla 5 los valores de -1, 0 y 1 hacen referencia a los niveles menor, medio y mayor en los cuales se evalúa cada factor. Un análisis estadístico de las bases de datos petrofísicos y de la de análisis fisicoquímicos de aguas de formación del GEE, permitió encontrar valores “tipo” característicos de los pozos que sufren de esta problemática, reportados en la Tabla 6.

Tabla 6. Factores y niveles

Nivel	Precipitado [mg/L]	Caudal [cc/min]	Permeabilidad [mD]
Alto	998	3	408
Medio	716	2	262
Bajo	395	1	51

El factor Precipitado hace referencia a salmueras de formación que van desde tendencia moderada, en el nivel bajo, hasta tendencia severa a formar escamas en el nivel alto. El universo de los 18 experimentos que representarían los problemas por escamas del tipo carbonato a nivel del GEE, son combatidos con la aplicación de un determinado tratamiento en el rango característico de acuerdo con el numeral 2.1, y corresponde al diseño experimental para remoción de escamas que se puede observar en la columna “Remoción” de la Tabla 5. De esta forma en el experimento 4 que tiene una temperatura baja será tratado con HCl, mientras que el 7 con temperatura alta será combatido con EDTA; de esta forma se abarcaron todas las concentraciones de los fluidos.

Sulfato de bario: para este diseño se redujo la cantidad de variables para inducir daño, dado que el número de tratamientos es menor que el de Carbonato de Calcio; el diseño experimental seleccionado para el desarrollo de estos experimentos, es un diseño factorial 2^2 con dos puntos en el centro, que permite el estudio del efecto de dos factores considerando 3 niveles de cada uno.

Tabla 7. Diseño para pruebas de *coreflooding* para $BaSO_4$

Experimento	Depositación			Remoción	
	[] Ba^{++}	Caudal	Temperatura	Químico	Concentración
	(ppm)	(cc/min)	(°F)	-	M
1	200	5	200	DTPA	0.5
2	100	5	100	DTPA	0.1
3	200	3	200	EDTA	0.5
4	100	3	100	EDTA	0.1
5	150	4	150	DTPA	0.3
6	150	4	150	EDTA	0.3

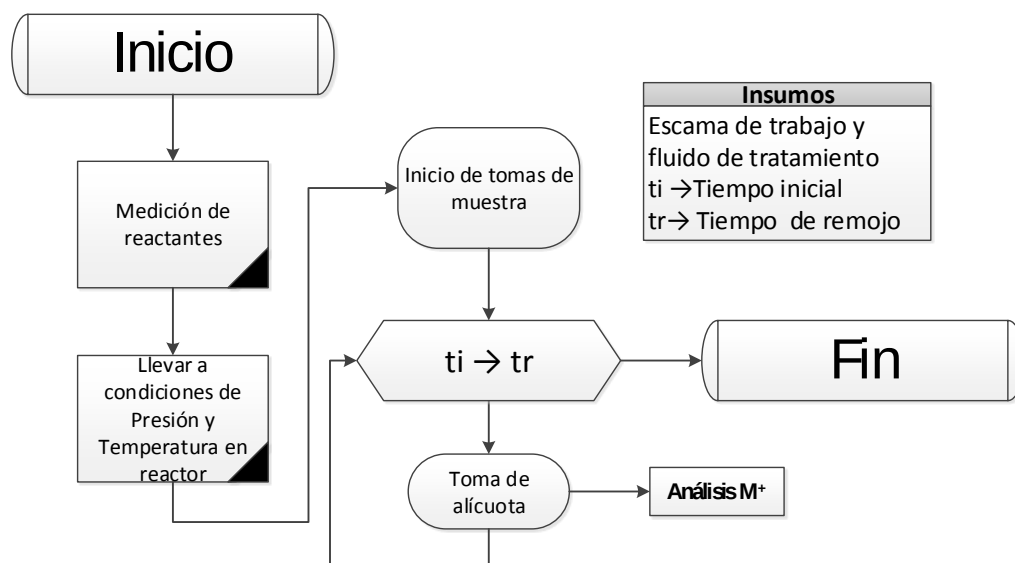
Al igual que en las pruebas para Carbonato se necesita de un núcleo con daño para poder aplicar el tratamiento; la Tabla 7 muestra las condiciones bajo las cuales se generó el daño (columnas “Depositación”), dichas condiciones obedecen a los escenarios más propicios para poder inducir daño con este tipo de escama. La remoción de la escama se hace con los tratamientos EDTA y DTPA, con pH's entre 11.5 y 12.0, con un tiempo de remojo de 24 horas.

2.5. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

Con el fin de realizar el mejor control sobre los procesos aplicados en los experimentos se plantean procedimientos para realizar los mismos, así la Figuras 7 y 8 muestran el diagrama de flujo de la prueba de disolución estática y de *coreflooding*, respectivamente.

2.5.1. Disolución estática. En estas pruebas la idea es conocer los diferentes poderes de disolución de un determinado tratamiento bajo ciertas condiciones de temperatura y concentración, y su comportamiento en el tiempo. En esta prueba la escama sólida se pone en contacto con el ácido en un reactor a condiciones de presión y temperatura, recolectando alícuotas a medida transcurre la prueba.

Figura 7. Protocolo de prueba de disolución estática



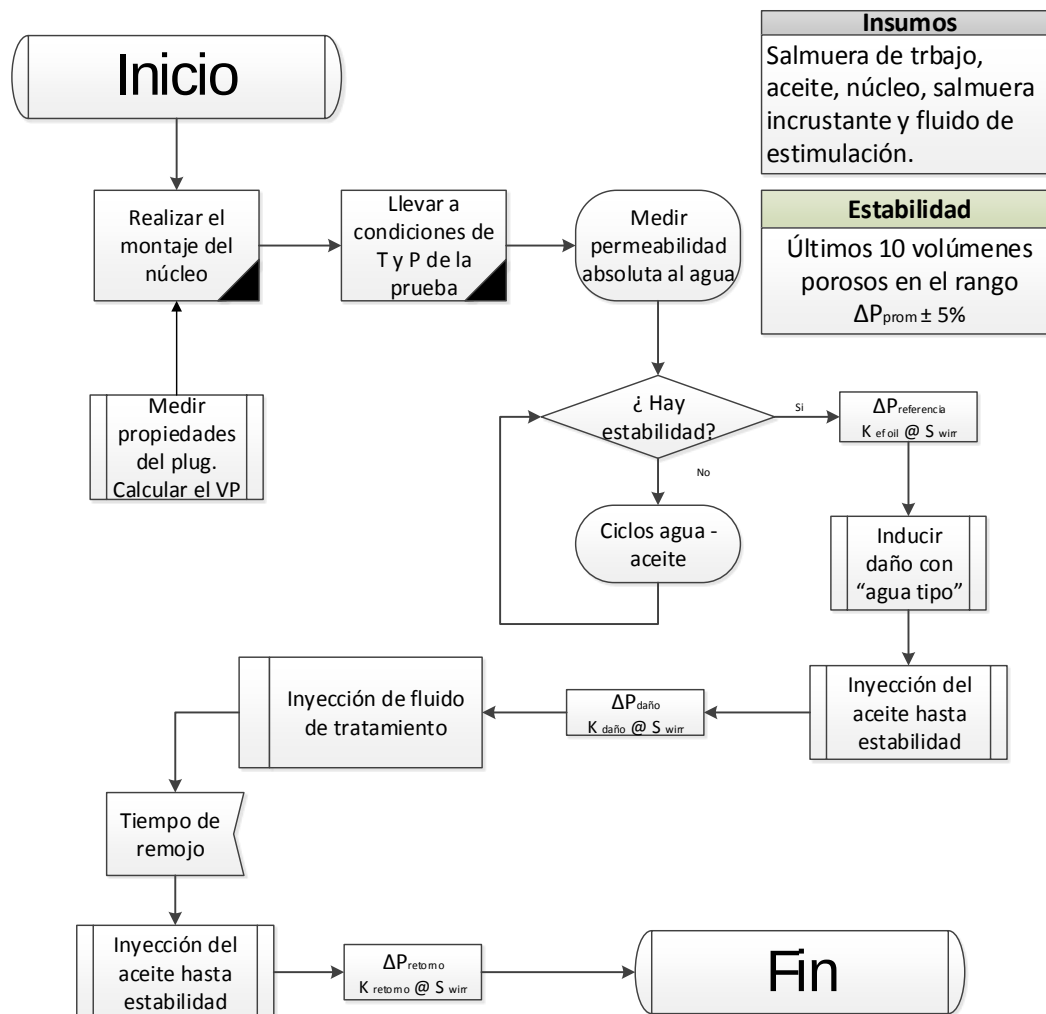
Los análisis para determinar la concentración del catión metálico, fueron por técnicas complexométricas y espectrométricas para determinar iones Ca^{++} y gravimetría para determinar Barita disuelta.

2.5.2. Inundación de núcleos. Consisten en la reproducción de los fenómenos de depositación y remoción de escamas inorgánicas a nivel de medio poroso, para determinar como factores tales como la difusión del fluido de tratamiento en la roca afecta el poder de disolución de la escama.

Se inicia midiendo permeabilidades efectivas de referencia de la una muestra de roca, luego se procede a inducir daño según el tipo de experimento (por Carbonato de Calcio o Sulfato de Bario) determinando la reducción en permeabilidad, para posteriormente medir la restauración de permeabilidad de la muestra por la aplicación del tratamiento. Se toman muestras de los efluentes

durante los procesos de daño y tratamiento para determinar la cantidad depositada y removida, mediante la aplicación de un balance másico. Al igual que en las pruebas estáticas se emplean técnicas complexométricas, espectrométricas y espectrofotométricas para determinar la cantidad de cationes en los efluentes, con las concentraciones de los iones en las muestras se determina la cantidad de escamas tipo carbonato y sulfato removida. La Figura 8 detalla la secuencia de pasos para las pruebas de coreflooding.

