

Desarrollo de una herramienta computacional con modelos termodinámicos analítico experimentales de mezcla de aguas, para el gerenciamiento de la precipitación de los minerales inorgánicos FeS , FeS_2 , Fe_2O_3 , $FeCO_3$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $CaCO_3$ y SiO_2 , en pozos que producen de dos formaciones

Carlos Alfonso Arias Gómez

Trabajo de Grado para Optar el Título de Magister en Ingeniería de Hidrocarburos

Director

Manuel Enrique Cabarcas Simancas

MSc. En Ingeniería Química

Codirector

MSc. Javier Durán Serrano

MSc. En Ingeniería de Petróleos

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Escuela de Ingeniería de Petróleos
Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos
Bucaramanga

2022

Dedicatoria

A Dios, por haberme permitido realizar este trabajo.

A Andrea Valentina, que con su ternura alegra mis días.

¿Cuál es la esencia de la vida?, servir a otros y hacer el bien.

Aristóteles

Nada hemos traído a este mundo, y sin duda, nada podremos llevar.

Apóstol Pablo (1 Timoteo 6:7)

Agradecimientos

A Manuel Enrique Cabarcas Simancas, por todo el apoyo recibido, direccionamiento, excelente profesional al servicio de la investigación.

A Javier Durán Serrano, por las valiosas contribuciones durante el desarrollo de la investigación.

A Emiliano Ariza León, por su don de gente, idoneidad, profesionalismo, sentido de pertenencia por la institución.

A Álvaro Villar y al equipo de laboratorio de Química de Producción de Ecopetrol, valiosos profesionales al servicio de la industria y la investigación.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	16
1.1 Objetivo General	16
1.2 Objetivos Específicos	17
2. Marco Referencial / Estado Del Arte	17
2.1 Marco Referencial	17
2.1.1 Daño de Formación por Precipitación de Minerales Inorgánicos	18
2.1.2 Tipo de Minerales Inorgánicos.	21
2.1.3 Fundamentos Termodinámicos	22
3. Ajuste del Modelo Geoquímico de Interacción Agua/Roca para Mezclas	42
4. Hipótesis	43
5. Metodología	43
5.1 Validación Experimental de las Correlaciones Encontradas	44
5.1.1 Parámetros Físicoquímicos Evaluados en la Validación Experimental	45
5.2 Compatibilidad de Mezcla de Aguas	46
5.3 Composición Mineralógica de la Formación	47
6. Resultados	47
6.1 Compatibilidad Simulada con el Modelo Geoquímico de Interacción Agua Roca (Software Scalechem) para las Mezclas.	49
6.1.1 Resultados Simulados de la Estabilidad de Mezcla de Aguas	51
6.1.2 Resultados Experimentales de la Estabilidad de la Mezcla	55

6.3 Caracterización Fisicoquímica de Aguas Formación en Pozos que Producen de dos Formaciones.....	63
6.4 Modelamiento de la Estabilidad de los Minerales FeS, FeS ₂ , Fe ₂ O ₃ , FeCO ₃ , SrSO ₄ , BaSO ₄ , CaCO ₃ , SiO ₂ a Distintos Porcentajes de Mezcla de Aguas.....	75
6.5 Ajuste y Determinación de los Criterios de Precipitación del Modelo Geoquímico Analítico-Experimental con Base en los Eventos de Precipitación de Minerales Inorgánicos históricos del campo.	80
6.6 Obtención de la Curva de Precipitación de los Minerales Analizados y los Rangos de Mezcla Críticos, Moderados y Bajos.....	84
7. Conclusiones.....	90
8. Recomendaciones	91
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
Apéndices. Resultados de las Pruebas Experimentales de Compatibilidad.....	96
Apéndice A. Resultados de las Pruebas Experimentales de la Mezcla de aguas.....	96
Apéndice B. Aspectos de la Prueba de Compatibilidad de las Mezclas de agua.....	99

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Reacciones de Disociación para especies en medios acuosos	23
Tabla 2. Valores de los coeficientes de Debye-Hückel $A\gamma$ y $B\gamma$ a lo largo de la curva de presión de vapor del agua.....	30
Tabla 3. Constantes de Equilibrio de Disolución y Reacción Redox para las especies de interés.....	36
Tabla 4. Coeficientes para el cálculo del Coeficiente de Actividad del Método Bo (Helgeson, 1969).....	38
Tabla 5. Valores del cambio de volumen de reacción de disociación (ΔV) a la temperatura (T) y presión de vapor S. (Lindsay, 1980; Murray y Cobble, 1980).....	38
Tabla 6. Valores calculados de las constantes A, B y C a 500 bar y 1000 bar	40
Tabla 7. Resultados del análisis mineralógico a muestras de la formación Caballos del campo Toldado, en los pozos Toldado 2 y Toldado 3, mediante difracción de rayos x... ..	47
Tabla 8. Análisis fisicoquímico de las muestras de aguas evaluadas del agua de formación del campo Toldado y del Río Tetuán (Pachon, Z., 2010).	51
Tabla 9. Tendencia de escamas y su abundancia relativa para aguas de formación de Toldado a condiciones de cabeza y de fondo de pozo (Pachon, Z., 2010).	52
Tabla 10. Tendencia de escamas y su abundancia relativa para el agua del río Tetuán a condiciones de cabeza y de fondo de pozo de la Formación Caballos	53
Tabla 11. Tendencia de escamas y su abundancia relativa para la mezcla de agua de producción a condiciones de cabeza y de fondo de pozo de la Formación Caballos.....	54

Tabla 12. Resultados de la prueba de compatibilidad experimental entre el agua de la formación Caballos del pozo Toldado 1 con el agua de producción del campo.....	57
Tabla 13. Resultados de prueba de compatibilidad experimental entre el agua de producción con el agua de formación Caballos, del pozo Toldado 3.	61
Tabla 14. Resultados de prueba de compatibilidad experimental entre el agua de producción con el agua de formación Caballos, del pozo Toldado 4.	62
Tabla 15. Scale Tendency del agua de formación de los pozos con evidencia histórica de precipitación de CaCO_3 , donde Agua 1 representa el agua de formación de T2	82
Tabla 16. Scale Tendency del agua de formación de los pozos con evidencia histórica de precipitación de BaSO_4 , donde Agua 1 representa el agua de formación de T2.....	82
Tabla 17. Scale Tendency del agua de formación de los pozos con evidencia histórica de precipitación de FeCO_3 , donde Agua 1 representa el agua de formación de T2.....	82

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Clasificación de los mecanismos de Daño de formación. Faruk Civan. Reservoir Formation Damage. 2000. p 5.....	18
Figura 2. Aspecto de la prueba compatibilidad entre la mezcla de agua de producción vs. Agua de la formación Caballos, pozo Toldado 1.....	56
Figura 3. Precipitados adheridos a las paredes de los recipientes en las mezclas analizadas experimentalmente.	58
Figura 4. Aspecto de la prueba compatibilidad entre la mezcla de agua de producción Vs. Agua del pozo Toldado-3.....	59
Figura 5. Aspecto de la prueba compatibilidad entre la mezcla de agua de producción Vs. Agua del pozo Toldado-4.....	60
Figura 6. Acceso directo a la herramienta computacional Watermm	63
Figura 7. Etapas de la herramienta computacional Watermm	64
Figura 8. Interfaz de caracterización fisicoquímica de las dos formaciones productoras. 65	
Figura 9. Sección de estimación estadísticas de muestras requeridas.....	66
Figura 10. Cálculo de los análisis fisicoquímicos requeridos para la caracterización del agua de las formaciones T2 y K1 en el campo Apiay.....	67
Figura 11. Creación de base de datos de los análisis fisicoquímicos disponibles para la caracterización fisicoquímica del agua de la formación T2 y K2 del campo Apiay.....	68
Figura 12. Interfaz de la herramienta computacional para el cargue de los análisis fisicoquímicos para el proceso de caracterización.	70

Figura 13. Cargue de los 3 análisis fisicoquímicos disponibles de la formación T2 en el campo Apiay.	70
Figura 14. Cargue de los 6 análisis fisicoquímicos disponibles de la formación K1 en el campo Apiay.	71
Figura 15. Reporte con todos los análisis fisicoquímicos cargados en la base de datos de la herramienta computacional.	71
Figura 16. Tratamiento estadístico y criterios para la selección de los análisis fisicoquímicos del agua de la formación T2 y K1.	74
Figura 17. Análisis fisicoquímicos representativos de las formaciones T2 y K1.	75
Figura 18. Resultados del modelamiento de estabilidad de la mezcla con una variación de mezcla 10% de las dos aguas de formación.	77
Figura 19. Resultados del modelamiento de estabilidad de la mezcla de aguas de formación de T2 y K1 con rango de variación de 10%.....	78
Figura 20. Cargue de los resultados del modelamiento de la estabilidad de mezcla de aguas de T2 y K1, con rangos de variación de mezcla 10%.	79
Figura 21. Módulo de ajuste de criterios de precipitación de los minerales inorgánicos de la herramienta computacional Watermm 81	81
Figura 22. Nuevos criterios de precipitación de minerales inorgánicos teniendo en cuenta los eventos de precipitación histórica del campo Apiay 83	83
Figura 23. Módulo de Curvas de precipitación de minerales inorgánicos de la mezcla de aguas de aguas de dos formaciones..... 85	85
Figura 24. Curvas de precipitación del CaCO ₃ y BaSO ₄ de la mezcla de aguas de formación T2 y K1 con los nuevos criterios de precipitación para el campo Apiay. 85	85

Figura 25. Curvas de precipitación de la Dolomita, Sulfato de Estroncio, Carbonato de Estroncio y óxido de Silicio, de la mezcla de aguas de formación T2 y K1 con los nuevos criterios de precipitación para el campo Apiay.	87
Figura 26. Curvas de precipitación del Carbonato de hierro y el Sulfuro de hierro, de la mezcla de aguas de formación T2 y K1 con los nuevos criterios de precipitación para el campo Apiay.	88

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Resultados de las pruebas experimentales de la mezcla de aguas.	96
Apéndice B. Aspectos de la prueba de compatibilidad de las mezclas de agua.	99

Resumen

Título: Desarrollo de una herramienta computacional con modelos termodinámicos analítico experimentales de mezcla de aguas, para el gerenciamiento de la precipitación de los minerales inorgánicos FeS , FeS_2 , Fe_2O_3 , $FeCO_3$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $CaCO_3$ y SiO_2 , en pozos que producen de dos formaciones*

Autor: Carlos Alfonso Arias Gómez**

Palabras Clave: Gerenciamiento de escamas inorgánicas, Estabilidad de mezclas de aguas de formación, Modelos de interacción agua-roca.

Descripción:

En el presente trabajo de investigación se construyó una herramienta computacional para la estimación, balance y proposición de análisis fisicoquímicos representativos para cada formación productora, utilizados en el modelamiento de la estabilidad de la mezcla de aguas, con el software comercial de preferencia del usuario y el ajuste de criterios de precipitación de minerales analizados, teniendo en cuenta los eventos históricos reportados de precipitación de minerales inorgánicos.

La herramienta computacional crea las curvas de precipitación de cada mineral analizado, que permiten identificar de forma directa los rangos de mezclas en los cuales se pueden desarrollar conjuntamente las dos formaciones productoras sin problemas críticos de precipitación de minerales inorgánicos en los pozos, resultados requeridos para la toma de decisiones de gerenciamiento de la precipitación de los minerales inorgánicos analizados en este tipo de pozos.

En la investigación se destaca el modelo estadístico de comparación de propiedades fisicoquímicas propuesto para la caracterización de cada agua de formación, la libertad de uso de herramientas comerciales de confianza para los modelamientos de estabilidad de aguas, la incorporación de una comparación entre los eventos históricos de precipitación de minerales inorgánicos y los índices de tendencia incrustante para la obtención de criterios de precipitación propios del campo objeto de estudio.

Finalmente, se destaca la utilidad de los resultados que se pueden obtener mediante la aplicación de la herramienta en un caso real colombiano para proponer escenarios de prevención de mezclas con problemas de precipitación desde el fondo hasta superficie de los pozos productores.

* Trabajo de Grado de Maestría en Ingeniería de Hidrocarburos

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Manuel Enrique Cabarcas Simancas. MSc. En Ingeniería Química. Codirector: Javier Durán Serrano. MSc. En Ingeniería de Petróleos

Abstract

Title: Development of a computational tool with experimental analytical thermodynamic water mixing models, to management of the precipitation of the inorganic minerals FeS , FeS_2 , Fe_2O_3 , $FeCO_3$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $CaCO_3$ y SiO_2 , in commingled wells, two formations^{*3}

Author: Carlos Alfonso Arias Gómez^{**4}

Key Words: Inorganic Scale management, stability of formations water mixture, water-rock interaction model.

Description:

In the present investigation a computational tool was developed to performs the estimation, balance, and proposal of a representative physicochemical analysis for each producing formation that will be used in the modeling of the stability of the water mixture at different mixing range with the commercial software of the user's preference, the adjustment of the criteria of precipitation the minerals analyzed taking into account the reported historical events of precipitation of inorganic minerals.

The computational tool creates the precipitation curves of each mineral analyzed at the different mixing percentages with the new field criteria, which allow to directly identify the mixing ranges in which the two producing formations can be developed together without problems critical of inorganic mineral precipitation in wells, results required for decision making on the management of the precipitation of inorganic minerals analyzed in this type of wells.

The research highlights the statistical model for comparison of physicochemical properties proposed for the characterization of each formation water, the freedom to use trusted commercial tools for water stability modeling, the incorporation of a comparison between historical events of precipitation of inorganic minerals and encrusting trend indices to obtain precipitation criteria specific to the field under study.

Finally, the usefulness of the results that can be obtained by applying the tool in a real Colombian case to propose scenarios for the prevention of mixtures with precipitation problems from the bottom to the surface of the producing wells is highlighted.

Introducción

Uno de los mecanismos que originan disminución en la productividad de los pozos de petróleo es la obstrucción al flujo de fluidos originada por la precipitación crítica de minerales inorgánicos. La precipitación de minerales puede ocurrir en el interior del medio poroso, con lo

^{*3} Master's Thesis.

^{**4} Petroleum Engineer. Physical Chemistry Faculty. Petroleum Engineering Department. Hydrocarbon Engineering Master's Advisors: MSc. Manuel Cabarcas Simancas, MSc. Javier Durán Serrano.

cual la permeabilidad de la formación se ve reducida, en la cara de las formaciones productoras bloqueando los cañoneos, o en el trayecto desde el fondo hasta la cabeza de los pozos, formando una capa espesa sobre las paredes de la tubería de producción. Pueden además cubrir y deteriorar las válvulas de seguridad y los mandriles del sistema de levantamiento artificial.

Este problema de disminución de productividad en los pozos productores, asociado a la formación y precipitación de minerales inorgánicos, pueden resultar bastante dramáticos e inmediatos. Un ejemplo de lo crítico que podría llegar a ser, es el caso del campo Miller en el mar del Norte, los ingenieros se sorprendieron al ver descender la producción de 30,000 Bbls/D a cero en el lapso de 24 horas (Brown, 1998).

Para entender los fenómenos fisicoquímicos que intervienen en la formación y precipitación de los minerales inorgánicos al interior de los pozos, se debe tener en cuenta que las interacciones agua-roca en ambientes sedimentarios comprende una combinación de muchos procesos, incluyendo (a) mezcla de fluidos; (b) separación de gas por caída de presión o evaporación; (c) interacciones orgánicas/inorgánicas; (d) intercambio iónico y adsorción/desorción, disolución y precipitación de minerales (Kharaka, Y., Gunter, W., et al., 1989). Debido a que estos procesos no pueden ser observados directamente, los modelos geoquímicos basados en el equilibrio termodinámico son una herramienta reconocida para entender los procesos de interacción agua-roca y predecir sus consecuencias. Varios programas computacionales comerciales actualmente se encuentran disponibles para para modelar las interacciones agua-roca (Nordstrom et al., 1979, EPRI 1984, Nordstrom & Muñoz 1985). Los programas más comúnmente usados son:

- PATHI y su última versión (Helgerson y otros, 1970, Perkins 1980)
- EQ3/EQ6 (Wolery, 1979)
- PHREEQE (Parkhurst y otros, 1980)
- GEOCHEM (Sposito y Mittigod, 1980)
- SOLMNEQ y su última versión (Kharaka y Barnes 1973, Hull y Kharaka)
- WATEQ (Truesdell y Jones 1974, Ball y otros. 1981)
- MINTEQ (Felmy y otros. 1984)
- SOLMINEQ.88
- SCALECHEM (OLI Systems)
- DOWNHOLE SAT (French Creek Software)
- SCALESOFTPITZER™ (Universidad de Rice)
- MULTISCALE® (Universidad de Ciencia y Tecnología de Noruega).

La industria de los hidrocarburos ha desarrollado investigaciones, metodologías y herramientas computacionales para atender y minimizar la mencionada problemática, y actualmente se cuenta con trabajos y herramientas enfocadas al diagnóstico del tipo y grado de precipitación de minerales (crítica, moderada o baja), para el diseño del tratamiento de remoción e inhibición más adecuado para cada caso en particular. Por lo anterior, la forma tradicional para abordar y solucionar el problema de disminución de productividad asociado a la precipitación de minerales inorgánicos es remedial y no preventiva, es decir, se enfoca en la problemática donde se está presentando y cada vez que se presente.

