

**DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL PARA LA
PREDICCIÓN DE PRECIPITADOS INORGÁNICOS EN SISTEMAS DE
PRODUCCIÓN DE CRUDO**

JESÚS DAVID ARRIETA GARRIDO, Ing. Químico

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

2016

**DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL PARA LA
PREDICCIÓN DE PRECIPITADOS INORGÁNICOS EN SISTEMAS DE
PRODUCCIÓN DE CRUDO**

JESÚS DAVID ARRIETA GARRIDO, Ing. Químico

**Trabajo de Grado para optar por el título de Magíster en Ingeniería
Química**

Director

Cristian Blanco Tirado, Ph.D.

Codirector

Luis Felipe Carrillo Moreno, M.Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
MAESTRÍA EN INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

*No matter how bad it is,
or how bad it gets,
I'm going to MAKE IT.*

-Les Brown-

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. MARCO TEÓRICO/ESTADO DEL ARTE	22
1.1 COMPUESTOS DISUELTOS EN AGUA	22
1.2 TIPOS DE <i>SCALE</i>	23
1.2.1 Sulfatos	24
1.2.1.1 Sulfato de Bario	25
1.2.1.2 Sulfato de Estroncio	25
1.2.1.3 Sulfato de Calcio	26
1.2.2 Carbonatos	27
1.2.2.1 Carbonato de Calcio	27
1.2.2.2 Carbonate de Hierro	27
1.2.3 Sulfuros	28
1.2.3.1 Sulfuro de Hierro	28
1.3 FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS	29
1.3.1 Equilibrio químico	29

1.3.2 Constante del producto de solubilidad	30
1.4 EFECTOS DE LA TEMPERATURA Y PRESIÓN SOBRE LA CONSTANTE DE PRODUCTO DE SOLUBILIDAD	32
1.4.1 Temperatura	32
1.4.2 Presión	33
1.5 PREDICCIÓN DE <i>SCALES</i>	34
1.6 ANTECEDENTES Y SITUACIÓN ACTUAL DE LA PREDICCIÓN DE <i>SCALES</i>	35
1.7 MODELOS TERMODINÁMICOS PARA EL CÁLCULO DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y FUGACIDAD	38
1.7.1 Modelo de Debye-Hückel y Ecuación de Davies	39
1.7.2 Modelo de Pitzer	40
1.7.3 UNIQUAC Extendido	42
1.7.4 E-NRTL	43
1.7.5 Ecuaciones cúbicas de estado	43
2. HIPÓTESIS	45
3. OBJETIVOS	45
3.1 OBJETIVO GENERAL	45
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	45

4. METODOLOGÍA	47
4.1 ANÁLISIS DE AGUA DE PRODUCCIÓN Y CONDICIONES OPERACIONALES DE TEMPERATURA Y PRESIÓN	47
4.2 SELECCIÓN DE MODELOS TERMODINÁMICOS	48
4.3 ADQUISICIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES, VOLÚMENES MOLARES, CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD	50
4.4 RUTINA DE CÁLCULOS CASO BASE	51
4.4.1 Electroneutralidad	51
4.4.2 pH	53
4.4.3 Densidad	53
4.4.4 Índice de Saturación y cantidad máxima precipitada	54
4.4.5 Co-precipitación	55
4.5 VALIDACIÓN DE CADA UNA DE LAS PREDICCIONES GENERADAS	56
4.6 DESARROLLO DE LA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL	56
4.6.1 Variables de entrada	57
4.6.2 Variables de salida	57
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	59
5.1 ECUACIÓN CÚBICA DE ESTADO (SOAVE-REDLICH-KWONG)	59

5.1.1 Coeficientes de fugacidad	59
5.1.2 Solubilidad del CO ₂	60
5.1.3 Solubilidad del H ₂ S	61
 5.2 COMPARACIÓN DE MODELOS TERMODINÁMICOS DE ACTIVIDAD	 62
5.2.1 Solubilidad de scale tipo Sulfato	62
5.2.2 Solubilidad de Carbonato de Calcio (CaCO ₃)	64
 5.3 COMPARACIÓN DE HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES COMERCIALES	 65
 5.4 VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA GENERADA	 67
 6. CONCLUSIONES	 79
 BILIOGRAFÍA	 81
 ANEXOS	 101

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Especies disueltas en agua	23
Tabla 2. Tipos de <i>scales</i>	24
Tabla 3. Situación actual para la predicción de <i>scales</i>	36
Tabla 4. Herramientas computacionales de uso académico y comercial	37
Tabla 5. Rangos composicional para agua de producción colombianos	49
Tabla 6. Variables de entrada	57
Tabla 7. Variables de salida	58
Tabla 8. Comparación entre modelo de Devie-Hückel-Davies y el modelo de Pitzer para <i>scales</i> tipo Sulfatos	63
Tabla 9. Comparación entre modelo de Devie-Hückel-Davies y el modelo UNIQUAC Extendido para CaCO_3	65
Tabla 10. Análisis de agua para validación	67
Tabla 11. Resultados obtenidos por ScaleChem 9.2 y este trabajo de investigación	68

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Fig. 1. Tubería bloqueada por scales (Sandengen, 2006)	18
Fig. 2. Costo total estimado en USD 1.4 billones anuales generados por scales	19
Fig. 3. Localización de análisis de agua de producción asociados a campos productores del grupo empresarial Ecopetrol S.A	48
Fig. 4. Diagrama de flujo caso base	52
Fig. 5. Efecto de Co-precipitación con efecto de ión común	55
Fig. 6. Coeficientes de fugacidad del CO ₂ y H ₂ S en función de la temperatura y presión	60
Fig. 7. Solubilidad del CO ₂ en agua a diferentes temperaturas y presiones	61
Fig. 8. Solubilidad del H ₂ S en agua	61
Fig. 9. Predicción de la solubilidad del BaSO ₄ mediante Devie-Hückel-Davies (izquierda) y el modelo de Pitzer (derecha)	62
Fig. 10. Predicción de la solubilidad del SrSO ₄ mediante Devie-Hückel-Davies (izquierda) y el modelo de Pitzer (derecha)	62

Fig. 11. Predicción de la solubilidad del $\text{CaSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mediante Devie-Hückel-Davies (izquierda) y el modelo de Pitzer (derecha)	63
Fig. 12. Predicción de la solubilidad del CaCO_3 mediante Devie-Hückel-Davies (izquierda) y el modelo de UNIQUAC Extendido (derecha)	64
Fig. 13. Predicciones de la cantidad máxima precipitada del CaCO_3 en función de la temperatura	66
Fig. 14. Predicciones de la cantidad máxima precipitada del BaSO_4 en función de la temperatura y presión	66
Fig. 15. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la temperatura para el campo A1	69
Fig. 16. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la presión para el campo A1	71
Fig. 17. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la temperatura para el campo A2	72
Fig. 18. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la presión para el campo A2	73
Fig. 19. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la temperatura para el campo A3	74
Fig. 20. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la presión para el campo A3	76

Fig. 21. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la temperatura para el campo A4 77

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Indices de Saturación y cantidad máxima precipitada	101
Anexo B. Ecuaciones adicionales y parámetros de interacción para el modelo de Pitzer.	102
Anexo C. Ecuaciones del modelo UNIQUAC Extendido y parámetros de interacción.	109
Anexo D. Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong y reglas de mezclado	114
Anexo E. Constates de producto de solubilidad y de equilibrio	117
Anexo F. Diagrama de flujo ScalePrediction_v1	119

RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE UNA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL PARA LA PREDICCIÓN DE PRECIPITADOS INORGÁNICOS EN SISTEMAS DE PRODUCCIÓN DE CRUDO *

AUTOR: JESUS DAVID ARRIETA GARRIDO **

PALABRAS CLAVES: Escamas inorgánicas, Modelos termodinámicos de interacción iónica, Ecuación de estado.

DESCRIPCIÓN:

La predicción de de escamas minerales es uno de los problemas mas persistentes y cotosos en la industria del petróleo y gas, debido a que las escamas minerales conllevan a la pérdida de la permeabilidad, reducción del area de pozos productores e inyectores y bloqueos en instalaciones de superficie generando una caída en la producción de hidrocarburos y un alto costo en mantenimiento. en este contexto, el primer paso práctico es obtener una confiable estimación usando un metro capaz de identificar cual material inorgánico y su máxima cantidad precipitada va a precipitar bajo diferentes condiciones operacionales (temperatura, presión y composición).

Como respuesta a ello, en los recientes años, numeroso trabajos han sido enfocados en el desarrollo de métodos simples y confiables que permiten la predicción con un alto grado de exactitud del comportamiento del material inorgánico bajo un alto rango de condiciones operacionales, evitando problemas económicos en la producción de hidrocarburos.

En este trabajo, los modelos termodinámicos de interacción iónica (Debye-Hückel, Pitzer y Extended UNIQUAC) y una ecuación de estado (Soave-Redlich-Kwong), fueron usadas para predecir el tipo y la cantidad máxima precipitada del material inorgánico precipitado y comparada con una herramienta computacional comercial (ScaleChem). Basado en los resultados obtenidos, la metodología propuesta es adecuada para la predicción de materiales inorgánicos con una excelente exactitud respecto a las predicciones generadas por el software comercial bajo ciertas condiciones operacionales, dando como resultado una correcta y confiable predicción de escamas minerales en procesos de petróleo y gas.

*Tesis de Maestría.

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Maestría en Ingeniería Química. Directores Ph.D., Cristian Blanco Tirado, codirector: M.Sc., Luis Felipe Carrillo

ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT A COMPUTATIONAL TOOL TO PREDICT SCALE TENDENCY FOR OIL & GAS PRODUCTION *

AUTHOR: JESUS DAVID ARRIETA GARRIDO **

KEYWORDS: Scales, Thermodynamic Ion Interaction Models, Equation of State.

DESCRIPTION:

Precipitation of mineral scales is one of the most sedulous and expensive operational problems in Oil & Gas Industry, because mineral scales may lead to severe permeability loss, reduces flow areas of productions and injections wells and breakdown of production facilities equipment generating a hydrocarbon production drop and high maintenance costs. In this context, the first practical step is to obtain an accurate estimation using a reliable method able to identify which mineral scales and maximum amount are going to precipitate under different reservoir operating conditions (temperature, pressure and composition).

As a response, in recent years, many works have been focused on the development of a simple and reliable method that allows the prediction, with high accuracy, of the inorganic scales behaviour under wide ranges of operating conditions, preventing production and economical issues.

In this study thermodynamic ion interaction models (Debye-Hückel, Pitzer and Extended UNIQUAC) and equation of state (Soave-Redlich-Kwong), were used to to predict the type and the amount of mineral scales precipitated and compared with a commercial software (ScaleChem). Based on the results shown, the methodology proposed is adequate for mineral scales prediction with excellent accuracy than software prediction under a range of operating conditions, resulting in the reliable and correct prediction of mineral scales precipitation in Oil & Gas processes.

*Master of Science Thesis.

**Physical Chemistry Faculty. Chemical Engineering Department, Master in Chemical Advisors: Ph.D. Cristian Blanco Tirado, M.Sc. Luis Felipe Carrillo.

INTRODUCCIÓN

El transporte constante de hidrocarburos desde el yacimiento hasta la superficie es de vital importancia en la producción de la industria petrolera para satisfacer la demanda energética mundial. Mantener constante el flujo en yacimientos, es una tarea que involucra varios procesos, uno de ellos es la inyección de fluidos que permite el incremento de la producción de hidrocarburos por arrastre, técnica que por obligación es usada en campos de producción de crudo.

En el yacimiento, los fluidos en la formación (gas, crudo y agua) se encuentran en equilibrio con sus alrededores a presión y temperatura constante. Cuando se extrae el hidrocarburo a la superficie, ya sea por presión natural del yacimiento o por inyección de fluidos (salmuera) el equilibrio termodinámico es perturbado generando la precipitación de compuestos minerales en sistemas de producción de crudo (Frenier et al., 2008).

La precipitación de compuestos minerales es uno de los problemas más comunes y persistentes en la gran mayoría de procesos de la industria del petróleo y gas. Una vez precipitado el material inorgánico puede generar depósitos cristalinos en equipos que integran el sistema de producción de crudo. Estos depósitos conocidos como *scales* ocasionan bloqueos en líneas de flujo, pozos inyectoros y productores y daño de la formación (Mackay, 2007; Kamari et al., 2014). Esto conduce a la disminución del área de flujo de los pozos mostrada en la Fig 1 (Sandengen, 2006), aumentando el costo de mantenimiento y operación ocasionados por bloqueos y en el peor de los casos el abandono total debido a la severidad del depósito generado (Sorbie & Mackay, 2000).

Fig. 1. Tubería bloqueada por *scales*.



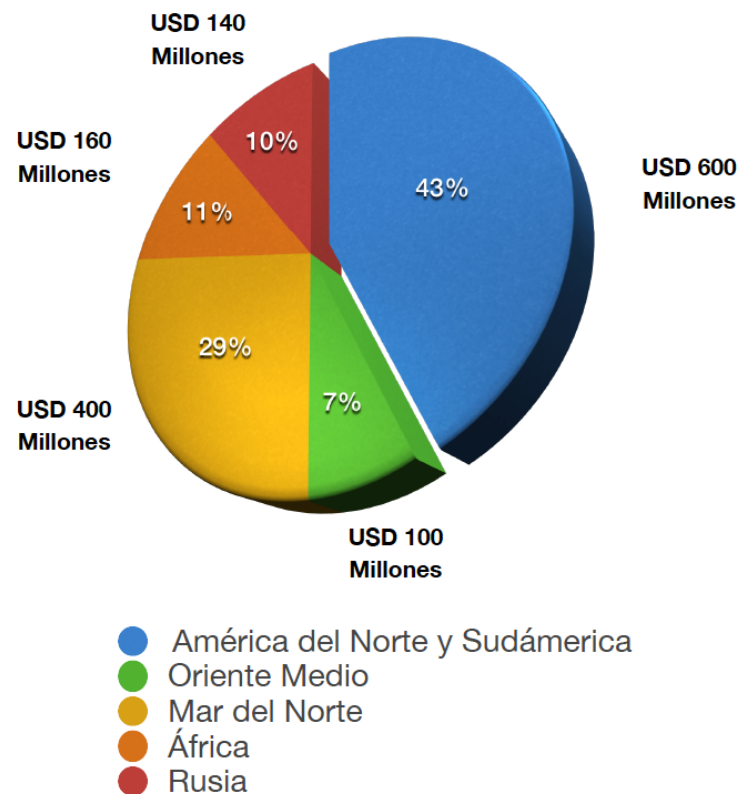
Sandengen, 2006.

La formación de aglomerados moleculares o la formación de cristales que quedan suspendidos en el medio acuoso como resultado de la perturbación del equilibrio termodinámico y sus alrededores se conoce como precipitación. La precipitación de minerales a partir del agua de formación asociada al yacimiento son generados por operaciones de perforación, inyección de fluidos y estimulación de pozos que conducen a cambios en la temperatura, presión y composición, dando inicio a la formación de *scale* en el sistema de producción de crudo (Atkinson et al., 1991).

El impacto económico generado por la formación de *scales* puede ser estimado en más de USD 1.4 billones en pérdidas cada año en distintos yacimientos a nivel mundial según la Fig. 2 (Frenier et al., 2008), siendo América del Norte y Sudamérica las zonas en donde se presenta mayores pérdidas. En lo referente a las pérdidas por producción se reportan alrededor de 4 millones de barriles por año en el Reino Unido (Graham & Mackay, 2003). Los costos de operación y mantenimientos por esta razón son de USD 30,000,000 (Gluyas & Underhill, 2003 ; Liu et al., 2009).

Para controlar la formación de *scale* y la acumulación de depósitos comúnmente se aplican tres diferentes técnicas. La primera consiste en un pretratamiento que se usa para eliminar sólidos disueltos y suspendidos mediante procesos como filtración, floculación coagulación, ablandamiento, intercambio iónico y dispersión. Seguidamente, el uso de inhibidores y antiincrustantes como tratamientos químicos para prevenir la acumulación de depósitos. Finalmente, si el *scale* ha ocurrido, los depósitos pueden ser periódicamente removidos por medio de procesos químicos y/o mecánicos (Mistry, 2013). Sin embargo, estas técnicas representan una solución con bajo grado de eficiencia, alto costo operativo y en ciertas ocasiones debido a la severidad del daño son imposibles de realizar (Benton et al. 1993; Zhang et al., 2001; Merdhah et al., 2014).

Fig. 2. Costo total estimado en USD 1.4 billones anuales generados por *scales*.



Frenier et al.2008

En consecuencia, una técnica alterna para evitar la deposición de compuestos minerales es mediante una correcta predicción de la etapa de precipitación, siendo la predicción una vía esencial, eficiente y más económica que otras técnicas empleadas cuando el depósito se ha formado (García et al., 2005). Para ello, una eficiente predicción requiere de un modelo termodinámico confiable a las condiciones de temperatura, presión y composición impuestas por yacimientos y así poder clasificar y cuantificar el tipo de material inorgánico precipitado (Sorbie et al., 1991). Este trabajo de investigación se centrará en construir una herramienta computacional que permita predecir el comportamiento del material inorgánico bajo diferentes condiciones de temperatura, presión y composición impuestas en yacimientos colombianos.

En la actualidad existen herramientas computacionales comerciales y no comerciales que permiten predecir el comportamiento de la etapa de precipitación como lo son: ScaleChem desarrollada por OLI Systems, DownHole SAT desarrollado por French Creek Software, ScaleSoftPitzer™ desarrollado por la Universidad de Rice y multiSCALE® desarrollado en la Universidad de Ciencia y Tecnología de Noruega. De igual forma, en años recientes se han desarrollado investigaciones centradas en la predicción de diferentes precipitados de *scale*, dicha predicción se fundamenta en modelos termodinámicos para sistemas multi-componentes de iones asociados a sistemas de producción de crudos con un alto grado de eficiencia y confiabilidad.

Para esta investigación se seleccionaron modelos termodinámicos tales como: Debye-Hückel y Ecuación de Davies (Debye, 1923), Pitzer (Pitzer, 1991) y UNIQUAC Extendido (Thomsen & Rasmussen, 1999), para determinar el comportamiento de la fase acuosa, mientras que la fase vapor fue descrita mediante la ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 1972) con el fin de predecir el tipo y cuantificar la cantidad máxima

precipitada de los principales *scales* presentes en yacimientos colombianos (BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , FeCO_3 y FeS) en rangos operacionales temperatura de 25°C hasta 100°C , presión de 1.013 bar hasta 300 bar y fuerza iónica no mayor a 2 mol/kg.

1. MARCO TEÓRICO/ESTADO DEL ARTE

Durante el proceso de producción de crudo, la inyección de fluidos, la liberación de gases de bajo peso molecular (N_2 , CO_2 , H_2S , CH_4 , etc) del yacimiento que de manera significativa alteran el equilibrio termodinámico reflejado en cambios de las variables fisicoquímicas (presión, temperatura, composición, pH, etc.) y a la incompatibilidad entre aguas de diferentes composiciones (agua de formación e inyección) trae consigo la precipitación de *scales* (Civan, 2015). Una vez ocurrida la precipitación de *scales*, estos pueden depositarse en cualquier lugar del sistema de producción de hidrocarburos, desde el medio poroso, gargantas de pozo o dentro de los pozos causando daño a la formación y disminución de la producción, de igual forma pueden disminuir el radio interno en las líneas de flujo en instalaciones de procesamiento en superficies (Kelland, 2014).

1.1 COMPUESTOS DISUELTOS EN AGUA

El agua tiene la capacidad de disolver al menos una pequeña cantidad de compuestos, como resultado de esta capacidad, el agua no existe como sustancia pura en la naturaleza si no como solución acuosa de varios compuestos inorgánicos y orgánicos. La gran mayoría de compuestos en el agua son minerales, gases disueltos, y materiales insolubles suspendidos (Jones, 1988).

Para establecer cada uno de los compuestos en el agua, es necesario realizar análisis de agua, el cual proporciona la concentración de especies más comunes en una muestra de agua por medio de pruebas analíticas. La Tabla 1

muestra las sustancias que con mayor frecuencia están disueltas en agua y sus correspondientes símbolos químicos.

Tabla 1. Especies disueltas en agua.

Cationes	Símbolo Químico	Aniones	Símbolo Químico
Sodio	Na ⁺	Cloruro	Cl ⁻
Potasio	K ⁺	Sulfato	SO ₄ ⁻²
Calcio	Ca ⁺²	Carbonato	CO ₃ ⁻²
Magnesio	Mg ⁺²	Bicarbonato	HCO ₃ ⁻
Hierro	Fe ⁺²	Hidróxido	OH ⁻
Manganeso	Mn ⁺²		
Bario	Ba ⁺²	Gases	Símbolo Químico
Estroncio	Sr ⁺²	Oxígeno	O ₂
Aluminio	Al ⁺²	Sulfuro de Hidrogeno	H ₂ S
		Dióxido de Carbono	CO ₂

1.2 TIPOS DE *SCALES*

Cada uno de los cationes mostrados en la Tabla 1, bajo ciertas condiciones se pueden combinar con alguno de los aniones para formar un *scale*, cerca de 45 combinaciones de posibles *scales* se pueden obtener, sin embargo la gran mayoría no representan problemas operacionales considerables. Los tipos de *scales* detectados comúnmente en sistemas de producción de crudo y gas están ilustrados en la Tabla 2, acompañados con sus variables de formación (Moghadasi et al., 2004).

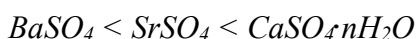
Comúnmente los *scales* se pueden clasificar como independientes y dependientes del pH. Para el caso de *scales* tipo sulfato (BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄ y CaSO₄.nH₂O) se clasifican como independientes del pH, *scales* de tipo carbonato (CaCO₃ y FeCO₃) y tipo sulfuro (FeS) existe una dependencia con el pH debido a la liberación de gases disueltos en solución (Kan & Tomson,

2012). Por otra parte, los cambios en variables operacionales de temperatura y presión influyen de manera significativa en la solubilidad de los *scales*, conduciendo a la precipitación o al control de los mismos.

Tabla 2. Tipos de *scales*.

Nombre	Formula Química	Variable de Formación
Sulfato de Bario	BaSO ₄	Temperatura, presión y total de sólidos disueltos
Sulfato de Estroncio	SrSO ₄	Temperatura, presión y total de sólidos disueltos
Sulfato de Calcio	CaSO ₄	Temperatura, presión y total de sólidos disueltos
Sulfato de Calcio dihidratado	CaSO ₄ .2H ₂ O	Temperatura, presión y total de sólidos disueltos
Carbonato de Hierro	FeCO ₃	Presión parcial de CO ₂ , temperatura y pH
Carbonato de Calcio	CaCO ₃	Presión parcial de CO ₂ , temperatura y pH
Sulfuro de Hierro	FeS	Presión parcial de H ₂ S, temperatura y pH

1.2.1 Sulfatos. La precipitación de sulfatos comúnmente está relacionada con incompatibilidad de agua, es decir, cuando el agua de formación asociada a un yacimiento que normalmente contiene concentraciones de cationes bivalentes como Ba⁺², Sr⁺² y Ca⁺² es mezclada durante técnicas de recobro mejorado con salmuera de altas concentraciones del anión SO₄⁻² (Merdhah, 2007 ; Mackay, 2007). La solubilidad de los sulfatos varía de la siguiente forma:



Donde el el Sulfato de Bario posee la solubilidad más baja respecto a los demás *scales* de sulfato, esto significa que el BaSO₄ tiene la prioridad de precipitar primero.