Figura 8. Protocolo de prueba de inundación de núcleos



2.6. MATERIALES Y EQUIPOS

2.6.1. Reactivos. Las salmueras de trabajo y de inducción de daño fueron elaboradas a partir de sales de grado reactivo disponibles comercialmente. Los ensayos de laboratorio para las pruebas de disolución estática y coreflooding para Carbonato de Calcio fueron realizados con reactivos (Ácidos clorhídrico, acético, fórmico y EDTA) de grado analítico, disponibles comercialmente; los ensayos experimentales para pruebas de sulfato de bario fueron realizados con fluidos donados por la empresa Petroraza Ltda. Las muestras de roca usadas en las pruebas de coreflooding son muestras de Bereas. Para las pruebas de disolución estática se utilizaron muestras de roca de calcita y barita, con 89,3 y 70 % de pureza respectivamente.

2.6.2. Equipos. Para las pruebas de disolución estática se usó el equipo *Roking*, y para los desplazamientos el equipo de *coreflooding*, ubicados en el Laboratorio de Análisis Petrofísicos y Daño de Formación de la Universidad Industrial de Santander.

Figura 9. Equipos usados



Ambos equipos son reactores que realizan un control avanzado multi-variable, permitiendo trabajar a condiciones de temperatura y presión de yacimiento.

3. MODELADO DE REMOCIÓN DE ESCAMAS

La vigilancia tecnológica muestra como diversos autores han ahondado en el tema de la disolución de minerales, sin embargo, se han enfocado principalmente en realizar estudios con el fin de analizar la parte química del fenómeno. Esta investigación se planteó para correlacionar modelos matemáticos que a nivel de medio poroso permitan determinar el desempeño de diferentes tratamientos.

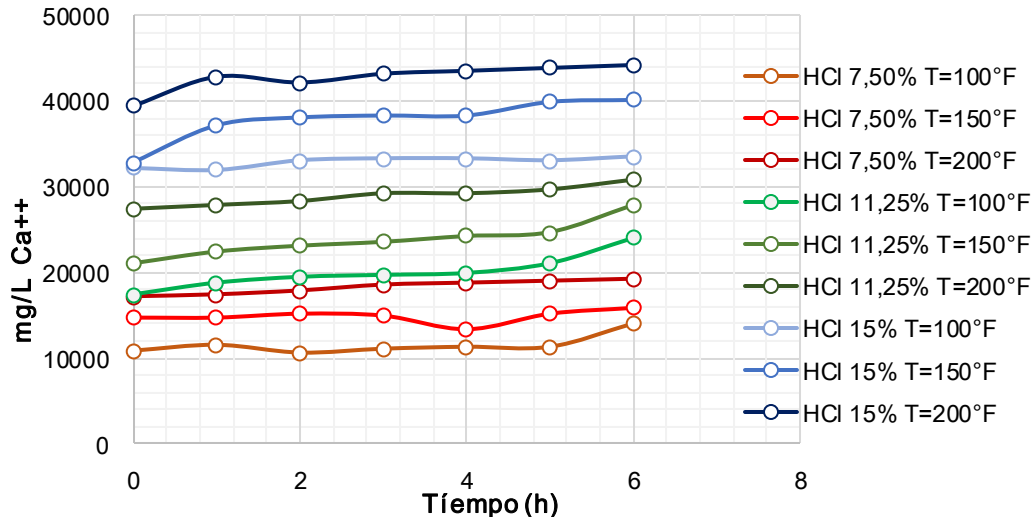
3.1. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La idea a partir de la cual se basa el modelo de remoción, es la correlación a nivel de medio poroso (coreflooding) de los poderes de disolución (pruebas estáticas) que a condiciones de presión y temperatura tienen los diferentes tratamientos aplicados. Los resultados de las pruebas son detallados a continuación

3.1.1. Pruebas disolución estática. Estas son una poderosa herramienta que permite conocer el comportamiento de la reacción entre diferentes fluidos en el tiempo.

Carbonato de calcio: Los resultados muestran que la disociación del ácido, es decir, que tan fuerte es, prima en la cinética de la reacción para el HCl. Este ácido remueve la escama en los primeros minutos de su aplicación.

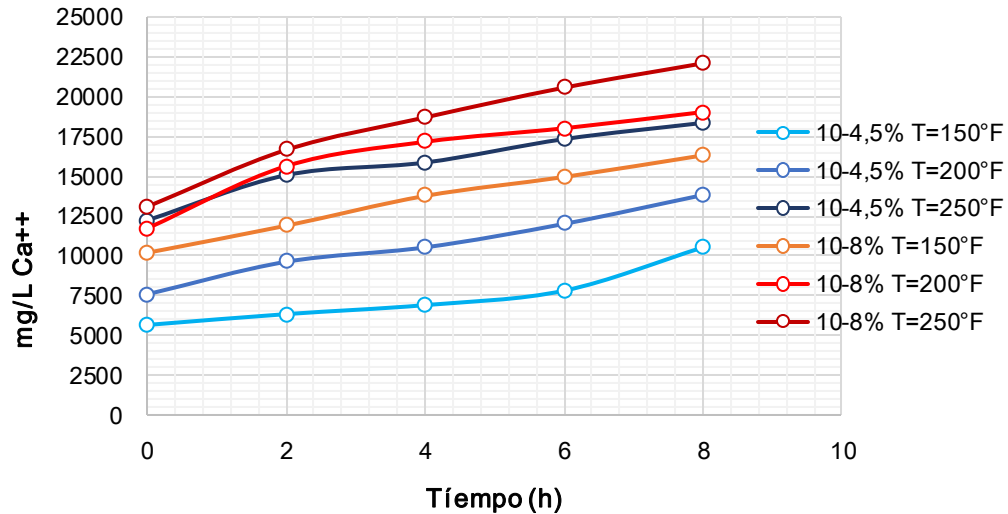
Figura 10. Resultados capacidad de disolución HCl



Es necesario puntualizar que la cinética de la reacción también se afecta por la concentración y no de una forma lineal; a las mismas condiciones la capacidad de disolución del ácido no se duplica si se duplica la concentración del mismo. En la Figura 10 se detallan las pruebas realizadas, en el eje vertical se grafica la cantidad de calcio en solución en las muestras tomadas (cantidad removida) y en el eje horizontal el tiempo. La cinética de reacción para HCl / Calcita va determinada entonces por la tasa a la cual se ponen en contacto las especies químicas, es decir la velocidad en la que en campo se inyecta el fluido.

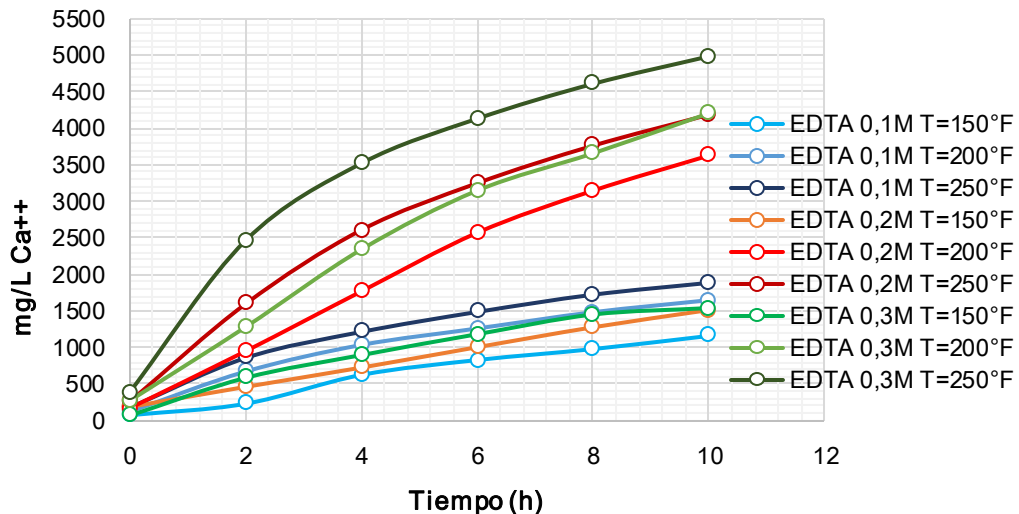
Respecto a los resultados para la mezcla acético- fórmico, estos ácidos al ser más débiles, la velocidad de disociación es más lenta. Para este fluido son tanto la disociación del ácido, como la difusión del mismo, los factores que priman en el mecanismo de la cinética de la reacción. Como se observa en la Figura 11 a medida transcurre el tiempo la cantidad removida van aumentando.

Figura 11. Resultados capacidad de disolución Acético / Fórmico



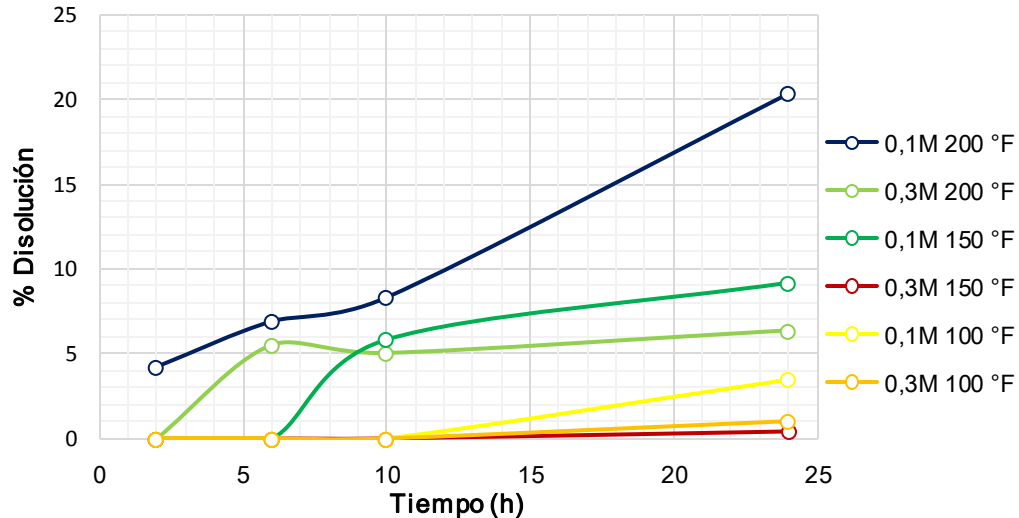
Los resultados de las pruebas estáticas con EDTA (Figura 12), muestran como en este tratamiento la cantidad de escamas removida es considerablemente menor que con los dos anteriores tratamientos, adicionalmente los tiempos de en los que se alcanza el equilibrio son mayores que para la mezcla anterior, presenta un comportamiento similar la mezcla acético – fórmico; la cinética de la reacción se controla entonces por la velocidad de disociación del ácido y el fenómeno intermolecular entre el ligando del quelante y el ion Calcio de la Calcita.