Adicionalmente, el tema de investigación relacionado a la prevención y gerenciamiento de la precipitación de minerales inorgánicos, desde el medio poroso hasta la cabeza de los pozos productores, se ha limitado exclusivamente, a la identificación y uso del inhibidor con mayor capacidad de impedir la formación de minerales inorgánicos con tendencia de precipitación crítica, para cada caso particular, donde ha habido la disminución de productividad asociada a las incrustaciones.

Debido a lo anterior, se desarrolla una herramienta computacional que, partiendo de los resultados obtenidos por un software comercial permita generar el conocimiento de los escenarios de mezcla críticos, moderados y bajos de precipitación de minerales inorgánicos, para gerenciar de forma preventiva el problema de precipitación de minerales inorgánicos desde el inicio (puesta en producción) y durante toda la vida productiva de los pozos que producen de dos formaciones.

Las principales ventajas de desarrollar una herramienta computacional, en comparación con una herramienta comercial, considerando que realizan la misma tarea; la herramienta computacional ofrece libre acceso a la comunidad académica, disponibilidad en biblioteca, no requiere de pagos de licencias para su uso, pago de honorarios a investigadores, restricciones de consulta, facilitando la generación de conocimiento colectivo de la comunidad.

Adicionalmente, una herramienta computacional o herramienta software pasa a ser comercial cuando ha sido ampliamente usada por diferentes compañías, con soporte en tiempo real por un periodo amplio, servicios no ofrecidos en este trabajo.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Desarrollar una herramienta sistematizada con modelos termodinámicos analítico experimentales de mezcla de aguas, para el gerenciamiento de la precipitación de los minerales

inorgánicos FeS , FeS_2 , Fe_2O_3 , $FeCO_3$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, $CaCO_3$ y SiO_2 , en pozos que producen de dos formaciones, desde la cara de las formaciones hasta el cabezal de los pozos.

1.2 Objetivos Específicos

Estimar la estabilidad de la mezcla de fluidos de las formaciones productoras a distintos porcentajes de mezcla, mediante la selección, programación de las correlaciones termodinámicas y/o experimentales vigentes y los análisis fisicoquímicos históricos de las aguas de formación de K1 y K2 de los campos Apiay, Suria y Chichimene.

Ajustar el modelo computacional de predicción con datos de campos colombianos, con ayuda de un Software comercial (Scalechem y/o Solmineq.88).

Sistematizar el proceso de correlación entre los resultados de predicción obtenidos y la historia de eventos en producción de los pozos de un campo colombiano, para la obtención de los criterios de precipitación del modelo.

Determinar a través del uso de la herramienta computacional desarrollada, los rangos de mezcla en los que se presenta precipitación crítica, moderada y baja, de los minerales inorgánicos analizados, teniendo en cuenta los nuevos criterios de precipitación obtenidos.

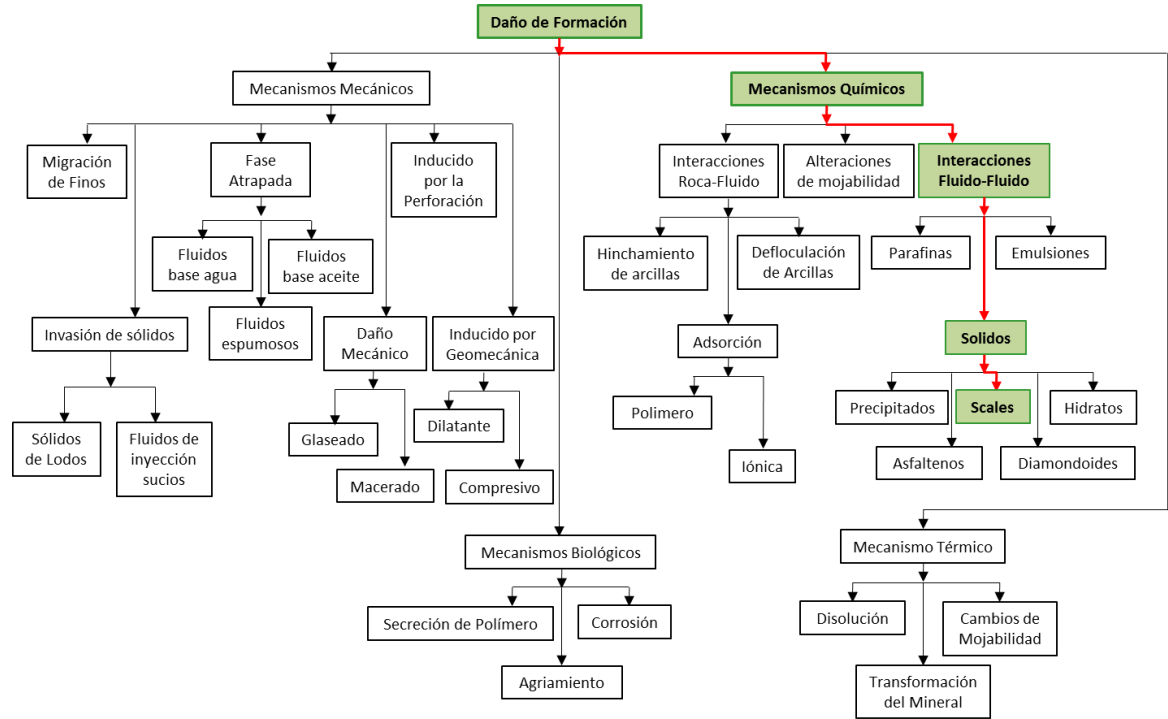
2. Marco Referencial / Estado del Arte

2.1 Marco Referencial

En la Figura 1 se relaciona el tema de investigación dentro del área de Daños a la formación.

Figura 1.

Clasificación de los mecanismos de Daño de formación. Faruk Civan. Reservoir Formation Damage. 2000. p 5.



2.1.1 Daño de formación por precipitación de minerales inorgánicos

Faruk Civan (1996) describe que “La inyección de fluidos y químicos para recobro mejorado, la liberación de gases disueltos, tales como el CO₂, Hidrocarburos livianos de los fluidos del yacimiento, cercanos a la cara de la formación, durante la fase de producción, y la variación de las saturaciones del fluido pueden alterar la temperatura, la presión y composición de los fluidos en vecindades a la cara de la formación y en la tubería de producción. Como consecuencia, el balance termodinámico y el balance químico pueden cambiar favoreciendo la formación, agregación y precipitación de minerales inorgánicos, y el crecimiento de cristales” (p.20).

Los precipitados inorgánicos causan daño de formación cambiando la mojabilidad y permeabilidad de la roca almacenadora de hidrocarburos. Adicionalmente, la formación de minerales inorgánicos tiene el potencial de disminuir el flujo de fluidos a través de las gargantas de los poros de la roca almacenadora, incluso disminuir el diámetro de flujo en la tubería de producción (Cabtree et al., 1999).

“Las escamas inorgánicas (Scales) de FeS, ZnS y PbS, son más frecuentemente encontradas en los pozos de petróleo y gas. Estos minerales inorgánicos pueden presentar serios problemas en la seguridad, productividad y acceso limitado a las herramientas de fondo de pozo. Existen muchos estudios de investigación publicados que abordan la remoción e inhibición de Scales, Sin embargo, existe una comprensión incompleta de los procesos que rigen la formación y prevención de las incrustaciones de Sulfuros. Además, existen resultados contradictorios en la literatura sobre temas como los procedimientos de remoción y las pruebas de inhibición de minerales inorgánicos (Scales) tipo sulfuro” (AL-HARBI, B., et al, 2020).

En el presente artículo se realizó una revisión crítica de los trabajos publicados sobre la formación, eliminación e inhibición de incrustaciones de sulfuros, para abordar los factores que las controlan, y se discutieron algunas discrepancias en los estudios experimentales publicados. Adicionalmente, los autores discutieron los mecanismos de formación de diferentes Scales de sulfuro (minerales inorgánicos de tipo sulfuro), en los pozos, en relación con el origen o procedencia, la cantidad de Fe, Zn y Pb y las especies de sulfuro involucradas. (AL-HARBI, B., et al, 2020).

Finalmente, en el presente artículo de investigación se demostró que múltiples factores desempeñan un papel importante en la eficacia de inhibición de los inhibidores de incrustaciones de sulfuros, incluidos el pH, la salinidad, la temperatura. La secuencia y mecanismo de formación de las incrustaciones y las concentraciones iniciales de las especies de sulfuro y metales. Una de las principales conclusiones del artículo es la importancia de comprender el mecanismo de formación de las incrustaciones para realizar una interpretación precisa de los problemas relacionados con los Scales en el campo, y para proporcionar la correcta estrategia de tratamiento. (AL-HARBI, B., et al, 2020).

En otro artículo publicado en 2016, que lleva como título “Scale Deposition in the Oil and Gas Industry: From a Systematic Experimental Scale Study to Real-Time Field Data”, se resalta el hecho de que la reducción del flujo de fluidos en pozos de petróleo y gas, debida a la depositación de minerales inorgánicos (Scales) dentro de las herramientas instaladas en el fondo del pozo (completamientos, tuberías, válvulas, entre otros), es reconocida como una de las mayores garantías de problemas que afectan la producción en el sector hidrocarburos (Batista, F., et al, 2016).

Adicionalmente, el trabajo publicado en el artículo anteriormente mencionado sirve de puente entre un estudio sistemático a escala experimental y los datos de campo. El trabajo experimental abarca una investigación sobre el efecto de las condiciones hidrodinámicas sobre la tasa de depósitos de incrustaciones en superficies modificadas en un ambiente complejo de incrustaciones, donde las composiciones de la salmuera se derivan de las condiciones de campo; y los datos de campo incluyen la tasa de depositación de incrustaciones sobre las superficies modificadas dentro de la tubería de producción de agua (Batista, F., et al, 2016).

La investigación realizada por en el anterior trabajo de investigación, se realizaron 6 modificaciones a un recubrimiento, y se instalaron al interior de una tubería de salida de un separador en superficie. Se dejó fluir el agua después del separador a través de la tubería objeto de estudio durante 5 meses y se obtuvieron resultados diferentes en el tipo y cantidad de minerales depositados en cada tramo de tubería. La investigación mostró que la ingeniería de superficies en tuberías de producción puede ser un aspecto importante para resolver o mitigar los problemas de depositación de los minerales inorgánicos, basados en los resultados prometedores que se obtuvieron en campo, los cuales permiten a su vez, ser escalados a laboratorio con las mismas condiciones para el estudio otros casos de campo. Se concluyó en el estudio que existe una relación directa entre la vida útil de la tubería y el recubrimiento con mejor desempeño anti incrustante (Batista, F., et al, 2016).

2.1.2 Tipo de minerales inorgánicos.

Con respecto a la formación y precipitación inorgánica de las aguas de formación, los minerales típicos que se precipitan incluyen: la Calcita (CaCO_3), el Yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la Basanita ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), la Selestita (SrSO_4), el Sulfato de Magnesio (MgSO_4) procedente de las interacciones entre la roca y la salmuera (Oddo and Tomson, 1994, Atkinson and Mecik, 1997). Minerales como la Pirrotita (FeS), la pirita (FeS_2), Hematita (Fe_2O_3), Magnetita (Fe_3O_4) y la Siderita (FeCO_3) (Rege and Fogler, 1989), y la precipitación de minerales en areniscas arcillosas tales como el Cuarzo (SiO_2) y la Caolinita (Librid, 1990), la precipitación de Sulfuro elemental (Roberts, 1997); y la precipitación de surfactante (Arshad and Harwell, 1985).

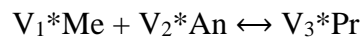
De forma general, los principales minerales que se generan y precipitan en la mayoría de los pozos de petróleo son el Carbonato de Calcio, Sulfato de Bario, Sulfuros de Hierro, Óxidos de Hierro, el Sulfato de Estroncio y Dióxido de Sílice.

3.1.3 Fundamentos termodinámicos.

El modelamiento geoquímico basado en el equilibrio termodinámico irreversible se ha convertido en los últimos 40 años en una reconocida herramienta para entender los procesos de interacción agua-roca y predecir sus consecuencias.

En el sector hidrocarburos, los modelos geoquímicos se han utilizado para modelar las interacciones agua-roca en cuencas sedimentarias, donde prevalecen las altas temperaturas, presiones, salinidades y especies orgánicas disueltas.

Siguiendo a Oddo y Tomson (1994), las reacciones de precipitación/disolución se pueden representar simbólicamente por:



Donde:

- Me representa cationes o un ion metálico, tales como Sr^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} .
- A_n representa aniones tales como CO_3^{-2} , SO_4^{-2} ,
- Pr representa a un sólido precipitado tales como $CaCO_3$, $MgCO_3$, $BaSO_4$, $Fe(OH)_3$,
 $Si(OH)_4$.
- V_1 , V_2 y V_3 son algunos coeficientes estequiométricos.

Oddo y Tomson (1994) correlacionaron la solubilidad de saturación de la especie K_{sp} (Constante termodinámica de equilibrio de la especie), empíricamente como una función de la temperatura (T), Presión (P), Fuerza iónica (Si), para sistemas típicos. Por tanto, la relación dada por la siguiente expresión puede ser implementada para determinar cuándo las condiciones son favorables para precipitación:

$$K_{sp} = f(T, P, S_i, I_c), \text{ Constante empírica.}$$

$$F_s = [M_e]^{V_1} [A_n]^{V_2} / K_{sp} \quad F_s : \text{Relación de Saturación}$$

$$F_s < 1 \text{ Insaturación} \quad F_s = 1, \text{ Equilibrio}$$

$$F_s > 1, \text{ Sobresaturación}$$

La distribución de las especies de una composición de agua dada a un pH y temperatura específica se puede estimar mediante la resolución de la siguiente serie de ecuaciones:

1. Ecuaciones de acción-másica
2. Ecuaciones de Oxido reducción
3. Ecuaciones de balance de masa, basadas en modelos acuosos de disociación (Garrel y Christ, 1965; Helgeson, 1967).

En este modelo, la reacción de disociación para cada uno de los complejos acuosos ha sido correspondiente a la ecuación de acción-másica. En la tabla 1 se ilustran algunas de las reacciones de disociación para complejos acuosos.

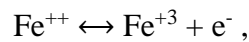
Tabla 1.

Reacciones de Disociación para especies en medios acuosos

Nombre	Reacción	Referencia
--------	----------	------------

BaSO ₄	$\text{BaSO}_4 \leftrightarrow \text{Ba}^{++} + \text{SO}_4^{-}$	Kharaka y Barnes (1973)
CaCO ₃	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{++} + \text{CO}_3^{-}$	Plummer y Busenberg (1982)
MgCO ₃	$\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{Mg}^{++} + \text{CO}_3^{-}$	Siebert y Hostetler (1977)
MgSO ₄	$\text{MgSO}_4 \leftrightarrow \text{Mg}^{++} + \text{SO}_4^{-}$	Smith y Martell (1976)
SrCO ₃	$\text{SrCO}_3 \leftrightarrow \text{Sr}^{++} + \text{CO}_3^{-}$	Busenberg y otros (1984)
SrSO ₄	$\text{SrSO}_4 \leftrightarrow \text{Sr}^{++} + \text{SO}_4^{-}$	Kharaka y Barnes (1973)
CaSO ₄	$\text{CaSO}_4 \leftrightarrow \text{Ca}^{++} + \text{SO}_4^{-}$	Moller (1988), DeKock (1986)
FeCO ₃	$\text{FeCO}_3 \leftrightarrow \text{Fe}^{++} + \text{CO}_3^{-}$	Helgerson y otros (1981)
FeO	$\text{FeO} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{++} + \text{H}_2\text{O}$	Helgerson y otros (1981)
Fe ₂ O ₃	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Fe}^{+3} + 3\text{H}_2\text{O}$	Helgerson y otros (1981)
Fe ₃ O ₄	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ \leftrightarrow 2\text{Fe}^{+3} + \text{Fe}^{++} + \text{H}_2\text{O}$	Helgerson y otros (1981)
FeS	$\text{FeS} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{++} + \text{HS}^{-}$	Helgerson (1981), Tugarinov y otros (1975)
FeS ₂	$\text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{++} + 1.75\text{HS}^{-} +$ $0.25 \text{SO}_4^{-} + 0.25\text{H}^+$	Helgerson (1981)
SiO ₂	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	Founier y Potter (1982)

2.1.4.1 Ecuaciones de óxido reducción. Las reacciones de óxido reducción son usadas en conjunto con las reacciones de acción-másica y las expresiones de balance de masa para calcular la distribución de los multivalentes elementos tales como Fe, Cu, Mn, U, y V donde el Eh (Potencial de oxidación referido al electrodo estándar de Hidrógeno) de la solución es conocida. Por ejemplo, la reacción para el Hierro es:



Donde e^{-} representa a un electrón. La concentración de Fe^{++} y Fe^{+3} son relacionadas por:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \text{Ln} \left[\frac{m_{fe^{+3}} * \gamma_{fe^{+3}}}{m_{fe^{++}} * \gamma_{fe^{++}}} \right] \quad (1)$$

Donde E^0 es el potencial de estado estándar de la reacción, n es el número de electrones involucrados en la reacción, F es la constante de Faraday y R es la constante de los gases (Barnes y Clarke, 1964).

Los valores de E^0 a temperaturas desde 0° hasta 350°C son calculados por la ecuación 2 (Barnes y Clarke, 1969):

$$E^0 = \frac{\Delta G_r^0}{nF} \quad (2)$$

Donde las energías libres de Gibbs en estado estándar para las reacciones de óxido-reducción (ΔG_r^0) son datos medidos empíricamente, los cuales encontramos en la literatura (Kharaka y Gunter, 1989).