1.2.1.1 Sulfato de Bario. Como se indicó anteriormente la precipitación de Sulfato de Bario ($BaSO_4$) está relacionada con la incompatibilidad de agua, y adicionalmente con cambios de temperatura, presión y fuerza iónica que conducen a cambios considerables en su solubilidad (El-Hattab, 1985). El Sulfato de Bario puede depositarse como consecuencia de la reacción entre iones de Ba^{+2} y SO_4^{-2} y es expresada mediante el siguiente mecanismo de reacción:



Para el $BaSO_4$, el aumento de temperatura hasta $100^\circ C$ y un aumento en la fuerza iónica representada en salinidad trae consigo un aumento en su solubilidad y por ende puede existir una baja probabilidad para que existan precipitados de este tipo (Yuan et al., 1994 ; Safari et al., 2014a). El efecto del aumento de la presión sobre los precipitados de $BaSO_4$ puede ser mínimo.

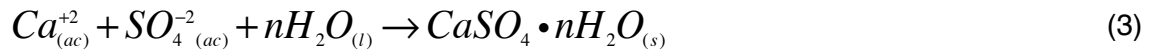
1.2.1.2 Sulfato de Estroncio. Al igual que el Sulfato de Bario, el Sulfato de Estroncio ($SrSO_4$) aunque el comportamiento de su solubilidad sea una de las menos estudiadas se puede determinar que la precipitación se debe a efectos por cambios de temperatura, presión y fuerza iónica (Kan & Tomson, 2012; Mackay, 2007). El mecanismo de reacción que puede generar depósitos se expresa mediante la siguiente ecuación:



Caso contrario del $BaSO_4$, el $SrSO_4$ presenta disminución de la solubilidad con aumentos de temperatura, lo cual representa alta probabilidad para dar inicio a su precipitación. En casos de aumentar la presión y sus fuerza iónica, la

solubilidad aumenta conllevando un efecto inverso en su precipitación (Safari et al., 2014b).

1.2.1.3 Sulfato de Calcio. Comúnmente existen tres fases de Sulfato de Calcio como *scales*. Estos se diferencian por el número de moléculas de agua en el sólido. Para el caso del Sulfato de Calcio dihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) es una fase estable de Sulfato de Calcio a bajas temperaturas (aproximadamente desde 40 a 90°C). Por encima de los 120°C, el Sulfato de Calcio anhidro (CaSO_4) se presenta como la fase estable, de igual forma a temperaturas intermedias a menudo se presenta el Sulfato de Calcio hemihidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) (Kan & Tomson, 2012). A continuación se presentan los diferentes mecanismos de reacción para las fases estables de Sulfato de Calcio:



Donde n puede ser 1/2 y 2

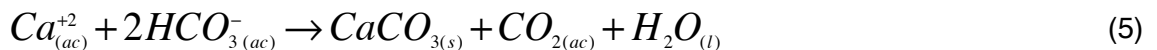


Para las fases estables de Sulfato de Calcio, los aumentos en la temperatura y la presión son inversamente proporcional a su solubilidad, por ende, representa condiciones favorables para su precipitación (Fan et. al., 2012).

1.2.2 Carbonatos

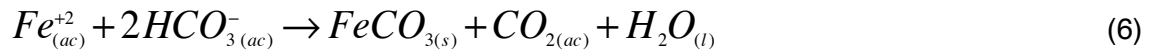
Los *scales* tipo carbonato son ocasionados cuando la presión del sistema es reducida, esto es, cuando la cantidad de CO₂ en solución es reducida reflejada en la pérdida de presión parcial, lo que conlleva a un aumento del pH (Atkinson & Mecik, 1997), de igual forma, al aumentar la temperatura, incrementará de forma considerable la aparición de este tipo de precipitados en equipos de superficie como intercambiadores de calor, tanques separadores, líneas de flujo y en el medio poroso. En algunos casos pueden ser considerados como material corrosivo cuando el sistema de agua de formación contiene altas concentraciones de cationes de Fe⁺². La prioridad de precipitación está dominada por el Carbonato de Hierro debido a que presenta menor solubilidad que el Carbonato de Calcio.

1.2.2.1 Carbonato de Calcio. El Carbonato de Calcio (CaCO₃) es uno de los tipos de *scales* que se encuentran con mayor frecuencia en los sistemas de producción de crudo y gas. La precipitación de este *scale* generalmente es consecuencia de caídas de presión, reflejadas en el aumento de la concentración de CO₂ gaseoso y a altas temperaturas de operacionales que acompañan la producción de hidrocarburos en algunos yacimientos (Sheikholeslami, 2005 ; Coto et al., 2012 ; Kan & Tomson, 2012). El mecanismo de reacción de precipitación de CaCO₃ se muestra a continuación:



1.2.2.2 Carbonato de Hierro. Este tipo de *scale*, está asociado a problemas de corrosión y al igual que el CaCO₃, es común encontrar precipitados de Carbonato de Hierro (FeCO₃) cuando en el sistema de producción de

hidrocarburos se presentan caídas de presión y aumentos de la temperatura (Sontheimer et al., 1981 ; Dunlop et. al., 1983 ; Tomson & Johnson, 1991). Su mecanismo de formación es representado mediante la ecuación (6):



1.2.3 Sulfuros

La generación de precipitados asociados a compuestos de Sulfuro se dan en ambientes corrosivos liderados por la producción de gases ácidos como el Sulfuro de Hidrógeno (H₂S). En muchas de las ocasiones, este tipo de *scale* se forma sobre superficies metálicas que integran los pozos inyectoros y productores y a su vez en líneas de flujo en equipos de superficie convirtiéndose en un problema de corrosión.

1.2.3.1 Sulfuro de Hierro. Los compuestos de Sulfuros de Hierro representan una clase inusual de compuestos químicos que no siguen muchos de los conceptos intuitivos de las propiedades que caracterizan a scales tipo sulfato y carbonato. Un claro ejemplo es la existencia de una forma amorfa de FeS y de 8 diferentes formas cristalinas (mackinawita, pirrotita, pirita, marcasita, troilita, greigita, smythite y FeS cúbico) (Smith & Miller, 1975).

La precipitación FeS se presenta con frecuencia en campos productores de hidrocarburos ácidos, donde se producen cantidades considerables de gases de H₂S, lo cual establece un mecanismo de reacción para la precipitación de Pirrotita (Ramanarayanan, 1989 ; Vedage et al., 1993) según la ecuación (7).



1.3 FUNDAMENTOS TERMODINÁMICOS

Para entender el comportamiento termodinámico de los sistemas electrolitos descritos anteriormente es necesario considerar conceptos fundamentales como: equilibrio químico, potencial químico, constante del producto de solubilidad y actividad. Por medio de estos conceptos es posible establecer los diferentes tipos de equilibrios involucrados en la formación de *scales* y a su vez obtener una correcta predicción para la formación de los mismos.

1.3.1 Equilibrio Químico

La condición de equilibrio químico para una especie i a una temperatura T y a una presión P en la fase j y k está dada por (García, 2005):

$$\mu_i^j(T, P, n^j) = \mu_i^k(T, P, n^k) \quad (8)$$

Si existen mas de dos fases, la ecuación (8) puede ser extendida a todas ellas. El potencial químico de una especie i en términos de la concentración molal se puede definir como (Tester & Modell, 1997 ; Robinson & Stokes, 2002):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i m_i) \quad (9)$$

Una vez definido el potencial químico para la especie i , se debe definir la constante de producto de solubilidad en función de su temperatura y presión.

1.3.2 Constante de producto de solubilidad

Dada una reacción química en equilibrio para una sal (CA) formada por sus respectivos iones disueltos en agua:



Aplicando las definiciones de equilibrio químico (8) se obtiene:

$$v_+ \mu_{C(ac)} + v_- \mu_{A(ac)} = \mu_{CA(s)} \quad (11)$$

La energía libre de *Gibbs* para la reacción (10) estará dada por:

$$\Delta G_r = \mu_{CA} - v_+ \mu_C - v_- \mu_A \quad (12)$$

ΔG_r representa el cambio en la energía libre de *Gibbs* del sistema como resultado del avance diferencial de la reacción química. Es decir,

$$\Delta G_r = \frac{dG}{d\zeta} \quad \text{Donde} \quad d\zeta = \frac{dn_i}{v_i} \quad (13)$$

La coordenada de reacción será positiva para productos y negativa para los reactivos. Sustituyendo (9) en (12), se tiene que,

$$\begin{aligned}\Delta G_r &= (\mu_{CA}^0 - v_+ \mu_C^0 - v_- \mu_A^0) + RT \ln a_C^{v_-} a_A^{v_+} \\ &= \Delta G_r^0 + RT \ln Q\end{aligned}\quad (14)$$

Donde la actividad para la especie i y el solido CA está dado por:

$$a_i = \gamma_i m_i \quad a_{CA} = 1 \quad (15)$$

En equilibrio, el cambio en la energía libre de *Gibbs* es igual a cero, obtenido la siguiente expresión:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_{ps} \quad (16)$$

De (16) se puede obtener una expresión para la constante de producto de solubilidad:

$$\ln K_{ps} = -\frac{\Delta G_r^0}{RT} \quad (17)$$

Donde K_{ps} es aplicable de un modo general para definir las condiciones de equilibrio en las disoluciones saturadas de electrolitos fuertes con baja solubilidad (Skoog, 1990). La expresión (17) puede ser solucionada para diferentes equilibrios que tomen lugar en reacciones químicas, como vapor-líquido y sólido-líquido. Para el caso de la constante de producto de solubilidad (K_{ps}) se debe establecer los efectos de temperatura y presión.

1.4 EFECTOS DE TEMPERATURA Y PRESIÓN SOBRE LA CONSTANTE DE PRODUCTO DE SOLUBILIDAD

1.4.1 Temperatura

El efecto de la temperatura sobre la constante de producto de solubilidad se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{d(\Delta G_r^0 / RT)}{dT} = -\frac{\Delta H_r^0}{RT^2} \quad (18)$$

Donde ΔH_r^0 es el cambio en la entalpía para una reacción en estado estándar. Si la capacidad calorífica a presión constante (ΔC_p^0) es conocida en función de la temperatura, entonces ΔH_r^0 puede calcularse de la siguiente forma:

$$\Delta C_p^0 = \left(\frac{d\Delta H_r^0}{dT} \right)_p \quad (19)$$

Este enfoque necesita el conocimiento del comportamiento de las entalpías estándar de reacción y las capacidades caloríficas de todos los reactantes y productos de una reacción química en función de la temperatura. En muchos casos esto no se cumple y se debe asumir que ΔH_r^0 es constante sobre el rango de temperatura de interés (Marion, 2007). En este caso, la ecuación (18) se simplifica a una expresión matemática conocida como ecuación de van't Hoff:

$$\ln \left(\frac{K_{ps}^{T_2}}{K_{ps}^{T_1}} \right) = \frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (20)$$

1.4.2 Presión

De manera similar, el efecto de la presión sobre la constante de producto de solubilidad puede calcularse mediante:

$$\frac{d(\Delta G_r^0 / RT)}{dP} = -\frac{\Delta \bar{V}_r^0}{RT} \quad (21)$$

$$\ln \left(\frac{K_{ps}^P}{K_{ps}^{P^0}} \right) = \left(\frac{-\Delta \bar{V}_r^0 (P - P^0)}{RT} + \frac{\Delta \bar{K}_r^0 (P - P^0)^2}{2RT} \right) \quad (22)$$

Donde:

$$\Delta \bar{V}_r^0 = \sum_i \bar{V}_i^0 - \bar{V}_{CA(s)}^0 \quad (23)$$

$$\Delta \bar{K}_r^0 = \sum_i \bar{K}_i^0 - \bar{K}_{CA(s)}^0 \quad (24)$$

1.5 PREDICCIÓN DE *SCALES*

Las predicciones de *scales* están fundamentadas en conceptos termodinámicos que pueden ser realizadas mediante herramientas computacionales comerciales, las cuales usan la razón del producto de la actividad iónica y la constante del producto de solubilidad asociada a un *scale* en particular llamado índice de saturación:

$$SI = \log\left(\frac{Q}{K_{ps}(T,P)}\right) = \log\left(\frac{a_C^{v_C} a_A^{v_A}}{K_{ps}^{CA}(T,P)}\right) = \log\left(\frac{m_C^{v_C} m_A^{v_A} \gamma_C^{v_C} \gamma_A^{v_A}}{K_{ps}^{CA}(T,P)}\right) \quad (25)$$

El Índice de Saturación puede ser de gran utilidad para determinar si un *scale* a determinadas condiciones termodinámica (temperatura, presión y composición) puede precipitarse o no. Cuando el valor de $SI = 0$, el sistema estará en equilibrio con sus alrededores; para valores de $SI > 0$, indicará una sobresaturación o condición de precipitación del *scale* en particular y para valores de $SI < 0$ indicará una condición donde no se presentará el fenómeno de precipitación.

Para obtener predicciones de SI es necesario ajustar valores de K_{ps} mediante correlaciones empíricas o emplear modelos termodinámicos acordes a las variables operacionales de temperatura, presión y composición y por ultimo, se deben conocer las concentraciones m_C y m_A asociados a análisis de agua de sistemas de producción de crudo.

1.6 ANTECEDENTES Y SITUACIÓN ACTUAL DE LA PREDICCIÓN DE *SCALES*

Las primeras investigaciones como: los índices de saturación de Langelier (Langelier, 1946), de estabilidad de Stiff-Davis (Stiff & Davis, 1952), de estabilidad de Ryznar (Ryznar, 1944) y de Oddo-Tomson (Oddo & Tomson, 1992) se desarrollaron con el propósito de predecir la precipitación de *scales* a ciertas condiciones termodinámicas.

Estos índices se fundamentan en correlaciones empíricas para la constante del producto de solubilidad con simplificaciones que las convierten de uso práctico y sencillo. Sin embargo, muestran limitaciones relacionadas a rangos operacionales y en algunas ocasiones no toman en cuenta los efectos de fuerzas electroestáticas e interacciones iónicas de corto y largo rango impuestas por diferentes compuestos presentes en el agua de formación y/o producción de los sistemas de producción de crudo (Sheikholeslami, 2005 ; Safari et. al., 2014a ; Safari et. al., 2014b).

En los últimos años, debido al aumento de las reservas en crudos pesados, mezclados con aguas de yacimiento, la industria y la academia han volcado su interés por estudiar los procesos de precipitación y deposición de *scales* en medios porosos y no-porosos, con miras a prevenir los daños causados de manera eficiente y confiable.

Tabla 3. Situación actual para la predicción de

Modelo	Objetivo	Variable de Entrada	Variable de Salida	Ecuación
García et. al., 2005	Estimar la constante del producto de solubilidad para BaSO_4 , SrSO_4 y CaSO_4	Temperatura, presión y composición	Solubilidades	UNIQUAC Extendido
Sheikholeslami, 2005	Predecir el SI para CaCO_3	Composición	Indice Potencial Incrustante	Energía libre de Gibbs
García et. al., 2006	Estimar la constante del producto de solubilidad para CaCO_3 , MgCO_3 , BaCO_3 y SrCO_3	Temperatura, presión y composición	Solubilidad	UNIQUAC Extendido, SRK y Ley de Henry
Ellegaard et al., 2009	Predecir la constante de producto de solubilidad para sólidos.	Parámetros de interacción sólido-líquido	Energía libre de Gibbs	Ley de Henry
Khatami et al., 2010	Predecir el SI de <i>scales</i> tipo Sulfatos	Composición	SI	SI
Azimi & Papangelakis, 2010	Estimar la solubilidad del CaSO_4 y $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Temperatura y composición	Solubilidad	MSE
Kan & Tomson, 2012	Predecir SI para CaCO_3 , BaSO_4 , NaCl , CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y SrSO_4	Temperatura, presión y composición	Solubilidad y cantidad de inhibidor necesario	Pitzer
Mistry & Hunter, 2013	Predecir propiedades físicas de soluciones acuosas en membranas	Composición	Coeficientes de actividad y fugacidad	Solución ideal, Debye-Hückel, Pitzer y Pitzer-Kim
Haghtalab et. al., 2014	Predecir SI y cantidad máxima precipitada de BaSO_4 , SrSO_4 , CaSO_4 y $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Temperatura, presión y composición	SI y cantidad máxima precipitada	E-NRTL
Safari et. al., 2014a	Predecir K_{ps} para BaSO_4	Temperatura y presión	Solubilidad	Pitzer y LSSVM
Thiel & Lienhard, 2014	Predecir SI para CaCO_3 , FeCO_3 , MgCO_3 , MnCO_3 , SrCO_3 , BaSO_4 , CaSO_4 y MgSO_4	Temperatura, presión y composición	SI	Pitzer

Algunas de estas investigaciones evalúan el comportamiento físico-químico de *scales* de manera individual basados en teorías de modelos termodinámicos, es decir de acuerdo con sus variables operacionales (temperatura, presión y composición química) pueden estimar el valor de la constante del producto de solubilidad tomando en cuenta los efectos de interacción de la gran mayoría de

especies presentes en el agua y posteriormente predecir la precipitación de *scales* mediante la ecuación 25, inclusive se evalúan criterios de inhibición para cada caso. La Tabla 3 se resume la tendencia en esta área de investigación durante los últimos años.

Tabla 4. Herramientas computacionales de uso académico y comercial.

Modelo	Universidad	Predicción	Ecuación	Software
Atkinson, 1993	Universidad de Oklahoma	BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ y CaCO ₃	—	OKSCALE
Mackay & Sorbie, 1998	Universidad de Heriot-Watt	Predicción e inhibición CaCO ₃ , FeCO ₃ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ , FeS y NaCl	Pitzer	SQUEEZE
Kaasa, 1998	Universidad Noruega de Ciencia y Tecnología	CaCO ₃ , FeCO ₃ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ , FeS y NaCl	Pitzer y Ecuación de Estado	MultiSCALE v5
Tomson & Kan, 2012	Universidad de Rice	CaCO ₃ , FeCO ₃ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ , FeS, Silicatos, NaCl y Fluoruro de Calcio	Pitzer	ScaleSoftPitzer™
Wiwchar et. al., 1988	—	Modelado geoquímico de interacciones roca-agua	Pitzer	SOLMINEQ 88
Sat, 1992	—	CaCO ₃ , FeCO ₃ , BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄ y Silicatos	Stiff-Davis, Oddo-Tomson, Langelier y Ryznar	DownHole SAT
Wang et. al., 2004	—	Alrededor de 70 sólidos	MSE	OLI ScaleChem V9.3
Plus, 2009	—	CaCO ₃ , FeCO ₃ y BaSO ₄ , SrSO ₄ , CaSO ₄	E-NRTL	Aspen Plus 11

Por otra parte, numerosas herramientas computacionales de uso académico y comercial se han desarrollado con el objetivo de identificar y cuantificar la precipitación de sólidos asociados a la producción de hidrocarburos. La Tabla 4 muestra algunas de las herramientas computacionales más representativas.

1.7 MODELOS TERMODINÁMICOS PARA EL CALCULO DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y FUGACIDAD

Una correcta descripción de propiedades físicas para especies electrolíticas y compuestos disueltos en solución es fundamental para una correcta predicción de la etapa de precipitación de *scales*. La descripción de propiedades físicas de solución requiere de una precisa evaluación de coeficientes de actividad y fugacidad con el propósito de llegar a una aproximación no-ideal (Mistry, 2013). Un método simple para evaluar coeficientes de actividad y fugacidad es la aproximación a una solución ideal, donde dichos coeficientes se aproximan a la unidad. Desafortunadamente, esta aproximación pueden generar un margen de error considerable (Mistry & Lienhard, 2012) debido a que no se toman en cuenta las interacciones de distintas especies y compuestos presentes en solución. Para obtener una predicción confiable y eficiente la gran mayoría de investigaciones y herramientas computacionales mostrados en la Tabla 3 y 4 emplean diversos modelos termodinámicos para evaluar los coeficientes de actividad y fugacidad de varias especies en solución. A continuación se describirán los modelos termodinámicos más representativos para sistemas asociados a especies electrolíticas y gases disueltos en solución.

1.7.1 Modelo de Debye-Hückel y Ecuación de Davies

Davies propuso una modificación al modelo de Debye-Hückel con el fin de obtener mejores resultados en soluciones electrolíticas de bajas fuerzas iónicas ($I_m < 0.5$) (Tester, 1997 ; Robinson & Stokes, 2002; Mistry, 2013 ; Newman & Thomas, 2012 ; Mistry & Hunter, 2013)

$$\log \gamma_{i,\pm} = -A |z_+ z_-| \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - b I_m \right) \quad I_m < 0.5 \quad (26)$$

Donde la fuerza iónica molal está definida por:

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (27)$$

La constante A está definida como (Tester, 1997 ; Newman & Thomas, 2012) :

$$A = 3A_\phi \log e = 1.8248 \times 10^6 \left[\frac{\rho_0}{(\epsilon_r T)^3} \right]^{1/2} \quad (28)$$

Donde:

$$A_\phi = \frac{F^3}{24\pi N_a} \left[\frac{2000\rho_0}{(\epsilon_0 \epsilon_r RT)^3} \right]^{1/2} \quad (29)$$

El valor de la constante b para este modelo tiene un valor desde 0.2 hasta 0.3.

1.7.2 Modelo de Pitzer

El modelo de Debye-Hückel (Debye, 1923) descrito anteriormente presentó por primera vez la interacción de iones basadas en el coeficiente de actividad iónico medio; sin embargo, este modelo únicamente es eficiente en sistemas de baja salinidad, es decir, a bajas composiciones iónicas. Pitzer y co-autores (Pitzer, 1973, 1975 ; Pitzer et. al., 1984, 1985) desarrollaron un modelo termodinámico capaz de predecir valores de coeficientes de actividad a diferentes rangos de temperatura, presión y composición iónica ($I_m < 6$).