Figura 12. Resultados capacidad de disolución EDTA



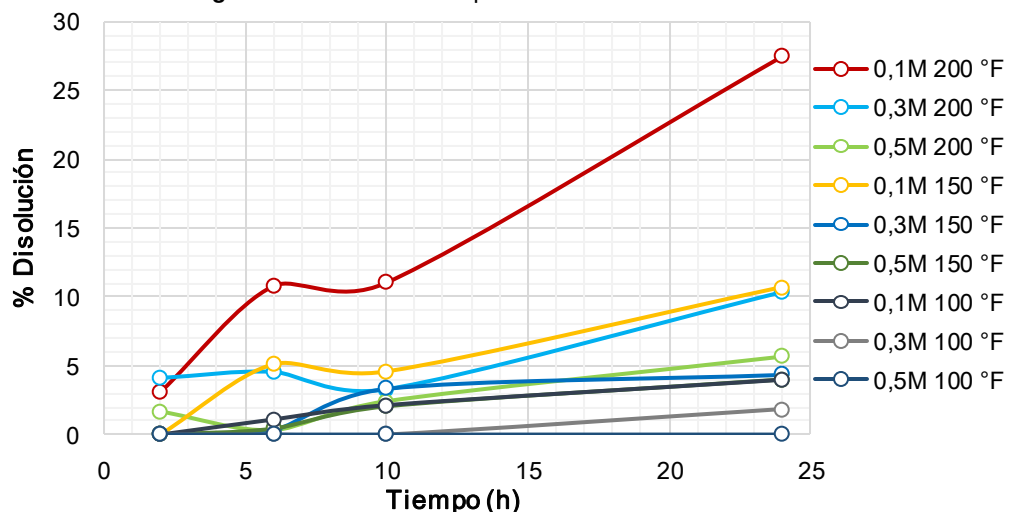
Sulfato de bario: los resultados de las pruebas estáticas para la remoción de sulfato de bario, en términos generales muestran una tendencia a remover mayor porcentaje a concentraciones bajas del tratamiento, como se puede observar en las Figuras 13, 14 y 15.

Figura 13. Resultados capacidad de disolución EDTA con Sulfato de Bario



En las Figuras se grafica en el eje y el porcentaje de Barita disuelta y en el eje x el tiempo. Se emplearon tres tipos de fluido, EDTA, DTPA y Bariex-H, que es un fluido a base de EDTA potencializado con agentes sinérgicos, que aumentan la solubilidad del EDTA en medio acuoso. Los mejores resultados se obtienen con los dos últimos.

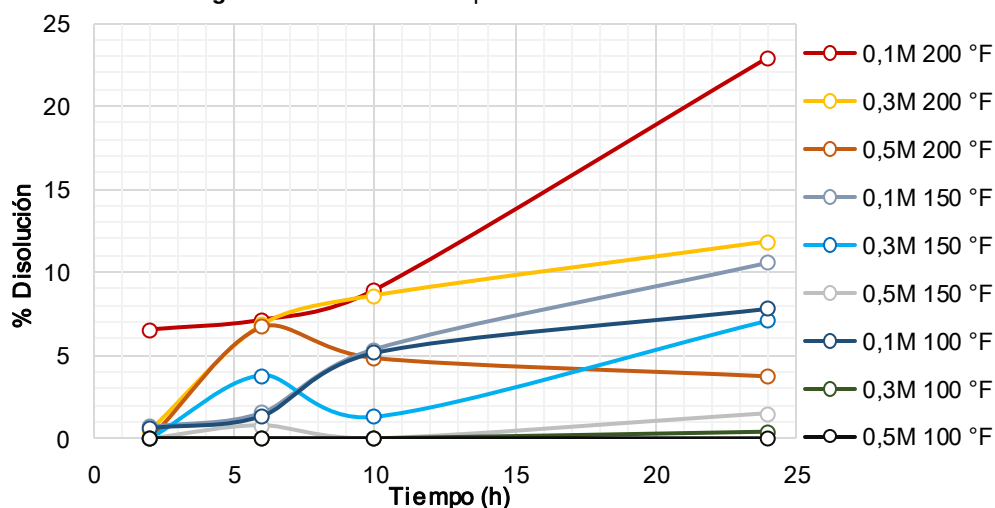
Figura 14. Resultados capacidad de disolución Bariex-H



El tiempo que se dejó en contacto la escama con los diferentes fluidos fue de 24 horas, para todos los fluidos se cumplió que la concentración alta (0,5 M) no consiguió remover escama, caso contrario ocurrió a concentración de 0,1 M donde

se obtuvieron porcentajes de remoción cercanos al 25 %. Se ve reflejado entonces un efecto de blindaje, es decir, ya sea por los productos de reacción no abandonan fácilmente la interfase liquido sólido, lo cual hace que los reactantes no entren fácilmente en contacto para su reacción, o por la competencia entre las moléculas del quelante por el ion Bario en la escama.

Figura 15. Resultados capacidad de disolución DTPA

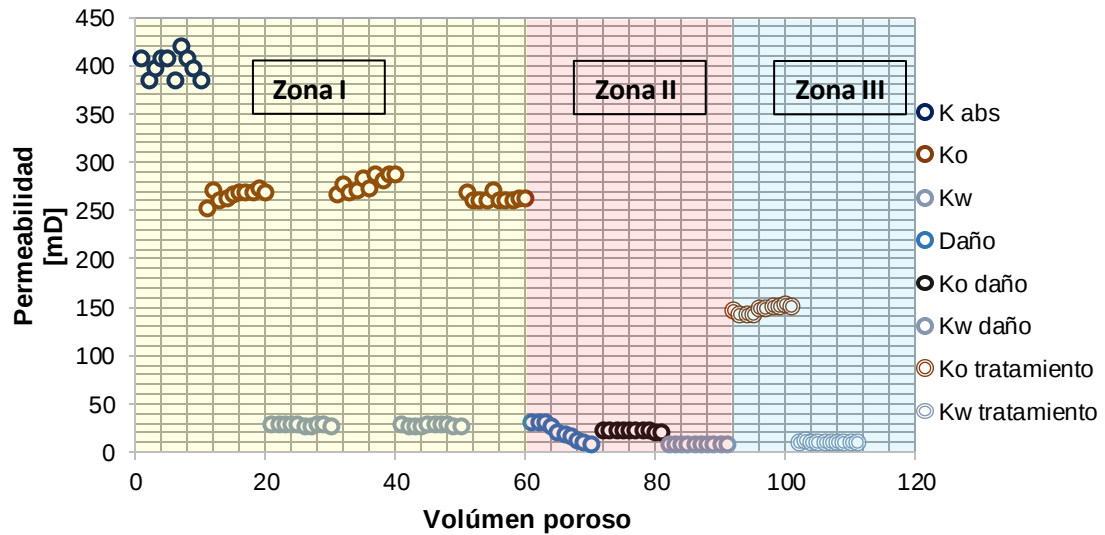


Las curvas de disolución, aunque mantienen una tendencia ascendente en el transcurso de las pruebas, no se comportan de una forma característica, se debe esto a lo fuerte que es la escama y a que la Barita usada tiene un grado de pureza cercano al 70 %, que obstaculiza aún más el contacto entre las especies químicas. Se observa entonces que la cinética de reacción para la Barita, con cualquiera de los fluidos empleados, está determinada por la velocidad a la cual los productos abandonan la interfase.

3.1.2. Pruebas de inundación de núcleos. Las pruebas de interacción roca fluido (*coreflooding*) son la mejor herramienta para determinar el efecto de los tratamientos sobre las propiedades de la roca misma.

Carbonato de calcio: la Figura 16 muestra los resultados obtenidos para el experimento 16, ejecutado para escamas de carbonato de calcio, en ella se detallan tres zonas, en la primera se realiza la medición de las permeabilidades de referencia; en la segunda, se induce daño y se verifica la magnitud del daño generado y en la última se aplica el respectivo tratamiento y se verifica la restauración de permeabilidad de la muestra.

Figura 16. Resultados coreflooding # 16



La muestra que inicialmente tenía una permeabilidad absoluta de 400 mD, una permeabilidad efectiva al aceite de 270 mD y al agua de 28 mD (Zona I de la Figura 16); pasa a tener una permeabilidad efectiva al aceite de 22,33 mD y al agua de 7,53 mD, lo que quiere decir unos porcentajes de daño del 92 % para el aceite y de 73 % para el agua (Zona II de la Figura 16). Luego de aplicar el tratamiento de HCl en una concentración de 11,5 % peso, se logra restaurar la permeabilidad al 55 % de la de referencia para el aceite y en un 40 % para el agua (Zona III de la Figura 16).

Tabla 8. Resultado pruebas de coreflooding para CaCO_3

Experimento N°	Referencia		Daño		Tratamiento		CaCO_3 depositado	CaCO_3 removido
	Ko	Kw	Ko	Kw	Ko	Kw	Mg	Mg
	mD	mD	mD	mD	mD	mD		
1	43.2	1.1	37.4	1.0	38.4	0.9	615.12	404.63
2	71.3	2.2	0.9	0.4	105.0	3.2	236.33	409.33
3	94.0	2.5	89.3	2.7	89.6	2.6	72.16	43.562
4	73.1	2.5	2.5	2.0	125.9	4.1	284	664
5	400.5	7.4	1.9	1.8	307.1	6.9	233.05	111.93
6	725.9	24.6	5.9	8.6	-	-	501.15	-
7	493.9	28.2	3.5	14.4	406.8	18.2	76.87	76.87
8	582.3	15.1	36.4	1.2	-	-	2014.83	-
9	248.6	18.5	70.7	4.9	232.3	16.2	59.96	39.78
10	150.6	8.4	2.2	12.3	194.6	12.3	107.58	84.93
11	282.9	20.6	34.3	5.1	-	-	948.44	-
12	215.1	20.4	6.2	2.4	-	-	584.65	-
13	40.2	2.0	4.8	1.4	-	-	179.08	-
14	389.7	13.2	21.9	5.6	-	-	221.77	-
15	302.9	19.7	1.3	4.5	222.3	14.6	72.09	17.133
16	270.8	28.0	22.3	7.5	147.9	11.2	153.09	74.983
17	455.3	22.6	1.9	7.4	448.4	21.4	109.27	108.87
18	129.8	13.8	8.6	5.4	-	-	129.72	-

En la Tabla 8 se registran los resultados de las pruebas de desplazamiento realizadas en el diseño experimental aplicado para Carbonato de Calcio. Se obtienen resultados de eficiencia de remoción entre el 50 al 100 %, en cuanto a la masa de escama depositada. Todos los tratamientos lograron obtener bajo ciertas condiciones remociones óptimas. En cuanto a la restauración en permeabilidad, algunos tratamientos resultaron con estimulación del *plug*, posiblemente debido a la disolución de matriz cementante o de otros minerales (como óxidos de hierro) presentes en la roca.