Sin embargo, los cálculos basados en la medida de Eh han sido utilizados al mínimo en software comerciales debido a incertidumbres en la medida e interpretación de los potenciales de oxidación (Barnes y Clarke, 1969; Wolery, 1983, Nordstrom y Muñoz, 1985).

La medida de Eh ha sido aplicada a otros temas a nivel de investigación, por ejemplo:

- Para identificar la relación entre la alteración de la mojabilidad y su potencial de oxidación Eh, (Wang y Guidry, 1994).
- Para diseñar películas anticorrosivas en equipos, tuberías y materiales, mediante métodos de polarización de líquidos tecnológicos (Skuridin, 2018).

2.1.4.2 Estados de saturación de minerales. El estado de saturación de un mineral en una solución dada determina las interacciones con la solución.

Para conocer los estados de saturación de los minerales inorgánicos en una solución determinada, los programas computacionales utilizan dos índices de saturación de minerales. El diferencial entre la energía libre de Gibbs en su estado real y en su estado de equilibrio de los minerales (igual a la afinidad química A), y el segundo índice, conocido en los modelos como índice de saturación (SI), dado por la ecuación 3:

$$SI = \ln(Q/K) \quad (3)$$

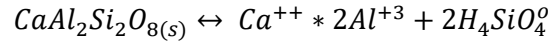
El diferencial de energía libre de Gibbs está dado por la ecuación 4:

$$\Delta G_{diff} = -RT \ln K - (-RT \ln Q) = RT \ln(Q/K) \quad (4)$$

Donde R es la constante ideal de los gases, T es la temperatura en Kelvin, Q es el cociente de reacción (igual al producto de la actividad iónica (AP)), K es la constante de equilibrio a una temperatura y presión especificada.

En algunos modelos geoquímicos las reacciones usadas son por hidrólisis completa (ver tabla No.1).

Ejemplo: para el mineral Anordita, la reacción es:



El cociente de reacción (Q) para la reacción es dada por la ecuación No.5:

$$Q_{anordita} = \frac{a_{Ca^{++}} * a_{Al^{+3}}^2 * a_{H_4SiO_4^o}^2}{a_{H^+}^8 * a_{anordita}} \quad (5)$$

Donde (a) es la actividad de las especies suscritas a la temperatura y presión especificada; $a_{anordita}$ es la actividad de la Anordita.

Con algunas excepciones, en general la actividad de las especies acuosas se asume igual a la unidad, a cualquier temperatura y presión.

En condiciones de equilibrio, $Q = K$ y $\Delta G_{diff} = 0$. En este caso, el agua de fondo está en equilibrio con el mineral evaluado y no debería tomar lugar la disolución o precipitación. Donde $\Delta G_{diff} < 0$, la Anordita no podrá precipitarse del agua de fondo debido a la insaturación del mineral en la solución, pero probablemente la Anordita se disolverá si el mineral se encuentra presente en las rocas del yacimiento. Donde $\Delta G_{diff} > 0$, La Anordita no se disolverá totalmente debido a la supersaturación, sino que probablemente se precipitará si los factores cinéticos lo permiten (Kharaka y Gunter, 1989).

2.1.4.3 Actividad y coeficientes de actividad. La actividad de todos los minerales es asumida igual a la unidad, con posibles excepciones de minerales.

La actividad del agua usada en muchos modelos puede ser calculada de la siguiente expresión semi-empírica (Ecuación No.6), suministrada por Garrels y Christ (1965):

$$a_{H_2O} = 1 - 0,017 * \sum_i m_i \quad (6)$$

La sumatoria cubre las molalidades (m_i) de todas las especies en la solución.

Alternativamente, un valor más preciso de la actividad del agua puede ser obtenido de las expresiones de Pitzer (Pitzer, 1973, 1981), Ecuación 7:

$$\text{Log}(a_{H_2O}) = 0,007823 * (\sum_i m_i)\phi \quad (7)$$

Donde ϕ es el coeficiente osmótico de la solución. Los valores de ϕ son calculados por ecuaciones y parámetros suministrados por Pitzer (1973) y Pitzer (1981).

Los valores que se obtienen de ambas ecuaciones son aproximadamente el mismo valor para la actividad del agua en soluciones de NaCl (0 – 6 molal) a temperaturas desde los 25°C hasta 200°C. Sin embargo, la segunda expresión del coeficiente de actividad debe ser usada para aguas donde la concentración de los cationes divalentes comprenda más del 20% del total de cationes.

Para el caso de las especies neutras, varios métodos son usados por geoquímicos para calcular los coeficientes de actividad. Los coeficientes de actividad de todas las especies neutras se asumen generalmente igual al del CO₂ disuelto en una solución de NaCl (Helgeson, 1969). Los coeficientes de actividad para el CO₂ pueden ser calculados usando la expresión (Ecuación No.8):

$$\gamma_{CO_2}(T) = \frac{k_m}{k} \quad (8)$$

Donde k y k_m son los coeficientes de Henry (atm/mol) en agua pura y soluciones de Cloruro de Sodio de molalidad m a temperatura T (Kelvin). Los valores de k y k_m y están disponibles en función de la temperatura (0°C hasta 350°C) a una molalidad de NaCl (0 – 6 molal) (Ellis y Golding, 1963) y Drummond (1981).

Mediante la expresión modificada de Drummond (1981), es posible calcular todas las actividades de las especies neutras (excepto H_2S y H_4SiO_4), tal como sigue (Ecuación 9). En todos los casos, m es la molalidad del NaCl:

$$\begin{aligned} \text{Ln}k_{CO_2} = & 21.2752 - 0.0176036T - 1.0312m - \frac{3885.6}{T} + \frac{0.4445}{(m-1)} + 0,0012806mT + \frac{255.9m}{T} \\ & - \frac{0,001606T}{(m-1)} \end{aligned} \quad (9)$$

En el caso del H_2S , el coeficiente de actividad puede ser calculado de una expresión similar, también modificada (Ecuación 10) de Drummond (1981):

$$\begin{aligned} \text{Ln}k_{H_2S} = & 11.1255 - 0.0071704T + 0,2905T - \frac{2021,5}{T} + \frac{0,5705}{(m-1)} - 0,0001574mT \\ & - \frac{46,2m}{T} - \frac{0,001777T}{(m-1)} \end{aligned} \quad (10)$$

Con respecto a los coeficientes de actividad (γ) para las especies cargadas, pueden ser calculadas mediante el método B° (Lewis y Randall, 1961; Helgeson, 1969). Ver Ecuación 11.

$$\text{Log}\gamma_i = \frac{-A_\gamma z_i^2 I^{1/2}}{1 + a_i^\circ B_\gamma I^{1/2}} + B^\circ I \quad (11)$$

Donde a_i° es el parámetro de tamaño del ion, A_γ y B_γ son los coeficientes molales de Debye-Hückel a la temperatura T, z_i es la carga del ion i, I es la verdadera fuerza iónica, n_i es la concentración molal de cada ion y B° es la función de desviación. La fuerza iónica (I) de una solución dada está dada por (Ecuación 12):

$$I = 1/2 \sum_i n_i z_i^2 \quad (12)$$

Los coeficientes de Debye-Hückel, A_γ y B_γ , son dados por las siguientes expresiones (Ecuaciones 13 y 14):

$$A_\gamma(T) = \frac{1,8248 * 10^6 \rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{3/2}} \quad (13)$$

$$B_\gamma(T) = \frac{50.29 * 10^8 \rho^{1/2}}{(\epsilon T)^{1/2}} \quad (14)$$

Donde ρ y ϵ son la densidad y la constante dieléctrica del agua a la temperatura T. Los valores de A_γ y B_γ de las ecuaciones anteriores se presentan en la tabla 2

Tabla 2.

Valores de los coeficientes de Debye-Hückel A_γ y B_γ a lo largo de la curva de presión de vapor del agua.

T (°C)	A_γ ($\text{kg}^{1/2}\text{mole}^{-1/2}$)	B_γ ($\text{kg}^{1/2}\text{mole}^{-1}\text{cm}^{-1} * 10^8$)
0	0,4913	0,3247
10	0,4976	0,3261
20	0,505	0,3276
30	0,5135	0,3291
40	0,5231	0,3307

T (°C)	A γ (kg ^{1/2} mole ^{-1/2})	B γ (kg ^{1/2} mole ⁻¹ cm ⁻¹ *10 ⁸)
50	0,5336	0,3325
60	0,545	0,3343
70	0,5573	0,3362
80	0,5706	0,3381
90	0,5848	0,3401
100	0,5998	0,3422
125	0,6417	0,3476
150	0,6898	0,3533
200	0,8099	0,3655
250	0,9785	0,3792
300	1,2555	0,3965
350	1,9252	0,4256

De acuerdo a (Helgeson, 1969) el método B^o usado para calcular los coeficientes de actividad arrojan resultados mucho menores a los valores verdaderos para soluciones acuosas con salinidades mayores a 1 molal.

Por lo anterior, se hace necesario el uso de las ecuaciones de Pitzer. Las ecuaciones básicas para los coeficientes de actividad de especies cargadas positivamente (M) y negativamente (X) en términos de segundo y tercer coeficientes viriales (Pitzer, 1973), son dadas a continuación (Ecuación 15 y 16):

$$\begin{aligned}
 \ln\gamma_M = z_M^2 F + \sum_{a=1}^{N_a} m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_{c=1}^{N_c} m_c \left(2\phi_{Mc} + \sum_{a=1}^{N_a} (m_a \psi_{Mca}) \right) \\
 + \sum_{a=1}^{N_{a-1}} \sum_{\acute{a}=a+1}^{N_a} m_a m_{\acute{a}} \psi_{a\acute{a}M} + |z_M| \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca}
 \end{aligned} \tag{15}$$

$$\begin{aligned}
 \ln\gamma_X = z_X^2 F + \sum_{c=1}^{N_c} m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_{a=1}^{N_a} m_a \left(2\phi_{Xa} + \sum_{c=1}^{N_c} (m_c \psi_{Xac}) \right) \\
 + \sum_{c=1}^{N_{c-1}} \sum_{\acute{c}=c+1}^{N_c} m_c m_{\acute{c}} \psi_{c\acute{c}X} + |z_X| \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a C_{ca}
 \end{aligned} \tag{16}$$

Donde m_c y z_c son la molalidad y carga del catión c y N_c es el número total de cationes. Las anteriores definiciones también aplican para los aniones (Suscritos como a). Los siguientes términos son definidos para uso de las ecuaciones descritas arriba (Ecuaciones 17, 18, 19 y 20).

$$F = A^\phi \left[\frac{I^{1/2}}{1 + 1,2I^{1/2}} + \frac{2}{1,2} \text{Ln}(1 + 1,2I^{1/2}) \right] + \sum_{c=1}^{N_c} \sum_{a=1}^{N_a} m_c m_a \hat{B}_{ca} + \sum_{c=1}^{N_c-1} \sum_{\hat{c}=c+1}^{N_c} m_c m_{\hat{c}} \hat{\phi}_{a\hat{a}} \quad (17)$$

$$C_{MX} = \frac{C_{MX}^\phi}{2|z_M z_X|^{1/2}} \quad (18)$$

$$Z = \sum m_i |z_i| \quad (19)$$

$$A^\phi = \frac{2,303}{3,0} A_\gamma \quad (20)$$

Donde A_γ es la constante de Debye-Huckel y (I) la fuerza iónica estequiométrica.

Los segundos coeficientes viriales (B) y (Φ) son obtenidos de las siguientes expresiones de fuerza iónica dependientes (Ecuaciones 21, 22, 23 y 24):

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_{MX} \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(12\sqrt{I}) \quad (21)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} \acute{g}(\alpha_{MX} \sqrt{I})/I + \beta_{MX}^{(2)} \acute{g}(12\sqrt{I})/I \quad (22)$$

$$\phi = \theta_{ij} + E_{\theta_{ij}}(I) \quad (23)$$

$$\hat{\phi}_{ij} = E_{\hat{\phi}_{ij}}(I) \quad (24)$$

Las funciones g y g' se encuentran definidas por las ecuaciones 25 y 26:

$$g(x) = 2(1 - (1 + x)e^{-x})/x^2 \quad (25)$$

$$g'(x) = -2 \left(1 - \left(1 + x + \frac{x^2}{2} \right) e^{-x} \right) / x^2 \quad (26)$$

Donde $x = \alpha_{MX}\sqrt{I}$ o $x = 12\sqrt{I}$.

Cuando cualquiera de los cationes M o aniones X es univalente:

$$\alpha_{MX} = 1.4$$

Para 2, -2, o mayores pares de valencias:

$$\alpha_{MX} = 2.0$$

En la mayoría de los $\beta^{(2)}$ casos es igual a cero. Las funciones $E_{\theta_{ij}}(I)$ y $E_{\theta'_{ij}}(I)$ explican los efectos electrostáticos de la mezcla asimétrica (Pitzer, 1981).

La serie completa de parámetros requerida para calcular las actividades de las especies son:

$\beta_{MX}^{(0)}$, $\beta_{MX}^{(1)}$, $\beta_{MX}^{(2)}$ y C_{MX}^{\emptyset} para cada par catión-anión, θ_{ij} para cada par cation-anion y par anion-anion; ψ_{ijk} para cada triple catión-catión-anión y anión-anión-catión.

A través de las ecuaciones de Pitzer y asumiendo un modelo iónico en el que no se presente asociación iónica ni complejación iónica, se pueden calcular los coeficientes de actividad de siete cationes y cuatro aniones. Por otro lado, la distribución de las especies presentada en este documento está basado en un modelo de interacción iónica. Esta inconsistencia con las ecuaciones de Pitzer puede ser resuelta a través del incremento de los coeficientes de actividad calculados a

través de las ecuaciones de Pitzer para esas especies, por lo tanto, la actividad final de las especies involucradas es igual a la calculada por las ecuaciones de Pitzer.

En este caso, a manera de ejemplo, el valor final de γ_{Na^+} está dado por la ecuación 27:

$$\gamma_{Na^+} = \frac{m_{Na,t} * \gamma_{Na,P}}{m_{Na^+}} \quad (27)$$

Donde $\gamma_{Na,P}$ es el coeficiente de actividad para el Na obtenido de las ecuaciones de Pitzer.

El siguiente modelo propuesto por Pitzer, 1981 y Helgeson, 1988, para calcular los coeficientes de actividad de soluciones acuosas con largo número de especies, en soluciones a altas temperaturas, que no pueden ser calculados (γ_i) por la ecuación de Pitzer. En este modelo, los coeficientes de actividad para las especies son calculados usando una ecuación modificada de (B^0) , dada por la ecuación 28:

$$\text{Log} \gamma_i = \frac{-z_i^2 A_\gamma I^{1/2}}{1 + a_i^0 B_\gamma I^{1/2}} + B^* I \quad (28)$$

Donde B^* es la función de desviación. El valor de B^* usado para calcular los coeficientes de actividad de cationes y aniones univalentes, obtenido (B_u^*) de la siguiente expresión (Ecuación 29):

$$(B_u^*) = \frac{1}{I} \left(\log \gamma_{Na^+} + \frac{A_\gamma I^{1/2}}{1 + 4,0 * 10^{-8} B_\gamma I^{1/2}} \right) \quad (29)$$

Donde γ_{Na^+} es obtenido por una hipotética menor concentración de Na^+ igual a 0.01 m usando las ecuaciones de Pitzer.

Para el caso de los aniones, cationes y complejos multivalentes se pueden calcular sus coeficientes de actividad sin de coeficientes viriales, mediante el uso del valor de B_m^* , para calcular sus actividades a través de la ecuación de Pitzer, valor obtenido de la ecuación 30:

$$B_m^* = \frac{1}{I} \left(\log \gamma_{Ca^{++}} + \frac{4,0A_\gamma I^{1/2}}{1 + 6,0 * 10^{-8} B_\gamma I^{1/2}} \right) \quad (30)$$

Donde $\gamma_{Ca^{++}}$ es del mismo modo obtenida usando las ecuaciones de Pitzer para una hipotética concentración de 0.01 n de Ca^{++} .

Concentraciones hipotéticas de 0.01 m de Na^+ y Ca^{++} son usadas debido a que a mayores concentraciones que 0.1 m, el coeficiente de actividad de las especies γ_i es una función de la concentración (Pitzer, 1981; Tanger y Helgeson, 1988).

De acuerdo a Pitzer, Tanger y Helgeson, usar Na^+ y Ca^{++} como especies “típicamente minoritarias o trazas” para calcular los coeficientes de actividad de las especies mayoritariamente disueltas es claramente una metodología termodinámicamente no rigurosa, pero es una aproximación operacional. Sin embargo, la comparación de los valores de coeficientes de actividad obtenidos por esta aproximación y por las ecuaciones de Pitzer para un número de especies disueltas muestra que esta aproximación permite al método operacional B^0 (Helgeson, 1969) ser extendido a soluciones de 3 a 6 molal.

2.1.4.4 Constantes de Equilibrio. Las constantes de equilibrio (K) para la disociación de complejos acuosos y congruentes disoluciones de minerales son la parte más importante de cualquier base de datos en códigos geoquímicos de cualquier software computacional.