Acorde al modelo de Pitzer, el coeficiente de actividad osmótico para representar la actividad de solventes en soluciones electrolíticas se representa mediante la ecuación (30):

$$\begin{aligned}
 (\phi - 1) = \sum_i m_i \left\{ \frac{-A^\phi \sqrt{I_m^2}}{1 + b\sqrt{I_m^2}} + \sum_C \sum_A m_C m_A (B_{CA}^\phi + ZC_{CA}) \right. \\
 + \sum_C \sum_{C^*} m_C m_{C^*} \left(\Phi_{C C^*}^\phi + \sum_A m_A \psi_{CC^*A} \right) \\
 + \sum_A \sum_{A^*} m_A m_{A^*} \left(\Phi_{A A^*}^\phi + \sum_C m_C \psi_{CA^*A} \right) \\
 + \sum_N \sum_C m_N m_C \lambda_{NC} + \sum_N \sum_A m_N m_A \lambda_{NA} \\
 \left. + \sum_N \sum_C \sum_A m_N m_C m_A \zeta_{NCA} \right\} \quad (30)
 \end{aligned}$$

El coeficiente osmótico, a su vez, se relaciona con la actividad del agua por medio de la ecuación (31):

$$a_w = e^{\left(\frac{-\phi \sum_i m_i}{55.50844} \right)} \quad (31)$$

Los coeficientes de actividad de las especies involucradas en la formación de *scales* y de especies neutrales pueden ser calculados usando las siguientes expresiones:

El coeficiente de actividad para el catión “C”, está dado por:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_C = & z_C^2 F^\delta + \sum_A m_A (2B_{CA} + 2C_{CA}) + \sum_C m_C \left(2\phi_{CA} + \sum_A m_A \psi_{CA} \right) \\ & + \sum_A \sum_{A^*} m_A m_{A^*} \psi_{CAA^*} + |z_C| \sum_C \sum_A m_C m_A C_{CA} \end{aligned} \quad (32)$$

Ahora, el coeficiente de actividad para el anión “A”, estará expresado por:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_A = & z_A^2 F^\delta + \sum_C m_C (2B_{CA} + 2C_{CA}) + \sum_A m_A \left(2\phi_{CA} + \sum_C m_C \psi_{CA} \right) \\ & + \sum_C \sum_{C^*} m_C m_{C^*} \psi_{CCA^*} + |z_A| \sum_C \sum_A m_C m_A C_{CA} \end{aligned} \quad (33)$$

Y finalmente, para determinar el coeficiente de actividad para especies neutras “N” se utiliza la siguiente expresión:

$$\ln \gamma_N = \sum_C m_C (2\lambda_{NC}) + \sum_A m_A (2\lambda_{NA}) + \sum_C \sum_A m_C m_A \zeta_{NCA} \quad (34)$$

El modelo de Pitzer presenta un grado de complejidad superior al modelo de Debye-Hückel debido a la adición de parámetros de interacción binaria y ternaria que hacen de este modelo, un método confiable para soluciones electrolíticas con alta salinidad (Marion, 1999). Sin embargo, la gran cantidad de parámetros de interacción binaria y ternaria son de vital importancia para describir el comportamiento de soluciones electrolíticas.

1.7.3 UNIQUAC Extendido

El modelo UNIQUAC Extendido (Thomsen, 1997) se deriva del modelo original de UNIQUAC (Abrams & Prausnitz, 1975 ; Maurer & Prausnitz, 1978) con el fin de tener en cuenta la presencia de especies iónicas en solución por medio de la adición del termino de Debye-Hückel (Villafafila & Thomsen, 2005). Para obtener el coeficiente de actividad para cada una de las especies se usa la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C - \ln \gamma_i^{\infty, C} + \ln \gamma_i^R - \ln \gamma_i^{\infty, R} + \ln \gamma_i^{*D-H} \quad (35)$$

El modelo de UNIQUAC Extendido únicamente requiere de dos parámetros por especie (r_i y q_i) y de dos parámetros de interacción de energía (u_{ij} y u_{ii}) y no se requieren parámetros ternarios de interacción (Garcia, 2005).

1.7.4 E-NRTL

El modelo E-NRTL oficialmente fue propuesto y desarrollado para sistemas acuosos de electrolitos y posteriormente fue extendido para mezclas de disolvente electrolíticos (Chen et. al., 1982 ; Chen & Evans, 1986 ; Bolas et. al., 2008).

E-NRTL fue desarrollado por AspenTech (Plus, 2009) basado en la ecuación original de NRTL (Renon & Prausnitz, 1968), la ecuación de Debye-Hückel (Debye, 1923) y el termino de Born (Born, 1920) para mezclas de disolventes, con el objetivo principal de calcular coeficientes de actividad en un alto rango de concentraciones ($I_m > 6$) mediante la siguiente expresión:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{SR} + \ln \gamma_i^{D-H} + \ln \gamma_i^{Born} \quad (36)$$

1.7.5 Ecuaciones cúbicas de estado

Para un especie gaseosa que se encuentra en equilibrio con una fase líquida, la propiedad que describe su comportamiento bajo condiciones termodinámica se denomina fugacidad:

$$f_i^v(T, P, y) = f_i^l(T, P, x) \quad (37)$$

Donde la fugacidad se define como:

$$f_i^v = P y_i \hat{\phi}_i^v \quad f_i^l = P x_i \hat{\phi}_i^l \quad (38)$$

y la expresión 38 se puede reescribir como:

$$y_i \hat{\phi}_i^v(T, P, y) = x_i \hat{\phi}_i^l(T, P, x) \quad (39)$$

El coeficiente de fugacidad de la ecuación (38) puede ser determinado por modelos termodinámicos basados en ecuaciones de estado, los cuales tienen la capacidad de simular el comportamiento de fluidos que pueden co-existir en equilibrio sólido-líquido-vapor en yacimientos de hidrocarburos. Las ecuaciones de estado son indispensables para describir el comportamiento de especies en fase vapor y líquida que de una u otra forma pueden favorecer la precipitación de *scales* tipo carbonatos y sulfuros (Pappa et. al., 2009 ; De Guido, 2014).

Desde la introducción de la ecuación de estado de van der Waals (van der Waals, 1873) se han propuesto varias ecuaciones de estado bajo la designación de parámetros apropiados. Una expresión general de bastante utilidad para las diferentes ecuaciones de estado existente se expresa como:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{(V+\epsilon b)(V+\sigma b)} \quad (40)$$

Donde b , $a(T)$, ϵ y σ son parámetros específicos de cada ecuación de estado.

El procedimiento para el calcular de los coeficientes de fugacidad en la fase vapor se puede determinar con la ecuación de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave, 1972) con la ayuda de las reglas de mezclado clásicas.

2. HIPÓTESIS

Es posible desarrollar una herramienta computacional eficiente, capaz de predecir, identificar y estimar la cantidad de material inorgánico precipitado a diferentes condiciones fisicoquímicas en los yacimientos de hidrocarburos colombianos, permitiendo el acople de sub-modulos de deposición, remoción e inhibición en futuras investigaciones.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

- Desarrollar una herramienta computacional que permita de manera eficiente, dadas las condiciones de fisicoquímicas de los yacimientos de hidrocarburos colombianos, determinar el tipo y cantidad de material inorgánico precipitado.

3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS

- Seleccionar un modelo termodinámico adecuado para describir el comportamiento no-ideal del material inorgánico a las condiciones fisicoquímicas impuestas por los yacimientos petrolíferos colombianos.

- Validar por medio de datos experimentales las solubilidades del material inorgánico a diferentes rangos operacionales de temperatura, presión y composición.
- Implementar técnicas de ajuste de datos para determinar la correcta predicción del modelo con la realidad.
- Implementar un lenguaje de programación de alto nivel de cálculo numérico y de computación científica para su posterior acople a los demás sub-modulos.

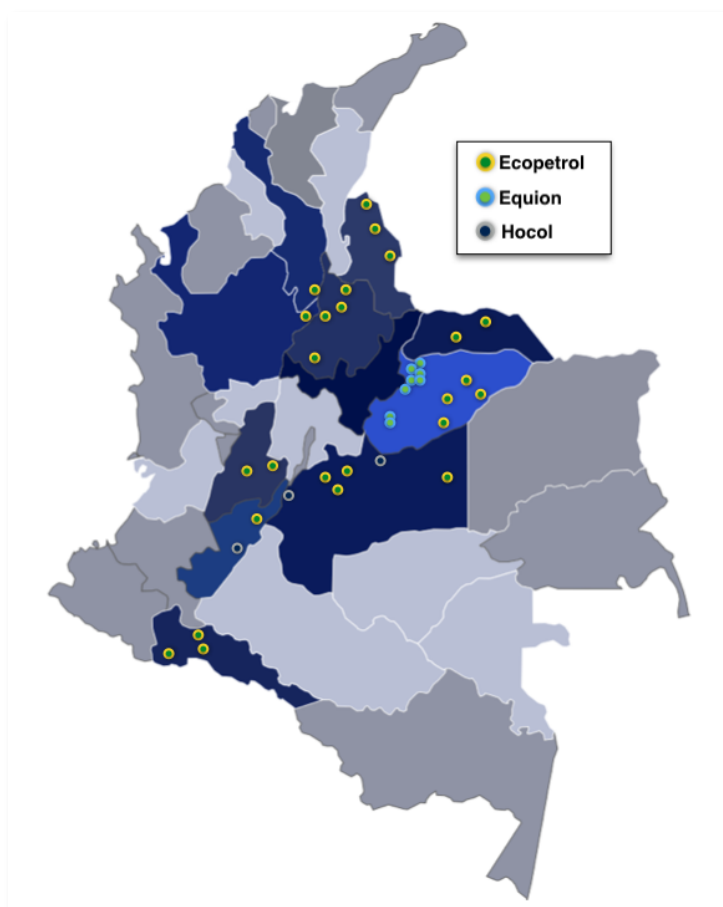
4. METODOLOGÍA

4.1 ANÁLISIS DE AGUA DE PRODUCCIÓN Y CONDICIONES OPERACIONALES DE TEMPERATURA Y PRESIÓN

Para obtener datos reales y validos de la composición fisicoquímica de agua de producción, asociados a sistemas de producción de hidrocarburos colombianos fue necesario consultar un total de 2659 análisis de agua de producción procedentes de 3 bases de datos del grupo empresarial de Ecopetrol S.A. resumidos de la siguiente forma: (1) un set de 1630 análisis característicos de 23 campos de Ecopetrol S.A.; (2) 217 análisis de 3 campos de HOCOL S.A.; (3) 812 análisis representativos de 8 campos de Equion Energía LIMITED. La Figura 2 muestra la ubicación de los diferentes campos de producción de crudo del grupo empresarial de Ecopetrol S.A. consultados para esta investigación.

La composición fisicoquímica de cada muestra fue analizada por medio de técnicas experimentales y bajo protocolos desde el año 1969 hasta el 2014, reportando la presencia de 12 especies iónicas y 2 especies neutrales disueltas en el agua de formación. La Tabla 5 muestra el rango de composición en [mg/L] de las 3 bases de datos consultadas. Adicionalmente, se estimó el total de sólidos disueltos mediante la suma de todos los compuestos inorgánicos presentes y la fuerza iónica molal con la ecuación (27) para establecer la composición del agua de producción de los diferentes campos de producción de hidrocarburos de Colombia.

Fig. 3. Localización de análisis de agua de producción asociados a campos productores del grupo empresarial Ecopetrol S.A.



Una vez definido el rango de composiciones del agua de formación, se estableció el rango operacional de temperaturas de 25 a 100°C y de presión de 1.013 a 300 bares, rangos que cubren la gran mayoría de condiciones operacionales de superficie y fondo.

4.2 SELECCIÓN DE MODELOS TERMODINÁMICOS

Los modelos de Debye-Hückel y Ecuación de Davies, el modelo de Pitzer, UNIQUAC Extendido y la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong se seleccionaron con el fin de describir los equilibrios sólido-líquido y sólido-

líquido-vapor en sistemas que incluyen las especies electrolíticas disueltas a rangos operacionales de composición mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5. Rangos composicional para agua de producción colombianos.

	Concentración en [mg/L]					
	Ecopetrol S.A.		HOCOL		Equion Energía	
	Minima	Máxima	Minima	Máxima	Minima	Máxima
Na ⁺	3.053	58061.2	0.669	12957.619	1E-02	85000
K ⁺	0.1	1987	0.013	259.153	5E-02	12600
Ca ⁺²	0	6560	0.4	2744	1E-02	18800
Mg ⁺²	0	1507	0	1001.4	1E-03	1500
Ba ⁺²	0	432.5	0	228	1E-02	1260
Sr ⁺²	0	373.4	—	—	2E-02	1150
Fe ⁺²	0	1007.48	0	5.9	1E-02	26360
Cl ⁻	0.74	89377.1	15	22500	14	24100
SO ₄ ⁻²	0	15086	0	5000	0.86	565
CO ₃ ⁻²	0	840	—	—	—	—
HCO ₃ ⁻	0	7544.5	80	2367	—	—
HS ⁻	0	46.545	—	—	—	—
CO _{2(ac)}	0	700	0	800	—	—
SiO ₂	0	8075.713	—	—	1E-02	7000
TDS	73.013	149665.9	28.386	41846.155	43.48	87041
I _m	1.2E-03	2.757	7E-04	828	6.07E-04	1.996

Por medio de la ecuación de estado de Soave-Redlich-Kwong se obtuvieron los coeficientes de fugacidad y solubilidad del CO₂ y H₂S en agua. Con el modelo de Debye-Hückel y Ecuación de Davies se pudo determinar los coeficientes de actividad medio para predecir la solubilidad de *scales* tipo sulfato, carbonato y de sulfuro de hierro, siendo el sulfuro de hierro, el único tipo de *scale* que puede ser descrito por este modelo, debido a que los demás modelos termodinámicos no presentan parámetros de interacción de especies de

Sulfuro. El modelo de Pitzer, se usó para determinar los coeficientes de actividad osmótico y para especies neutrales e iónicas involucradas en la formación de *scales* tipo sulfato. Por último, el modelo de UNIQUAC Extendido permitió establecer los coeficientes de actividad para *scales* tipo carbonatos. El procedimiento para la obtención de cada uno de los coeficientes se ilustran en los Apéndices B, C, y D acompañadas de cada uno de los parámetros de interacción característicos de cada modelo.

4.3 ADQUISICIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES, VOLÚMENES MOLARES, CONSTANTES DE EQUILIBRIO Y PRODUCTO DE SOLUBILIDAD.

Una vez seleccionados los modelos termodinámicos, se procedió a la búsqueda de datos experimentales y correlaciones alusivas a la constante del producto de solubilidad y reacciones en equilibrio involucradas en la formación de *scales* reportados en la literatura y en el banco de datos de soluciones electrolíticas del Centro de Ingeniería para Recursos Energéticos (CERE) de la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU).

Para esta investigación, se obtuvieron un total de 176 datos experimentales característicos del BaSO_4 (Templeton, 1960; Collins & Davis, 1971; Blount, 1977; Felmy, et. al., 1990; Jiang, 1996; Shi et. al., 2012), 98 datos experimentales para SrSO_4 (Gallo, 1935; Collins, 1971; North, 1974; Culberson, et. al., 1978; Jacques & Bourland, 1983; Reardon & Armstrong, 1987; Howell et al., 1992; Monnin, 1990; Monnin, 1999), 260 datos experimentales de $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Cameron & Seidell, 1901; Marshall et. al., 1964; Power et. al., 1966; Ostroff & Metler, 1966; Furby et. al., 1968; Spencer et. al., 1990; Li & Demopoulos, 2006; Kumar et. al., 2007 & 2010; Wu et. al., 2010) y 147 datos del CaCO_3 (Ellis, 1959 & 1963; Wolf et. al., 1989; Satman et. al., 1999) en

función de la temperatura, presión y composición de diferentes sales en solución. La validación para FeCO_3 y FeS se llevó a cabo por medio de ScaleChem 9.2.

Las correlaciones de volúmenes molares en función de la temperatura para cada uno de las especies electrolíticas y neutrales se obtuvieron de Millero, 1982. Las diferentes constantes de equilibrio y productos de solubilidad involucradas en la precipitación de *scales*, al igual que los volúmenes molares de cada una de las especies se describen en las Tablas E.1 del Apéndice E.

4.4 RUTINA DE CÁLCULOS CASO BASE

Para generar una predicción inicial que ayudará a establecer cada una de las suposiciones referentes a propiedades físicas y limitaciones de los modelos termodinámicos a condiciones operacionales de interés, se realizó un proceso general para calcular algunas propiedades físicas relevantes y los coeficientes de actividad, osmóticos y de fugacidad para las distintas especies presentes en un análisis de agua, para identificar la formación de *scales* como se muestra en la Figura 4. Todos los cálculos fueron realizados sobre un caso base.

4.4.1 Electroneutralidad

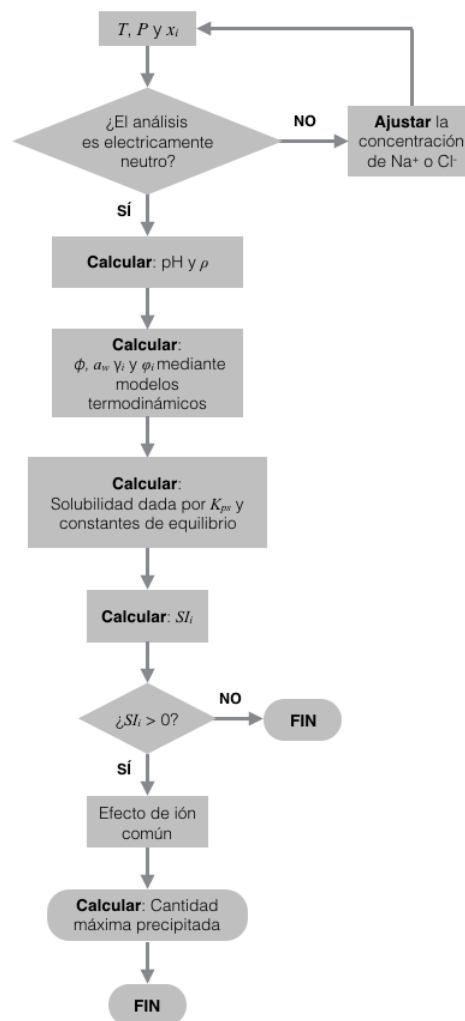
Los análisis de agua poseen cierto margen de error respecto a su medición. Este margen de error conlleva a que la solución no sea eléctricamente neutra. Por ende, el primer paso para iniciar la rutina de cálculos que conduzcan a la correcta predicción de *scales*, está establecido por la conservación de los

elementos en el sistema, comúnmente llamada principio de electroneutralidad de acuerdo a la ecuación (41):

$$\sum_C m_C z_C = \sum_A m_A z_A \quad (41)$$

Es decir, la suma del producto carga-concentración de iones positivos deben ser igual a la suma del producto carga-concentración de iones con carga negativa. Una vez establecido los datos de entrada de un análisis de agua, el principio de electroneutralidad realizara un balance de cargas por medio de la adición de concentraciones no mayores al 10% de Na^+ o Cl^- .

Fig. 4. Diagrama de flujo caso base.



4.4.2 pH

Para una solución acuosa, que contenga concentraciones de Bicarbonato de Sodio y bisulfuro en equilibrio con la presión parcial de CO₂, el pH del sistema se calculó con la expresión no-lineal (42):

$$\begin{aligned} & [Na^+] + [K^+] + 2([Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] + [Ba^{+2}] + [Sr^{+2}] + [Fe^{+2}]) + \frac{10^{-pH}}{\gamma_{H^+}} \\ &= [Cl^-] + 2[SO_4^{-2}] + 2 \frac{K_H^{CO_2} K_1^{H_2CO_3} K_2^{HCO_3} P_{CO_2} \hat{\phi}_{CO_2} 10^{-pH}}{\gamma_{CO_3^{2-}}} + \frac{K_H^{CO_2} K_1^{H_2CO_3} P_{CO_2} \hat{\phi}_{CO_2} 10^{-pH}}{\gamma_{HCO_3^-}} + \frac{K_w}{10^{-pH} \gamma_{OH^-}} \end{aligned} \quad (42)$$

4.4.3 Densidad

La densidad para una salmuera característica de agua de producción, se calculó mediante con la ecuación (43):

$$\rho = \frac{1000 + \sum_i m_i M_i}{\frac{1000}{\rho^0} + \sum_i m_i \bar{V}_i^0 + V^{ex}} \quad (43)$$

V^{ex} se describe por medio del modelo de Pitzer usando la expresión (44):

$$\frac{V^{ex}}{RT} = f^v + 2 \sum_C \sum_A m_C m_A \left[B_{CA}^v + \left(\sum_C m_C z_C \right) C_{CA}^v \right] \quad (44)$$

Para el caso de ρ^0 , en función de la temperatura se calculó por medio de ecuación de Kell, 1975:

$$1000\rho_w^0 = (999.83952 + 16.94518t - 7.98704 \times 10^{-3}t^2 - 4.61705 \times 10^{-5}t^3 + 1.05563 \times 10^{-7}t^4 - 2.80543 \times 10^{-10}t^5) / (1 + 1.68799 \times 10^{-2}t) \quad (45)$$

El volumen molar del agua a 1.01 bar se estimó con la expresión (46)

$$\bar{V}_l^0 = \frac{18.01528}{\rho_w^0} \quad (46)$$

Y por último, para tener en cuenta los efectos de la presión sobre la densidad se usó la compresibilidad del agua basada en datos experimentales de Ter Minassian et. al., 1981.

$$\bar{K}_l^0 = 8.62420 \times 10^{-3} - 5.06616 \times 10^{-5}T - 3.78615 \times 10^{-6}P + 2.27679 \times 10^{-8}PT + 1.18481 \times 10^{-10}P^2 + 8.20762 \times 10^{-8}T^2 - 3.63261 \times 10^{-11}PT^2 - 2.87099 \times 10^{-3}TP^2 \quad (47)$$

4.4.4 Índice de Saturación y cantidad máxima precipitada.

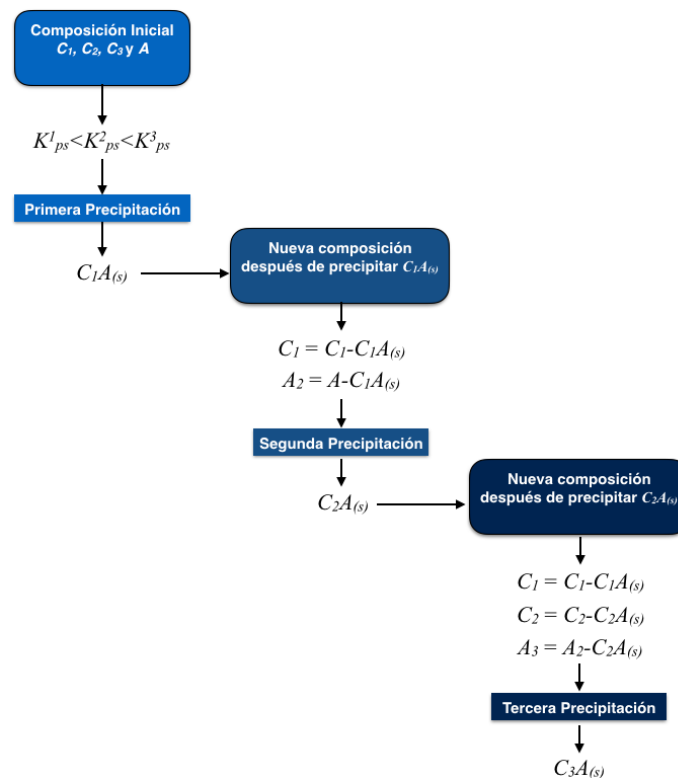
Una vez obtenida cada una de las expresiones de K_{ps} y los coeficientes de actividad y fugacidad en función de la temperatura y presión se procedió a determinar el Índice de Saturación y la cantidad máxima precipitada para cada

uno de los *scales*. Cada uno de los Índices de Saturación y cada expresión para obtener la cantidad máxima precipitada son mostrados en el Apéndice A.