Sulfato de bario: dado que los caudales seleccionados para estas pruebas fueron, en magnitud, más altos que para las pruebas de carbonato, fue necesario realizar inicialmente una prueba de tasa crítica a fin de prever si la velocidad intersticial en el núcleo ocasionaba la desconsolidación del mismo. Los resultados arrojaron que el núcleo no sufría migración de partículas finas, por lo que se aprobaron los caudales seleccionados y se ejecutaron las pruebas de acuerdo con el diseño experimental.

Tabla 9. Resultado pruebas de *coreflooding* para BaSO₄

Experimento N°	Referencia		Daño		Tratamiento		BaSO ₄ depositado	BaSO ₄ removido
	Ko	Kw	Ko	Kw	Ko	Kw		
	mD	mD	mD	mD	mD	mD	Mg	Mg
1	166.24	5.04	68.63	2.61	93.52	3.17	176.25	67.69
2	213.30	8.82	100.90	6.64	199.87	5.80	17.06	13.22
3	158.27	6.37	73.73	2.89	107.14	6.61	174.10	104.88
4	146.74	5.18	40.25	3.78	143.81	2.81	16.40	13.08
5	172.68	5.98	65.34	3.30	51.00	1.56	168.05	79.97
6	158.64	4.80	28.82	2.76	154.44	4.60	68.12	36.08

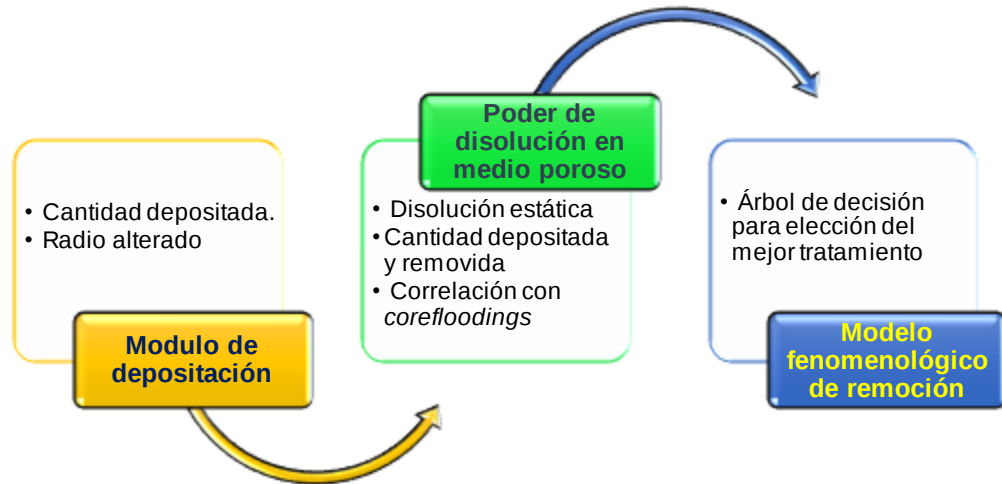
Los resultados de las pruebas realizadas en el diseño experimental para escamas de sulfato de bario, son consignados en la Tabla 9, en ella se muestra las permeabilidades de referencia, luego del daño y posterior al tratamiento; así como, las cantidades de sulfato de bario depositado y removido. Los rendimientos de los fluidos aplicados son del orden de 30 al 95 % para la restauración de permeabilidad y entre un 45 al 80 % para la masa removida. A diferencia de las escamas de carbonato, no se logró remover en su totalidad las escamas del medio poroso, pero si se obtuvieron restauraciones en permeabilidad del 100 %, esto indica la limpieza de las gargantas porales fue más efectiva que la del poro es sí para la escama de sulfato de bario. En comparación con la escama de Carbonato de Calcio, se puede observar como la escama de Sulfato de Bario es mucho más dura, tanto así que a pesar de tener mayor tiempo de remojo no se alcanza a remover toda la escama.

3.2. MODELO DE FENOMENOLÓGICO DE REMOCIÓN DE ESCAMAS

Para desarrollar del modelo es necesaria la articulación de tres módulos, como se observa en la Figura 17, se necesita conocer la cantidad de escama a remover, los desempeños del fluido a aplicar y si las condiciones termodinámicas y

composicionales de la roca avalan la elección del que tenga mejor desempeño y en caso contrario dar pautas para obtener mejores rendimientos.

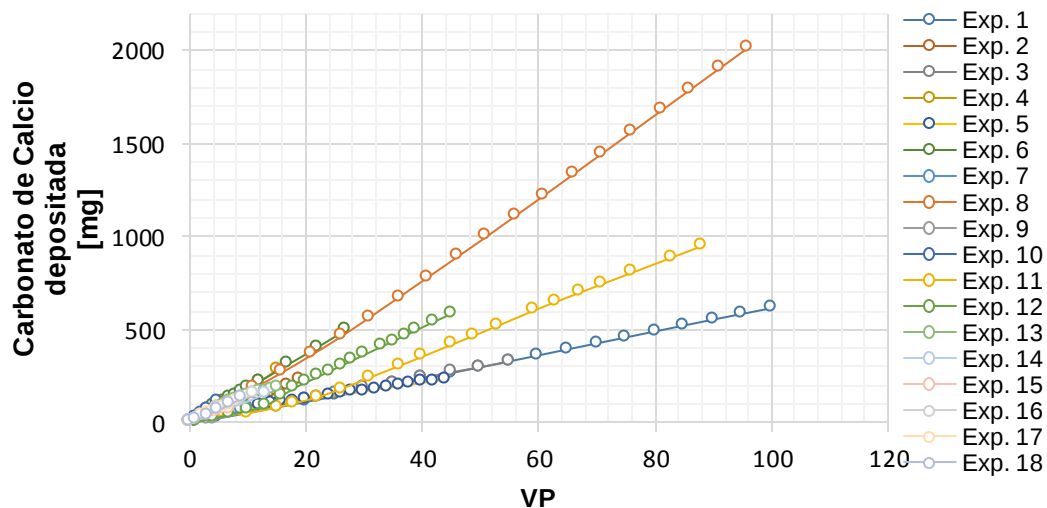
Figura 17. Elementos del modelo de remoción



3.2.1. Módulo de deposición

La correcta selección de un adecuado tren de tratamiento para remover este tipo de daño, requiere del diagnóstico adecuado. Por ello se debe inferir un modelo que permita determinar la cantidad de escamas que se deposita.

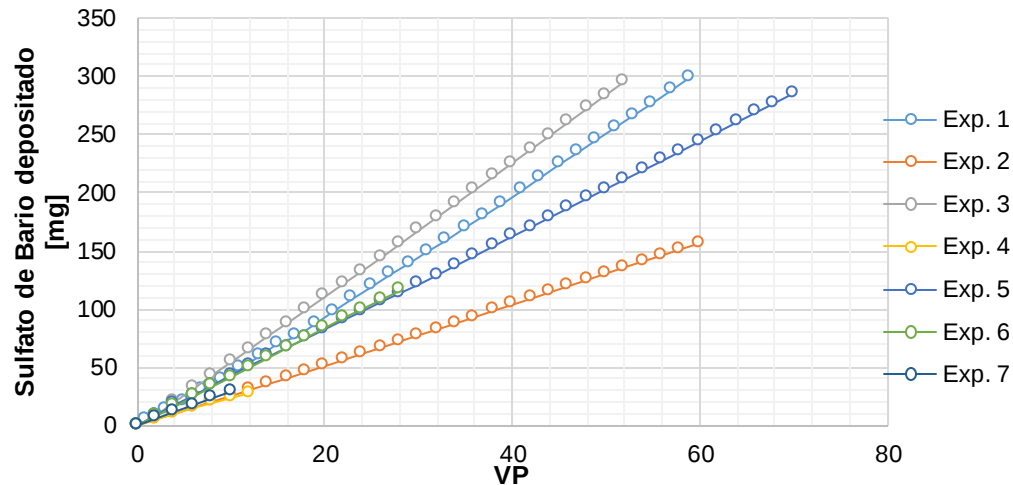
Figura 18. Velocidad de depositación para Carbonatos



El análisis estadístico de las pruebas de coreflooding permitió, a través de la correlación de las pendientes de una gráfica de la Cantidad depositada vs el Volumen poroso (Figuras 18 y 19), encontrar modelos matemáticos para describir la masa de material incrustante depositado al interior del medio poroso como

función de las condiciones termodinámicas (Cantidad Precipitada), hidrodinámicas (caudal) y de la roca (permeabilidad).

Figura 19. Velocidad de deposición para sulfatos



La cantidad de escamas que se depositan a medida va circulando a través del núcleo una salmuera con tendencia incrustante a la escama en cuestión, para cada uno de los experimentos realizados, son mostrados en las Figuras 18 y 19.

En la correlación experimental las variables precipitado (en la cual se engloba toda la termodinámica del fenómeno) y velocidad primaron sobre el medio poroso mismo (permeabilidad de la roca), es decir, la permeabilidad influye menos, estadísticamente hablando, en el proceso de deposición de la escama, aunque no se obvió del modelo, si sirvió para reducir la cantidad de experimentos de *coreflooding* para Sulfato de Bario. Las correlaciones son presentadas a continuación, en la tabla 10, y corresponden a la metodología usada por Villar en 2017²⁴.