Las constantes de equilibrio para las reacciones mostradas en la tabla No.2 son reportadas en la tabla No.3. Los valores de K(T) reportados se encuentran en intervalos de 25 °C desde 0-150 °C y en intervalos de 50 °C desde 150 - 350 °C. En la tabla No.3, las 9 constantes de cada mineral se presentan en dos líneas, en la primera línea, los valores correspondientes a las temperaturas desde 0-150°C y en la segunda línea, los valores correspondientes a las temperaturas 200-350°C. En la tabla 3 se especifican los valores experimentales y los valores calculados. En los datos reportados en la tabla 2 la presión total es igual a la presión de vapor del agua.

Tabla 3.

Constantes de Equilibrio de Disolución y Reacción Redox para las especies de interés.

Constantes de equilibrio de reacciones de disolución y reacción Redox de 0°C a 350°C								
Especie Química	0/200	25/250	50/350	75/350	100	125	150	Referencia
CaCO₃	-2,39	-2,31	-2,26	-2,23	-2,23	-2,24	-2,26	Kharaka y Barnes (1973). Calculados.
	-2,38	-2,59	-3,01	-3,60				
CaCO₃	-3,14	-3,22	-3,51	-3,86	-4,17	-4,32	-4,67	Plummer y Buseberg (1982), Kharaka y Barnes (1973). Experimentales y calculados.
	-5,44	-6,30	-7,24	-8,28				
MgCO₃	-2,87	-2,98	-3,11	-3,27	-3,46	-3,66	-3,89	Siebert y Hostetler (1977). Calculados.
	-4,40	-4,98	-5,65	-6,37				
MgSO₄	-2,34	-2,40	-2,49	-2,60	-2,73	-2,87	-3,02	Smith y Martell (1976), Wolley Hepler (1977). Calculados.
	-3,32	-3,64	-3,96	-4,27				
SrCO₃	-2,48	-2,82	-3,13	-3,45	-3,77	-4,18	-4,72	

	-5,90	-7,40	-9,24	-11,65				Busenberg y otros (1984). Calculados.
SrSO₄	-2,12	-2,20	-2,29	-2,40	-2,52	-2,67	-2,84	Kharaka y Barnes (1973). Experimentales.
	-3,25	-3,84	-4,81	-6,30				
CaSO₄	-2,30	-2,30	-2,40	-2,55	-2,70	-2,90	-3,10	Kalyanaraman y otros (1973). Experimentales.
	-3,60	-4,10	-4,50	-5,00				
FeCO₃	-	-10,54	-10,84	-11,21	-	-	-	Helgeson y otros (1981), Helgeson (1985 verión de SUPCRT). Calculados.
	10,34				11,57	11,96	12,38	
	-	-14,28	-15,48	-17,32				
	13,27							
FeO	15,19	13,50	12,07	10,15	9,81	8,91	8,91	Helgeson y otros (1981), Helgeson (1985 verión de SUPCRT). Calculados.
	6,79	5,66	4,55	2,93				
Fe₂O₃	2,14	0,04	-1,69	-3,13	-4,34	-5,37	-6,28	Helgeson y otros (1981), Helgeson (1985 verión de SUPCRT). Calculados.
	-7,85	-9,36	-11,30	-15,55				
Fe₃O₄	14,28	10,75	7,82	5,36	3,28	1,51	-0,04	Helgeson y otros (1981), Helgeson (1985 verión de SUPCRT). Calculados.
	-2,64	-4,92	-7,26	-8,92				
FeS	-3,69	-3,76	-3,90	-4,06	-4,24	-4,44	-4,66	Helgeson y otros (1981), Tugarinov y otros (1975). Calculados
	-5,19	-5,86	-6,89	-9,24				
SiO₂	-4,24	-3,93	-3,63	-3,35	-3,10	-2,88	-2,68	Richet y otros (1982). Experimentales.
	-2,36	-2,11	-1,94	-1,90				

En la tabla 4 se presentan parámetros encontrados en la literatura para calcular los coeficientes de actividad a través del método B° (Helgeson, 1969)

Tabla 4.

Coefficientes para el cálculo del Coeficiente de Actividad del Método B° (Helgeson, 1969).

T (°C)	B°
0,0	0,038
25,0	0,041
50,0	0,043
100,0	0,046
150,0	0,047
200,0	0,047
250,0	0,034
270,0	0,015
300,0	0,000
350,0	0,000

En la tabla 5 se presenta los valores del cambio de volumen de reacción de disociación (ΔV) a la temperatura (T) y presión de vapor S.

Se ha observado que la capacidad de calor y, por analogía, ΔV de reacciones “isocoulombicas” (reacciones que son simétricas con respecto al número de iones de cada tipo de carga) es necesariamente independiente de la temperatura (Lindsay, 1980; Murray y Cobble, 1980).

Tabla 5.

Valores del cambio de volumen de reacción de disociación (ΔV) a la temperatura (T) y presión de vapor S. (Lindsay, 1980; Murray y Cobble, 1980)

Especie	ΔV @ 25°C	# de reacciones de Ionización del agua
BaSO₄	-7,1	1.0
CaCO₃	-10,6	2
MgCO₃	-9,8	2
MgSO₄	-7,4	2

SrCO₃	-9,12	2
SrSO₄	-7,1	2
CaSO₄	-25	2

2.1.4.5 Corrección de las constantes de solubilidad por presión. Cambios en el volumen molal parcial de las especies acuosas y del agua con la presión son los principales contribuyentes para cambio en el volumen de reacciones de disociación (ΔV_r^o); los minerales se asumen incompresibles (Helgeson y otros, 1981).

El efecto de la presión sobre los valores de las constantes de equilibrio (K) pueden ser estimados con la ecuación 31 (Formula general):

$$\log \left[\frac{K_p}{K} \right] = A + Bt + Ct^6 \quad (31)$$

Donde t está en celsius, y las constantes A, B y C calculadas en función de la presión. En la tabla 6 se presentan los valores de las constantes A, B y C de los minerales sólidos de interés, calculadas a 500 y 1000 bar. (Kharaka y Barnes, 1973).

Tabla 6.*Valores calculados de las constantes A, B y C a 500 bar y 1000 bar*

Ajuste de Parámetros para Calcular las Constantes de Equilibrio						
De Reacciones de Disolución a Altas Presiones						
Especie	500 bars			1000 bars		
	A	B*10⁴	C*10¹⁶	A	B*10⁴	C*10¹⁶
BaSO ₄	0,394	-1,119	15,305	0,674	1,229	19,202
CaCO ₃	0,514	-1,970	17,096	0,928	-0,790	21,485
MgCO ₃	0,243	1,783	16,182	0,405	6,100	20,350
SrSO ₄	0,417	-1,015	15,819	0,720	1,324	19,876
CaSO ₄	0,423	-1,000	16,176	0,729	1,576	20,302
FeCO ₃	0,495	-2,141	18,000	0,897	-7,380	22,640
FeO	0,123	-0,665	5,394	0,202	0,330	6,734
Fe ₂ O ₃	0,472	-0,912	19,790	0,813	2,430	24,840
Fe ₃ O ₄	0,610	-1,692	25,150	1,054	2,029	31,620
FeS	0,200	-0,500	10,440	0,570	-13,900	16,150
SiO ₂	0,111	-0,936	0,453	0,208	-1,530	0,559

Mediante la siguiente interpolación (Ecuación No.32), se pueden calcular las constantes de solubilidad a la presión seleccionada por debajo de 500 bar (Kharaka y Barnes, 1973).

$$\log K_P = \log K + \frac{\Delta \log K_{500} P}{500} \quad (32)$$

Para Presiones por encima de 500 bar, las constantes de solubilidad pueden ser calculadas por la siguiente expresión (Ecuación No.33) (Kharaka y Barnes, 1973):

$$\log K_P = \log K + \Delta \log K_{500} + \frac{(\Delta \log K_{1000} - \Delta \log K_{500})}{500} \quad (33)$$

La corrección de las constantes de solubilidad por presión es significativa cuando la presión es del orden de varios cientos de bar o más, especialmente a temperaturas superiores a 150 °C.

2.1.4.5 Efectos de la adición o pérdida de gases (CO₂, H₂S, NH₃ y CH₄). Durante el muestreo de fluidos de fondo, Gases con CO₂, H₂S, NH₃ y CH₄ pueden ser perdidos de la muestra antes de la medición del pH (Con diferencias de hasta 3 unidades de pH con respecto al valor real). Estos gases pueden impactar significativamente sobre el pH de la solución calculado in-situ, por lo cual deben ser incluidos en la composición del fluido analizado.

En este trabajo de investigación, para analizar y tener en cuenta los gases disueltos en el agua de las formaciones productoras, se tiene en cuenta las correlaciones para los Gases CO₂ y H₂S que se liberaron del Agua de fondo de pozo.

3. Ajuste del modelo geoquímico de interacción agua/roca para mezclas

Esta sección se describe la forma como se analiza la mezcla de dos aguas de formación a condiciones de fondo en porcentajes específicos en peso a diferentes temperaturas y presiones (Kharaka y Barnes, 1973). Este cálculo está basado en las molalidades analíticas, donde el balance de masa puede ser formulado mediante las siguientes expresiones (Ecuaciones 34 y 35):

$$\sum m_i(\text{mezcla}) = X_1 \sum m_{i,1} + X_2 \sum m_{i,2} \quad (34)$$

$$\left(\sum m_{H^+} - \sum m_{OH^-} \right) \text{mezcla} = X_1 \left(\sum m_{H^+} - \sum m_{OH^-} \right)_1 + X_2 \left(\sum m_{H^+} - \sum m_{OH^-} \right)_2 \quad (35)$$

Donde m_i es la molalidad analítica de las especies del elemento i , X_1 y X_2 son los porcentajes en que las soluciones 1 y 2 son mezcladas.

Las opciones de mezcla de dos soluciones que se presenta en las correlaciones del presente trabajo, en las investigaciones realizadas por la compañía OLI System Inc., en los últimos 50 años, condensados en el software comercial Scalechem y en la herramienta computacional Solmineq.88, software originado como producto de investigaciones realizadas durante tres décadas (Kharaka, 1989; Gunter, 1989), permiten modelar de forma satisfactoria el cambio del pH y el estado de saturación de los minerales debido a la precipitación/disolución de una fase sólida.

4. Hipótesis

Es posible desarrollar una herramienta computacional que permita generar el conocimiento de los escenarios de mezcla críticos, moderados y bajos de precipitación de minerales inorgánicos, para gerenciar adecuadamente el problema de precipitación de minerales inorgánicos desde el inicio (puesta en producción) y durante toda la vida productiva de los pozos que producen de dos formaciones.

5. Metodología

En el marco teórico y antecedentes se describió en detalle los modelos termodinámicos, las correlaciones experimentales y los datos experimentales encontrados en la literatura, útiles para modelar geoquímicamente la estabilidad de los minerales objeto de estudio en mezclas de aguas de formación, las cuales han sido usadas por los software comerciales Solmineq.88 (Kharaka, 1989; Gunter, 1989), y OLI Scalechem V.9.3 (OLI System Inc., 2018), herramientas con amplia trayectoria, con resultados validados experimentalmente por la industria a nivel internacional y nacional.

El segundo paso de la metodología consistió en la validación experimental del modelo geoquímico analítico experimental de la herramienta Scalechem, mediante la mezcla controlada en laboratorio y el análisis mineralógico de muestras de roca (plugs) para verificar si la cantidad y tipo de minerales tenía coherencia con los minerales precipitados observados físicamente en laboratorio, y con los resultados obtenidos del modelo.

La tercera etapa consistió en realizar la programación de cada una de las fases de la herramienta computacional, **Caracterización, Modelamiento, Ajuste de Criterios y Generación**

de Curvas de precipitación, fases de desarrollo la metodología de análisis propuesta en el presente trabajo de investigación, para la generación de los criterios de toma de decisiones que contribuyan al gerenciamiento de la precipitación de los minerales inorgánicos.

5.1 Validación experimental de las correlaciones encontradas

Seguido se presenta uno de los ejercicios de validación experimentales realizado en el laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo, práctica experimental dentro del protocolo del laboratorio, previo a la inyección de agua en una formación productora de hidrocarburos, titulado “Factibilidad experimental de inyección de agua de producción y superficial (Río Tetuán) en el campo Toldado”

La evaluación experimental involucró las siguientes actividades:

1. Análisis fisicoquímico del agua de formación del campo Toldado y del agua superficial del río Tetuán.
2. Evaluación de compatibilidad experimental y simulada (Mediante Scalechem) entre el agua a inyectar (agua de producción y agua superficial) y el agua de la formación receptora (Agua de la formación Caballos).
3. El efecto del agua a inyectar en el sistema poroso de la formación receptora, mediante pruebas de desplazamiento en corazones ó coreflooding

Se tomaron las siguientes muestras: agua de formación de los pozos Toldado 1, 3, 4 y 8 y agua superficial del río Tetuán. Para la evaluación coreflooding se utilizaron los siguientes corazones o plugs: Toldado 2 profundidad 5824.17' Formación Caballos y Toldado 3 profundidad 6009.29' Formación Caballos.

Al momento de realizada la validación experimental, El Instituto Colombiano del Petróleo ICP-Ecopetrol S.A., se encontraba certificado por el ICONTEC conforme a la norma NTC-ISO 9001:2000 mediante Certificado SC 5410-1 del 10 de junio de 2008 y norma GP1000 con certificado GP-044-1, aplicado entre otras, a las actividades desarrolladas en los laboratorios de ensayo.

5.1.1 Parámetros fisicoquímicos evaluados en la validación experimental

A continuación, se describen los aspectos más relevantes en la evaluación fisicoquímica de las aguas evaluadas por el laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo-ICP:

Los análisis realizados fueron:

In situ (En Campo): pH, conductividad, gases disueltos (H_2S , CO_2 y O_2), alcalinidad, Fe^{++} disuelto.

Además, se preservaron muestras para el análisis en Laboratorio de los cationes Ca, Mg, Ba, Sr, Na, K, Si y los aniones sulfatos y cloruros.

Los metales disueltos se analizaron por espectrometría de masas con plasma inducido (ICP-Masas). Para cuantificar Cl^- y $\text{SO}_4^{=}$ se utilizó cromatografía iónica. En la determinación de gases disueltos se emplearon métodos colorimétricos. La alcalinidad se determinó por titulación potenciométrica. Otros equipos utilizados para el análisis fueron: pH-metros, conductivímetros, turbidímetros.

5.2 Compatibilidad de mezcla de aguas

Cada prueba de compatibilidad experimental comprendió cinco mezclas cuyas relaciones volumétricas fueron 10:90, 30:70, 50:50, 70:30, 90:10. Las pruebas realizadas corresponden a las siguientes mezclas:

Agua de formación Toldado-1 vs Agua de producción Toldado

Agua de formación Toldado-3 vs Agua de producción Toldado

Agua de formación Toldado-4 vs Agua de producción Toldado.

Agua de formación Toldado-8 vs Agua de producción Toldado.

Agua de formación Toldado-1 vs Agua del Rio Tetuán.

Agua de formación Toldado-3 vs Agua del Rio Tetuán

Agua de formación Toldado-4 vs Agua del Rio Tetuán.

Agua de formación Toldado-8 vs Agua del Rio Tetuán.

Se tomó como agua de producción del Campo la mezcla en partes iguales de los cuatro pozos analizados.

Se filtró un volumen adecuado de cada muestra de agua en membranas millipore de 1.2 micrómetros y se prepararon las mezclas, las cuales se mantuvieron en recipientes sellados a 95°C durante 24 horas. Se realizaron observaciones y mediciones de porcentaje de transmitancia a 0, 2, 6 y 24 horas. También se midió el pH y el contenido de calcio disuelto en las mezclas al inicio y al final de cada prueba.

5.3 Composición mineralógica de la formación

De las mismas profundidades de las que se tomaron los Plugs para las pruebas de Coreflooding, se tomaron muestras para análisis mineralógico por difracción de Rayos X. Esta es la técnica analítica más precisa para identificación de minerales y/o compuestos cristalinos que se basa en la dispersión de rayos X generada por la red cristalina en direcciones y ángulos específicos para cada sistema cristalino. Permite conocer la composición en términos de fases cristalinas sin incluir material amorfo, tomando como 100% el total de las fases detectadas.

6. Resultados

En la tabla 7 se presenta los resultados del análisis mineralógico de las muestras de formación. Este análisis se realiza bajo dos modalidades, Roca Total o Bulk y Fracción arcilla, que es la fracción de la muestra con partículas de diámetro efectivo menor a 2 μm . El análisis Bulk describe de una manera global la mineralogía de la roca total, mientras que el análisis de la fracción menor de 2 micras caracteriza principalmente los filosilicatos que se concentran principalmente en partículas con este tamaño.

Tabla 7.

Resultados del análisis mineralógico a muestras de la formación Caballos del campo Toldado, en los pozos Toldado 2 y Toldado 3, mediante difracción de rayos x.

<i>Pozo</i>	<i>Análisis Bulk (matriz)</i>	<i>Análisis fracción menor a 2 μm (Arcillas)</i>
	Constituida principalmente por Cuarzo y Carbonatos, con un porcentaje en peso del 75%	El contenido arcilloso no supera el 5% en peso de la muestra total matriz-arcilla. El

Toldado 2 @ 5824.17'	y 15% respectivamente. Los carbonatos son de tipo Dolomita férrica y Calcita.	porcentaje total de partículas de tamaño menor a 2 μm , el 85% son minerales arcillosos de los cuales el más abundante es la Caolinita con 52% en peso y la Illita e Interestratificados representan contenidos similares, alrededor de 17% en peso y corresponden a Illitas alteradas con capas esmectíticas.
Toldado 3: 5969' 6046'	– A excepción de la muestra de 6005', las muestras del intervalo analizado presentan gran similitud en su composición mineralógica con alrededor de un 85% de Cuarzo y 5% de Carbonatos. A la profundidad de 6005' los porcentajes encontrados fueron 52% de Cuarzo y 38% de Carbonatos. Los carbonatos encontrados fueron principalmente Calcita y en menor proporción Dolomita férrica.	La fracción menor a 2 μm representa menos del 10%, del cual el 90% corresponden a minerales arcillosos y 10% Cuarzo. De los minerales arcillosos, la Caolinita es la más abundante con 75% en peso, la Illita y Esmectita se encuentran en porcentajes similares de 5% en peso. La fracción menor a 2 μm de la muestra a 6005' se compone de un 70% en peso entre Cuarzo y Calcita microcristalina y un 30% en peso por caolinita e Illita.