4.4.5 Co-precipitación

Después de obtener cada una de las constantes de producto de solubilidad a diferentes condiciones termodinámicas, se procedió a tener en cuenta el efecto del ion común sobre la precipitación de *scales* tipo sulfato y carbonato, estableciendo un modelo de co-precipitación descrito por la Figura 5.

Fig. 5. Efecto de Co-precipitación con efecto de ión común.



4.5 VALIDACIÓN DE CADA UNA DE LAS PREDICCIONES GENERADAS

Entre las predicciones realizadas para la constante del producto de solubilidad respecto a los datos experimentales reportados en la literatura, se estimaron parámetros estadísticos como: coeficiente de determinación (R^2), Error Cuadrático Medio (ECM) y Error absoluto para cada una de las predicciones propuestas, que permitieron establecer las posibles limitaciones propias de cada modelo, a diferentes condiciones operacionales para cada *scale* de esta investigación. De igual forma, para validar las propiedades físicas mencionadas en la rutina de cálculos, se realizaron simulaciones por medio de dos herramientas computacionales de uso comercial: ScaleChem y DownHole SAT. Dichas simulaciones se realizaron desde condiciones de superficie (25°C y 1.013 bar) hasta condiciones de fondo (100°C y 300 bar).

4.6 DESARROLLO DE LA HERRAMIENTA COMPUTACIONAL

Después de especificar la información contenida y de formular las descripciones matemáticas, se definieron las variables de entrada, las suposiciones y limitaciones de cada modelo seleccionado y las variables de salida con el fin de establecer una lógica de programación y usar los algoritmos necesarios; todo ello para traducirlo a un código computacional mediante el lenguaje de programación Python (Rossum, 1989).

4.6.1 Variables de entrada

Las variables de entrada seleccionadas para el desarrollo de la herramienta computacional son: Identificación del pozo, temperatura, presión y las concentraciones de iones características del pozo en estudio. La Tabla 6 presenta cada una de estas variables asociadas a un análisis de de agua valido.

Tabla 6. Variables de entrada

Nombre del Pozo		ABC123
Temperature	[°C]	25
Pressure	[bar]	1.013
Cationes		
Na ⁺	[mg/L]	3400
K ⁺	[mg/L]	1987
Ca ⁺²	[mg/L]	2668
Mg ⁺²	[mg/L]	194.9
Fe ⁺²	[mg/L]	25
Ba ⁺²	[mg/L]	2.394
Sr ⁺²	[mg/L]	124.4

Aniones		
Cl ⁻	[mg/L]	12209
SO ₄ ⁻²	[mg/L]	430
CO ₃ ⁻²	[mg/L]	0
HCO ₃ ⁻	[mg/L]	244
HS ⁻	[mg/L]	0
Neutrales		
CO ₂	[mg/L]	250
SiO ₂	[mg/L]	0

4.6.2 Variables de salida

Una vez leídas las variables de entrada, la herramienta realiza la estimación de propiedades físicas como: pH, fuerza iónica, Total de Sólidos Disueltos, densidad de la salmuera, coeficiente osmótico, actividad del agua y los coeficientes de actividad y fugacidad característicos de algún analistas de agua en particular. Seguido a esto, presentará la predicción de la solubilidad, indice de saturación y la cantidad máxima precipitada para *scales* tipo Sulfatos,

Carbonatos y Sulfuro de Hierro si llegasen a precipitar. La Tabla 7 muestra cada una de estas variables de salida.

Table 7. Variables de salida.

Condiciones del Sistema ABC123		
pH		—
Temperatura	[°C]	—
Presión	[bar]	—
Fuerza Iónica	[mol/kg]	—
Total de Sólidos Disueltos	[mg/L]	—
Densidad de Salmuera	[g/cm ³]	—
Actividad del Agua		—
Predicción para ABC123		
Solubilidad		—
Índice de Saturación		—
Observación		—
Cantidad Máxima Precipitada	[mg/L]	—

5. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

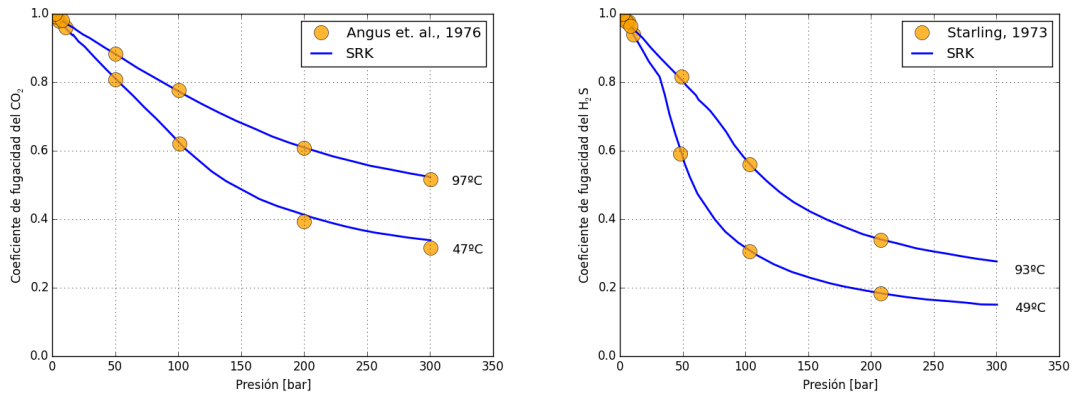
En este capítulo, la metodología empleada es evaluada por medio de datos experimentales reportados en la literatura y 2 herramientas computacionales comerciales para la predicción de *scales* en sistemas de producción de crudo de la siguiente forma: 1) solubilidad del CO_2 y H_2S en agua por medio de la Ecuación Cúbica de Estado SRK; 2) Solubilidad de *scales* tipo Sulfato, Carbonato y Sulfuro de Hierro mediante los modelos termodinámicos de actividad seleccionados. Esta validación inicial, permitió elegir el modelo termodinámico adecuado para describir el comportamiento de un *scale* en particular. Posteriormente, se seleccionaron 5 análisis de agua con el fin de observar y comparar las predicciones realizadas entre las herramientas computacionales comerciales y este trabajo de investigación.

5.1 ECUACIÓN CÚBICA DE ESTADO (SOAVE-REDLICH-KWONG)

5.1.1 Coeficientes de fugacidad

Los coeficientes de fugacidad para especies gaseosas solubles en agua fueron calculados por medio la ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong, obtenido una desviación considerable del comportamiento ideal respecto al no ideal. Esto influye directamente sobre la obtención de la solubilidad para especies gaseosas solubles en agua de estudio. La Figura 6 muestran el coeficiente de fugacidad en sistemas $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ en función de la temperatura y presión. Estos resultados muestran una excelente predicción respecto a los datos experimentales de Angus et. al., 1976 y Starling, 1973.

Fig. 6. Coeficientes de fugacidad del CO₂ y H₂S en función de la temperatura y presión.

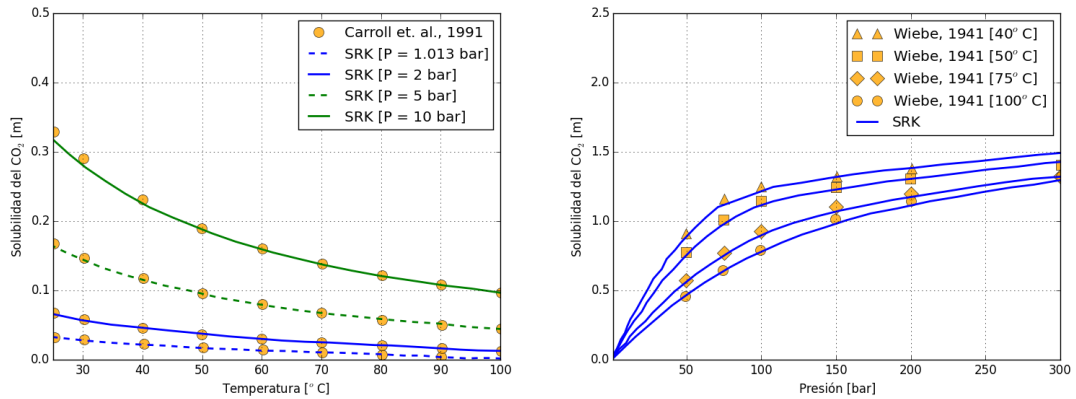


De acuerdo a los resultados obtenidos en la Figura 6, se puede establecer que al disminuir la temperatura y al aumentar la presión de los sistemas CO₂-H₂O, y H₂S-H₂O el coeficiente de fugacidad del sistema tiende a disminuir.

5.1.2 Solubilidad del CO₂

La Figura 7 presenta la comparación de la solubilidad en agua pura del CO₂ obtenidos por la ecuación cúbica de estado SRK y los datos experimentales. La solubilidad del CO₂ se presenta para diferentes rangos de temperatura 25 a 100°C y presión de 1.013 hasta 300 bar, mostrando una excelente predicción respecto a los datos experimentales de Carroll, 1991 y Wiebe, 1941. El comportamiento de la solubilidad del CO₂ en agua es inversamente proporcional a la temperatura cuando la presión es constante y directamente proporcional cuando hay un aumento de la presión del sistema.

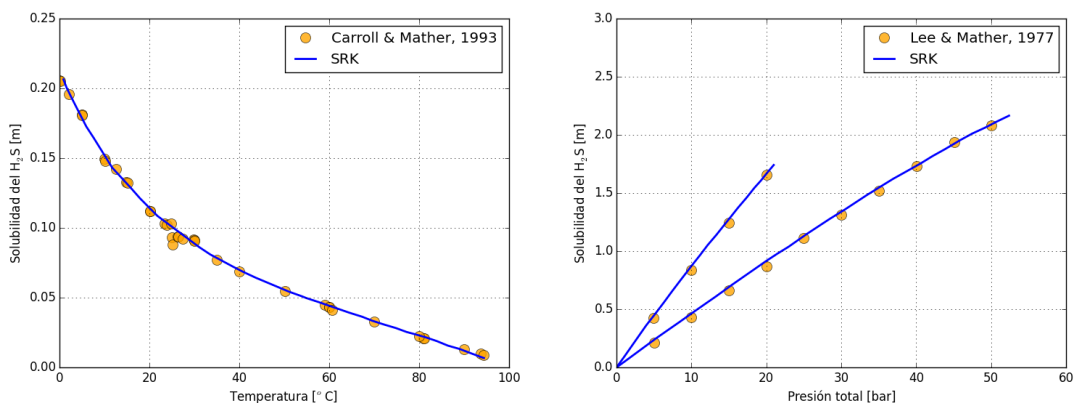
Fig. 7. Solubilidad del CO₂ en agua a diferentes temperaturas y presiones.



5.1.3 Solubilidad del H₂S

A diferencia del sistema CO₂-H₂O, la solubilidad del H₂S en el sistema H₂S-H₂O ha sido poco estudiada y el número de datos experimentales se limita a rangos de temperatura y presiones moderadas. Sin embargo, algunos datos reportados por Carroll & Mather, 1993 y Lee & Mather, 1977 permitieron obtener una buena aproximación con los datos obtenidos. La Figura 8, compara las solubilidades calculadas y medidas experimentalmente en un rango de temperatura de 25 a 100°C y presión total de 1.013 hasta 50 bar. Se puede observar un comportamiento similar de la solubilidad del sistema CO₂-H₂O cuando la temperatura y la presión del sistema H₂S-H₂O aumenta.

Fig. 8. Solubilidad del H₂S en agua.



5.2 COMPARACIÓN DE MODELOS TERMODINÁMICOS DE ACTIVIDAD

5.2.1 Solubilidad de scale tipo Sulfato

La predicción de la solubilidad del BaSO_4 , SrSO_4 y $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ se evaluaron mediante los modelos de Pitzer y Debye-Hückel-Davies. La Tabla 8 muestra cada uno de los parámetros estadísticos para cada predicción generada. De igual forma, las Figuras 9, 10 y 11 representan gráficamente el rendimiento de cada predicción realizada con respecto a las datos experimentales de solubilidades usados para *scale* tipo Sulfato.

Fig. 9. Predicción de la solubilidad del BaSO_4 mediante Devie-Hückel-Davies (izquierda) y el modelo de Pitzer

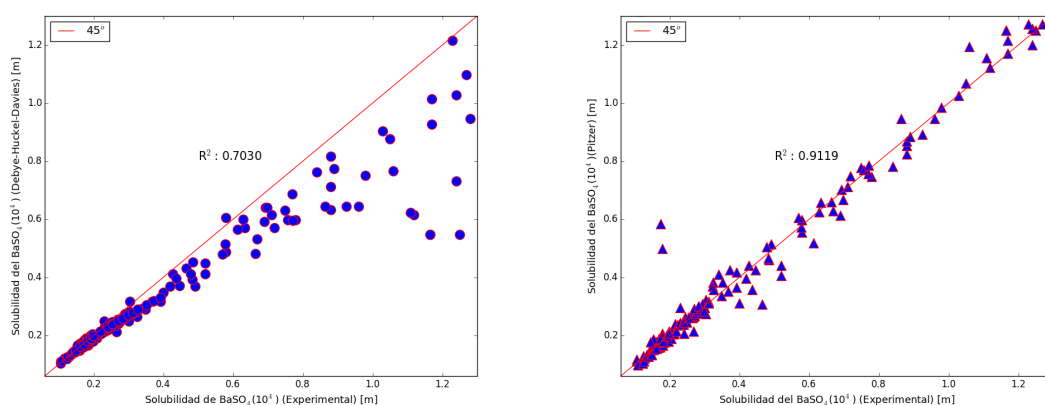


Fig. 10. Predicción de la solubilidad del SrSO_4 mediante Devie-Hückel-Davies (izquierda) y el modelo de Pitzer

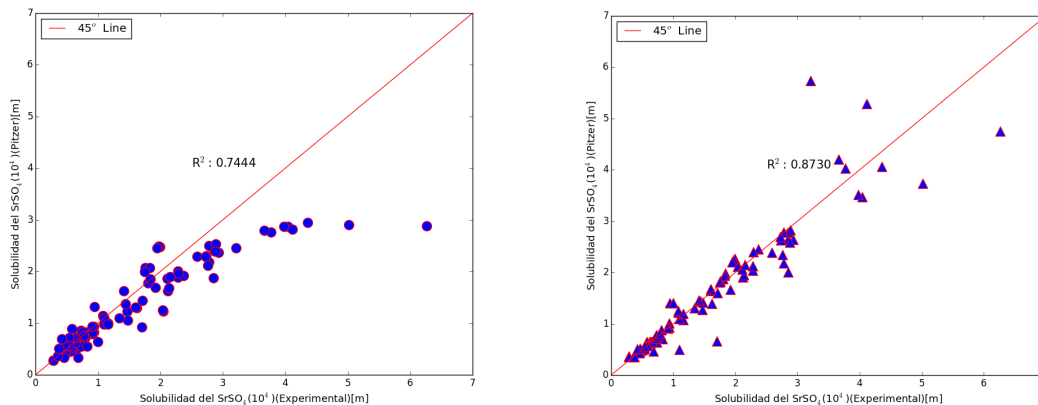


Fig. 11. Predicción de la solubilidad del $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mediante Devie-Hückel-Davies (izquierda) y el modelo de Pitzer

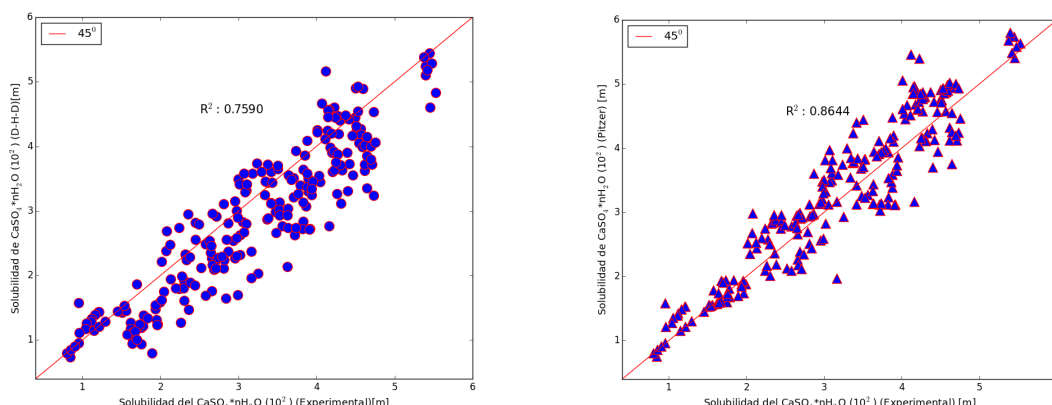


Tabla 8. Comparación entre modelo de Devie-Hückel-Davies y el modelo de Pitzer para *scales* tipo

Parámetro estadístico	Devie-Hückel-Davies			Pitzer		
	BaSO_4	SrSO_4	$\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	BaSO_4	SrSO_4	$\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
Coefficiente de Determinación (R^2)	0.702	0.744	0.759	0.911	0.873	0.864
Error Cuadrático Medio (ECR)	8E-10	3.4E-7	4.5E-5	2E-10	1.7E-7	1.75E-5
Error absoluto	1.4E-5	3.5E-4	4.6E-2	4.6E-7	2E-4	3.42E-3
Número de datos	176	98	260	176	98	260

De manera general, el modelo de Pitzer muestra una mayor confiabilidad y rendimiento en la predicción de la solubilidad comparado con el modelo de Debye-Hückel y Ecuación de Davies. Esta confiabilidad y rendimiento en la predicción se debe a la implementación de parámetros de interacción binaria y ternaria de corto y largo alcance característicos de cada especie electrolítica en solución, que a su vez permiten aumentar el rango operacional de temperatura, presión y composición.

Por otra parte, las desviaciones mostradas en las Figuras 9, 10 y 11 sobre las predicciones generadas por el modelo de Debye-Hückel y Ecuación de Davies respecto a los datos experimentales de la solubilidad de *scales* tipo Sulfato se deben a que este modelo está limitado para fuerzas iónicas inferiores a 0.5. El origen de estas desviaciones, inclusive para el modelo de Pitzer se deben a las suposiciones y simplificaciones para ajustar algunos datos experimentales con parámetros implícitos y a la falta de parámetros de interacción de dichos modelos.

5.2.2 Solubilidad de Carbonato de Calcio (CaCO_3)

Los modelos termodinámicos de Debye-hückel y Ecuación de Davies, junto al modelo de UNIQUAC Extendido, mostraron una buena capacidad para predecir la solubilidad del CaCO_3 , siendo el Modelo de UNIQUAC Extendido el más acertado. La Figura 12 muestra el rendimiento de cada una de las predicciones respecto a los datos experimentales seleccionados, de igual manera la Tabla 9 ilustra cada uno de los parámetros estadísticos usados para verificar la eficiencia y confiabilidad de cada predicción.

Fig. 12. Predicción de la solubilidad del CaCO_3 mediante Devie-Hückel-Davies (izquierda) y el modelo de UNIQUAC Extendido (derecha).

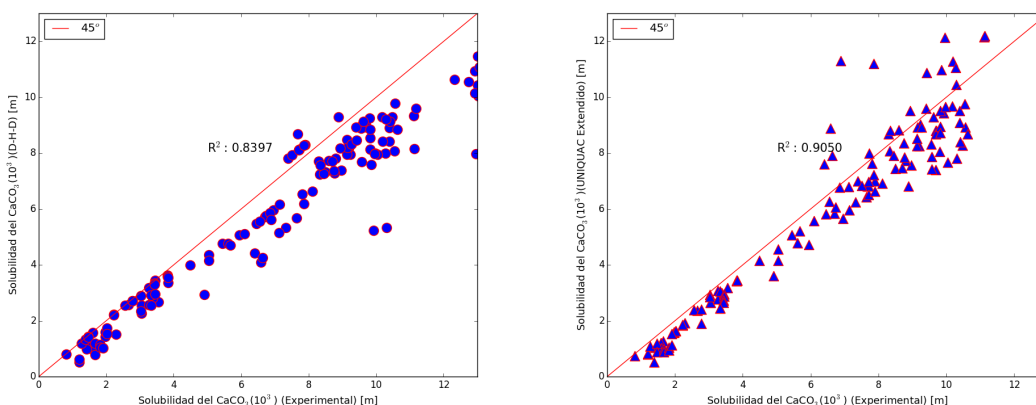


Tabla 9. Comparación entre modelo de Devie-Hückel-Davies y el modelo UNIQUAC Extendido para CaCO_3 .

Parámetro estadístico	Devie-Hückel-Davies	UNIQUAC Extendido
	CaCO_3	CaCO_3
Coeficiente de Determinación (R^2)	0.839	0.910
Error Cuadrático Medio (ECR)	1.9E-6	1.1E-6
Error absoluto	1.07E-3	8.6E-4
Número de datos	147	147

A pesar de que el coeficiente de determinación (R^2) no presenta una variabilidad alta entre los dos modelos, el modelo de UNIQUAC Extendido debido a que presenta parámetros de interacción de las especies solubles en agua muestra un mayor rendimiento y eficiencia, sin embargo el modelo de Debye-Hückel y Ecuación de Davies no deja de ser una buena aproximación para sistemas que no posean dichos parámetros de interacción.

5.3 COMPARACIÓN DE HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES COMERCIALES

Con el fin de evaluar la eficiencia de la metodología desarrollada y compararla con otros métodos, se realizaron simulaciones en dos herramientas computacionales comerciales: 1) ScaleChem 9.2; 2) DownHoleSAT. Estas herramientas se conforman por diferentes modelos termodinámicos y correlaciones empíricas que ayudan a identificar y cuantificar diferentes *scales* dada las condiciones de temperatura y presión para un análisis de agua.

Las Figuras 13 y 14 presenta una diferencia significativa en la predicción la cantidad máxima precipitada de CaCO_3 , y BaSO_4 en función de la temperatura y presión. Esta diferencia es generada por el uso de distintas correlaciones de

constantes de producto de solubilidad en función de la temperatura y a que algunas de estas correlaciones empíricas no tienen en cuenta las interacciones de especies electrolíticas y gaseosas solubles en agua descritas por modelos termodinámicos de actividad iónica y ecuaciones de estado.

Fig. 13. Predicciones de la cantidad máxima precipitada del CaCO_3 en función de la temperatura.