Tabla 10. Modelos para cálculo de la cantidad depositada

Modelo	Carbonato de Calcio	Sulfato de Bario
Cantidad depositada por <i>coreflooding</i>	$v_d = 12.348 + 6.03732 P_p + 1.52491 Q_p + 0.91145 K_p$	$v_d = -0.6383 + 0.0174288 P + 0.0059225 Q$
	v_d : Velocidad de deposición [mg/VP]	v_d : Velocidad de deposición [mg/VP]
	P_p : Precipitado parametrizado [adim]	P : Precipitado [ppm de BaSO ₄]
	Q_p : Caudal parametrizado [adim]	Q : Caudal [cm ³ /min]
	K_p : Permeabilidad parametrizada [adim]	VP : Volumen poroso

Para utilizar el modelo se supone un único casquete cilíndrico de 2 pies de espesor y altura igual al espesor de la formación a ser intervenida, se calcula la cantidad de volúmenes poroso que pasan a través del casquete cilíndrico en el tiempo en el cual se generó el daño. Las variables parametrizadas hacen referencia a los niveles, es decir, que si se va a intervenir una formación con un valor de precipitado de 998 ppm (que es el nivel alto del diseño experimental) el

²⁴ VILLAR, Álvaro. Modelo determinístico de diagnóstico de daño a la formación por deposición de escamas de CaCO₃, aplicable a los campos colombianos del grupo empresarial Ecopetrol. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2017.

valor de P_p corresponde a 1, si fuese un valor igual al medio a 0 y si fuese igual al bajo sería -1. Finalmente, el cálculo de v_p es multiplicado por la cantidad de volúmenes poroso y se obtiene la cantidad depositada en dicho casquete cilíndrico. Este módulo es vital cuando el activo en cuestión tiene poco o nada en cuanto a un diagnóstico de la problemática de escamas, ayudando a definir cantidades y concentraciones del tratamiento a aplicar.

3.2.2. Módulo de remoción. El estado del arte sobre el tema muestra que los modelos desarrollados son de índole teórico-experimental, que buscan estudiar la naturaleza química de la reacción (energía de activación, cinética química); sin embargo, no plantean la influencia del medio poroso sobre la reacción como tal, y mucho menos la restauración de las condiciones del medio mismo. A continuación, se esboza una aproximación matemática para resolver el problema, buscando funciones que describan lo más fielmente posible el fenómeno.

3.2.2.1. *Modelos de calibración.* Las cantidades de escama removida cada cierto tiempo, obtenidas con las pruebas estáticas, son correlacionadas encontrando el modelo matemático que estadísticamente se ajusta mejor a la serie de datos; de esta forma se determina para cada set de experimentos un modelo de calibración, así el experimento 6 (ver diseño experimental en Tabla 4) entre CaCO_3 y HCl se obtiene que el mejor ajuste se da con una función “Y inversa / raíz cuadrada X”. La Tabla 11, muestra todos los modelos tenidos en cuenta para la calibración, existen otros modelos que aplican muy bien pero no se ajustan de manera óptima a todas las pruebas del set de este diseño de experimentos.

Tabla 11. Modelos de calibración ajustados

Modelo	Correlación	R-Cuadrada	Modelo	Correlación	R-Cuadrada
Y-Inversa	1	100.00%	Log-Y X-cuadrada	0.7349	54.01%
Y-Inversa Raíz cuadrada-X	1	100.00%	Log-X	<sin ajuste>	-
Y-Inversa X-cuadrada	1	100.00%	Raíz cuadrada-Y Log-X	<sin ajuste>	-
Y-cuadrada Raíz cuadrada-X	0.9665	93.41%	Multiplicativo	<sin ajuste>	-
Raíz cuadrada-X	0.963	92.73%	Y-Inversa Log-X	<sin ajuste>	-
Doble raíz cuadrada	0.9609	92.33%	Y-cuadrada Log-X	<sin ajuste>	-
Log-Y Raíz cuadrada-X	0.9586	91.88%	X-Inversa	<sin ajuste>	-
Y-cuadrada	0.8827	77.92%	Raíz cuadrada-Y X-Inversa	<sin ajuste>	-
Lineal	0.8707	75.80%	Modelo curva-S	<sin ajuste>	-
Raíz cuadrada-Y	0.8644	74.72%	Doble inverso	<sin ajuste>	-
Exponencial	0.858	73.61%	Y-cuadrada X-Inversa	<sin ajuste>	-
Doble cuadrado	0.7719	59.59%	Logístico	<sin ajuste>	-
X-cuadrada	0.7536	56.78%	Log probit	<sin ajuste>	-
Raíz cuadrada-Y X-cuadrada	0.7443	55.39%			

Para todos los experimentos de este diseño la mejor aproximación se obtiene con la función Y inversa Raíz de X, que tiene la siguiente forma:

$$y = \frac{1}{a + b \sqrt{x}}$$

Donde y representa la cantidad removida en mg y x el tiempo en horas. De forma similar se procede con cada experimento, obteniendo el mejor modelo de

calibración para cada set de experimentos (CaCO_3/HCl , $\text{CaCO}_3/\text{EDTA}$, $\text{CaCO}_3/\text{Mezcla acético fórmico}$, $\text{BaSO}_4/\text{EDTA}$, $\text{BaSO}_4/\text{DTPA}$). Los parámetros a y b , que determinan el desfase y la amplitud de los diferentes modelos, dependen básicamente de las condiciones termodinámicas que había en cada experimento.

3.2.2.2. *Estimación de parámetros.* Los parámetros de cada modelo de calibración en este caso a y b son interrelacionado con las variables propias de cada experimento, mediante la metodología de diseño de experimentos. Hallando de esta forma que para el diseño experimental entre CaCO_3 y HCl , dichos parámetros se modelan así:

$$a = 60.263 - 2.58022 C - 0.071738 T$$

$$b = 0.356789 + 4.29984 C - 0.185962 T - 0.272541 C^2 + 0.185962 C * T$$

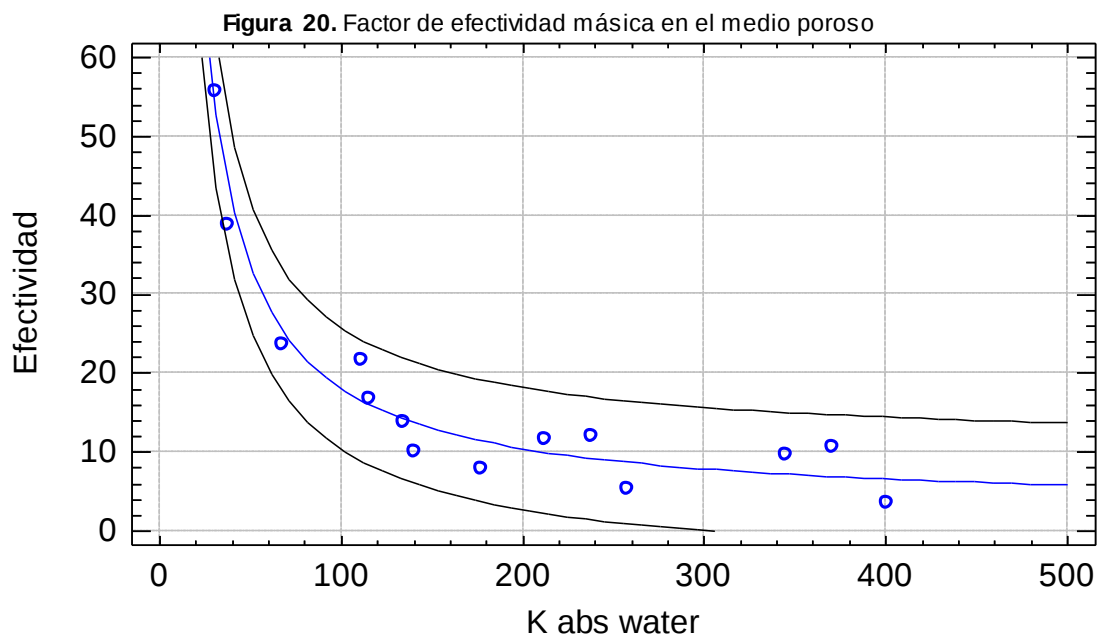
Donde C es la concentración del tratamiento expresado en % en peso y T la temperatura expresada en ° F. El rango de aplicación de estos modelos va determinado por el diseño experimental. Los modelos de calibración, la estimación de los parámetros y los rangos de aplicación son consignados en la Tabla 12 para cada diseño.

Tabla 12. Modelos de calibración y estimación de parámetros para cada sistema

Diseño experimental	Modelo de calibración	Estimación de parámetros	
CaCO_3/HCl	Y inversa Raíz de X $y = \frac{1}{a - b \sqrt{x}}$ y: cantidad disuelta [mg/L] x: tiempo [días]	$a = 60.263 - 2.58022 C - 0.071738 T$ $b = 0.356789 + 4.29984 C - 0.185962 T - 0.272541 C^2 + 0.185962 C * T$	
		Rangos de aplicabilidad 7.5 % $\leq C \leq 15$ % 100° F $\leq T \leq 200$ °F	Coefficiente de correlación R^2 -ajustado = 91.29 % R^2 -ajustado = 78.32 %
$\text{CaCO}_3/\text{EDTA}$	Doble raíz cuadrada $y = (a + b \sqrt{x})^2$ y: cantidad disuelta [mg/L] x: tiempo [días]	$a = 6.37242 - 65.7485 C + 0.0365913 T + 0.524365 C * T$ $b = -238.392 + 246,477 C + 2.69113 T - 1122.66 C^2 + 1.9449 C * T - 0.000677497 T^2$	
		Rangos de aplicabilidad 0.1 M $\leq C \leq 0.3$ M 150° F $\leq T \leq 250$ °F	Coefficiente de correlación R^2 -ajustado = 85.35 % R^2 -ajustado = 77.12 %
$\text{CaCO}_3/\text{Mezcla Acético Fórmico}$	Y inversa de X $y = \frac{1}{a - b x}$ y: cantidad disuelta [mg/L] x: tiempo [días]	$a = 466.82 - 23.0957 C - 1.70217 T + 0.089417 C * T$ $b = 738 - 38.0079 C - 2.85931 T - 0.154266 C * T$	
		Rangos de aplicabilidad 10 - 4 % $\leq C \leq 10 - 8$ % 150° F $\leq T \leq 250$ °F	Coefficiente de correlación R^2 -ajustado = 99.29 % R^2 -ajustado = 97.34 %
$\text{BaSO}_4/\text{DTPA}$	Lineal $y = a + b x$ y: % de disolución x: tiempo [horas]	$a = -3.48646 + 0.0317502 T$ $b = -0.1724 + 0.00455236 T$	
		Rangos de aplicabilidad 100° F $\leq T \leq 200$ °F	Coefficiente de correlación R^2 -ajustado = 86.87 % R^2 -ajustado = 86.89 %
$\text{BaSO}_4/\text{Bariex-H}$	Lineal $y = a + b x$ y: % de disolución x: tiempo [Horas]	$a = -2.15749 + 0.00200403 T$ $b = -0.768855 + 0.00882239 T$	
		Rangos de aplicabilidad 100° F $\leq T \leq 200$ °F	Coefficiente de correlación R^2 -ajustado = 87.12 % R^2 -ajustado = 84.45 %

Los modelos para la remoción de Barita, están ajustados a concentraciones de tratamiento del orden de 0.1 molar, dado que concentraciones más altas suponen % de remoción menores como ya se vio anteriormente.