De acuerdo a los resultados obtenidos del análisis mineralógico de la matriz y partículas menor a 2 micrómetros se logró concluir que en caso de haber un desequilibrio en el agua de la formación o en las mezclas de aguas analizadas, la tendencia de formación de minerales inorgánicos sería mayormente de Carbonatos, con un posible grado de precipitación moderadamente bajo, lo anterior debido a que la abundancia no es alta (menor a 10%).

6.1 Compatibilidad simulada con el modelo geoquímico de interacción agua roca (software Scalechem) para las mezclas.

Es un método complementario de la compatibilidad experimental. Mediante el software especializado SCALECHEM se predice el mineral o minerales que en un momento dado pueden precipitar, al mezclar aguas en diferente proporción a determinadas condiciones de presión, temperatura y caudal, que normalmente son las del yacimiento receptor o las de una profundidad determinada. Esta simulación se realiza con base en los análisis fisicoquímicos de las aguas. La tendencia de un mineral a precipitar o permanecer en solución está determinada por el índice de Escamas (SI: scale index) ó la Tendencia de Escamas (ST: scale tendency). En general, valores positivos de SI (>0) indican tendencias a la precipitación y negativos a disolución. Valores mayores a 1 (>1) en la tendencia a la saturación indican las veces que el agua está sobresaturada y teóricamente podría precipitar el mineral. Seguido se presenta el modelo matemático para el Scale Tendency y para el Scale Index que aplica la herramienta software Scalechem (OLI System, 2011).

Si se considera, a manera de ejemplo, el equilibrio de la solubilidad del Sulfato de Calcio Dihidratado (El Yeso), $CaSO_4 \cdot 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$

El producto de actividad, Q está definido como (OLI System, 2011):

$$Q = a_{Ca^{++}} * a_{SO_4^{2-}} * a_{H_2O}^2$$

Donde a_i es la actividad de las especies.

$$a_i = \gamma_i m_i$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad de la especie i , y m_i es la concentración molal (OLI System, 2011).

El producto de solubilidad K_{sp} es una cantidad termodinámica y es una función de la temperatura y la presión (En la mayoría de los casos, para propósitos prácticos la presión para los sólidos es despreciable). Scalechem tiene almacenados los K_{sp} para todos los sólidos en su modelo químico (OLI System, 2011).

Cuando la relación Q/K_{sp} es mayor que 1.0, entonces los sólidos tienen tendencia a formarse. Cuando la relación es menor a 1.0, entonces es mínima la tendencia a formarse los sólidos analizados.

Cinéticamente, como regla del dedo gordo, de acuerdo a la experiencia en campos petrolíferos, la herramienta Scalechem considera que para que haya evidencia física de la presencia del mineral precipitado, ST deberá ser mayor de 4, (OLI System, 2011).

Adicionalmente, la cantidad estimada de “scale” que podría precipitar a condiciones específicas, sirven como referencia para establecer la criticidad del problema en cada punto. Esta cantidad depende del caudal que se maneje en el proceso, la presión y la temperatura. La predicción se refina y se hace más confiable en la medida que se cuente con información de la composición del gas y del hidrocarburo que estén en equilibrio con el agua evaluada (OLI System, 2011).

6.1.1 Resultados simulados de la estabilidad de mezcla de aguas.

En la tabla 8 (Pachon, Z., et al., 2010), se presenta la caracterización de los fluidos realizada en el trabajo experimental y los resultados del análisis fisicoquímico de las muestras de aguas evaluadas.

Tabla 8.

Análisis fisicoquímico de las muestras de aguas evaluadas del agua de formación del campo Toldado y del Río Tetuán (Pachon, Z., 2010).

No.	FECHA MUESTREO	PARÁMETRO MUESTRA*	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺	Mg ⁺⁺	Ba ⁺	Sr ⁺	Fe ⁺⁺	STD	ALINIDAÍ	TURBIDÉZ	SiO ₂	FLUOR
1	May-01-09	TOLDADO-1	879	64,4	446,1	41,3	16	27,4	0,1	3937	3909	<2,0	47,5	NR
2	May-02-09	TOLDADO-3	1008	49,6	168,5	33,5	4,9	14,3	0,1	3477	3218	N.A	43,8	NR
3	May-02-09	TOLDADO-4	821	54,6	112,3	24,1	2,7	10,2	0,1	2444	2444	N.A	44,6	NR
4	May-02-09	TOLDADO-8	847	49,3	181,3	32,9	4,9	14,9	0,1	2950	2950	N.A	43	NR
5	May-02-09	RIO TETUÁN	11	1,9	10,2	1,4	0,1	0,1	0,1	54	54	N.A	18,8	NR

No.	FECHA MUESTREO	PARÁMETRO MUESTRA*	pH/°C	RESISTIV. Ωm @25°C	H ₂ S mg/l	O ₂ DIS. ppb	CO ₂ mg/l	HCO ₃ ⁻ mg/l	CO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻ mg/l	Cl mg/l	MACTERIA S (BSR) (ufc/ml)**	I.S @ 80°C	CONDUCTIV . mS/cm @25°C
1	May-01-09	TOLDADO-1	7,66/29,5	1,52	ND	ND	20	214	0,0	1,0	2280	NR	1,166	6,59
2	May-02-09	TOLDADO-3	8,34/28,6	1,82	ND	ND	14	42	0,0	1,0	1745	NR	1,725	5,49
3	May-02-09	TOLDADO-4	7,54/28,6	2,3	ND	ND	25	488	0,0	3,4	1224	NR	1,807	4,34
4	May-02-09	TOLDADO-8	8,12/30,5	1,92	ND	ND	11	366	0,0	1,0	1641	NR	1,469	5,21
5	May-02-09	RIO TETUÁN	7,78/28,6	3,33	ND	ND	<10	69	0,0	1,0	1	NR	0,153	0,30

Notas. ND: No Detectado, STD: Sólidos Disueltos Totales, NR: No Realizado,

*: Especificaciones para un agua de inyección de alta calidad.

** : La norma ASTM D4412-02 considera que una población igual o superior a 10⁴ ufc/ml es indicio de procesos de corrosión microbiana activa.

Con base en las condiciones termodinámicas y las características fisicoquímicas de las aguas de formación evaluadas, se determinó la tendencia de formación de escamas (Scale Tendency: ST) y la cantidad en Lb/B1 que se podría formar (Tablas 9 y 10). Este último dato debe manejarse con cautela, dado que sólo se puede tomar como una abundancia relativa posible, debido a que no se está considerando la cinética de la reacción y por otro lado los datos serían más realistas si se tuviese en cuenta el análisis del gas y del hidrocarburo que están en equilibrio con el agua de formación.

En la tabla 9 se presenta los índices de tendencia incrustante del agua de la formación Caballos, del campo Toldado, simulados para a las condiciones termodinámicas de fondo de pozo y cabeza de pozo ($P_{wf} = 2000$ PSI, $T_{fondo} = 140^{\circ}\text{F}$, $P_{cabeza} = 200$ PSI, $T_{cabeza} = 105^{\circ}\text{F}$).

Tabla 9.

Tendencia de escamas y su abundancia relativa para aguas de formación de Toldado a condiciones de cabeza y de fondo de pozo (Pachon, Z., 2010).

Agua de Formación	Condiciones en cabeza de pozo				Condiciones en fondo de pozo			
	Fm Caballos: 200 psi, 105°F				Fm Caballos: 2000 psi, 140°F			
	CaCO ₃		BaSO ₄		CaCO ₃		BaSO ₄	
	Scale		Scale		Scale		Scale	
	tendency	Lb/Bl	tendency	Lb/Bl	tendency	Lb/Bl	tendency	Lb/Bl
Toldado-1	1.313	0.004	0.821	0.000	1.828	0.010	0.403	0.000
Toldado-3	5.039	0.028	0.306	0.000	6.701	0.036	0.152	0.000
Toldado-4	6.516	0.029	0.684	0.000	8.308	0.036	0.336	0.000
Toldado-8	2.984	0.019	0.320	0.000	4.106	0.027	0.159	0.000

En todas las aguas, la escama con mayor potencial de formación es el carbonato de calcio, que a las condiciones de fondo presenta tendencias de escamas (ST) mayores a 4, excepto para el pozo Toldado 1, es decir que físicamente habría evidencia de su presencia. Con un potencial menor se puede formar sulfato de bario, pero teniendo en cuenta que su $ST < 4$ es posible que no se aprecie evidencia física.

De manera particular los datos de tendencia incrustante (ST) se interpretaron como sigue:
El agua de formación del pozo Toldado 4 respecto al carbonato de calcio está ocho veces

sobresaturada a condiciones de fondo. Esta sobresaturación disminuye a casi siete veces a condiciones de superficie. Por lo anterior, aunque a mayor presión se espere una sobresaturación más baja, la temperatura más elevada hace que la sobresaturación sea mayor en el fondo del pozo. La condición más crítica en todos los casos se tendría en la cara del pozo.

Los pozos más críticos por tendencia a la formación de carbonato de calcio o calcita son Toldado 3, 4 y 8.

En la tabla 10 se presenta la simulación en Scalechem del agua del río Tetuán a condiciones de cabeza y fondo de pozos (14 PSI – 2000 PSI, 100°F - 140°F).

Tabla 10.

Tendencia de escamas y su abundancia relativa para el agua del río Tetuán a condiciones de cabeza y de fondo de pozo de la Formación Caballos

Agua del Río Tetuán	Variación de la presión			
	T: 105°F			
	CaCO ₃		BaSO ₄	
	Scale tendency	Lb/Bl	Scale tendency	Lb/Bl
14 psi	0.312	0.000	0.019	0.000
1500 psi	0.254	0.000	0.017	0.000
2000 psi	0.237	0.000	0.016	0.000
Agua del Río Tetuán	Variación de la Temperatura			
	P: 2000 psi			
	CaCO ₃		BaSO ₄	

	Scale tendency	Lb/Bl	Scale tendency	Lb/Bl
100°F	0.221	0.000	0.018	0.000
105°F	0.237	0.000	0.016	0.000
120°F	0.291	0.000	0.013	0.000
140°F	0.387	0.000	0.011	0.000

De acuerdo a los resultados que se presentan en la tabla 3 se concluye que el agua del Río Tetuán no presenta tendencia a la formación de minerales inorgánicos.

En la tabla 11 se presenta los resultados de simulación de la mezcla del agua de la formación Caballos, del campo Toldado, con el agua de formación del campo.

Tabla 11.

Tendencia de escamas y su abundancia relativa para la mezcla de agua de producción a condiciones de cabeza y de fondo de pozo de la Formación Caballos

Agua de Producción	Variación de la presión			
	T: 105°F			
	CaCO ₃		BaSO ₄	
	Scale tendency	Lb/Bl	Scale tendency	Lb/Bl
14 psi	4.183	0.027	0.901	0.000
1500 psi	3.285	0.022	0.771	0.000
2000 psi	3.065	0.021	0.743	0.000
	Variación de la Temperatura			
	P: 2000 psi			

Agua de Producción	CaCO ₃		BaSO ₄	
	Scale tendency	Lb/Bl	Scale tendency	Lb/Bl
100°F	2.925	0.019	0.851	0.000
105°F	3.065	0.021	0.743	0.000
120°F	3.922	0.026	0.581	0.000
140°F	5.525	0.038	0.440	0.000

Con base en los resultados se puede decir que la mezcla mantendrá una sobresaturación al carbonato de calcio, pero que no será mayor a 4 (no será crítica) a condiciones de superficie, es decir que es posible que en las facilidades no se evidencie la formación de esta escama, sin embargo a condiciones de fondo, en la cara del pozo, la sobresaturación aumentaría a cinco veces, con lo cual sí podría evidenciarse la formación de escamas en fondo a esas condiciones, por lo tanto en su momento habría que considerar, además de la clarificación del agua de producción, un pretratamiento ácido para el agua o la adición periódica de inhibidores de incrustaciones.

6.1.2 Resultados experimentales de la estabilidad de la mezcla

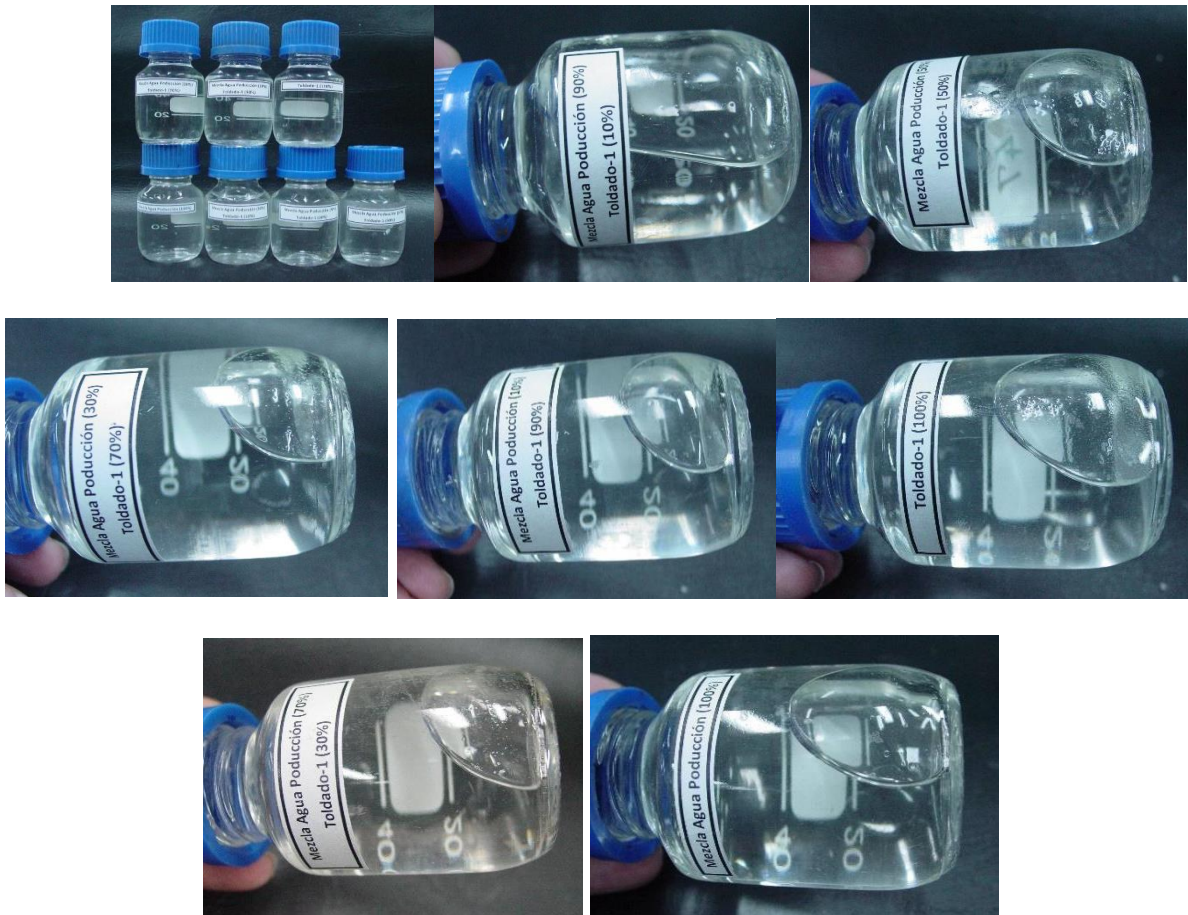
Con el fin de medir experimentalmente la estabilidad de la mezcla de aguas, es decir la capacidad de la mezcla para mantener en suspensión todos los sólidos formados por la interacción de sus especies iónicas en la mezcla, a una determinada condición fisicoquímicas (Condiciones fisicoquímicas de superficie), con el fin de validar el modelo analítico experimental de la herramienta software Scalechem, insumo para validar la veracidad de los criterios de precipitación alta, moderada y baja, asumidos por la mencionada herramienta software.

Las pruebas de compatibilidad experimental se realizaron a las siguientes condiciones fisicoquímicas, a presión atmosférica y a 70°C.

En la figura 2 se presenta imágenes del aspecto de las pruebas de compatibilidad realizadas de la mezcla entre el agua de la formación Caballos procedente del pozo Toldado 1 y el agua de producción del campo.

Figura 2.

Aspecto de la prueba compatibilidad entre la mezcla de agua de producción vs. Agua de la formación Caballos, pozo Toldado 1.



En la tabla 12 se presenta la prueba de compatibilidad experimental entre el agua de la formación Caballos procedente del pozo Toldado 1 con el agua de producción del campo a 70°C, a diferentes porcentajes de mezcla, por un tiempo de transmitancia de 0, 2, 6 y 24 horas.

Tabla 12.

Resultados de la prueba de compatibilidad experimental entre el agua de la formación Caballos del pozo Toldado 1 con el agua de producción del campo.