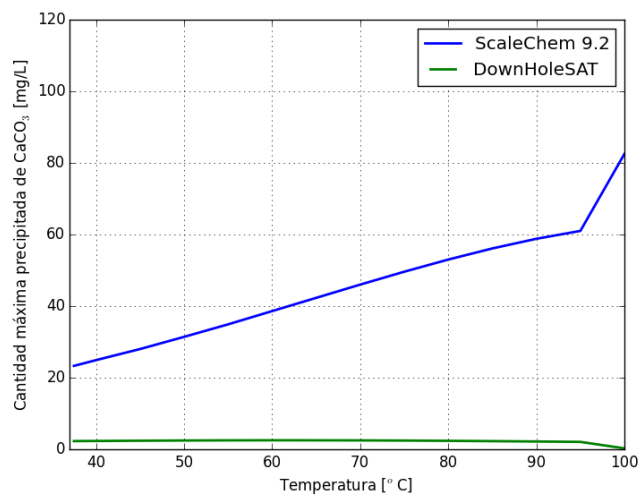
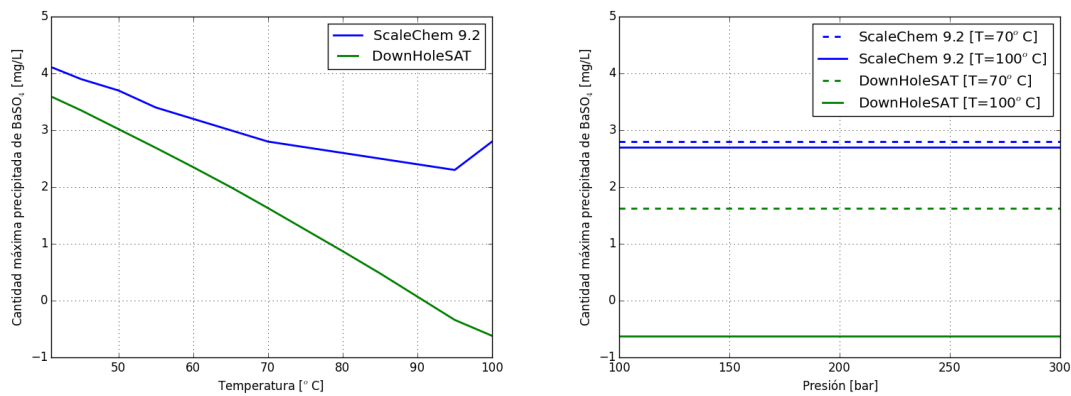


Fig. 14. Predicciones de la cantidad máxima precipitada del BaSO_4 en función de la temperatura y presión.



5.4 VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA GENERADA

Finalmente los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se relacionaron por medio de la herramienta computacional ScaleChem 9.2 para 4 análisis de agua. La Tabla 10 muestra cada uno de los análisis de agua usados como variables de entrada. El método de ajuste de cargas usado fue el de Na⁺ y Cl⁻. El rango de operación de temperatura se ajustó de 25 a 100°C y presión de 1.013 hasta 300 bar con dos isotermas de 50 y 100°C. Una tasa de flujo de 1000 m³/día fue usado para cada análisis de agua.

Tabla 10. Análisis de agua para análisis de sensibilidad.

Variables de Entrada		A1	A2	A3	A4
Nombre del Pozo					
Cautiones					
Na ⁺	[mg/L]	2576.39	18383	2665	12736.81888
K ⁺	[mg/L]	15.641	237.35	29.7	254.7363777
Ca ⁺²	[mg/L]	560.4	1389.21	307.2	2496
Mg ⁺²	[mg/L]	96.155	331.22	97.29	194.4
Fe ⁺²	[mg/L]	200	150	12	1.2
Ba ⁺²	[mg/L]	13.191	3.86	14.49	5
Sr ⁺²	[mg/L]	5.098	95.55	7.953	0
Aniones					
Cl ⁻	[mg/L]	4419.9	29433.8	3941.8	20600
SO ₄ ⁻²	[mg/L]	3.53	525.93	1	5000
CO ₃ ⁻²	[mg/L]	0	0	0	0
HCO ₃ ⁻	[mg/L]	945.5	793	1250.5	561
HS ⁻	[mg/L]	0	0	46.545	0
Neutrales					
CO ₂	[mg/L]	400	600	200	80
SiO ₂	[mg/L]	0	15.23	0	0

Los resultados relacionados son presentados en la Tabla 11, donde se estiman algunas propiedades físicas de cada análisis de agua y se identifican los posibles *scales* a precipitar. Cada uno de los análisis seleccionados cuenta con al menos 1 de 8 tipos de *scale* a precipitar descritos en esta investigación, esto con el fin de comparar su comportamiento en función de la temperatura y presión. Las predicciones de ScaleChem 9.2 y la metodología aplicada en este trabajo concuerdan de manera significativa para identificar los posibles sólidos que pueden precipitar dado un análisis de agua y su cuantificación de la cantidad máxima precipitada.

Tabla 11. Resultados obtenidos por ScaleChem 9.2 y este trabajo de investigación.

	Scale Chem 9.2	Este trabajo	Scale Chem 9.2	Este trabajo	Scale Chem 9.2	Este trabajo	Scale Chem 9.2	Este trabajo
Nombre del Pozo	A1		A2		A3		A4	
Método de balance	Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻	Na ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	Cl ⁻
Concentración agregada	521.19	521.17	1974.26	1975.13	274.115	275.115	234.91	232.72
pH	6.33	6.03	6.02	5.95	6.84	6.84	6.57	5.81
Fuerza iónica [mg/L]	0.182	0.182	0.974	0.973	0.154	0.155	0.154	0.155
Predicción de <i>scales</i>								
BaSO ₄								
SrSO ₄								
CaSO ₄ ·nH ₂ O								
CaSO ₄								
CaCO ₃								
FeCO ₃								
FeS								

	Precipitación
	No ocurre precipitación

Para el análisis del agua del campo A1, la Figura 15 muestra un análisis de sensibilidad del comportamiento de propiedades físicas como: pH, densidad de la salmuera, actividad del agua y cantidad máxima precipitada del FeCO_3 , CaCO_3 y BaSO_4 en función de la temperatura. De igual forma, en la Figura 16 se presentan el comportamiento de las propiedades físicas y la cantidad máxima precipitada del en función de la presión.

El análisis de sensibilidad para el campo A1 establece una buen comportamiento de la predicción entre la metodología aplicada en este trabajo y la herramienta computacional comercial ScaleChem 9.2 para *scales* tipo Carbonatos y Sulfato de Bario. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura y la presión del sistema A1, la cantidad máxima precipitada de *scales* tipo Carbonato aumenta, caso contrario sucede para el BaSO_4 .

Fig. 15. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la temperatura para el campo A1.

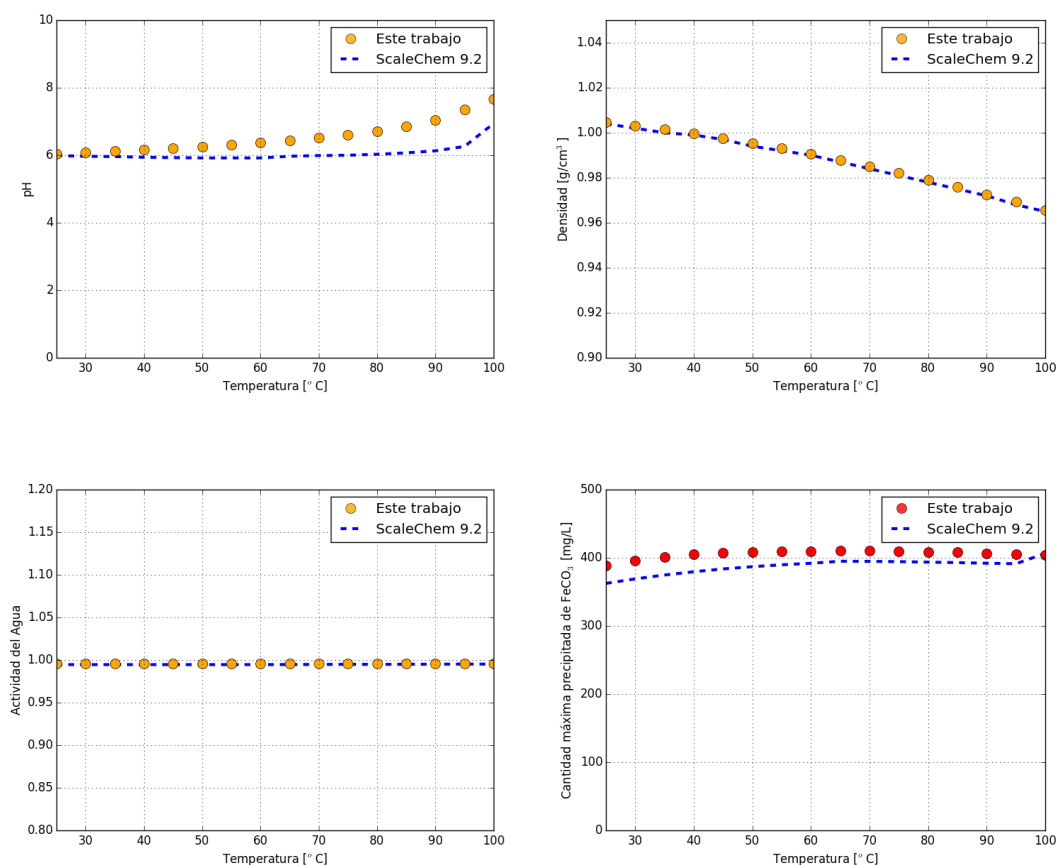
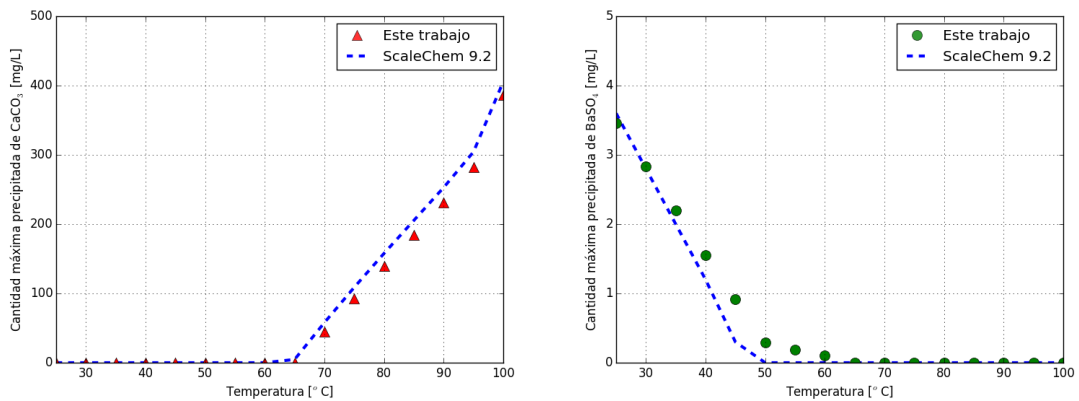


Fig. 15. Continuación.



La predicción para análisis de agua del campo A2 presentó tendencia a la precipitación de FeCO_3 , CaCO_3 y BaSO_4 al igual que el campo A1. Sin embargo, para este análisis de agua se presenta el efecto de ion común sobre la co-precipitación de *scales* tipo carbonato.

El análisis de sensibilidad de la Figura 17 muestra dos predicciones de la cantidad máxima precipitada de CaCO_3 en función de la temperatura: 1) Teniendo en cuenta el efecto de ion común, el cual coincide con la herramienta computacional y este trabajo; 2) Una predicción que no tiene en cuenta el efecto de ion común en la co-precipitación de *scales* tipo Carbonato.

Fig. 16. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la presión para el campo A1.

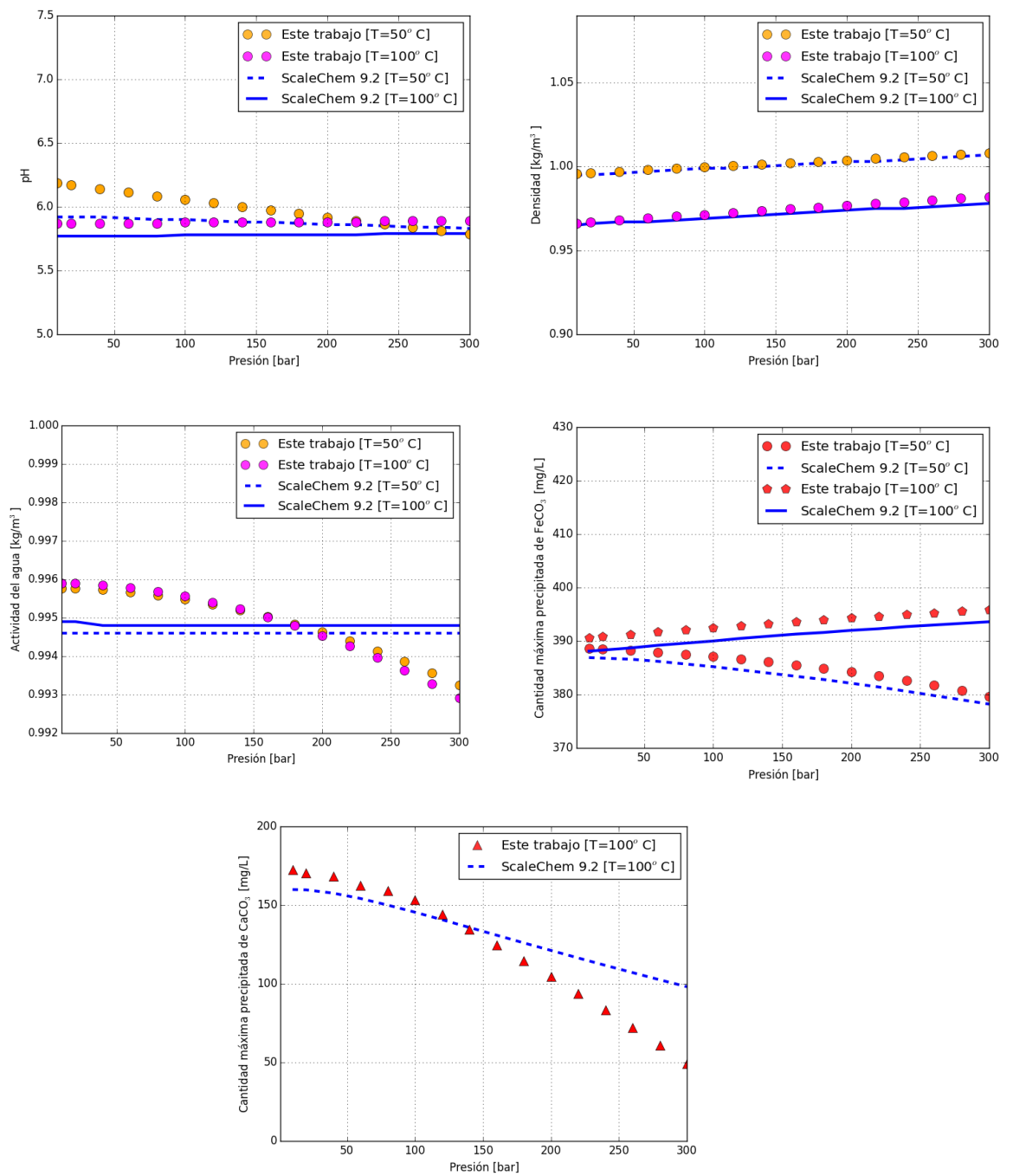


Fig. 17. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la temperatura para el campo A2.

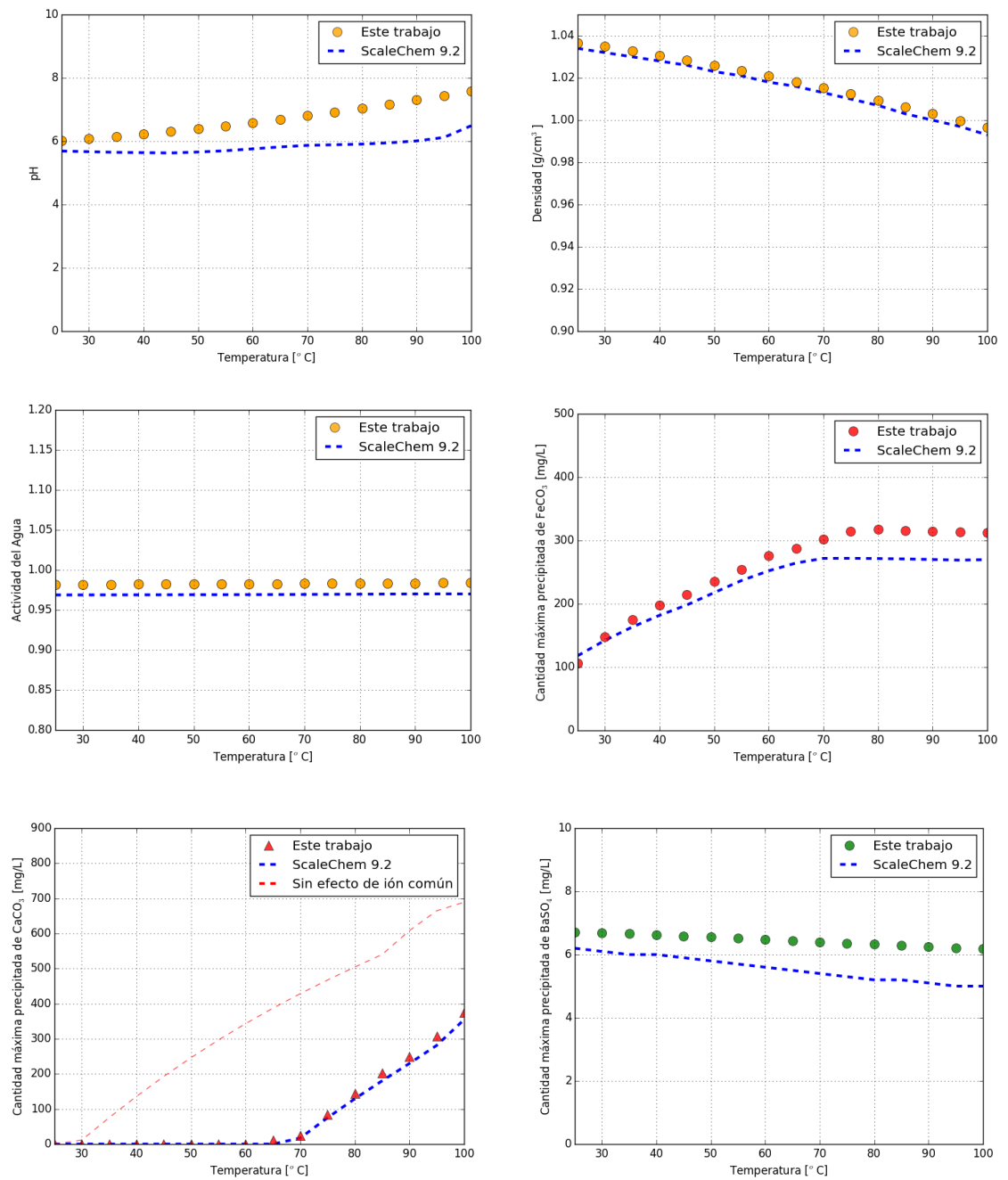
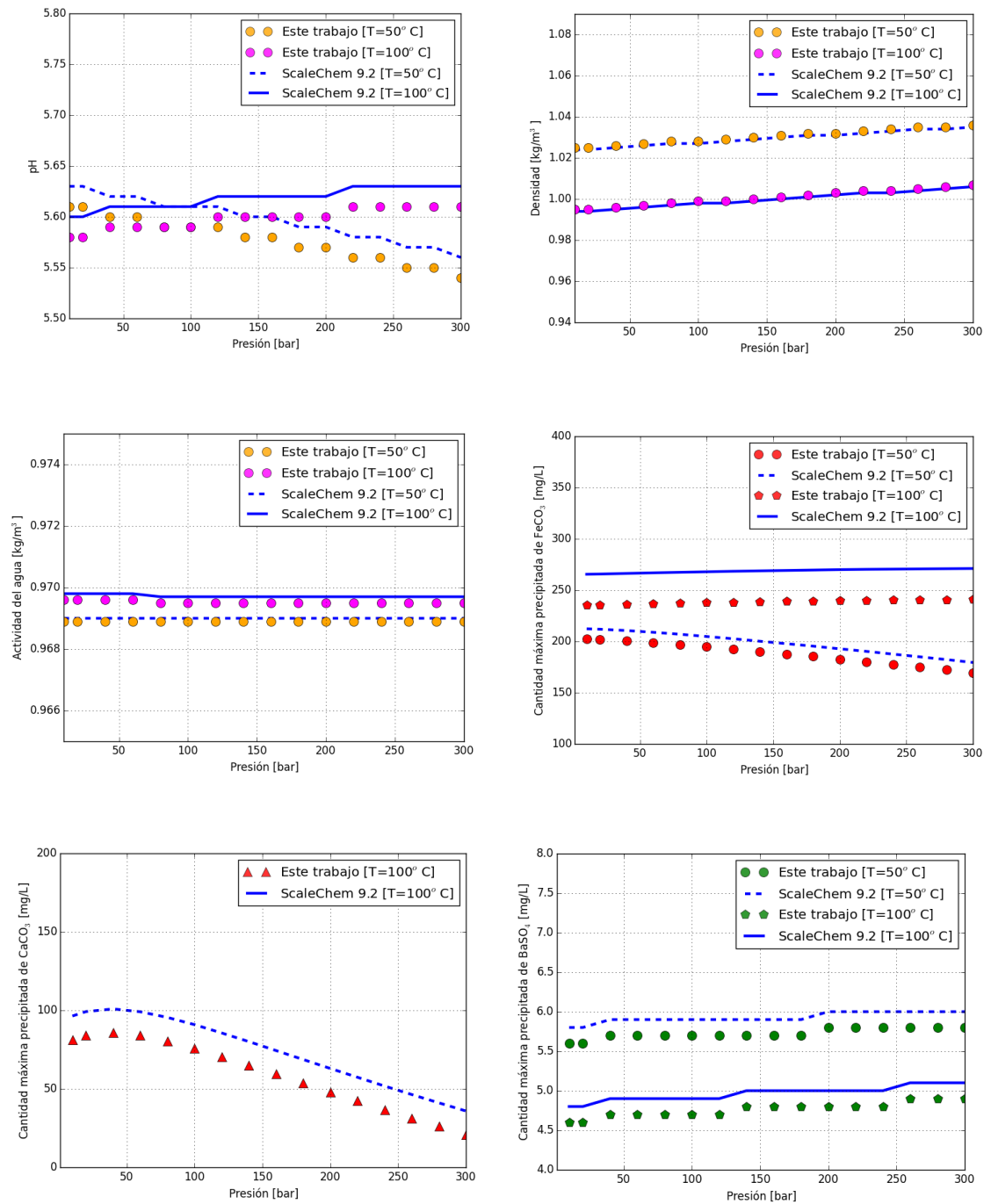


Fig. 18. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la presión para el campo A2.



Para las predicciones generadas del análisis de agua del campo A2, se puede establecer la tendencia en el aumento de la cantidad máxima precipitada del CaCO_3 y FeCO_3 al incrementar la temperatura y presión. La cantidad de BaSO_4 precipitado disminuye al aumentar la temperatura y a aumentos de presión se comporta de manera constante.