3.2.2.3. *Factor de efectividad en el medio poroso.* Los modelos arriba descritos para cada sistema químico, describen los poderes de disolución de cada tratamiento con respecto a las variables tiempo, temperatura y concentración; sin embargo, no logran captar el fenómeno de disolución al interior del medio poroso. Con este fin se comparan los desempeños a nivel estático con los obtenidos en las pruebas de desplazamiento a fin de corregir los primeros.



Se encuentra una relación marcada entre la efectividad del tratamiento y la permeabilidad inicial de la roca, cuanto más permeabilidad se tiene, el tratamiento tiene menor efectividad másica, como se detalla en la Figura 20; en la gráfica el eje y corresponde a la efectividad másica del tratamiento (cantidad removida en cada experimento dividido la cantidad teórica obtenida por los modelos generados) y el eje x hace referencia a la permeabilidad absoluta al agua del plug, en línea azul el modelo ajustado, los puntos azules son las mediciones reales, las líneas en negro muestran el intervalo de confianza del modelo. EL modelo ajustado presenta un coeficiente de determinación ajustado de 94.76 %, y esta descrito bajo la siguiente ecuación:

$$Ectividad\ Másica = 3.06506 + \frac{1522.72}{K_{abs\ Water}}$$

Reorganizando:

$$M_{removida} = M_{teórica} \left(3.06506 + \frac{1522.72}{K_{abs\ Water}} \right)$$

La Figura 20 muestra todos los puntos obtenidos en cada uno de los 14 experimentos de *coreflooding* donde se aplicó un tratamiento de remoción. Se observa una dependencia inversa entre la cantidad que se puede remover de escama por el tratamiento y la permeabilidad absoluta del medio, indicativo esto que la escama se deposita en las gargantas de poros más que en el poro mismo para permeabilidades bajas y que en altas permeabilidades se deposita un tanto preferiblemente en los poros. En cuanto al fluido inundando el núcleo, claramente la superficie interna de la garganta poral es más fácilmente contactada, dado que depende de la velocidad de inyección, pero para la escama depositada al interior de los poros entran en juego fenómenos de difusión para llegar al contacto, repercutiendo en menores eficiencias de remoción.

3.2.2.4. *Permeabilidad de retorno.* La cantidad de escamas que se remueve del medio poroso, aunque muestra la eficiencia del tratamiento, no representan el cambio en la capacidad aportante de fluidos de la formación. Con este fin es necesario relacionar la cantidad de escama removida con la permeabilidad restaurada de la roca; mediante un modelo de la calibración se determina la relación entre ambas cantidades. Para ello se definen las variables:

$$EP = \frac{K_{o\ retorno}}{K_{o\ referencia}} \qquad EM = \frac{Masa_{removida}}{Masa_{depositada}}$$

Donde las permeabilidades están en mD y la masa en mg. El modelo de calibración arroja que la mejor relación entre EP y EM, se da con la siguiente función:

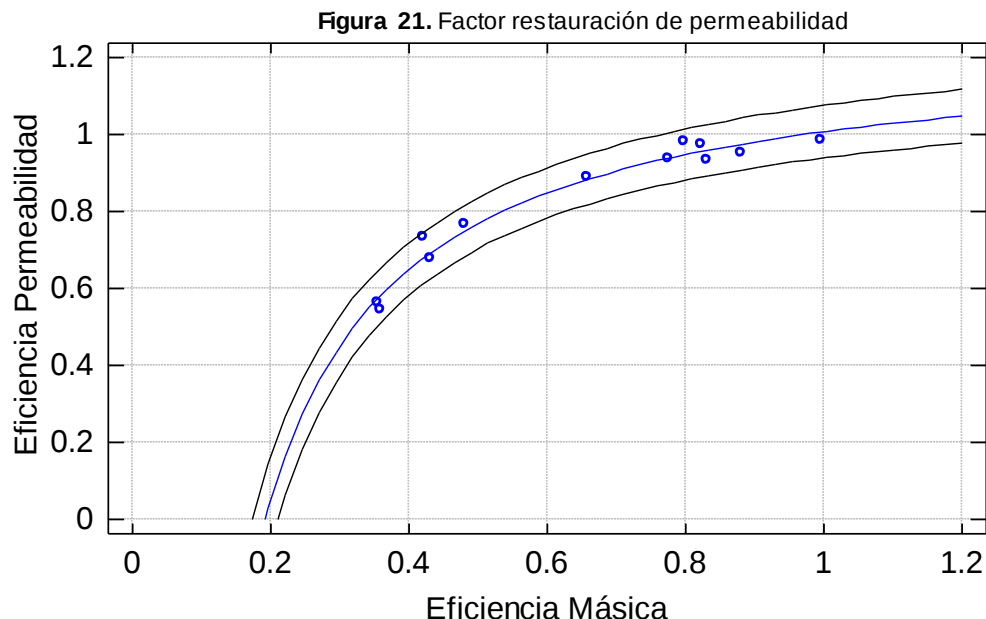
$$EP = 1.24537 - \frac{0.238176}{EM}$$

Reorganizando:

$$K_{o\ retorno} = K_{o\ retorno} \left(1.24537 - \frac{0.238176}{EM} \right)$$

El modelo arriba necesita como dato de entrada la permeabilidad efectiva de la roca al aceite.

La Figura 21 muestra la gráficamente la relación entre EK y EM, y su ajuste con el modelo planeado, con coeficiente de determinación ajustado de 97.95 %, determina la permeabilidad restaurada esperada por aplicación de los modelos antes descritos.



3.2.3. Módulo Fenomenológico de Remoción de Escamas Inorgánicas M-FREI. Adicionalmente a los modelos desarrollados, para mejorar los resultados que puede proporcionar, se planteó un diagrama de flujo que permite realizar un análisis más integral del problema, implementando una serie de restricciones que tienden a evitar posibles inconvenientes y economizar costos.

3.2.3.1. *Restricciones.* La decisión de aplicar un tratamiento no solo pasa por saber cuál es el más efectivo a determinadas condiciones, la idea de estos tratamientos es no generar problemas adicionales y optimizar costos. Por ello es necesario tener en cuenta las siguientes recomendaciones:

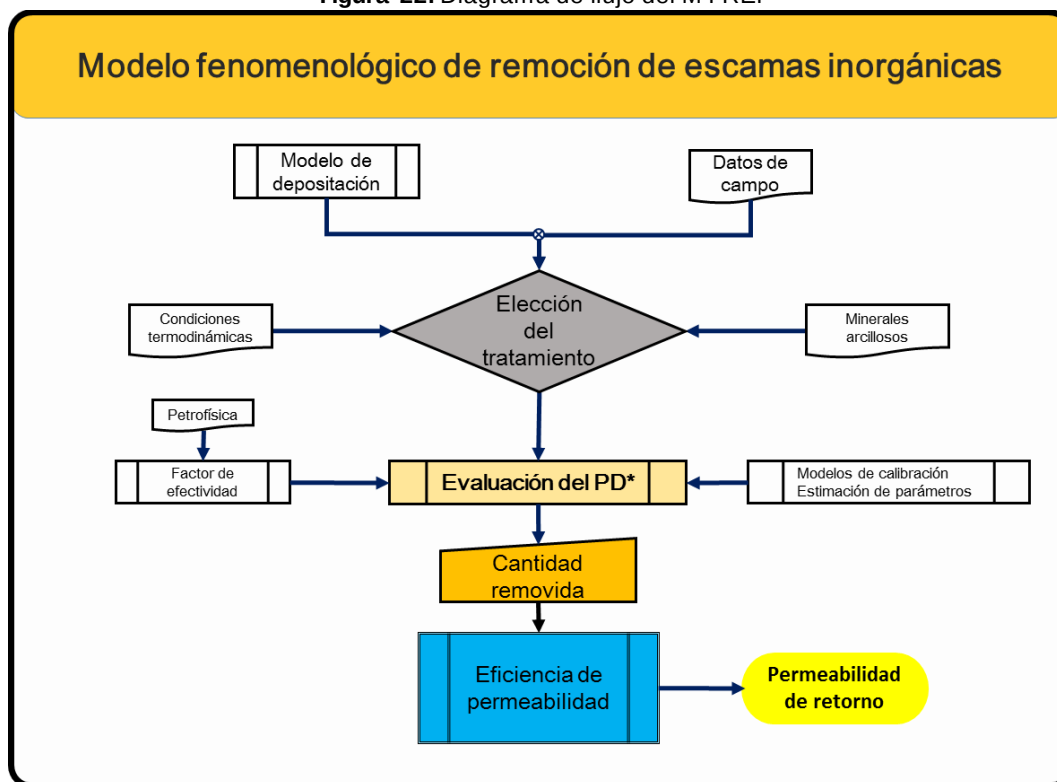
- HCl se usa a temperaturas inferiores de 200 ° F y siempre se usa con inhibidor de corrosión, para remoción de escamas de CaCO_3 .
- La presencia de Clorita por encima de 5 % condiciona el uso de HCl, dado la generación de daño adicional.
- Por encima de los 200 ° F va ser preferible el uso de mezclas fórmico - acético o EDTA, dependiendo de quién genere mejores resultados a las condiciones del pozo.
- Los costos de los tratamientos van en este orden $\text{HCl} < \text{Acético-Fórmico} < \text{EDTA}$, por tanto, así serán priorizados los tratamientos, si se cumplen las anteriores recomendaciones.
- Los compuestos de barita serán removidos por el tratamiento que de mejores resultados.