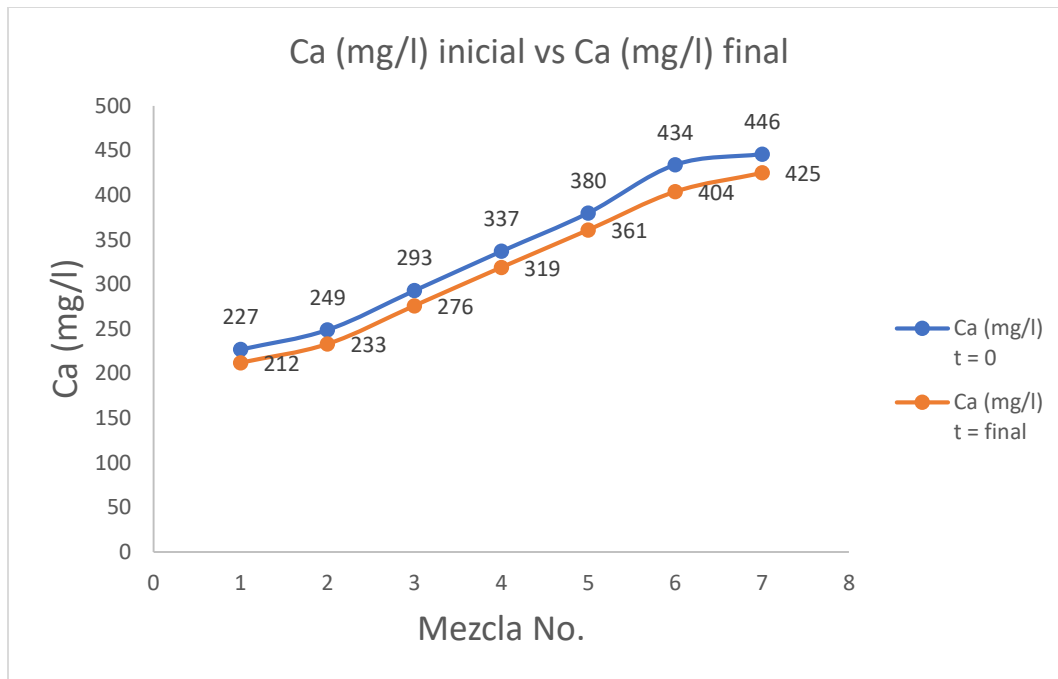
Mezcla No.	Agua 1 % (v/v)	Agua 2 % (v/v)	pH/°C		Ca (mg/l)	Ca (mg/l)	% de Transmitancia			
			tiempo = 0	tiempo = final			0 Hrs	2 Hrs	6 Hrs	24 Hrs
1	0	100	7,77/20,8	7,55/44,3	227	212	88,4	99,1	94,2	92,9
2	10	90	7,98/20,4	7,60/34,1	249	233	96,3	100	94,8	92,5
3	30	70	7,95/20,5	7,26/33,1	293	276	94,6	100	95	92,6
4	50	50	7,92/20,7	7,26/34,4	337	319	94,1	98,1	93,9	93,2
5	70	30	7,87/20,7	7,09/33,7	380	361	95,1	99,8	94,8	93
6	90	10	7,79/20,7	7,70/32,8	424	404	95	99,2	94,9	91,5
7	100	0	7,70/21,2	7,16/38,2	446	425	95,1	99,2	94,7	93,1

Observaciones: Al inicio de la prueba no se observaron cambios en la mezcla e interacciones visibles entre los dos fluidos mezclados.

Durante el transcurso de la prueba de se observó la formación de precipitados adheridos a las paredes de todos los recipientes, atribuibles a Carbonato de Calcio “Scale” (Ver figura 3). También se puede observar que la cantidad de este precipitado aumenta directamente con el porcentaje de agua de Producción.

Figura 3.

Precipitados adheridos a las paredes de los recipientes en las mezclas analizadas experimentalmente.



Las figuras 4 y 5 presentan las imágenes del aspecto de las pruebas de compatibilidad experimentales realizadas entre el agua de la formación Caballos, procedente de los pozos Toldado 3 y Toldado 4 y la mezcla de aguas de producción del campo, respectivamente.

Figura 4.

Aspecto de la prueba compatibilidad entre la mezcla de agua de producción Vs. Agua del pozo Toldado-3



Figura 5.

Aspecto de la prueba compatibilidad entre la mezcla de agua de producción Vs. Agua del pozo Toldado-4



Las figuras 1B a 6B (Ver Apéndice B) presentan las imágenes del aspecto de las pruebas de compatibilidad experimentales realizadas entre el agua de la formación Caballos, procedente de los pozos Toldado 8, y la mezcla de aguas de producción del campo, y entre el agua de formación de los pozos Toldado 1, Toldado 3, Toldado 4 y Toldado 8 con el agua del río Tetuán, todos a diferentes porcentajes de mezcla. Adicionalmente, en las figuras se presenta las imágenes

del aspecto de la prueba de compatibilidad entre el agua de la formación Caballos, del Pozo Toldado 1, con el agua del río Tetuán, a diferentes porcentajes de mezcla.

En las tablas 13 y 14 se presentan los resultados de las pruebas de compatibilidad experimental entre el agua de la formación Caballos procedente de los pozos Toldado 3 y Toldado 4, con el agua de producción del campo, respectivamente.

Tabla 13.

Resultados de prueba de compatibilidad experimental entre el agua de producción con el agua de formación Caballos, del pozo Toldado 3.

Mezcla No.	Agua 1 % (v/v)	Agua 2 % (v/v)	pH/°C		Ca (mg/l)	Ca (mg/l)	% de Transmitancia			
			tiempo = 0	tiempo = final			0 Hrs	2 Hrs	6 Hrs	24 Hrs
1	0	100	7,71/20,0	7,55/44,3	227	212	88,4	99,1	94,2	92,9
2	10	90	7,96/20,2	7,42/39,0	221	206	84,2	94,5	91,7	91,1
3	30	70	8,04/20,2	7,84/38,5	209	193	96,1	100	91,7	92,1
4	50	50	8,08/20,3	7,60/36,8	197	181	96,4	100	95	92,4
5	70	30	8,12/20,3	7,53/39,3	185	169	92,3	99,2	94,3	93,4
6	90	10	8,11/20,4	7,69/39,0	173	156	96,3	98,2	94,7	91,9
7	100	0	8,02/20,5	7,53/40,5	167	150	88,0	96,8	90,6	83,9

Tabla 14.

Resultados de prueba de compatibilidad experimental entre el agua de producción con el agua de formación Caballos, del pozo Toldado 4.

Mezcla No.	Agua 1 % (v/v)	Agua 2 % (v/v)	pH/°C		Ca		% de Transmitancia			
			tiempo = 0	tiempo = final	(mg/l)	(mg/l)	0 Hrs	2 Hrs	6 Hrs	24 Hrs
1	0	100	7,71/20,0	7,55/44,3	227	212	88,4	99,1	94,2	92,9
2	10	90	8,27/20,8	7,96/39,7	216	201	90,9	98,9	88,2	90,9
3	30	70	8,26/20,5	7,84/38,6	193	178	94,4	99,3	93	91,8
4	50	50	8,22/20,1	7,67/39,5	170	156	95,4	99,4	92,9	91,3
5	70	30	8,16/20,1	7,95/37,9	147	134	94,9	98,9	94,6	92,4
6	90	10	8,12/20,2	7,79/38,6	124	111	95,5	100	94,4	93,3
7	100	0	8,31/20,6	8,05/38,0	112	100	95,9	99,3	94,2	91,5

En las tablas 1A hasta 5A del apéndice A, se presentan los resultados de las pruebas de compatibilidad experimental entre el agua de la formación Caballos, procedente de los pozos Toldado 8 con el agua de producción del campo, y el agua de la formación Caballos procedente del pozo Toldado 1, Toldado 3, Toldado 4 y Toldado 8, con el agua del río Tetuán, respectivamente.

De la prueba experimental se concluye que, para el caso de la mezcla del agua de la formación Caballos con el agua de producción del campo Toldado, realizada con el agua de formación de los pozos Toldado 1, Toldado 3, Toldado 4 y Toldado 8, en todas se pudo ver físicamente la precipitación de Carbonato de Calcio en las paredes del recipiente, y la cantidad aumentó en proporción directa al porcentaje del agua de la formación Caballos en la mezcla.

Debido a que las aguas de producción del campo y el agua de la formación Caballos son de naturaleza similar, la incompatibilidad encontrada fue relativamente baja.

Con respecto a la prueba experimental de precipitación de minerales inorgánicos entre el agua del río Tetuán y el agua de la formación Caballos, se pudo concluir que a mayor porcentaje de agua del río Tetuán, disminuye la tendencia incrustante de la mezcla.

6.3 Caracterización fisicoquímica de aguas formación en pozos que producen de dos formaciones.

Comprende la primera etapa de la herramienta computacional desarrollada en el presente trabajo de investigación. En esta etapa, la herramienta estima, balancea y propone un análisis fisicoquímico que represente a cada formación productora que ha sido puesta en producción conjuntamente con el mismo completamiento del pozo.

En la figura 6 se muestra el acceso directo de la herramienta computacional Watermm, desarrollada como producto final del presente trabajo de investigación, en lenguaje de programación Python.

Figura 6.

Acceso directo a la herramienta computacional Watermm

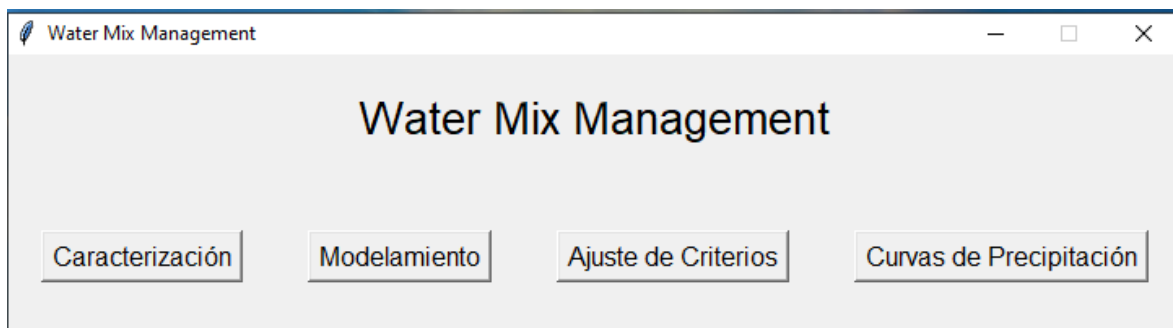


En la figura 7 se muestran las cuatro fases o etapas propuestas por la herramienta computacional Watermm para la generación de criterios que le permitan al equipo de ingeniería

gerenciar el problema de precipitación de minerales inorgánicos en pozos que desarrollan dos formaciones.

Figura 7.

Etapas de la herramienta computacional Watermm



La fase Caracterización inicia solicitándole al usuario que diligencie el número de análisis fisicoquímicos del laboratorio que tiene disponibles para realizar la caracterización fisicoquímica en la casilla población total, el intervalo de confianza de los resultados, la probabilidad de éxito de la estimación del número de muestras representativo, y el error máximo admisible relacionado al número de muestras utilizadas para la estimación del análisis fisicoquímico representativo de cada formación. Con base en la información solicitada, la herramienta calcula el número de muestras que se requiere disponer para la caracterización que permita lograr el nivel de confianza con el error máximo admisible solicitado por el usuario.

La ecuación 36 fue la expresión matemática utilizada para determinar el número de muestras que requiere el usuario.

$$n = \frac{Z^2 * P * Q * N}{e^2(N-1) + Z^2 * P * Q} \quad (36)$$

Donde:

n = Representa el número total de muestras requeridas.

N: Representa al número total de muestras disponibles.

Z: El nivel de confianza (99% = 2,58; 95% = 1,96; 90% = 1,64; 80% = 1,28)

P: La probabilidad de éxito (rango de 0 a 1)

Q: La probabilidad de fracaso = 1 – P

e: El Error máximo admisible (de 0 a 1)

En la figura 8 se presenta la interfaz desarrollada para la estimación, balanceo y propuesta de los análisis fisicoquímicos de las dos formaciones productoras.

Figura 8.

Interfaz de caracterización fisicoquímica de las dos formaciones productoras.

Caracterización

Caracterización

N (Población Total): Nivel de confianza (0-100%): Probabilidad de éxito P (0-100%): Error máximo admisible e (0-1.0):

Calcular número de muestras

Parámetros obtenidos

Valor de Z calculado: Probabilidad de fracaso Q:

Número de muestras:

Muestras para AFQ 1 y AFQ 2

Automático Manual

Número muestras AFQ 1: Número muestras AFQ 2:

Nombre formación AFQ 1: Nombre formación AFQ 2:

Abrir Caracterización Crear Caracterización Limpiar campos

Abrir datos de muestras para Caracterización

En la figura 9 se presenta el ejercicio de estimación del número de muestras requeridas.

Figura 9.

Sección de estimación estadísticas de muestras requeridas.

The screenshot shows a software window titled 'Caracterización'. It contains the following elements:

- Inputs:** N (Población Total): 9, Nivel de confianza (0-100%): 90, Probabilidad de éxito P (0-100%): 90, Error máximo admisible e (0-1.0): 0.01.
- Button:** 'Calcular número de muestras'.
- Section:** 'Parámetros obtenidos'.
- Results:** Valor de Z calculado: 1.6449, Probabilidad de fracaso Q: 10.0, Número de muestras: 9.
- Section:** 'Muestras para AFQ 1 y AFQ 2'.
- Radio Buttons:** 'Automático' (selected) and 'Manual'.
- Inputs for AFQ 1:** Número muestras AFQ 1: 4, Nombre formación AFQ 1: (empty).
- Inputs for AFQ 2:** Número muestras AFQ 2: 5, Nombre formación AFQ 2: (empty).
- Buttons:** 'Abrir Caracterización', 'Crear Caracterización', 'Limpiar campos', and 'Abrir datos de muestras para Caracterización'.

Para la caracterización fisicoquímica de las formaciones productoras, se realizó la revisión de todos los análisis fisicoquímicos históricos del campo Apiay, Suria y Chichimene con corte al año 2010, de los cuales, sólo los análisis fisicoquímicos procedentes de los pozos Apiay-25H, Apiay-6 y Apiay Este 1, corresponden al agua de la formación T2, y 6 Análisis fisicoquímicos disponibles procedente de los pozos Apiay-4, Apiay-20, Apiay-21, Apiay 26 y Apiay-29, corresponden al agua de la formación K1.

En este caso, el modelo estadístico utilizado determinó que se deben aplicar los 9 análisis fisicoquímicos debido al pequeño número de análisis fisicoquímicos útiles. Los demás análisis

fisicoquímicos de la base de datos del laboratorio de Química de producción de Ecopetrol de los campos Apiay, Suria y Chichimene, son mezclas de las formaciones T2-K1 y K1-K2, por lo cual no fueron tenidos en cuenta para el proceso de caracterización de la formación T2 y K1.

En la figura 10 se muestra el cálculo de la cantidad de análisis fisicoquímicos sugerida por el modelo estadístico.

Figura 10.

Cálculo de los análisis fisicoquímicos requeridos para la caracterización del agua de las formaciones T2 y K1 en el campo Apiay.

The screenshot displays the 'Caracterización' software interface. At the top, the title 'Caracterización' is centered. Below it, four input fields are arranged horizontally: 'N (Población Total):' with the value '9', 'Nivel de confianza (0-100%):' with '90', 'Probabilidad de éxito P (0-100%):' with '90', and 'Error máximo admisible e (0-1.0):' with '0.01'. A 'Calcular número de muestras' button is positioned below these fields. The 'Parámetros obtenidos' section shows 'Valor de Z calculado: 1.6449' and 'Probabilidad de fracaso Q: 10.0'. The 'Número de muestras:' is displayed as '9'. The 'Muestras para AFQ 1 y AFQ 2' section has two radio buttons: 'Automático' (unselected) and 'Manual' (selected). Below this, there are four input fields: 'Número muestras AFQ 1:' with '3', 'Número muestras AFQ 2:' with '6', 'Nombre formación AFQ 1:' with 'T2', and 'Nombre formación AFQ 2:' with 'K1'. At the bottom, there are three buttons: 'Abrir Caracterización', 'Crear Caracterización', and 'Limpiar campos', followed by a larger button 'Abrir datos de muestras para Caracterización'.