La predicción del campo A3 identificó la precipitación de FeS y CaCO_3 para el análisis de agua, lo cual generó una correcta predicción de la cantidad máxima precipitada del FeS en función de la temperatura y presión entre el modelo de Debye-Hückel y Ecuación de Davies y ScaleChem 9.2. Las Figuras 19 y 20 muestran el comportamiento de las propiedades físicas y la cantidad máxima precipitada de cada uno de los sólidos identificados.

Fig. 19. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la temperatura para el campo A3.

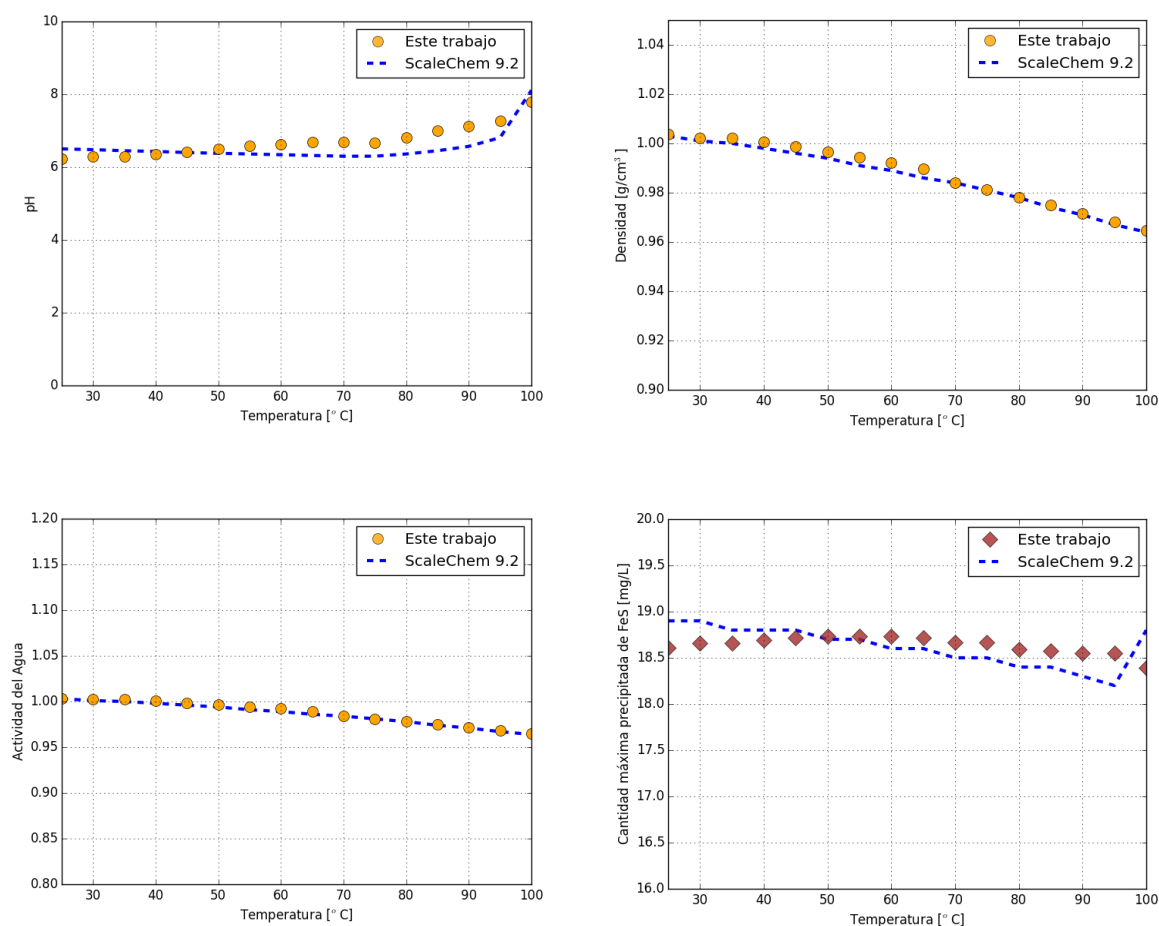
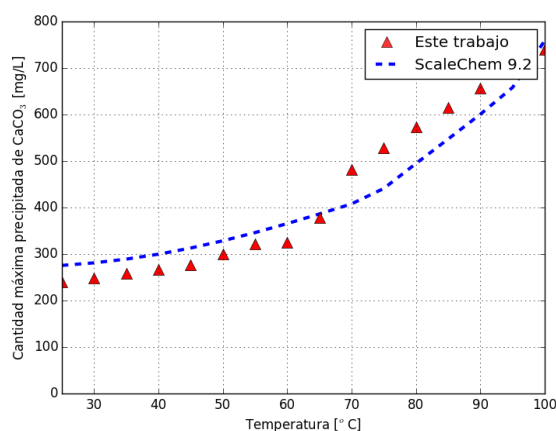


Fig. 19. Continuación.



La precipitación del FeS no presenta algún efecto significativo en el aumento en las variables operacional de temperatura y presión establecidos en este trabajo de investigación. También se puede observar una tendencia similar del aumento de cantidad precipitada para el CaCO_3 cuando se incrementan la temperatura y presión del sistema.

Los resultados obtenidos por medio de la metodología aplicada en este trabajo de investigación, indican una adecuada predicción del pH, densidad y actividad del agua, al igual que la cantidad máxima precipitada de FeCO_3 , FeS y BaSO_4 en función de la temperatura y presión. Sin embargo, algunas predicciones presentan variabilidad cuando se aumenta la presión de los sistema A3 y A4, esto, debido al uso de diferentes correlaciones en función de la presión y de los modelos termodinámicos usados tanto por la herramienta computacional como en este trabajo de investigación. Por otra parte, la precipitación del SrSO_4 debido a su comportamiento físicoquímico se presenta a temperaturas mayores a 100°C .

Fig. 21. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la temperatura para el campo A4.

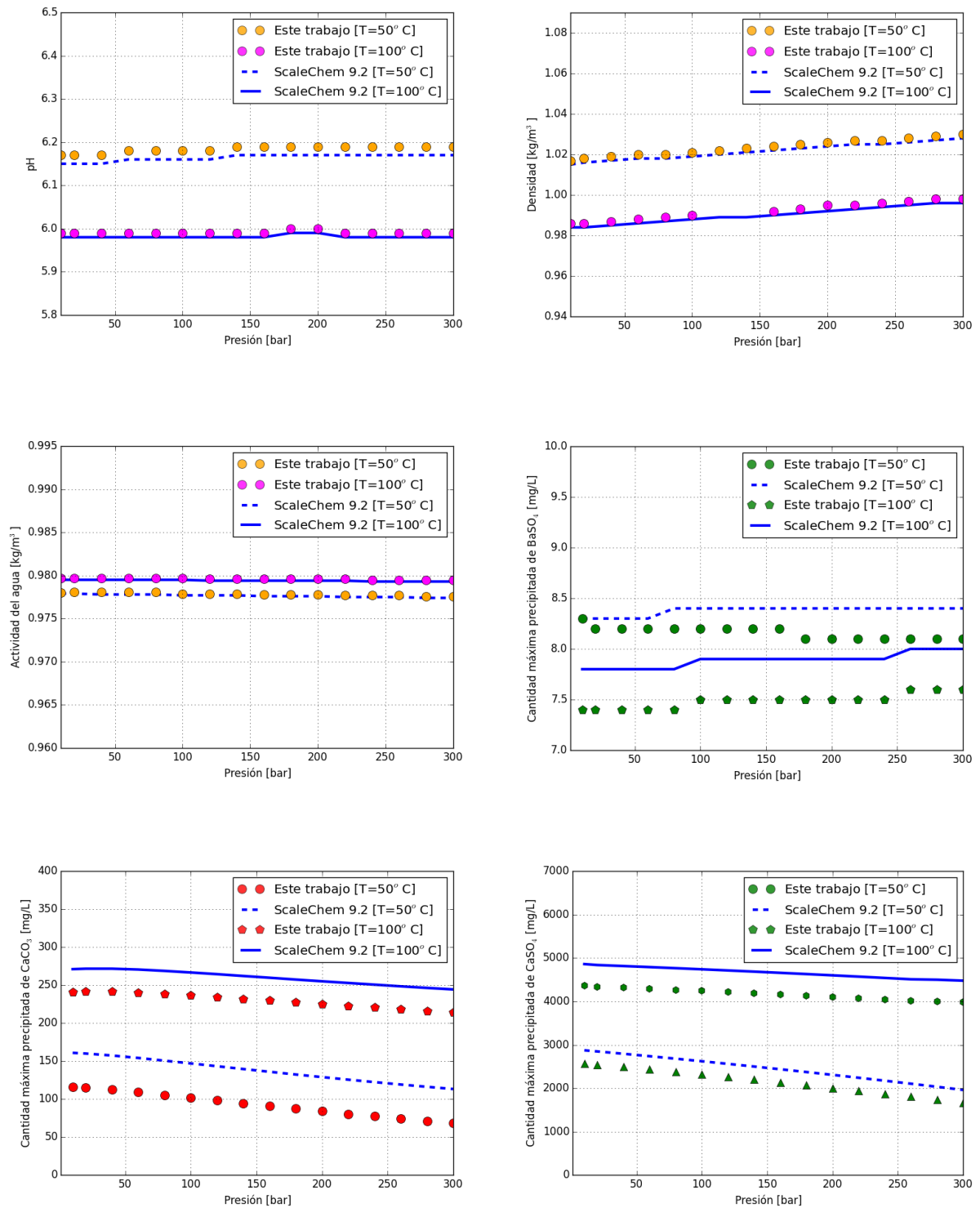
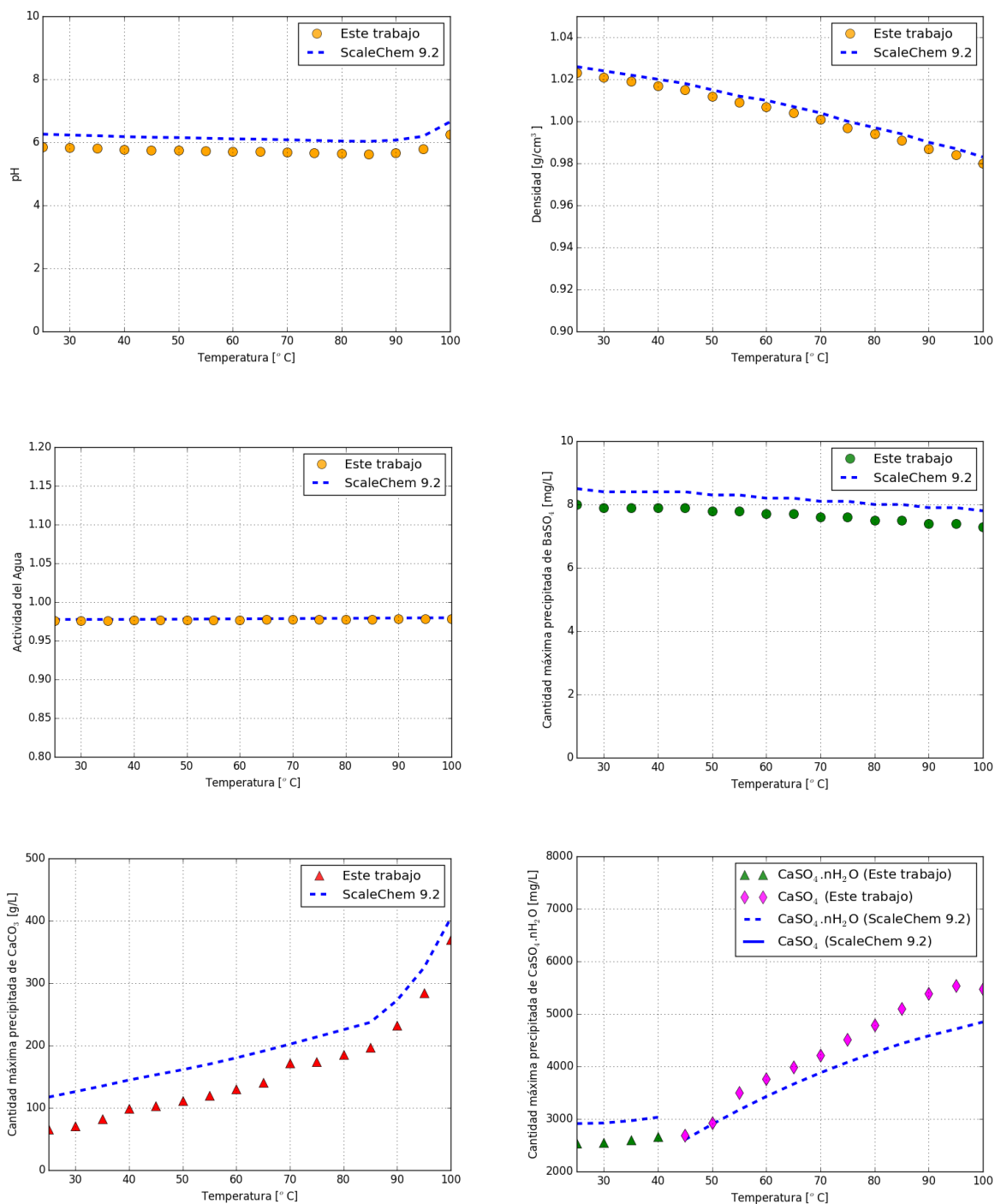


Fig. 22. Análisis de sensibilidad entre la metodología aplicada en este trabajo y ScaleChem 9.2 en función de la presión para el campo A4.



Con base en los resultados obtenidos, se desarrolló la herramienta computacional **ScalePrediction_v1** que es de gran utilidad para la predicción eficiente y precisa en la identificación y cuantificación de *scales* en yacimientos petrolíferos. Puede ser utilizada de manera amigable y sencilla por expertos e ingenieros en el aseguramiento de flujo y daño a la formación en sistemas de producción de crudo. El Apéndice F presenta el diagrama de flujo general de **ScalePrediction_v1**.

6. CONCLUSIONES

Se desarrolló una herramienta computacional para la predicción de *scales* para sistemas de producción de hidrocarburos colombianos, basada en modelos termodinámicos de actividad y una ecuación cúbica de estado. Cada uno de los modelos seleccionados fueron capaces de predecir la solubilidad sobre un rango operacional de temperatura de 25°C a 100°C y presión de 1.013 hasta 300 bar de diversos tipos de *scales* como: BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄·*n*H₂O (*n* = 0 y 2), FeCO₃, CaCO₃ y FeS. Esta predicción condujo hacia la identificación y cuantificación de *scales* en una mezcla de electrolitos dado un análisis de agua de producción.

Los resultados para la solubilidad de sistemas CO₂-H₂O y H₂S-H₂O, que involucran la formación de FeCO₃, CaCO₃ y FeS, se obtuvieron por medio de la ecuación cúbica de estado de Soave-Redlich-Kwong mostrando un excelente desempeño entre los datos experimentales disponibles en la literatura. Para el caso del sistema H₂S-H₂O debido a la poca disponibilidad de datos experimentales, la ecuación de estado implementada evidenció una alta capacidad predictiva de la solubilidad de este sistema.

Las predicciones de los modelos de actividad fueron validados con datos experimentales, con el fin de seleccionar un modelo termodinámico de actividad para cada *scale* específico. Esta validación, determinó el uso del modelo de Pitzer y UNIQUAC Extendido para describir el comportamiento de *scales* tipo BaSO₄, SrSO₄, CaSO₄·*n*H₂O, y CaCO₃ respectivamente. Para el FeCO₃ y FeS se destacó el uso del modelo termodinámico de Debye-Hückel y Ecuación de Davies debido a su versatilidad para el cálculo de solubilidades sin necesidad del uso de parámetros de interacción binaria o ternaria.

Finalmente, los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se validaron por medio de la herramienta computacional comercial ScaleChem 9.2, reflejando buenas predicciones en la identificación y cuantificación de *scales*, al igual que algunas propiedades físicas en función de las condiciones operacionales termodinámicas del grupo empresarial de Ecopetrol S.A.

El desarrollo de esta herramienta computacional permite no solo la predicción de distintos tipos de *scale*, de igual forma, también permite la integración de sub-módulos tales como: depositación, remoción e inhibición, que de manera significativa permiten evaluar el impacto económico de una manera más rigurosa causado por *scales*, ya sea para la producción de hidrocarburos convencionales, no-convencionales y energías alternativas. De igual forma, esta herramienta puede ser integrada a un sistema de georreferenciación que permite ubicar e identificar en tiempo real las regiones donde prevalece algún tipo de *scale* en específico.

BIBLIOGRAFÍA

Abbott, M. M., Smith, J. M., & Van Ness, H. C. (2001). Introduction to chemical engineering thermodynamics. *McGraw-Hill, Boston*, 619-626.

Abrams, D. S., & Prausnitz, J. M. (1975). Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21(1), 116-128.

Ahmed, T. (2006). *Reservoir engineering handbook*. Gulf Professional Publishing.

Angus, S., Armstrong, B., & de Reuck, K. M. (1976). IUPAC International Thermodynamic Tables of the Fluid State. In *Carbon Dioxide* (Vol. 3). Pergamon Press New York.

Atkinson, G., & Raju, K. V. G. Okscale, 1993

Atkinson, G., Raju, K., & Howell, R. D. (1991, January). The thermodynamics of scale prediction. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers..

Atkinson, G., & Mecik, M. (1997). The chemistry of scale prediction. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 17(1), 113-121.

Azimi, G., & Papangelakis, V. G. (2010). The solubility of gypsum and anhydrite in simulated laterite pressure acid leach solutions up to 250 °C. *Hydrometallurgy*, 102(1), 1-13.

Benton, W. J., Collins, I. R., Grimsey, I. M., Parkinson, G. M., & Rodger, S. A. (1993). Nucleation, growth and inhibition of barium sulfate-controlled modification with organic and inorganic additives. *Faraday Discussions*, 95, 281-297.

Blount, C. W. (1977). Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300° C and 1400 bars. *Am. Mineral.:(United States)*, 62.

Bollas, G. M., Chen, C. C., & Barton, P. I. (2008). Refined electrolyte-NRTL model: Activity coefficient expressions for application to multi-electrolyte systems. *AIChE journal*, 54(6), 1608-1624.

Born, M. (1920). Über die Beweglichkeit der elektrolytischen Ionen. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 1(3), 221-249.

Cameron, F. K., & Seidell, A. (1901). Solubility of gypsum in aqueous solutions of certain electrolytes. *The Journal of Physical Chemistry*, 5(9), 643-655.

Carroll, J. J., Slupsky, J. D., & Mather, A. E. (1991). The solubility of carbon dioxide in water at low pressure. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 20(6), 1201-1209.

Chapra, S. C., & Canale, R. P. (2012). *Numerical methods for engineers* (Vol. 2). New York: McGraw-Hill.

Chen, C. C., Britt, H. I., Boston, J. F., & Evans, L. B. (1982). Local composition model for excess Gibbs energy of electrolyte systems. Part I: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE Journal*, 28(4), 588-596.

Chen, C. C., & Evans, L. B. (1986). A local composition model for the excess Gibbs energy of aqueous electrolyte systems. *AIChE Journal*, 32(3), 444-454.

Civan, F. (2015). *Reservoir formation damage*. Gulf Professional Publishing.

Collins, A. G., & Davis, J. W. (1971). Solubility of barium and strontium sulfates in strong electrolyte solutions. *Environmental Science & Technology*, 5(10), 1039-1043.

Coto, B., Martos, C., Peña, J. L., Rodríguez, R., & Pastor, G. (2012). Effects in the solubility of CaCO_3 : experimental study and model description. *Fluid Phase Equilibria*, 324, 1-7.

Culberson, C. H., Latham, G., & Bates, R. G. (1978). Solubilities and activity coefficients of calcium and strontium sulfates in synthetic sea water at 0.5 and 25°C. *The Journal of Physical Chemistry*, 82(25), 2693-2699.

Debye, P., & Hückel, E. (1923). De la theorie des electrolytes. I. abaissement du point de congelation et phenomenes associes. *Physikalische Zeitschrift*, 24(9), 185-206.

De Guido, G., Langè, S., Moioli, S., & Pellegrini, L. A. (2014). Thermodynamic method for the prediction of solid CO₂ formation from multicomponent mixtures. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(1), 70-79.

Dunlop, A. K., Hassell, H. L., & Rhodes, P. R. (1983). Fundamental considerations in sweet gas well corrosion. In *Corrosion 83* (pp. 461-4624). National Association of Corrosion Engineers.

El-Hattab, M. I. (1985). Scale deposition in surface and subsurface production equipment in the Gulf of Suez. *Journal of Petroleum Technology*, 37(09), 1-640.

Ellis, A. J. (1959). The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. *American Journal of Science*, 257(5), 354-365.

Ellis, A. J. (1963). The solubility of calcite in sodium chloride solutions at high temperatures. *American Journal of Science*, 261(3), 259-267.

Ellegaard, M. E., Abildskov, J., & O'Connell, J. P. (2009). Method for predicting solubilities of solids in mixed solvents. *AIChE journal*, 55(5), 1256-1264.

Fan, C., Kan, A., Zhang, P., Lu, H., Work, S., Yu, J., & Tomson, M. (2012). Scale prediction and inhibition for oil and gas production at high temperature/high pressure. *Spe Journal*, 17(02), 379-392.

Felmy, A. R., Rai, D., & Amonette, J. E. (1990). The solubility of barite and celestite in sodium sulfate: evaluation of thermodynamic data. *Journal of solution chemistry*, 19(2), 175-185.

Frenier, W. W., & Hill, D. G. (2000). U.S. Patent No. 6,399,547. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Frenier, W. W., Ziauddin, M., Wolf, N., & Hartman, R. (2008). *Formation, removal, and inhibition of inorganic scale in the oilfield environment*. Society of Petroleum Engineers.

Furby, E., Glueckauf, E., & McDonald, L. A. (1968). The solubility of calcium sulphate in sodium chloride and sea salt solutions. *Desalination*, 4(2), 264-276.

Gallo, G. (1935). Equilibrium of strontium sulfate and water at various temperatures. *Ann. Chim. Applicata*, 25, 628-631.

García, A. V., Thomsen, K., & Stenby, E. H. (2005). Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model: part I. Sulfate scaling minerals. *Geothermics*, 34(1), 61-97.

García, A. V., Thomsen, K., & Stenby, E. H. (2006). Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the Extended UNIQUAC model: Part II. Carbonate-scaling minerals. *Geothermics*, 35(3), 239-284.

Gluyas, J. G., & Hitchens, H. M. (Eds.). (2003). United Kingdom oil and gas fields: commemorative millennium volume.

Greenberg, J. P., & Møller, N. (1989). The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high concentration from 0 to 250 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53(10), 2503-2518.

Haghtalab, A., Kamali, M. J., & Shahrabadi, A. (2014). Prediction mineral scale formation in oil reservoirs during water injection. *Fluid Phase Equilibria*, 373, 43-54.