Dichas recomendaciones van incorporadas en la elección del tratamiento. En la Figura 22 se esboza el diagrama general del Módulo Fenomenológico de

Remoción de Escamas Inorgánicas (M-FREI), en el que inicialmente el usuario debe ingresar los datos para simular la depositación o estimaciones ya realizadas en campo de la cantidad depositada y de radio alterado.

3.2.3.2. *Estructura del módulo.* Se debe partir del conocimiento de las condiciones de campo para estimar los volúmenes de tratamiento a usar, de no contar con dicha data de campo, el módulo puede inferir una cantidad de escama a remover por medio del modelo de depositación. En la elección del posible tratamiento entra a jugar las restricciones vistas en el numeral anterior.

Figura 22. Diagrama de flujo del M-FREI



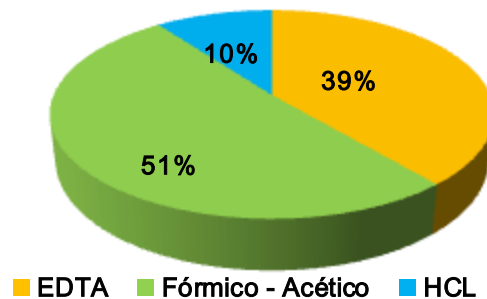
Luego del posible tratamiento se entra a evaluar al poder de disolución de los tratamientos que no posean restricciones, para ello se utilizan los modelos ajustados, las correcciones de eficiencia másica y finalmente por medio de la eficiencia de permeabilidad se calcula la permeabilidad esperada luego del tratamiento.

El diagrama de flujo de la Figura 22 obedece a la secuencia de pasos para la aplicación de los modelos. Dicho algoritmo será programado e incorporado a una Herramienta Integrada de Daño de Formación por Escamas Inorgánicas, que es una iniciativa de investigación fruto de la SINERGIA entre el GEE y la Universidad Industrial de Santander, que busca dar soluciones integrales a esta problemática de forma más rápida y efectiva.

4. VALIDACIÓN DEL MODELO EN TRATAMIENTOS APLICADOS

Con el fin de corroborar la aplicabilidad en campo de los modelos desarrollados, se compararon los resultados de los modelos desarrollados con información del GEE. En total se cuenta con información de 46 tratamientos, aplicados en 18 campos, en los cuales se utilizaron como fluido de estimulación Ácido Clorhídrico, EDTA y mezcla Ácido Fórmico / Acético para remover escamas de Carbonato de Calcio. En la Figura 23 se muestra la distribución de los tratamientos aplicados.

Figura 23. Distribución de tratamientos del GEE



Los tratamientos fueron aplicados en campos del GEE, entre el año 2010 y el año 2014. El factor más importante a la hora de elegir los candidatos para la comparación fue que el reporte de resultados contara con un análisis de *backflow*, reduciéndose así la lista a solo 7 tratamientos de 3 campos, como se presenta en la Tabla 13.

Tabla 13. Lista de tratamiento aplicados por el GEE

Pozo	Año	Tipo de fluido
S1	2012	HCl
S2	2011	HCl
S2	2011	EDTA
S2	2012	EDTA
S2	2013	EDTA
S2	2014	EDTA
S3	2014	EDTA

Los pozos se codificaron como aparece en la Tabla 13, los tratamientos con los cuales se procede a realizar la evaluación corresponde a EDTA y HCl. Es importante aclarar que los trenes de tratamientos fueron aplicados para remover conjuntamente varios tipos de daño, por lo tanto, solamente se analiza el tratamiento desde el punto de vista de cantidad disuelta.

Un tratamiento de 60 Bbl de HCl al 7.5 % realizado sobre el pozo S1 con un tiempo de remojo de 4 horas, fue realizado en agosto de 2011, los análisis de *backflow* que se relacionan a continuación, detallan una cantidad removida de aproximadamente 152.3 kg de CaCO_3 .

Tabla 14. Análisis de backflows para el tratamiento

Fecha Toma de Muestra	NET VOLUME (Bbls)	pH @ 25 C	Calcio (mg/lit)	Ca Vol (Kgs)
Julio 28 / 2011	Línea Base	7.18	1326	
Agosto 08 / 2011	0	6.26	438	0.0
Agosto 08 / 2011	55	5.34	347	0.0
Agosto 08 / 2011	50	6.06	991	0.0
Agosto 08 / 2011	33	5.3	900	0.0
Agosto 08 / 2011	17	4.05	1356	0.1
Agosto 08 / 2011	60	4.01	1328	0.0
Agosto 08 / 2011	60	3.76	1354	0.3
Agosto 08 / 2011	63	5.21	1391	0.7
Agosto 08 / 2011	62	5.24	1349	0.2
Agosto 08 / 2011	140	5.4	1480	3.7
Agosto 08 / 2011	145	5.7	1496	4.2
Agosto 08 / 2011	110	6.16	1596	5.1
Agosto 08 / 2011	135	6.4	1414	2.0
Agosto 08 / 2011	130	6.47	1406	1.8
Agosto 08 / 2011	125	6.48	1434	2.3
Agosto 09 / 2011	205	6.58	1534	7.3
Agosto 09 / 2011	495	6.87	1507	15.2
Agosto 09 / 2011	245	7.01	1760	18.1
Total Calcio				60.9
Total de Carbonato de Calcio				152.3

Los *backflow* se toman hasta que el pH vuelve a valores cercanos a los de la línea base, dato del 28 de Julio en la tabla de arriba. El exceso de calcio en los efluentes comparados con el de la línea base, corresponden al disuelto por el tratamiento. Luego se lleva la cantidad de Calcio a Carbonato de Calcio aplicando la relación estequiométrica correspondiente.

La aplicación del modelo correspondiente según el sistema químico (ver tabla 12), se obtiene un poder de disolución de 5.7 Kg/Bbl (realizando la conversión apropiada). El valor de temperatura aplicada en el modelo fue de 180°F, que corresponde a la del pozo analizado. Para 60 Bbl de tratamiento se tiene entonces una cantidad removida, sin corregir por el EM, de 342.1 Kg, corregida con un EM igual a 44.2 %, basados en una permeabilidad de 37 mD, se obtiene una masa removida a condiciones de pozo de 151.3 Kg. Realizando el procedimiento para los análisis del resto de tratamientos, se obtienen los resultados consignados en la tabla 15.

Tabla 15. Comparación de resultados reales vs M-FREI

Pozo	Año	Tipo de fluido	Cantidad removida real [Kg]	Cantidad removida teórica [kg]
S1	2012	HCl	142.2	151.2
S2	2011	HCl	152.3	151.3
S2	2011	EDTA	147.6	156.0
S2	2012	EDTA	133.0	143.5
S2	2013	EDTA	1198.0	100.9
S2	2014	EDTA	35.5	46.24
S3	2014	EDTA	-	-

El análisis estadístico arroja que el ajuste de los datos reales y los encontrados por el modelo tienen un porcentaje de error no mayor al 10%, con un coeficiente de determinación ajustado del 98%, salvo los tratamientos aplicados en los pozos S2 y S3 en 2014, al parecer los datos del reporte son incongruentes, presentan un análisis de efluentes incorrecto o incompleto.

5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un módulo para predecir la disolución de las escamas más frecuentes en las operaciones del GEE en Colombia (CaCO_3 y BaSO_4), esto permitirá mejorar el porcentaje de éxito en los tratamientos aplicados por parte del GEE. Los modelos desarrollados para predecir el comportamiento en yacimiento de los tratamientos más ampliamente aplicados para remover escamas, son función de la temperatura, el tiempo, concentración y tipo de tratamiento; los sistemas estudiados (CaCO_3/HCl , $\text{CaCO}_3/\text{EDTA}$, $\text{CaCO}_3/\text{acético-fórmico}$, $\text{BaSO}_4/\text{EDTA}$, $\text{BaSO}_4/\text{DTPA}$) tienen coeficientes de correlación superiores al 77 % y fueron comparados contra datos de tratamientos aplicados en el GEE, encontrando un buen ajuste.

Las pruebas experimentales mostraron que el lugar donde se dé la depositación de la escama es fundamental a la hora de determinar la eficiencia del tratamiento; en permeabilidades bajas donde la escama se deposita preferiblemente en las gargantas de poros el tratamiento es más efectivo, mientras que en las altas permeabilidades donde se da una depositación más homogénea (tanto en las gargantas como en los poros) la eficiencia del tratamiento es menor.

El cambio en el poder de disolución a nivel de medio poroso sufre una drástica reducción, dado que se disminuye la velocidad con que las moléculas de los reactantes entran en contacto, dichas reducciones dependiendo de las condiciones y del fluido utilizado pueden variar desde el 50 % hasta alrededor del 90 %.

Los experimentos visualizaron cada una de las velocidades que gobiernan fenómenos de disolución, en el sistema con $\text{HCl} - \text{CaCO}_3$ la velocidad a la que llega a la interfase el ácido es la limitante, en los sistemas $\text{EDTA} - \text{CaCO}_3$ y $\text{Acético/Fórmico} - \text{CaCO}_3$ la cinética se ve limitada por la velocidad de disociación de ellos y finalmente en la disolución de Barita ambos fluidos (EDTA y DTPA) la cinética de la reacción la limitan la velocidad a la que los productos de la reacción se alejan de la interfase líquido – sólido.

6. RECOMENDACIONES

Aplicar la misma metodología para desarrollar modelos con otros fluidos de tratamiento, como el HEDTA, GLDA.

Incorporar relaciones para describir la cantidad de aditivos como surfactantes, estabilizadores, inhibidores de corrosión, entre otros; necesarios bajo diversas condiciones termodinámicas y mineralógicas.

Incorporar a la herramienta de decisión, un análisis de costos del tratamiento, para generar mejores recomendaciones del tratamiento a aplicar.

Generar modelos de remoción para otras escamas, como Sulfato de Calcio, Sulfato de Estroncio, Carbonato de Hierro.

Realizar estudios de corrosión e incorporar al M-FREI.

BIBLIOGRAFÍA

A. PUTNIS, C. PUTNIS y J. PAUL, "The Efficiency of a DTPA-Based Solvent in the Dissolution of Barium Sulfate Scale Deposits". SPE 29094. 1995.