De la figura 8 se puede apreciar que la herramienta distribuye lo más equitativamente posible la población total de análisis fisicoquímicos disponibles entre las dos formaciones productoras, y también permite la opción de ajustar las cantidades de análisis fisicoquímicos de

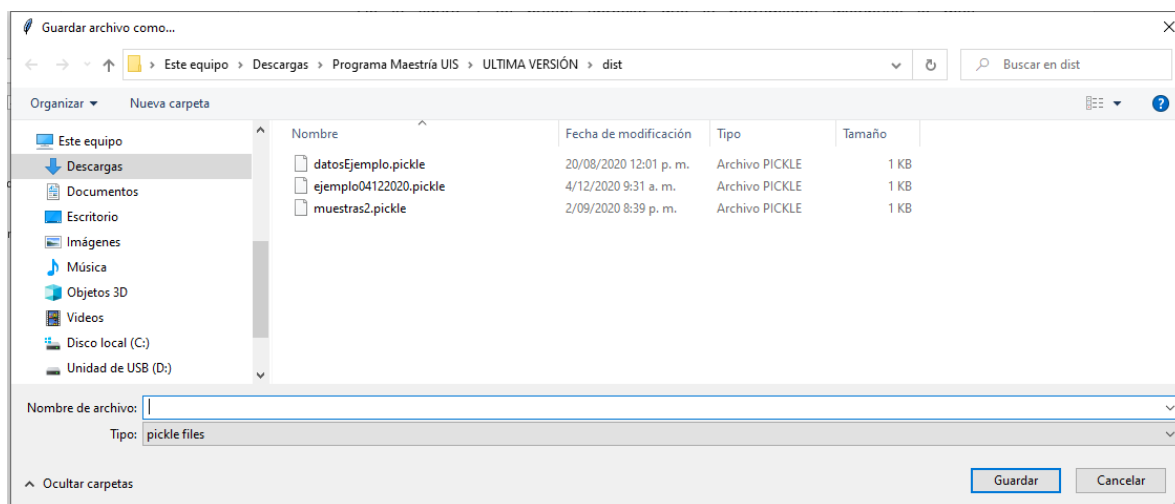
cada formación de acuerdo a la disponibilidad real (En caso de tener una cantidad limitada de los mismos).

Luego de definir en la herramienta computacional el número de análisis fisicoquímicos por formación que se utilizarán para realizar la caracterización, se procede a cargar cada uno de los análisis fisicoquímicos en la herramienta, con el fin de iniciar el proceso estadístico de estimación de los análisis fisicoquímicos representativos para las formaciones objeto de estudio, en este caso, la formación T2 y la formación K1. Lo anterior inicia mediante el botón **Crear Caracterización**.

En la figura 11 podemos evidenciar que la herramienta nos solicita crear una base de datos en blanco con 9 filas para el cargue de los 9 análisis fisicoquímicos disponibles para la caracterización.

Figura 11.

Creación de base de datos de los análisis fisicoquímicos disponibles para la caracterización fisicoquímica del agua de la formación T2 y K2 del campo Apiay.



Luego de darle nombre a la nueva base de datos, damos click en el botón **Abrir datos de muestras para caracterización**, y la herramienta nos abre una interfaz para el cargue de los 9 análisis fisicoquímicos. En la figura 12 se presenta la interfaz de la herramienta computacional para el cargue de los análisis fisicoquímicos a la base de datos.

La herramienta computacional también tiene la opción de guardar y reutilizar las bases de datos previamente cargadas para no repetir el proceso de cargue cada vez que se utilice la herramienta, en dado caso de que ya se encuentren cargados los análisis fisicoquímicos, mediante el botón **Abrir caracterización**, y luego **Abrir datos de muestras para caracterización**.

La figura 12 presenta la interfaz denominada **Recolección de Datos de muestras** para el cargue de los 9 análisis fisicoquímicos en la base de datos. Por defecto todas las casillas aparecen diligenciadas con ceros. En dado caso que en esta fase se quiera descartar algún análisis fisicoquímico, éste quede en ceros, de esa forma se pueda utilizar la base de datos recientemente creada y la herramienta que no se tendrá en cuenta los análisis fisicoquímicos con ceros para los cálculos de balanceo, análisis estadístico y proposición del análisis fisicoquímico representativo de cada formación.

Figura 12.

Interfaz de la herramienta computacional para el cargue de los análisis fisicoquímicos para el proceso de caracterización.

Base de datos de muestras

Recolección de Datos de muestras

Datos básicos:

AFQ: AFQ1 Formación: T2 Número de muestra: 3 Nombre del pozo:

Aniones (iones -):

Cl (-): 0.0 HCO3 (-): 0.0 F (-): 0.0 Valor F No Reportado

CO3 (-): 0.0 SO4 (-): 0.0 OH (-): 0.0 Valor OH No Reportado

Otras sustancias:

H2S: 0.0 Valor H2S No Reportado O2: 0.0 Valor O2 No Datado

CO2: 0.0 Valor CO2 Menor a 1 Formiatos: 0.0 Valor Formiatos No Reportado

SiO2 (mg/L): 0.0 Si (calculado): 0.0

Cationes (iones +):

Na (+): 0.0 K (+): 0.0 Ca (++): 0.0 Mg (++): 0.0

Ba (++): 0.0 Sr (++): 0.0 Fe (++): 0.0

Otros Parámetros:

STD: 0 Salinidad: 0 pH: 0 Temperatura (°C): 0

Resistividad: 0 Conductividad: 0 Temperatura I.S. (°C): 0 I.S. (calculado): 0.0

En la figura 13 y 14 se presenta la interfaz con el cargue de los 9 análisis fisicoquímicos en la base de datos, 3 correspondientes a la formación T2 y 6 correspondientes a la formación K1.

Figura 13.

Cargue de los 3 análisis fisicoquímicos disponibles de la formación T2 en el campo Apiay.

Base de datos de muestras

Recolección de Datos de muestras

Datos básicos:

AFQ: AFQ1 Formación: T2 Número de muestra: 3 Nombre del pozo: AE-1

Aniones (iones -):

Cl (-): 971.0 HCO3 (-): 1800.0 F (-): 0.0 Valor F No Reportado

CO3 (-): 0.0 SO4 (-): 35.0 OH (-): 0.0 Valor OH No Reportado

Otras sustancias:

H2S: 0.0 Valor H2S No Reportado O2: 0.0 Valor O2 No Datado

CO2: 0.0 Valor CO2 Menor a 1 Formiatos: 0.0 Valor Formiatos No Reportado

SiO2 (mg/L): 88.6 Si (calculado): 41.4018691588785

Cationes (iones +):

Na (+): 1120.3 K (+): 38.2 Ca (++): 32.1 Mg (++): 6.6

Ba (++): 0.3 Sr (++): 1.3 Fe (++): 1.5

Otros Parámetros:

STD: 4095 Salinidad: 2754 pH: 7.79 Temperatura (°C): 30.1

Resistividad: 2.73 Conductividad: 3.66 Temperatura I.S. (°C): 80 I.S. (calculado): 2.0213327542051216

Figura 14.

Cargue de los 6 análisis fisicoquímicos disponibles de la formación K1 en el campo Apiay.

Base de datos de muestras

Recolección de Datos de muestras

Datos básicos:

AFQ: Formación: Número de muestra: Nombre del pozo:

<- Anterior Siguiente -> Insertar comentario

Limpiar Muestra Guardar Muestra Generar reportes

Aniones (iones -):

Cl (-): <input type="text" value="18.0"/>	HCO3 (-): <input type="text" value="76.0"/>	F (-): <input type="text" value="0.0"/>	<input checked="" type="checkbox"/> Valor F No Reportado
CO3 (-): <input type="text" value="0.0"/>	SO4 (-): <input type="text" value="17.0"/>	OH (-): <input type="text" value="0.0"/>	<input checked="" type="checkbox"/> Valor OH No Reportado

Otras sustancias:

H2S: <input type="text" value="0.0"/>	<input checked="" type="checkbox"/> Valor H2S No Reportado	O2: <input type="text" value="0.0"/>	<input checked="" type="checkbox"/> Valor O2 No Datado
CO2: <input type="text" value="100.0"/>	<input type="checkbox"/> Valor CO2 Menor a 1	Formatos: <input type="text" value="0.0"/>	<input checked="" type="checkbox"/> Valor Formatos No Reportado
SiO2 (mg/L): <input type="text" value="116.9"/>		Si (calculado): <input type="text" value="54.626168224299064"/>	

Cationes (iones +):

Na (+): <input type="text" value="34.8"/>	K (+): <input type="text" value="6.4"/>	Ca (++): <input type="text" value="19.6"/>	Mg (++): <input type="text" value="1.2"/>
Ba (++): <input type="text" value="0.2"/>	Sr (++): <input type="text" value="0.2"/>	Fe (++): <input type="text" value="0.2"/>	

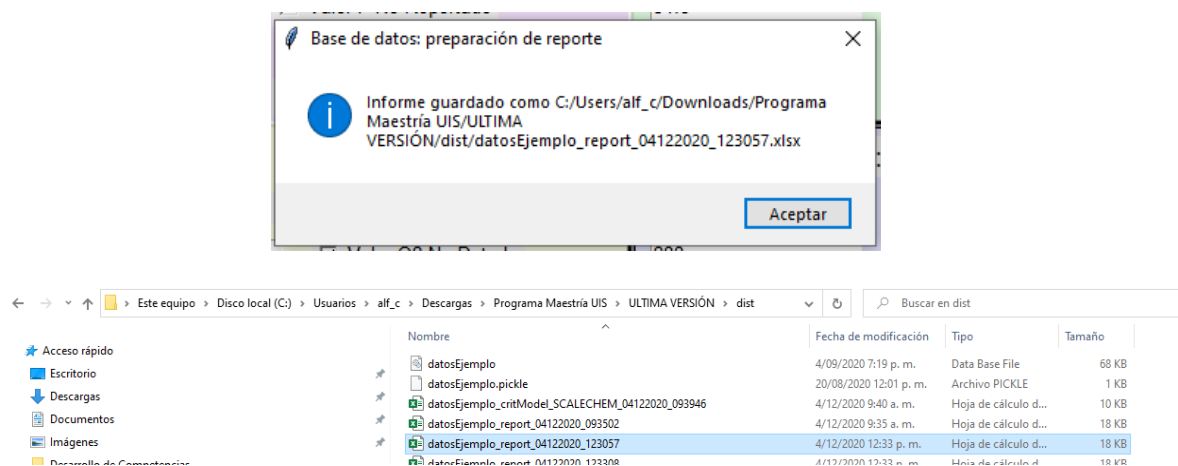
Otros Parámetros:

STD: <input type="text" value="288"/>	Salinidad: <input type="text" value="123"/>	pH: <input type="text" value="7.59"/>	Temperatura (°C): <input type="text" value="34"/>
Resistividad: <input type="text" value="38.31"/>	Conductividad: <input type="text" value="0.261"/>	Temperatura I.S. (°C): <input type="text" value="80"/>	I.S. (calculado): <input type="text" value="0.2857525108656054"/>

La figura 15 muestra el reporte en formato Excel, que la herramienta permite generar y exportar con todos los análisis fisicoquímicos cargados.

Figura 15.

Reporte con todos los análisis fisicoquímicos cargados en la base de datos de la herramienta computacional.



Datos Básicos										
Código ID	Número de AFQ	Nombre de Formación (AFQ)	Número de submuestra en AFQ	Nombre del pozo (submuestra)	Sodio (Na)	Potasio (K)	Bario (Ba)	Calcio (Ca)	Magnesio (Mg)	Estroncio (Sr)
1	1	T2	1	Aplay-25H	757,9	52	0,2	37,3	4,8	1,1
2	1	T2	2	Aplay-6	1447,4	71,2	0,3	211,7	15,1	6,4
3	1	T2	3	AE-1	1120,3	38,2	0,3	32,1	6,6	1,3
Intervalo superior AFQ1			N/A	N/A	1330,527	64,816	0,309	168,408	12,801	5,128
Valor medio AFQ1			N/A	N/A	1108,533	53,8	0,267	93,7	8,833	2,933
Intervalo inferior AFQ1			N/A	N/A	886,54	42,784	0,224	18,992	4,866	0,739
Datos Básicos										
Código ID	Número de AFQ	Nombre de Formación (AFQ)	Número de submuestra en AFQ	Nombre del pozo (submuestra)	Sodio (Na)	Potasio (K)	Bario (Ba)	Calcio (Ca)	Magnesio (Mg)	Estroncio (Sr)
4	2	K1	1	Aplay-26	41,3	8	0,1	14,8	0,9	0,1
5	2	K1	2	Aplay-21	51,8	6,6	0,7	21,4	1,7	0,3
6	2	K1	3	Aplay-4	47,5	9,4	0,3	20,7	2	0,3
7	2	K1	4	Aplay-20	42,3	7,1	0,1	15,5	0,9	0,1
8	2	K1	5	Aplay-29	34,8	6,4	0,2	19,6	1,2	0,2
9	2	K1	6		0	0	0	0	0	0
Intervalo superior AFQ2			N/A	N/A	46,822	8,145	0,398	20,146	1,614	0,254
Valor medio AFQ2			N/A	N/A	43,54	7,5	0,28	18,4	1,34	0,2
Intervalo inferior AFQ2			N/A	N/A	40,258	6,855	0,162	16,654	1,066	0,146

La herramienta internamente realiza el balanceo de cada análisis fisicoquímico teniendo en cuenta un cálculo analítico del sodio en función de los iones y cationes, la salinidad en función de la conductividad reportada, un análisis comparativo entre la salinidad calculada y la salinidad reportada, un recalcu de los Bicarbonatos, Carbonatos, Sulfatos.

Luego del balanceo analítico de cada análisis fisicoquímico ingresado a la base de datos, la herramienta calcula un análisis fisicoquímico superior (**Intervalo superior AFQ**), un análisis fisicoquímico medio (**valor medio AFQ**), y un análisis fisicoquímico inferior (**Intervalo inferior AFQ**) para cada formación productora con base en las relaciones estadísticas.

La relación estadística para realizar el cálculo de los límites del intervalo de confianza, es decir, el límite superior, media e inferior se presenta en la ecuación 37, 38 y 39.

$$\text{Intervalo superior} = \text{media} + \frac{d * z}{N^{0,5}} \quad (37)$$

$$\text{Intervalo medio} = \text{media} \quad (38)$$

$$\text{Intervalo inferior} = \text{media} - \frac{d * z}{N^{0,5}} \quad (39)$$

Donde:

d: Representa la desviación estándar de los datos

z: El nivel de confianza (99% = 2,58; 95% = 1,96; 90% = 1,64; 80% = 1,28)

N: población total de análisis fisicoquímicos de la formación específica (T2 o K1)

Para los límites superior e inferior, en el caso de los Bicarbonatos, Carbonatos, Sulfatos y conductividad se realizó un tratamiento estadístico diferente a las ecuaciones 37, 38 y 39. En el caso del límite superior, la herramienta comparó los Bicarbonatos y seleccionó el mayor y a su vez reportó sus correspondientes Carbonatos, Sulfatos, conductividad y pH balanceados en la herramienta para el respectivo Bicarbonato.

En el caso del Bicarbonato del intervalo medio, la herramienta seleccionó el Bicarbonato de la mitad (la mediana) y reportó sus respectivos Carbonatos, Sulfatos, conductividad y pH balanceados previamente en la herramienta.

En el caso del límite inferior, la herramienta comparó los Bicarbonatos y seleccionó el menor y a su vez reportó sus correspondientes Carbonatos, Sulfatos, conductividad y pH balanceados en la herramienta para el respectivo Bicarbonato.

En la segunda parte del reporte, la herramienta presenta los tres análisis fisicoquímicos posibles (superior, medio e inferior) representativo para cada formación (T2 y K1 del campo Apiay), a ser utilizados para el modelamiento de la estabilidad de mezcla del agua en rangos de variación de mezcla de 10%.

En esta parte del reporte también se presenta el método estadístico de selección del análisis fisicoquímico representativo para las dos formaciones, teniendo en cuenta que el coeficiente de variación de los diferentes iones y aniones bajos (menores o cercanos a la unidad), y adicional se cumpla que la relación de aniones y cationes con y sin tener en cuenta los formiatos se encuentre en el rango de 0,9 a 1,05. Lo anterior para corroborar efectivamente que el análisis fisicoquímico se encuentre debidamente balanceado.

En la figura 16 se puede apreciar los resultados del tratamiento estadístico de selección del análisis fisicoquímico y los criterios de selección usados, datos exportados de la herramienta.

Figura 16.

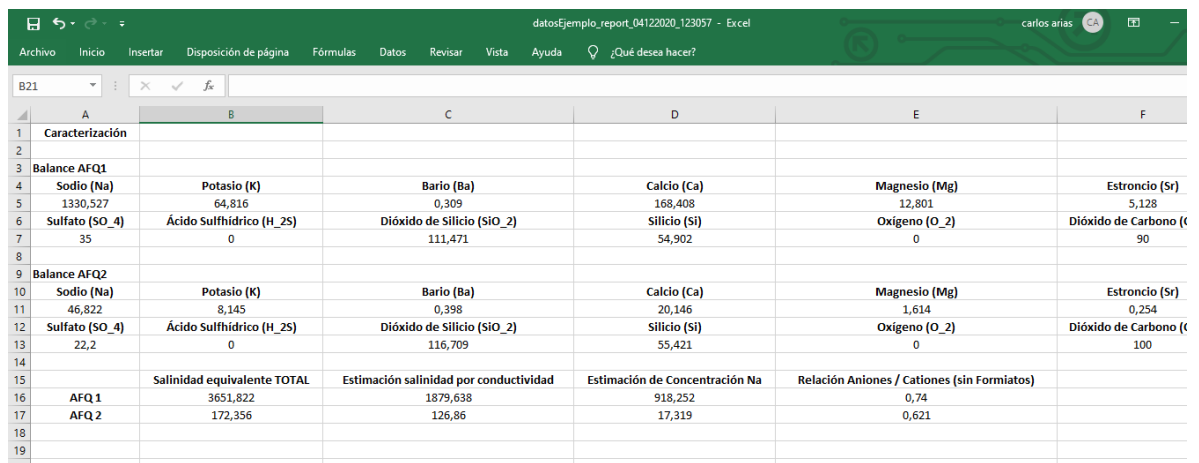
Tratamiento estadístico y criterios para la selección de los análisis fisicoquímicos del agua de la formación T2 y K1.