Howell, R. D., Raju, K., & Atkinson, G. (1992). Thermodynamics of "scale" mineral solubilities. 4. Experimental measurements of strontium sulfate (s) in water and aqueous sodium chloride from 25 to 250° C and from 1 to 500 bar. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 37(4), 464-469.

Jacques, D. F., & Bourland, B. I. (1983). A study of solubility of strontium sulfate. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 23(02), 292-300.

Jiang, C. (1996). Solubility and solubility constant of barium sulfate in aqueous sodium sulfate solutions between 0 and 80° C. *Journal of solution chemistry*, 25(1), 105-111.

Jones, L. W. (1988). *Corrosion and water technology for petroleum producers*. Oil & Gas Consultants Intl.

Kamari, A., Gharagheizi, F., Bahadori, A., & Mohammadi, A. H. (2014). Rigorous modeling for prediction of barium sulfate (barite) deposition in oilfield brines. *Fluid Phase Equilibria*, 366, 117-126.

Kan, A., & Tomson, M. (2012). Scale prediction for oil and gas production. *Spe Journal*, 17(02), 362-378.

Kaasa, B. (1998a). *Prediction of pH, mineral precipitation and multiphase equilibria during oil recovery* (Doctoral dissertation, Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet).

Kaasa, B. (1998). MultiSCALE V5. 0 software. *Petrotech Knowledge as, Haugesund, Norway*.

Kell, G. S. (1975). Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0. deg. to 150. deg.. Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 20(1), 97-105.

Kelland, M. A. (2014). *Production chemicals for the oil and gas industry*. CRC press.

Khatami, H. R., Ranjbar, M., Schaffie, M., & Emady, M. A. (2010). Development of a fuzzy saturation index for sulfate scale prediction. *Journal of Petroleum science and engineering*, 71(1), 13-18.

Kumar, A., Sanghavi, R., & Mohandas, V. P. (2007). Experimental densities, speeds of sound, isentropic compressibilities and shear relaxation times of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ systems at temperatures 30 and 35 °C. *Journal of solution chemistry*, 35(11), 1515-1524.

Kumar, A., Shukla, J., Dangar, Y., & Mohandas, V. P. (2010). Effect of MgCl_2 on the solubility of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in the aqueous nacl system and physicochemical solution properties at 35° C. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(4), 1675-1678.

Li, Z., & Demopoulos, G. P. (2006a). Development of an improved chemical model for the estimation of CaSO_4 solubilities in the $\text{HCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$ system up to 100° C. *Industrial & engineering chemistry research*, 45(9), 2914-2922.

Li, Z., & Demopoulos, G. P. (2006b). Effect of NaCl , MgCl_2 , FeCl_2 , FeCl_3 , and AlCl_3 on solubility of CaSO_4 phases in aqueous HCl or $\text{HCl} + \text{CaCl}_2$ solutions at 298 to 353 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(2), 569-576.

Langelier, W. F. (1946). Chemical equilibria in water treatment. *Journal (American Water Works Association)*, 38(2), 169-178.

Lee, J. I., & Mather, A. E. (1977). Solubility of hydrogen sulfide in water. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 81(10), 1020-1023.

Liu, X., Jungang, L., Qianya, Z., Jinlai, F., Yingli, L., & Jingxin, S. (2009). The analysis and prediction of scale accumulation for water-injection pipelines in the Daqing Oilfield. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 66(3), 161-164.

Mackay, E. J., & Sorbie, K. S. (1998, January). Modelling Scale Inhibitor Squeeze Treatments in High Crossflow Horizontal Wells. In *SPE International Conference on Horizontal Well Technology*. Society of Petroleum Engineers.

Mackay, E. J., & Graham, G. M. (2003, January). The use of flow models in assessing the risk of scale damage. In *International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers.

Mackay, E. J. (2007). Oilfield Scale: A New Integrated Approach to Tackle an Old Foe. *Presented as an SPE Distinguished Lecture during the, 2008*.

Marion, G. M., & Farren, R. E. (1999). Mineral solubilities in the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO₄-H₂O system: A re-evaluation of the sulfate chemistry in the Spencer-Møller-Weare model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(9), 1305-1318.

Marshall, W. L., Slusher, R., & Jones, E. V. (1964). Aqueous Systems at High Temperatures XIV. Solubility and Thermodynamic Relationships for CaSO_4 in NaCl - H_2O Solutions from 40 to 200° C., 0 to 4 Molal NaCl . *Journal of Chemical & Engineering Data*, 9(2), 187-191.

Marion, G. M., & Kargel, J. S. (2007). *Cold aqueous planetary geochemistry with FREZCHEM: from modeling to the search for life at the limits*. Springer Science & Business Media.

Maurer, G., & Prausnitz, J. M. (1978). On the derivation and extension of the UNIQUAC equation. *Fluid Phase Equilibria*, 2(2), 91-99.

Millero, F. J. (1982). The effect of pressure on the solubility of minerals in water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(1), 11-22.

Mistry, K. H. (2013). *Irreversibilities and nonidealities in desalination systems* (Doctoral dissertation, Massachusetts Institute of Technology).

Mistry, K. H., & Hunter, H. A. (2013). Effect of composition and nonideal solution behavior on desalination calculations for mixed electrolyte solutions with comparison to seawater. *Desalination*, 318, 34-47.

Mistry, K. H., & Lienhard, J. H. (2012, November). Effect of Nonideal Solution Behavior on Desalination of a Sodium Chloride (NaCl) Solution and Comparison to Seawater. In *ASME 2012 International Mechanical Engineering Congress and Exposition* (pp. 1509-1523). American Society of Mechanical Engineers.

Merdhah, A. B. B., & Yassin, A. A. M. (2007). Scale formation in oil reservoir during water injection at high-salinity formation water. *Journal of Applied Sciences*, 7(21), 3198-3207.

Moghadasi, J., Müller-Steinhagen, H., Jamialahmadi, M., & Sharif, A. (2004). Model study on the kinetics of oil field formation damage due to salt precipitation from injection. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 43(3), 201-217.

Monnin, C. (1990). The influence of pressure on the activity coefficients of the solutes and on the solubility of minerals in the system Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O to 200° C and 1 kbar and to high NaCl concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(12), 3265-3282.

Monnin, C. (1995). Thermodynamic properties of the Na-K-Ca-Ba-Cl-H₂O system to 473.15 K and solubility of barium chloride hydrates. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40(4), 828-832.

Monnin, C. (1999). A thermodynamic model for the solubility of barite and celestite in electrolyte solutions and seawater to 200° C and to 1 kbar. *Chemical Geology*, 153(1), 187-209.

Møller, N. (1988). The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system, to high temperature and concentration. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(4), 821-837.

Newman, J., & Thomas-Alyea, K. E. (2012). *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons.

North, N. A. (1974). Pressure dependence of SrSO_4 solubility. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38(7), 1075-1081.

Oddo, J. E., & Tomson, M. B. (1992). Scale control, prediction and treatment or how Companies evaluate a scaling problem and what they do wrong. *J. E. Oddo and M. B. Tomson, Paper*, (34).

Ostroff, A. G., & Metler, A. V. (1966). Solubility of Calcium Sulfate Dihydrate in the System $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ from 28 to 70° C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 11(3), 346-350.

Pabalan, R. T., & Pitzer, K. S. (1987). Thermodynamics of concentrated electrolyte mixtures and the prediction of mineral solubilities to high temperatures for mixtures in the system $\text{Na-K-Mg-Cl-SO}_4\text{-OH-H}_2\text{O}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(9), 2429-2443.

Pappa, G. D., Perakis, C., Tsimpanogiannis, I. N., & Voutsas, E. C. (2009). Thermodynamic modeling of the vapor–liquid equilibrium of the $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ mixture. *Fluid Phase Equilibria*, 284(1), 56-63.

Phutela, R. C., Pitzer, K. S., & Saluja, P. P. (1987). Thermodynamics of aqueous magnesium chloride, calcium chloride, and strontium chloride at elevated temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 32(1), 76-80.

Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(2), 268-277.

Pitzer, K. S. (1975). Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher-order electrostatic terms. *Journal of Solution Chemistry*, 4(3), 249-265.

Pitzer, K. S., Olsen, J., Simonson, J. M., Roy, R. N., Gibbons, J. J., & Rowe, L. (1985). Thermodynamics of aqueous magnesium and calcium bicarbonates and mixtures with chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 30(1), 14-17.

Pitzer, K. S., Peiper, J. C., & Busey, R. H. (1984). Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13(1), 1-102.

Plummer, L. N., & Busenberg, E. (1982). The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90° C, and an evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(6), 1011-1040.

Plus, A. (2009). Aspen Technology. Inc., version, 11.

Power, W. H., Fabuss, B. M., & Satterfield, C. N. (1966). Transient Solubilities and Phase Changes of Calcium Sulfate in Aqueous Sodium Chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 11(2), 149-154.

Ramanarayanan, T. (1989). Scaling Phenomena in High Temperature Aqueous and Gaseous Environments Containing Sulfur.

Reardon, E. J., & Armstrong, D. K. (1987). Celestite ($\text{SrSO}_4(\text{s})$) solubility in water, seawater and NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(1), 63-72.

Renon, H., & Prausnitz, J. M. (1968). Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. *AIChE journal*, 14(1), 135-144.

Robinson, R. A., & Stokes, R. H. (2002). *Electrolyte solutions*. Courier Corporation.

Rossum, G. V. (1989). Python programming language. URL <http://www.python.org>.

Ryznar, J. W. (1944). A new index for determining amount of calcium carbonate scale formed by a water. *Journal of American Water work Ass*, 36, 472.

Safari, H., Shokrollahi, A., Jamialahmadi, M., Ghazanfari, M. H., Bahadori, A., & Zendehboudi, S. (2014a). Prediction of the aqueous solubility of BaSO₄ using pitzer ion interaction model and LSSVM algorithm. *Fluid Phase Equilibria*, 374, 48-62.

Safari, H., Shokrollahi, A., Moslemizadeh, A., Jamialahmadi, M., & Ghazanfari, M. H. (2014b). Predicting the solubility of SrSO₄ in Na–Ca–Mg–Sr–Cl–SO₄–H₂O system at elevated temperatures and pressures. *Fluid Phase Equilibria*, 374, 86-101.

Satman, A., Ugur, Z., & Onur, M. (1999). The effect of calcite deposition on geothermal well inflow performance. *Geothermics*, 28(3), 425-444.

Sandengen, K. (2006). Prediction of mineral scale formation in wet gas condensate pipelines and in MEG (Mono Ethylene Glycol) regeneration plants (Doctoral dissertation, Norwegian University of Science and Technology).

Sat, D. (1992). French Creek Software. Inc. Valley Forge, Pennsylvania.

Sheikholeslami, R. (2005). Scaling potential index (SPI) for CaCO₃ based on Gibbs free energies. *AIChE journal*, 51(6), 1782-1789.

Shi, W., Kan, A. T., Fan, C., & Tomson, M. B. (2012). Solubility of barite up to 250°C and 1500 bar in up to 6 m NaCl Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(7), 3119-3128.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (1990). Analytical Chemistry, an Introduction. Saunders Golden Sunburst Series.

Smith, H. J. (1918). ON EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM: FERROUS CARBONATE, CARBON DIOXIDE AND WATER. 1. *Journal of the American Chemical Society*, 40(6), 879-883.

Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science*, 27(6), 1197-1203.

Sontheimer, H., Kolle, W., & Snoeyink, V. L. (1981). Siderite model of the formation of corrosion-resistant scales. *Journal of the American Water Works Association* 73(11), 572-9.

Sorbie, K. S., Yuan, M. D., Todd, A. C., & Wat, R. M. S. (1991, January). The modelling and design of scale inhibitor squeeze treatments in complex reservoirs. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers.

Sorbie, K. S., & Mackay, E. J. (2000). Mixing of injected, connate and aquifer brines in waterflooding and its relevance to oilfield scaling. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 27(1), 85-106.

Snyder, M. A. (1966). *Chebyshev methods in numerical approximation* (Vol. 2). Prentice-Hall.

Spencer, R. J., Møller, N., & Weare, J. H. (1990). The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures below 25° C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(3), 575-590.

Starling, K. E. (1973). *Fluid thermodynamic properties for light petroleum systems*. Gulf Pub. Co.

Stiff Jr, H. A., & Davis, L. E. (1952). A method for predicting the tendency of oil field waters to deposit calcium carbonate. *Journal of Petroleum Technology*, 4(09), 213-216.

Suleimenov, O. M., & Krupp, R. E. (1994). Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320° C and at saturation pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(11), 2433-2444.

Sun, W., Nešić, S., Young, D., & Woollam, R. C. (2008). Equilibrium expressions related to the solubility of the sour corrosion product mackinawite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(5), 1738-1742.

Templeton, C. C. (1960). Solubility of Barium Sulfate in Sodium Chloride Solutions from 25° to 95° C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 5(4), 514-516.

Ter Minassian, L., Pruzan, P., & Soulard, A. (1981). Thermodynamic properties of water under pressure up to 5 kbar and between 28 and 120 °C. Estimations in the supercooled region down to – 40 °C. *The Journal of Chemical Physics*, 75(6), 3064-3072.

Tester, J. W., & Modell, M. (1997). *Thermodynamics and its Applications*. Prentice Hall PTR.

Thiel, G. P., & Lienhard, J. H. (2014). Treating produced water from hydraulic fracturing: Composition effects on scale formation and desalination system selection. *Desalination*, 346, 54-69.

Thomsen, K. (1997). *Aqueous Electrolytes Model Parameters and Process Simulation* (Doctoral dissertation, Technical University of Denmark Danmarks Tekniske Universitet, CenterCenters, Center for Energy Resources Engineering Center for Energy Resources Engineering).

Thomsen, K., Rasmussen, P., & Gani, R. (1996). Correlation and prediction of thermal properties and phase behaviour for a class of aqueous electrolyte systems. *Chemical Engineering Science*, 51(14), 3675-3683.

Tomson, M., Fan, C., Lu, H., Zhang, P., Alsaiani, H. A., & Kan, A. T. (2009, January). Integration of kinetics into scale prediction software. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers.

Tomson, M., & Kan, A. T. ScaleSoftPitzer. Brine Chemistry Consortium 2012. *Rice University*.

Tomson, M. B., & Johnson, M. L. (1991, January). How ferrous carbonate kinetics impacts oilfield corrosion. In *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*. Society of Petroleum Engineers.

van der Waals, J. D. (1873). *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand* (Vol. 1). Sijthoff.

Vedage, H., Ramanarayanan, T. A., Mumford, J. D., & Smith, S. N. (1993). Electrochemical growth of iron sulfide films in H₂S-saturated chloride media. *Corrosion*, 49(2), 114-121.

Villafafila Garcia, A., & Thomsen, K. (2005). *Measurement and modelling of scaling minerals* (Doctoral dissertation, Technical University of Denmark Danmarks Tekniske Universitet, CenterCenters, Center for Energy Resources Engineering Center for Energy Resources Engineering).

Wang, P., Springer, R. D., Anderko, A., & Young, R. D. (2004). Modeling phase equilibria and speciation in mixed-solvent electrolyte systems. *Fluid Phase Equilibria*, 222, 11-17.

Wiebe, R. (1941). The Binary System Carbon Dioxide-Water under Pressure. *Chemical reviews*, 29(3), 475-481.

Wiwchar, B. W., Perkins, B. H., & Gunter, W. D. (1988). Solmineq. 88 PC. *Shell, user manual*.

Wolf, M., Bretkopf, O., & Puk, R. (1989). Solubility of calcite in different electrolytes at temperatures between 10 and 60° C and at CO₂ partial pressures of about 1 kPa. *Chemical geology*, 76(3-4), 291-301.

Wu, X., He, W., Guan, B., & Wu, Z. (2010). Solubility of Calcium Sulfate Dihydrate in Ca– Mg– K Chloride Salt Solution in the Range of 348.15 to 371.15 K. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(6), 2100-2107.

Yuan, M., Todd, A. C., & Sorbie, K. S. (1994). Sulphate scale precipitation arising from seawater injection: a prediction study. *Marine and petroleum geology*, 11(1), 24-30.

Zhang, Y., Shaw, H., Farquhar, R., & Dawe, R. (2001). The kinetics of carbonate scaling—application for the prediction of downhole carbonate scaling. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 29(2), 85-95.

Zirrahi, M., Azin, R., Hassanzadeh, H., & Moshfeghian, M. (2012). Mutual solubility of CH₄, CO₂, H₂S, and their mixtures in brine under subsurface disposal conditions. *Fluid Phase Equilibria*, 324, 80-93.

ANEXOS

Anexo A. Índices de Saturación y cantidad máxima precipitada

Índice de Saturación

Las expresiones matemáticas para obtener el índice de saturación para cada *scale* de esta investigación se muestran en la Tabla A1.

Tabla A.1 Índices de Saturación

Carbonato de Hierro (FeCO ₃)	$SI^{FeCO_3} = \log \left\{ \frac{[Fe^{+2}][HCO_3^-]^2 \gamma_{Fe^{+2}} \gamma_{HCO_3^-}^2 K_2}{P_{CO_2} \phi_{CO_2} K_H K_1 K_{ps}^{FeCO_3}} \right\}$
Carbonato de Calcio (CaCO ₃)	$SI^{CaCO_3} = \log \left\{ \frac{[Ca^{+2}][HCO_3^-]^2 \gamma_{Ca^{+2}} \gamma_{HCO_3^-}^2 K_2}{P_{CO_2} \phi_{CO_2} K_H K_1 K_{ps}^{CaCO_3}} \right\}$
Sulfato de Bario (BaSO ₄)	$SI^{BaSO_4} = \log \left\{ \frac{[Ba^{+2}][SO_4^{-2}] \gamma_{Ba^{+2}} \gamma_{SO_4^{-2}}}{K_{ps}^{BaSO_4}} \right\}$
Sulfato de Estroncio (SrSO ₄)	$SI^{SrSO_4} = \log \left\{ \frac{[Sr^{+2}][SO_4^{-2}] \gamma_{Sr^{+2}} \gamma_{SO_4^{-2}}}{K_{ps}^{SrSO_4}} \right\}$
Sulfato de Calcio (CaSO ₄)	$SI^{CaSO_4} = \log \left\{ \frac{[Ca^{+2}][SO_4^{-2}] \gamma_{Ca^{+2}} \gamma_{SO_4^{-2}}}{K_{ps}^{CaSO_4}} \right\}$
Sulfato de Calcio dihidrato (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	$SI^{CaSO_4 \cdot 2H_2O} = \log \left\{ \frac{[Ca^{+2}][SO_4^{-2}] \gamma_{Ca^{+2}} \gamma_{SO_4^{-2}} a_w^2}{K_{ps}^{CaSO_4 \cdot 2H_2O}} \right\}$
Sulfuro de Hierro (FeS)	$SI^{FeS} = \log \left\{ \frac{[Fe^{+2}][HS^-]^2 \gamma_{Fe^{+2}} \gamma_{HS^-}}{K_{ps}^{FeS}} \right\}$

Anexo B. Ecuaciones adicionales y parámetros de interacción para el modelo de Pitzer.

Las ecuaciones requeridas para calcular los diferentes coeficientes de actividad se resumen a continuación:

$$F^{\delta} = -A^{\phi} \left\{ \frac{\sqrt{I_m}}{1+b\sqrt{I_m}} + \frac{2}{b} \ln(1+b\sqrt{I_m}) \right\} + \sum_C \sum_A m_C m_A B'_{CA} + \sum_C \sum_{C^*} m_C m_{C^*} \phi'_{CC^*} + \sum_A \sum_{A^*} m_A m_{A^*} \phi'_{AA^*} \quad (B.1)$$

Donde el parámetro A^{ϕ} es calculado mediante la ecuación de Moller, 1988 en función de la temperatura:

$$A^{\phi} = 3.36901531 \times 10^{-1} - 6.32100430 \times 10^{-4} T + \frac{9.14252359}{T} - 1.35143986 \times 10^{-2} \ln T \\ + \frac{2.26089488 \times 10^{-3}}{(T-263)} + 1.92118597 \times 10^{-6} T^2 + \frac{45.2586464}{(680-T)} \quad (B.2)$$

b es una constante igual a $1.2 \text{ kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$. Los parámetros de interacción para catión-anión B'_{CA} son definidos por las ecuaciones (B.3) y (B.4):

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} H(\alpha_1 \sqrt{I_m}) + \beta_{MX}^{(2)} H(\alpha_2 \sqrt{I_m}) \quad (B.3)$$

$$B'_{MX} = \frac{\beta_{MX}^{(1)} H'(\alpha_1 \sqrt{I_m}) + \beta_{MX}^{(2)} H'(\alpha_2 \sqrt{I_m})}{I_m} \quad (B.4)$$

$$H(x) = \frac{2[1 - (1+x)e^{-x}]}{x^2} \quad (B.5)$$

$$H'(x) = \frac{2 \left[1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) e^{-x} \right]}{x^2} \quad (\text{B.6})$$

Donde $\sigma_1 = 2.0$ y $\sigma_2 = 0 \text{ kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$ para iones de carga +1 y -1. Para electrolitos con cargas +2 y -2 σ_1 y σ_2 son iguales a 1.4 y 12 $\text{kg}^{1/2}/\text{mol}^{1/2}$ respectivamente.

Las cantidades C_{CA} y C^{ϕ}_{MX} son relacionados mediante la ecuación (B.7):

$$C_{MX} = \frac{C^{\phi}_{MX}}{2\sqrt{z_M z_X}} \quad (\text{B.7})$$

Los términos ϕ , ϕ' y ϕ^{ϕ} son definidos por las ecuaciones (B.8), (B.9) y (B.10):

$$\phi_{ij} = \theta_{ij} + E_{\theta_{ij}}(I_m) \quad (\text{B.8})$$

$$\phi'_{ij} = E'_{\theta_{ij}}(I_m) \quad (\text{B.9})$$

$$\phi^{\phi}_{ij} = \theta_{ij} + E_{\theta_{ij}}(I_m) + I_m E_{\theta'_{ij}}(I_m) \quad (\text{B.10})$$

Donde:

$$E_{\theta_{ij}}(I_m) = \frac{z_i z_j}{4I_m} \left[J(x_{ij}) - \frac{1}{2} J(x_{ii}) - \frac{1}{2} J(x_{jj}) \right] \quad (\text{B.11})$$

$$E'_{\theta_{ij}}(I_m) = -\frac{E_{\theta_{ij}}(I_m)}{I_m} + \frac{z_i z_j}{8I_m} \left[x_{ij} J'(x_{ij}) - \frac{1}{2} x_{ii} J'(x_{ii}) - \frac{1}{2} x_{jj} J'(x_{jj}) \right] \quad (\text{B.12})$$

J , J' y x_{ij} vienen dadas por las expresiones (B.13) y (B.14):

$$J(x) = \frac{x}{4} - 1 + \frac{1}{x} \int_0^\infty \left[1 - e^{\left(\frac{x}{y} e^{-y} \right)} \right] y^2 dy \quad (\text{B.13})$$

$$J'(x) = \frac{1}{4} - \frac{1}{x^2} \int_0^\infty \left[1 - \left(1 + \frac{x}{y} e^{-y} \right) x e^{\left(\frac{x}{y} e^{-y} \right)} \right] y^2 dy \quad (\text{B.14})$$

$$x_{ij} = 6z_i z_j A^\phi \sqrt{I_m} \quad (\text{B.15})$$

Las integrales de las ecuaciones (B.13) y (B.14) son solucionadas numéricamente usando la aproximación polinómica de Chebyshev (Snyder, 1966). La dependencia de la temperatura sobre los parámetros binarios y ternarios de interacción para distintas especies son mostrados en las Tablas B.1, B.2 y B.3 con sus respectivas ecuaciones.