Ahmed I. RABIE, Mohamed A. MAHMOUD y Hisham A. NASR-EL-DIN. "Reaction of GLDA with Calcite: Reaction Kinetics and Transport Study". SPE 139816. 2011.

BUIJSE, M., DE BOER, P., BREUKEL, B., y BURGOS, G. (2004, August 1). "Organic Acids in Carbonate Acidizing". Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/82211-PA.

C. A. FRANCO, A. RESTREPO, L. G. ACOSTA and E. JUNCA, "SDLA: Fighting Skin Damage in Colombian Fields--A War Story". SPE 98136. 2006.

C. A. FRANCO, J. I. BAHAMON PEDROZA, J. G. GONZALEZ MOSQUERA, J. F. ZAPATA ARANGO, C. C. GARCIA, W. A. HENAO, J. C. ORTIZ y K. MADERA, "Formation Damage Modeling Improves Well Candidate Selection and Stimulation Treatment Design in Western Area of Putumayo Basin, Colombia," society of Petroleum Engineers, no. 152400, 2012.

C.A. DE WOLF, E. BANG, A. BOUMAN, W. BRAUN, E. DE OLIVEIRA y H. NASR-EL-DIN. "Evaluation of Environmentally Friendly for Applications in Oil and Gas Industry". SPE 168145. 2014.

C.M. SHAUGHNESSY y W.E. KLINE. "EDTA removes Formation damage at Prudhoe Bay". Journal of Petroleum Technology. 1983.

CHANG, F. F., NASR-EL-DIN, H. A., LINDVIG, T., y QUI, X. W. (2008, January 1). Matrix Acidizing of Carbonate Reservoirs Using Organic Acids and Mixture of HCl and Organic Acids. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/116601-MS.

CHATELAIN, J. C., SILBERBERG, I. H. y SCHECHTER, R. S. (1976, August 1). Thermodynamic Limitations in Organic-Acid/Carbonate Systems. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/5647-PA.

Christine V. PUTNIS, Magdalena KOWACZ, Andrew PUTNIS. "The mechanism and kinetics of DTPA-promoted dissolution of barite". Applied Geochemistry. Volume 23. Issue 9. September 2008. Pages 2778-2788. ISSN 0883-2927, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.07.006>.

CIVAN, Faruk. "Reservoir formation damage: fundamentals, modeling, assessment, and mitigation ". Houston: Gulf Publishing Company- Book Division - . 2007. ISBN: 0-88415-301-0.

CLEMMIT, A. F., BALLANCE, D. C. y HUNTON, A. G. (1985, January 1). "The Dissolution Of Scales In Oilfield Systems". Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/14010-MS

D. PATTERSON, M. KENDRICK, W. WILLIAMS y M. JORDAN. "Squimulation – Simultaneous Well Stimulation and Scale Squeeze Treatment in Deep-Water, West Africa". SPE 151957. 2012.

ECONOMIDES, Michael; KENNETH G., Nolte. "Reservoir Stimulation". Thrid Edition. Jhon Wiley and Sons 2000. 824 p.

FREDD, C. N. y FOGLER, H. S. "The influence of chelating agents on kinetics of calcite dissolution". J. Colloid. Interf. Sci. 204 (1).187-197.1998b.

FREDD, C. N. y FOGLER, H. S. "The kinetics of calcite dissolution in acetic acid solutions". Chem. Eng. Sci. 53(22): 3863-3874. 1998a.

Goyer RA, Falk HL, Hogan M. 1981. "Renal tumors in rats given trisodium nitrilotriacetic acid in drinking water for 2 years". J Natl Cancer Inst 66(5): 869-880.

H.A. BAKAR, I.C. XIANLUNG, B.M. NADZRIM.A. SAYED, H.A. NASR-EL-DIN y C.A. DE WOLF. "Emulsified Chelating Agent: Evaluation of an Innovative Technique for High Temperature Stimulation Treatments". SPE 166335. 2013.

Henry A. OHEN, Lee E. WILLIAMS, Jack D. LYNN y Liaqat ALI. "Assessment and Diagnosis of Inorganic-Scalling Potential Using Near-Infrated Technology for Effective Treatment". SPE Production & Facilities. 2004.

I. LAKATOS y J. LAKATOS-SZABÓ. "Potential Of Direfent Polyamino Carboxylic Acids as Barium and Strontium Sulfate". SPE 94633. 2005.

ISLAS SILVA, Carlos. "Manual de estimulación matricial de pozos petroleros". Colegio de Ingenieros Petroleros de México. 1991. 81páginas.

J. ARRIETA. "Desarrollo de una herramienta computacional para la predicción de precipitados inorgánicos en sistemas de producción de crudo". Universidad Industrial de Santander. 2016.

J.N. LePAGE, C.A. DE WOLF, H.A. NASR-EL-DIN y J.H. BELEMEAAR. "An Environmentally Friendly Stimulation Fluid for High-Temperature Applications". SPE Journal. 2011.

K. DONG, X. JIND. ZHU y A.D. HILL. "The Effect of Core Dimensions on the Optimum Acid Flux in Carbonate Acidizing". SPE 168146. 2014.

K.S. SORBIE, MingDong YUAN, M.M. JORDAN. "Application of a Scale Model to Improve Field Squeeze Treatment Design". SPE 28885. 1994.

Kang-Shi WANG, Yongchun TANG, Patrick J. SHULER, Kai DUNN, Bruce E. KOEL, Teh Fu YEN. "Effects of Scale dissolvers on Barium sulfate deposits: a macroscopic and microscopic study". Corrosión Paper No. 02309. 2002.

Kris U. RAJU. "Successful Scale Mitigation Strategies in Arabian Oil Fields". SPE 121679. 2009.

LI, L., NASR-EL-DIN, H. A., CHANG, F. F., LINDVIG, T.. "Reaction of Simple Organic Acids and Chelating Agents with Calcite". International Petroleum Technology Conference. doi:10.2523/12886-MS. 2008, January 1.

M.A. MAHMUOD, H.A. NASR-EL-DIN, C.A. DE WOLF, A.K. ALEX. "Sandstone Acidizing Using a New Class of Chelating Agents". SPE 139815. 2011.

M.A. MAHMUOD, H.A. NASR-EL-DIN, C.A. DE WOLF, J.N. LePAGE, J.H. BELEMEAAR. "Evaluation of a New Environmentally Friendly Chelating Agent for High-Temperature Applications". SPE Journal. 2011.

M.A. MAHMUOD, H.A. NASR-EL-DIN, C.A. DE WOLF, J.N. LePAGE. "An Effective Stimulation Fluid for Deep Carbonate Reservoirs: A Core Flood Study". SPE 131626. 2010.

M.A. MAHMUOD, H.A. NASR-EL-DIN, C.A. DE WOLF, J.N. LePAGE. "Stimulation of Carbonate Reservoirs Using GLDA (Chelating Agent) Solutions". SPE 132286. 2010.

M.A. MAHMUOD, H.A. NASR-EL-DIN, C.A. DE WOLF. "Removing Formation Damage and Stimulation of Deep Illitic-Sandstone Reservoir Using Green Fluids". SPE 147395. 2011.

M.A. SAYED, H.A. NASR-EL-DIN, C.A. DE WOLF. "Emulsified Chelating Agent: Evaluation of an Innovative Technique for High Temperature Stimulation Treatments". SPE 165120. 2013.

M.M. JORDAN, E.J. MACKAY. "The Challenge of Modeling and Deploying Diversion for Subsea Scale Squeeze Application". SPE 121376. 2009.

M.M. JORDAN. "Simultaneous Well Stimulation and Scale Squeeze Treatment in Carbonate Reservoirs". SPE 164097. 2013.

M.M. JORDAN. "Simultaneous Well Stimulation and Scale Squeeze Treatment in Sandstone and Carbonate Reservoirs". SPE 156804. 2012.

Michael GOLAN, Curtis H. WHITSON. "Well performance". Prentice Hall, 1991. ISBN 0139466096, 9780139466090. 669 páginas.

O. VAZQUEZ, E. MACKAY, Myles JORDAN. "Modeling the Impact of Diesel vs. Water Overflush Fluid on Scale-Squeeze-Treatment Lives Using a Two-Phase Near-Wellbore Simulator". SPE Production & Operations. 2009.

O. VAZQUEZ, E.J. MACKAY, K.S. SORBIE. "Modelling of Nonaqueous and Aqueous Scale-Inhibitor Squeeze Treatment". SPE 106422. 2007.

P.S. SMITH, C.C. CLEMENT JR., A. MENDOZA ROJAS. "Combined Scale Removal and Scale Inhibition Treatments". SPE 60222. 2000.

Pu CHUNSHENG, Shi DAOHAN, Zhao SHUSHAN, Xu HONGXING, Shen HUA'NAN. "Technology of Removing Near Wellbore Inorganic Scale Damage by High Power Ultrasonic Treatment". Petroleum Exploration and Development, Volumen 38 (2) pag 243-283. 2011.

R.J. BRAUNSTON. "Investigation of well Damage case history". SPE 10040. 1982.

SANDOVAL, María Eugenia. "Diagénesis de areniscas". Ed. Illustrated. CDCH UCV, 2000. 414 p. ISBN: 9800015876.

V. TANTAYAKOM, H.S. FOGLER, S. CHAVEDEJ. "Study of Scale Inhibitor Reactions in Precipitation Squeeze Treatment". SPE 92771. 2005.

VILLAR, Álvaro. Modelo determinístico de diagnóstico de daño a la formación por depositación de escamas de CaCO_3 , aplicable a los campos colombianos del grupo empresarial Ecopetrol. Tesis de Maestría. Universidad Industrial de Santander. 2017.

W. BRAUN, H.A. NASR-EL-DIN, C.A. DE WOLF. "Improved Health, Safety and Environmental Profile of a New Field Proven Stimulation Fluid". SPE 157467. 2012.

W. W. FREINER, David WILSON, Druce CRUMP, Ladell JONES. "Use of Highly Acid-Soluble Chelating Agents in Well Stimulation Services". SPE 63242. 2000.

W.W. FREINER, M. RAINEY, D. WILSON, D. CRUMP, L. JONES. "A Biodegradable Chelating Agents is Developed for Stimulation of Oil and Gas Formations". SPE 80597. 2003.