Tabla B.1. Parámetros binarios de interacción para el modelo de Pitzer.

		b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
		b_6	b_7	b_8	b_9	b_{10}
Na, Cl T : [25 a 250°C] (Møller, 1988)	$\beta^{(0)}_{ij}$	14.37832	0.005608	-422.185	-2.51227	0
		2.61718E-6	4.438545	-1.70502	0	0
	$\beta^{(1)}_{ij}$	-0.48306	0.001407	119.312	0	0
		0	0	-4.23433	0	0
	C^{Φ}_{ij}	-0.10059	1.81E-5	8.611855	0.012488	0
		3.41117E-8	0.068304	0.293923	0	0
Na, SO ₄ T : [25 a 250°C] (Møller, 1988)	$\beta^{(0)}_{ij}$	81.692	0.03011	-2321.94	-14.378	-0.6665
		-1.03924E-5	0	0	0	0
	$\beta^{(1)}_{ij}$	1004.63	0.577454	-21843.4	-189.111	-0.20355
		-0.0003235	1467.722	0	0	0
	C^{Φ}_{ij}	-80.7817	-0.03545	2024.388	14.61977	-0.0917
		1.43946E-5	-2.42272	0	0	0
Mg, Cl T : [25 a 250°C] (Pabalan & Pitzer, 1987)	$\beta^{(0)}_{ij}$	0.576066	-0.00093	0	0	0
		5.93915E-7	0	0	0	0
	$\beta^{(1)}_{ij}$	2.60135	-0.01094	0	0	0
		2.60169E-5	0	0	0	0
	C^{Φ}_{ij}	0.059532	-0.00025	0	0	0
		2.41831E-7	0	0	0	0
K, Cl T : [25 a 250°C] (Pabalan & Pitzer, 1987)	$\beta^{(0)}_{ij}$	26.74	1.01E-2	-7.58E-2	-4.7962	0
		-3.7599E-6	0	0	0	0
	$\beta^{(1)}_{ij}$	-7.4156	0	3.23E2	1.1644	0
		0	0	-5.94	0	0
	C^{Φ}_{ij}	-3.3053	-1.3E-3	91.27	0.5864	0
		4.957E-7	0	0	0	0

Continuación Tabla B.1

K, SO4 T : [25 a 250°C] (Greenberg & Møller, 1989)	$\beta^{(0)}_{ij}$	40.79	8.27E-3	-1.42E3	-6.747	0
		0	0	0	0	0
	$\beta^{(1)}_{ij}$	-13.17	2.36E-2	2.07E3	0	0
		0	0	0	0	0
	C^{Φ}_{ij}	-1.88E-2	0	0	0	0
		0	0	0	0	0
Mg, SO4 T : [25 a 250°C] (Pabalan & Pitzer, 1987)	$\beta^{(0)}_{ij}$	93.92515	-0.5141	-6848.02	0	0
		0.001413167	0	0	-1.94723E-6	1.07875E-9
	$\beta^{(1)}_{ij}$	528.6248	-0.14798	-5780.49	0	0
		0.000157607	0	0	0	0
	$\beta^{(2)}_{ij}$	1061.5	-6.882	-67876.9	0	0
		0.020201667	0	0	-0.000023035	0
	C^{Φ}_{ij}	-37.1761	0.21082	2626.107	0	0
		-0.00059544	0	0	8.36667E-7	-4.6872E-10
Ba, Cl T : [25 a 250°C] (Monnin, 1995)	$\beta^{(0)}_{ij}$	34.38314	0.000638	-1336.53	-5.30213	0
		4.60873E-6	0	0	0	0
	$\beta^{(1)}_{ij}$	-104.231	0.003225	4374.11	15.87517	0
		-6.77403E-6	0	0	0	0
	C^{Φ}_{ij}	-24.1201	-0.00015	787.1978	3.903953	0
		-1.10262E-6	0	0	8.76151E-9	0
Sr, Cl T : [25 a 250°C] (Phutela et. al., 1987)	$\beta^{(0)}_{ij}$	4.428477	-0.01096	-512.215	0	0
		9.44275E-6	0	0	0	0
	$\beta^{(1)}_{ij}$	11.44377	-0.03361	-1064.59	0	0
		4.24357E-5	0	0	0	0
	C^{Φ}_{ij}	-0.01545	0	4.51223	0	0
		0	0	0	0	0
Ecuación	$P(T)_i = b_1 + b_2 T + \frac{b_3}{T} + b_4 \ln T + \frac{b_5}{T-263} + b_6 T^2 + \frac{b_7}{680-T} + \frac{b_8}{T-277} + b_9 T^3 + b_{10} T^4$					

Tabla B.2. Parámetros ternarios de interacción para el modelo de Pitzer (Marion & Kargel, 2007)

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
θ Na,K	-1.8226674E1	-3.6903847E-3	0	0	6.12415011E2	3.0299498
ψ Na,K,Cl	6.48108127	1.46803468E-3	0	0	-2.04354019E2	-1.0944804
ψ Na,K,SO ₄	-5.63E-2	1.4146E-3	2.3E-8	-2.1088E-8	-2.5661E2	1.8538E-1
θ Na,Mg	0.070	0	0	0	0	0
ψ Na,Mg,Cl	-3.109870E-2	5.4464780E-5	0	0	1.99404210	0
ψ Na,Mg,SO ₄	-1.207E-1	5.235E-4	-5.39E-7	-4.39E-10	-1.723E1	1.2645E-2
θ Na,Ca	3.0E-2	-1.9E-5		9.5E-10	-2.5	1.3E-3
ψ Na,Ca,Cl	-7.63980	-1.2990E-2	1.1060E-5	0	0	1.8475
ψ Na,Ca,SO ₄	-8.08E-2	4.6565E-3	5.546E-6	-1.4107E-7	-1.0915E3	9.6985E-1
θ K,Mg	0.1167	0	0	0	0	0
ψ K,Mg,Cl	5.0362230E-2	-8.750820E-6	0	0	-2.899090E1	0
ψ K,Mg,SO ₄	-1.18E-1	-4.78E-5	-3.27E-7	-9.37E-10	3.344E1	-8.84E-3
θ K,Ca	2.365710	-4.540E-3	0	0	-2.84940E2	0
ψ K,Ca,Cl	-5.930E-2	2.54280E-4	0	0	-1.34390E1	0
θ Mg,Ca	5.31274136	-6.3424248E-3	0	0	-9.83113847E2	0
ψ Mg,Ca,Cl	4.15790220	1.30377312E-2	0	0	-9.81658526E2	-7.4061986
ψ Mg,Ca,SO ₄	0.024	0	0	0	0	0
θ Cl,SO ₄	7.0E-2	0	0	0	0	0
ψ Cl,SO ₄ ,Na	2.554E-2	-6.138E-5	-9.0E-9	3.04E-10	-8.9E-1	-2.275E-3
ψ Cl,SO ₄ ,K	6.08E-2	-1.824E-4	-2.15E-8	-3.28E-10	5.22	-3.01E-3
ψ Cl,SO ₄ ,Mg	5.869E-2	-8.97E-5	4.7E-8	6.5E-11	-2.413E1	4.345E-3
ψ Cl,SO ₄ ,Ca	-2.63E-2	-9.46E-5	-3.125E-7	-1.28E-9	2.944E1	-6.49E-3
Ecuación	$P(T)_i = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + \frac{a_5}{T} + a_6 \ln T$					

Tabla B.3. Parámetros binarios y ternario de interacción de especies gaseosas para el modelo de

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
λ CO ₂ , Na	-5.49638465E3	-3.326566	1.7532E-3	0	1.09399341E5	1.047021567E3
λ CO ₂ , K	2.856528099E	1.7670079	-9.487E-4	0	-5.59541929E4	-5.46074467E2
λ CO ₂ , Mg	-4.79362533E2	-5.41843E-1	3.8812E-4	0	3.589474052E	1.043452732E2
λ CO ₂ , Ca	-1.27746472E4	-8.101555	4.42472E-3	0	2.455415435E	2.452509720E3
λ CO ₂ , Fe	-4.79362533E2	-5.41843E-1	3.8812E-4	0	3.589474052E	1.043452732E2
λ CO ₂ , Cl	1.659944942E	9.964326E-1	-5.2122E-4	0	-3.31596177E4	-3.15827883E2
λ CO ₂ , SO ₄	2.274656591E	1.8270948	-1.14272E-3	0	-3.39277625E4	-4.57015738E2
λ CO ₂ , Na, Cl	-3.79459185E2	-2.58005E-1	1.47823E-4	0	6.879030871E	7.374511574E1
λ CO ₂ , K, Cl	-3.79686097E2	-2.57891E-1	1.47333E-4	0	6.853264129E	7.379977116E1
λ CO ₂ , Mg, Cl	-1.34260256E3	-7.72286E-1	3.91603E-4	0	2.772680974E	2.5362319406E
λ CO ₂ , Ca, Cl	-1.66065290E2	-1.8002E-2	-2.47349E-5	0	5.256844332E	2.7377452415E
λ CO ₂ , Fe, Cl	-1.34260256E3	-7.72286E-1	3.91603E-4	0	2.772680974E	2.5362319406E
λ CO ₂ , Na,	6.703002482E	3.7930519E	-1.894730E-	0	-1.39908237E6	-1.263027457E
λ CO ₂ , K, SO ₄	-2.90703326E3	-2.860763	1.951086E-3	0	3.075686749E	6.1137560512E
λ CO ₂ , Mg,	-7.37424392E3	-4.608331	2.489207E-3	0	1.431626076E	1.412302898E3
λ CO ₂ , Fe, SO ₄	-7.37424392E3	-4.608331	2.489207E-7	0	1.431626076E	1.412302898E3
Ecuación	$P(T)_i = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + \frac{a_5}{T} + a_6 \ln T$					

Anexo C. Ecuaciones del modelo UNIQUAC Extendido y parámetros de interacción.

Para obtener los coeficientes de actividad de la especie i en solución por medio del modelo de UNIQUAC extendido es necesario usar las expresiones matemáticas que definen cada uno de los términos de la ecuación (35).

El termino combinacional está dado por la expresión (C.1):

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_k \theta_k \psi_{ki} \right) - \sum_k \frac{\theta_k \psi_{ik}}{\theta_i \psi_{lk}} \right] \quad (C.1)$$

Donde z , el número de coordinación es igual a 10, ϕ_i y θ_i están definidos por las ecuaciones (C.2) y (C.3):

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_l x_l r_l} \quad (C.2)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_l x_l q_l} \quad (C.3)$$

r_i y q_i son parámetros de volumen y superficie para la especie i en solución, estos parámetros son mostrados en la Tabla C.1.

El término residual viene dado por la ecuación (C.4):

$$\ln \gamma_i^C = \ln \left(\frac{\phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{\phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\phi_i}{\theta_i} \right] \quad (C.4)$$

Donde el parámetro ψ_{ki} está definido por la ecuación (C.5):

$$\psi_{ki} = e^{\left(\frac{u_{ki} - u_{ii}}{T} \right)} \quad (C.5)$$

Donde u_{ki}^0 y u_{ki}^t son los parámetros de interacción que se muestran en las Tablas C.2 y C.3. Estos parámetros se expresan en función de la temperatura mediante la ecuación (C.6):

$$u_{ki} = u_{ki}^0 + u_{ki}^t (T - 298.15) \quad (C.6)$$

Los términos de coeficientes de actividad en dilución infinita son obtenidos por medio de las ecuaciones (C.7) y (C.8):

$$\ln \gamma_i^{\infty, C} = \ln \left(\frac{r_i}{r_w} \right) + 1 - \frac{r_i}{r_w} - \frac{z}{2} q_i \left[\ln \left(\frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right) + 1 - \frac{r_i q_w}{r_w q_i} \right] \quad (C.7)$$

$$\ln \gamma_i^{\infty, R} = q_i [1 - \ln \psi_{wi} - \psi_{iw}] \quad (C.8)$$

Finalmente, la contribución al coeficiente de actividad por el término de Debye-Hückel para el agua y la especie i en solución es obtenido por las ecuaciones (C.9) y (C.10)

$$\ln \gamma_w^{D-H} = M_w \frac{2A^\phi}{b^3} \left[1 + b\sqrt{I_m} - \frac{1}{1 + b\sqrt{I_m}} - 2 \ln(1 + b\sqrt{I_m}) \right] \quad (\text{C.9})$$

$$\ln \gamma_i^{*D-H} = -z_i^2 \frac{A^\phi \sqrt{I_m}}{1 + b\sqrt{I_m}} \quad (\text{C.10})$$

Donde b es igual a $1.5 \text{ kg}^{1/2} / \text{mol}^{1/2}$

Tabla C.1. Parámetros r y q

Especie	r	q
H ₂ O	0.92	1.40
CO ₂ (ac)	0.75	2.45
Na ⁺	1.40	1.20
H ⁺	0.14	0.1E-15
Ba ⁺²	15.67	14.48
Ca ⁺²	3.87	1.48
Sr ⁺²	7.14	12.89
Mg ⁺²	5.41	2.54
OH ⁻	9.40	8.88
Cl ⁻	10.39	10.20
SO ₄ ⁻²	12.79	12.44
CO ₃ ⁻²	10.83	10.77
HCO ₃ ⁻	8.08	8.68

Tabla C.2. Parámetros de interacción para UNIQUAC Extendido.

Tabla C.2. $u_{ki}^0 = u_{ik}^0$ Parámetros de interacción para UNIQUAC Extendido.

	H ₂ O	CO ₂ (ac)	H ⁺	Na ⁺	Ca ⁺²	Ba ⁺²	Sr ⁺²	Mg ⁺²	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	CO ₃ ⁻²	HCO ₃ ⁻
H ₂ O	0												
CO ₂ (ac)	8.898254	302.248											
H ⁺	1E+04	1E+11	0										
Na ⁺	733.2863	172.392	1E+11	0									
Ca ⁺²	496.3523	2839.83	1E+11	-100	0								
Ba ⁺²	-0.37858	2500	1E+11	779.06	2989.759	0							
Sr ⁺²	543.1096	-100.74	1E+11	-103.9	-402.783	2500	0						
Mg ⁺²	-2.04282	-581.18	1E+11	-70.96	155.2324	628.5288	-400.581	0					
OH ⁻	600.4952	2500	1E+11	1398.1	164.6378	2500	2500	736.423	1562.9				
Cl ⁻	1523.393	1613.01	1E+11	1443.2	1805.59	1403.17	1895.877	2049	1895.5	2214.8			
SO ₄ ⁻²	752.8792	1942.4	1E+11	845.14	1258.103	2500	2500	1407.21	1225.7	2036.1	1265.83		
CO ₃ ⁻²	361.3877	2500	1E+11	547.95	-796.706	2500	2500	100	1588	2724.9	1216.76	1458.344	
HCO ₃ ⁻	577.0502	526.305	1E+11	1101.9	2881.408	2500	2500	100	2500	1736.6	990.48	800.0081	771.038

Tabla C.3. Parámetros de interacción para UNIQUAC Extendido
 Tabla C.3. $u_{ki}^i = u_{ik}^i$ Parámetros de interacción para UNIQUAC Extendido

	H ₂ O	CO ₂ (ac)	H ⁺	Na ⁺	Ca ⁺²	Ba ⁺²	Sr ⁺²	Mg ⁺²	OH ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	CO ₃ ⁻²	HCO ₃ ⁻
H ₂ O	0												
CO ₂ (ac)	0.86293	0.35871											
H ⁺	0	0	0										
Na ⁺	0.48719	-0.4363	0	0									
Ca ⁺²	-8.0654	10.876	0	-4.656	0								
Ba ⁺²	0.58244	0	0	2.338	72.084	0							
Sr ⁺²	1.2742	0	0	-0.62	-4.2533	0	0						
Mg ⁺²	-3.5542	-2.855	0	1.3394	5.1921	0	-1.437	0					
OH ⁻	8.5455	0	0	20.278	3.6084	0	0	0	5.6169				
Cl ⁻	14.631	15.015	0	15.635	11.14	14.89	15.689	12.132	13.628	14.436			
SO ₄ ⁻²	9.4905	4.7896	0	11.681	50.446	0	10	2.2791	8.5902	12.407	8.3194		
CO ₃ ⁻²	3.3516	0	0	3.782	-22.727	0	0	1	2.7496	5.7267	7.0067	-1.3448	
HCO ₃ ⁻	-0.38795	-3.7342	0	1.829	35.213	0	0	1	0	14.035	6.9646	1.7241	-0.0198

Anexo D. Ecuación de Estado de Soave-Redlich-Kwong y reglas de mezclado

La ecuación de Soave-Redlich-Kwong (Soave,1972) está dada por la ecuación (D.1):

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b)} \quad (D.1)$$

Para componentes puros a y b se calculan por medio de las ecuaciones (D.2) y (D.3):

$$a(T) = \Psi \frac{\alpha(T_r) R^2 T_c^2}{P_c} \quad (D.2)$$

$$b = \Omega \frac{RT_c}{P_c} \quad (D.3)$$

Donde $\Psi = 0.08664$, $\Omega = 0.42748$ y $\alpha(T_r)$ está representado por la ecuación (D.4):

$$\alpha(T_r) = \left[1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (D.4)$$

Para obtener los valores de coeficientes de actividad en una mezcla es necesario una ecuación para Z equivalente a la ecuación (D.1).

$$Z_i^l = \beta^l + (Z_i^l + \varepsilon\beta^l)(Z_i^l + \sigma\beta^l) \left(\frac{1 + \beta^l - Z_i^l}{q_i\beta^l} \right) \quad (D.5)$$

$$Z_i^v = 1 + \beta^v - q_i \beta^v \frac{Z_i^v - \beta^v}{(Z_i^v + \varepsilon \beta^v)(Z_i^v + \sigma \beta^v)} \quad (\text{D.6})$$

Donde $\varepsilon = 0$ y $\sigma = 1$, β^l , β^v , q^l y q^v son para mezclas que se definen por las ecuaciones (D.7) y (D.8):

$$\beta^p \equiv \frac{b^p P}{RT} \quad (p = l, v) \quad (\text{D.7})$$

$$q^p \equiv \frac{a^p}{b^p RT} \quad (p = l, v) \quad (\text{D.8})$$

Los parámetros de la mezcla b^p y a^p se estiman mediante una regla lineal de mezclado y una regla cuadrática de mezclado respectivamente:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{D.9})$$

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} \quad (\text{D.10})$$

Las ecuaciones (D.5) y (D.6) se solucionan con el método de Newton-Raphson (Chapra & Canale, 2012) debido a su No-linealidad. Finalmente el coeficiente de fugacidad de una especie i en fase vapor o líquido está definido por la ecuación (D.11):

$$\ln \hat{\phi}_i^p = \frac{b_i}{b} (Z_i^p - 1) - \ln(Z_i^p - \beta^p) - \bar{q}_i I_i^p \quad (\text{D.11})$$

De donde $\bar{q}_i$ está definida por la ecuación (D.12):

$$\bar{q}_i \equiv \left[\frac{\partial(nq)}{\partial n_i} \right]_{T, n_j} \quad (\text{D.12})$$

I_i^l e I_i^v están expresadas por (D.13) y (D.14):

$$I_i^l = \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \left(\frac{Z_i^l + \sigma \beta^l}{Z_i^l + \varepsilon \beta^l} \right) \quad (\text{D.13})$$

$$I_i^v = \frac{1}{\sigma - \varepsilon} \ln \left(\frac{Z_i^v + \sigma \beta^v}{Z_i^v + \varepsilon \beta^v} \right) \quad (\text{D.14})$$

Anexo E. Constates de producto de solubilidad y de equilibrio.

Tabla E.1. Ecuaciones de equilibrio y algo operacional de temperatura.

Reacción	Rango de Temperatura [°C]	Referencia
$H_2O_{(g)} \leftrightarrow H_2O_{(ac)}$	[0-100°C]	Zirrahi et. al., 2012
$CO_{2(g)} \leftrightarrow CO_{2(ac)}$	[0-100°C]	Zirrahi et. al., 2012
$H_2S_{(g)} \leftrightarrow H_2S_{(ac)}$	[20-320°C]	Suleimenov & Krupp, 1994
$H_2O_{(ac)} \leftrightarrow H_{(ac)}^+ + OH_{(ac)}^-$	[0-100°C]	Kaasa, 1998a
$CO_{2(ac)} + H_2O \leftrightarrow H_{(ac)}^+ + HCO_{3(ac)}^-$	[0-100°C]	Plummer & Busenberg, 1982
$HCO_{3(ac)}^- \leftrightarrow H_{(ac)}^+ + CO_{3(ac)}^{-2}$	[0-100°C]	Plummer & Busenberg, 1982
$H_2S_{(ac)} + H_2O \leftrightarrow H_{(ac)}^+ + HS_{(ac)}^-$	[20-320°C]	Suleimenov & Krupp, 1994
$HS_{(ac)}^- \leftrightarrow H_{(ac)}^+ + S_{(ac)}^{-2}$	[20-320°C]	Suleimenov & Krupp, 1994
$Ba_{(ac)}^{+2} + SO_{4(ac)}^{-2} \leftrightarrow BaSO_{4(s)}$	[0-100°C]	Kaasa, 1998a
$Sr_{(ac)}^{+2} + SO_{4(ac)}^{-2} \leftrightarrow SrSO_{4(s)}$	[0-100°C]	Ahmed, 2006
$Ca_{(ac)}^{+2} + SO_{4(ac)}^{-2} \leftrightarrow CaSO_{4(s)}$	[0-100°C]	Li & Demopoulos, 2006a

Continuación Tabla E.1.

$Ca_{(ac)}^{+2} + SO_{4(ac)}^{-2} + 2H_2O \leftrightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$	[0-100°C]	Li & Demopoulos, 2006a
$Ca_{(ac)}^{+2} + CO_{3(ac)}^{-2} \leftrightarrow CaCO_{3(s)}$	[0-100°C]	Plummer & Busenberg, 1982
$Fe_{(ac)}^{+2} + CO_{3(ac)}^{-2} \leftrightarrow FeCO_{3(s)}$	[0-100°C]	Kaasa, 1998a
$Fe_{(ac)}^{+2} + S_{(ac)}^{-2} \leftrightarrow FeS_{(s)}$	[0-100°C]	Sun et al., 2008

Anexo F. Diagrama de flujo ScalePrediction_v1.

Fig. F.1. Diagrama de flujo ScalePrediction_v1.