	B	C	D	E	F	G	H
1 Resumen de datos AFQ1	Sodio (Na)	Potasio (K)	Calcio (Ca)	Magnesio (Mg)	Bario (Ba)	Estroncio (Sr)	Hierro (Fe)
2 Intervalo de confianza superior	1330,527	64,816	168,408	12,801	0,309	5,128	1,219
3 Valor Promedio	1108,533	53,8	93,7	8,833	0,267	2,933	0,733
4 Intervalo de confianza Inferior	886,54	42,784	18,992	4,866	0,224	0,739	0,248
5							
6 Datos asociados a HCO3 en AFQ1	Carbonato (CO_3)	Bicarbonato (HCO_3)	Sulfato (SO_4)	Sólidos Totales Disueltos (mg / l)	Salinidad	pH	Temperatura de la m
7 Al valor máximo	0	1800	35	4913,176	3771,002	7,79	30,1
8 A la mediana	0	991	631	3988,799	2942,667	7,35	33,5
9 Al valor mínimo	0	961	94	2710,425	2114,332	7,91	32
10							
11 Coeficiente de variación para concentraciones en AFQ1	Sodio (Na)	Potasio (K)	Calcio (Ca)	Magnesio (Mg)	Bario (Ba)	Estroncio (Sr)	Hierro (Fe)
12 Valor Coeficiente de variación (CV)	0,254	0,252	0,891	0,508	0,177	0,836	0,79
13							
14							
15 Resumen de datos AFQ2	Sodio (Na)	Potasio (K)	Calcio (Ca)	Magnesio (Mg)	Bario (Ba)	Estroncio (Sr)	Hierro (Fe)
16 Intervalo de confianza Superior	46,822	8,145	20,146	1,614	0,398	0,254	0,144
17 Valor Promedio	43,54	7,5	18,4	1,34	0,28	0,2	0,08
18 Intervalo de confianza Inferior	40,258	6,855	16,654	1,066	0,162	0,146	0,016
19							
20 Datos asociados a HCO3 en AFQ2	Carbonato (CO_3)	Bicarbonato (HCO_3)	Sulfato (SO_4)	Sólidos Totales Disueltos (mg / l)	Salinidad	pH	Temperatura de la m
21 Al valor máximo	0	84	22,2	226,08	164,95	7,35	29,7
22 A la mediana	0	69	10,2	182,98	149,8	7,4	30,9
23 Al valor mínimo	7,5	61	23,6	179,78	134,65	8,31	32,2
24							
25 Coeficiente de variación para concentraciones en AFQ2	Sodio (Na)	Potasio (K)	Calcio (Ca)	Magnesio (Mg)	Bario (Ba)	Estroncio (Sr)	Hierro (Fe)
26 Valor Coeficiente de variación (CV)	0,133	0,147	0,148	0,329	0,795	0,447	1,225
27							
28							
29							
30							
31							
32							
33							
34							

Finalmente, en la figura 17 se presenta la tercera pestaña del reporte exportado de la herramienta computacional, reportando los análisis fisicoquímicos balanceados, representativos de la formación T2 y K1 con base en los criterios estadísticos y químicos mencionados.

Figura 17.

Análisis fisicoquímicos representativos de las formaciones T2 y K1.



	A	B	C	D	E	F
1	Caracterización					
2						
3	Balance AFQ1					
4	Sodio (Na)	Potasio (K)	Bario (Ba)	Calcio (Ca)	Magnesio (Mg)	Estroncio (Sr)
5	1330,527	64,816	0,309	168,408	12,801	5,128
6	Sulfato (SO ₄)	Ácido Sulfhídrico (H ₂ S)	Dióxido de Silicio (SiO ₂)	Silicio (Si)	Oxígeno (O ₂)	Dióxido de Carbono (C)
7	35	0	111,471	54,902	0	90
8						
9	Balance AFQ2					
10	Sodio (Na)	Potasio (K)	Bario (Ba)	Calcio (Ca)	Magnesio (Mg)	Estroncio (Sr)
11	46,822	8,145	0,398	20,146	1,614	0,254
12	Sulfato (SO ₄)	Ácido Sulfhídrico (H ₂ S)	Dióxido de Silicio (SiO ₂)	Silicio (Si)	Oxígeno (O ₂)	Dióxido de Carbono (C)
13	22,2	0	116,709	55,421	0	100
14						
15		Salinidad equivalente TOTAL	Estimación salinidad por conductividad	Estimación de Concentración Na	Relación Aniones / Cationes (sin Formiatos)	
16	AFQ 1	3651,822	1879,638	918,252	0,74	
17	AFQ 2	172,356	126,86	17,319	0,621	
18						
19						
20						

6.4 Modelamiento de la estabilidad de los minerales FeS, FeS₂, Fe₂O₃, FeCO₃, SrSO₄, BaSO₄, CaCO₃, SiO₂ a distintos porcentajes de mezcla de aguas.

En esta sección del programa se realizó una socialización y lluvia de ideas en relación al impacto sobre la industria de aplicar un modelo geoquímico creado a partir de las correlaciones previamente enunciadas en la sección de marco teórico y se llegó a la conclusión de no ser favorable desde el punto de vista de confiabilidad y soporte sobre la misma herramienta. Los avances tecnológicos, trayectoria y respaldo que tienen actualmente los software comerciales, ampliamente usados en la industria, han generado confianza en los usuarios y han logrado

incursionar en los procedimientos y estándares aprobados por sus laboratorios para reportar trabajos oficiales ante sus clientes. y dado de que la presente herramienta ha sido creada para ser usada por la empresa de petróleos Ecopetrol y por las compañías interesadas en tener criterios de gerenciamiento, se hace necesario incorporar en esta sección el modelo geoquímico de interacción agua-roca y correlaciones termodinámicas analítico-experimentales programadas en el software Scalechem.

Este planteamiento origina en las compañías nacionales e internacionales la confianza para la implementación de los criterios generados por la herramienta computacional **Watermm**, herramienta computacional desarrollada en el presente trabajo de investigación, logrando el objetivo general del presente trabajo de investigación.

En este punto de la investigación, se deja abierta la herramienta **Watermm** para que se utilice el modelo geoquímico termodinámico-experimental de preferencia, para el modelamiento de la estabilidad de la mezcla de aguas de las dos formaciones objeto de estudio del usuario final, lo anterior debido a que utilizar un modelo geoquímico fijo limitaría la herramienta computacional impidiendo su implementación por las compañías debido a sus políticas.

En la figura 20 se presenta el módulo **modelamiento** de la herramienta **Watermm**, el cual permite la implementación de hasta dos modelos geoquímicos analítico-experimentales de preferencia del usuario para el cálculo de estabilidad de la mezcla de aguas de formación de dos formaciones productoras objeto de estudio con rango de variación de mezcla de 10%.

En la presente sección se utilizó el modelo geoquímico analítico-experimental de Scalechem 9.3

En la figura 18 se presenta el reporte de datos de entrada de la simulación de modelamiento de estabilidad de la mezcla de aguas con los análisis fisicoquímicos representativos propuestos por la herramienta computacional **Watermm** a las condiciones fisicoquímicas de las formaciones T2 y K1 y a las condiciones de termodinámicas de superficie con rangos de variación de 10%. En la imagen el punto 1 representa la mezcla de agua con 100% procedente de la formación K1 y el punto 5 representa la mezcla de agua con 40% procedente de la formación k1 y 60% de la formación T2.

Figura 18.

Resultados del modelamiento de estabilidad de la mezcla con una variación de mezcla 10% de las dos aguas de formación.

Report				
K1-T2	12/19/19			
Output Brine, Gas and Oil - Point 1				
Temperature:	240 °F			
Pressure:	4366 psia			
pH:	7.01			
Ionic Strength:	0.0032			
Brine Density:	0.961 g/cc			
Elec Conductivity:	0.8778E-03 1/ohm-cm			
Water Activity:	0.9999E+00			
Equilibrium Brine Composition				
Brine Flow:	103.49 bbl/day			
Scaling Tendencies and Solids - Point 1				
Scale Mineral	Maximum Scale mg/L	lb/bbl	Scaling Tendency/Index pre-scaling	pre-index
NACL	0.0	0.0000	0.30E-07	-7.5229
CACO3	0.0	0.0000	0.4647	-0.3328
CASO4.2H2O	0.0	0.0000	0.0042	-2.3768
CASO4	0.0	0.0000	0.0153	-1.8153
SRSO4	0.0	0.0000	0.0030	-2.5229
BASO4	2.0	0.0007	6.0396	0.7810
FEII(CO3)	0.6	0.0002	1.4545	0.1627
SIO2	0.0	0.0000	0.1869	-0.7284
KCL	0.0	0.0000	0.90E-08	-8.0458
MGOH2	0.0	0.0000	0.0028	-2.5528
CACL2	0.0	0.0000	0.00	0.0000
CACL2.1H2O	0.0	0.0000	0.00	0.0000
CACL2.2H2O	0.0	0.0000	0.16E-14	-14.7959
CACL2.4H2O	0.0	0.0000	0.00	0.0000
CACL2.6H2O	0.0	0.0000	0.00	0.0000
SRCO3	0.0	0.0000	0.0108	-1.9666
BACO3	0.0	0.0000	0.0008	-3.0969
FEII(OH2)	0.0	0.0000	0.1471	-0.8324

Equilibrium Brine Composition		Scaling Tendencies and Solids - Point 5				
Anions / Neutrals mg/l meq/l		Scale Mineral	Maximum Scale mg/L	lb/bbl	Scaling Tendency/Index pre-scaling pre-index	
Equilibrium Gas and Hydrocar...		NaCl	0.0	0.0000	0.49E-05	-5.3098
Scaling Tendencies and Solid...		CaCO3	47.0	0.0165	6.5565	0.8167
Alkalinity - Point 5		CaSO4.2H2O	0.0	0.0000	0.0012	-2.9208
Output Brine, Gas and Oil - Po...		CaSO4	0.0	0.0000	0.0045	-2.3468
Equilibrium Brine Composition		SrSO4	0.0	0.0000	0.0016	-2.7959
Anions / Neutrals mg/l meq/l		BaSO4	0.6	0.0002	1.3198	0.1205
Equilibrium Gas and Hydrocar...		FeIIICO3	2.1	0.0007	11.8712	1.0745
Scaling Tendencies and Solid...		SiO2	0.0	0.0000	0.1668	-0.7778
Alkalinity - Point 6		KCl	0.0	0.0000	0.22E-06	-6.6576
		MgOH2	0.0	0.0000	0.0282	-1.5498
		CaCl2	0.0	0.0000	0.00	0.0000
		CaCl2.1H2O	0.0	0.0000	0.00	0.0000
		CaCl2.2H2O	0.0	0.0000	0.79E-13	-13.1024
		CaCl2.4H2O	0.0	0.0000	0.00	0.0000
		CaCl2.6H2O	0.0	0.0000	0.00	0.0000
		SrCO3	0.0	0.0000	0.2663	-0.5746
		BaCO3	0.0	0.0000	0.0082	-2.0862
		FeIIIOH2	0.0	0.0000	0.2499	-0.6022

La figura 19 presenta el resumen del modelamiento de la estabilidad fisicoquímica de la mezcla de aguas de la formación T2 y K1.

Figura 19.

Resultados del modelamiento de estabilidad de la mezcla de aguas de formación de T2 y K1 con rango de variación de 10%

DATA					
Pct of 1st Br	BASO4 solid	CaCO3 solid	FeIIICO3 soli	BASO4	K1+T2
mg/L	mg/L	mg/L	pScalTend		
100	2,044	0	0,551	6,04	
90	1,737	20,623	1,513	3,391	
80	1,396	34,29	1,764	2,291	
70	1,023	41,673	1,936	1,692	
60	0,632	47,017	2,082	1,32	
50	0,229	51,54	2,217	1,069	
40	0	55,668	2,347	0,924	
30	0	59,581	2,474	0,783	
20	0	63,363	2,599	0,676	
10	0	67,061	2,723	0,592	
0	0	70,702	2,846	0,524	

CaCO3	FeIIICO3
pScalTend	pScalTend
0,465	1,454
2,402	5,484
4,032	8,165
5,385	10,193
6,557	11,871
7,61	13,346
8,58	14,681
9,492	15,923
10,363	17,099
11,204	18,224
12,021	19,31

La figura 20 presenta el cargue de los resultados del modelamiento de estabilidad de la mezcla de aguas de formación de T2 y K1 con rango de variación de 10%, realizado con los análisis fisicoquímicos representativos de cada formación generados en Watermm, utilizando el software OLI Scalechem 9.3, previamente validado experimentalmente en el laboratorio de Química de producción de Ecopetrol.

Figura 20.

Cargue de los resultados del modelamiento de la estabilidad de mezcla de aguas de T2 y K1, con rangos de variación de mezcla 10%.

Balance para AFQ 1											
Sodio (Na)	Potasio (K)	Bario (Ba)	Calcio (Ca)	Magnesio (Mg)	Estroncio (Sr)	Hierro (Fe)	Flúor (F)	Cloro (Cl)	Bicarbonato (HCO ₃)	Carbonato (CO ₃)	
1330.527	64.816	0.309	168.408	12.801	5.128	1.219	0.0	1494.968	1800.0	0.0	
Sulfato (SO ₄)	Ácido Sulfhídrico (H ₂ S)	Dióxido de Silicio (SiO ₂)	Silicio (Si)	Oxígeno (O ₂)	Dióxido de Carbono (CO ₂)	Sólidos Totales Disueltos	Salinidad	pH	Resistencia (Ohms)	Conductividad (mS)	
35.0	0.0	111.471	54.902	0.0	90.0	4913.176	3771.002	7.79	2.73	3.66	

Balance para AFQ 2											
Sodio (Na)	Potasio (K)	Bario (Ba)	Calcio (Ca)	Magnesio (Mg)	Estroncio (Sr)	Hierro (Fe)	Flúor (F)	Cloro (Cl)	Bicarbonato (HCO ₃)	Carbonato (CO ₃)	
46.822	8.145	0.398	20.146	1.614	0.254	0.144	0.0	42.357	84.0	0.0	
Sulfato (SO ₄)	Ácido Sulfhídrico (H ₂ S)	Dióxido de Silicio (SiO ₂)	Silicio (Si)	Oxígeno (O ₂)	Dióxido de Carbono (CO ₂)	Sólidos Totales Disueltos	Salinidad	pH	Resistencia (Ohms)	Conductividad (mS)	
22.2	0.0	116.709	55.421	0.0	100.0	226.08	164.95	7.35	31.85	0.314	

Datos del Modelo - Condiciones de Fondo								
% Agua 1	CACO3	BASO4	DOLOMITA	SRSO4	SRSO3	SiO2	FECO3	FES2
0	12.021	0.524	0.0	0.001	0.6882	0.148	19.31	0.0
10	11.204	0.592	0.0	0.001	0.6179	0.1505	18.224	0.0
20	10.363	0.676	0.0	0.001	0.5475	0.1532	17.099	0.0
30	9.492	0.783	0.0	0.001	0.477	0.1561	15.923	0.0
40	8.58	0.924	0.0	0.001	0.4084	0.1593	14.681	0.0
50	7.61	1.069	0.0	0.002	0.3381	0.1629	13.346	0.0
60	6.557	1.32	0.0	0.002	0.2693	0.1668	11.871	0.0
70	5.385	1.692	0.0	0.002	0.1975	0.1713	10.193	0.0
80	4.032	2.291	0.0	0.002	0.1303	0.1763	8.165	0.0
90	2.402	3.391	0.0	0.002	0.0685	0.1814	5.484	0.0
100	0.465	6.04	0.0	0.003	0.0108	0.1869	1.454	0.0

Ingrese el nombre del nuevo modelo aquí:	
<input type="text"/>	
O seleccione un modelo de aquí:	
SCALECHEM	
Guardar o Actualizar Modelo	
Limpiar valores del modelo	
Eliminar modelo	

La herramienta computacional permite guardar cada modelamiento de estabilidad de la mezcla realizado con los análisis fisicoquímicos representativos utilizados para el modelamiento y el nombre del respectivo modelo geoquímico termodinámico implementado.

6.5 Ajuste y determinación de los criterios de precipitación del modelo geoquímico analítico-experimental con base en los eventos de precipitación de minerales inorgánicos históricos del campo.

En la tercera sección de la herramienta computacional, denominada **Ajuste de Criterios**, se ajustaron los criterios de precipitación predeterminados por el modelo geoquímico de interacción agua-roca que posee Scalechem con base en los eventos de precipitación de minerales inorgánicos históricos reportados en la historia de eventos del campo y en los reportes de las intervenciones a los pozos.

La figura 21 presenta el módulo de ajuste de criterios de precipitación de los minerales inorgánicos de la herramienta computacional **Watermm**.

Figura 21.**Módulo de ajuste de criterios de precipitación de los minerales inorgánicos de la herramienta computacional Watermm**

Caracterización

Módulo de ajuste de criterios

Base de datos cargada: datosEjemplo

Cargar base de datos

Cerrar base de datos

Modelamiento cargado: SCALECHEM

Mineral a analizar: CACO3

Escriba el nombre del pozo con evidencia de mineral:

Ingrese valor ST:

Porcentaje de mezcla Agua 1:

Porcentaje de mezcla Agua 2:

Guardar o actualizar ST

Eliminar evidencia de ST permanentemente

Vista rápida de Condiciones de fondo

% Agua 1	ST Modelamiento	ST Bajo	ST Critico
0	12.021	1.0	3.38
10	11.204	1.0	3.38
20	10.363	1.0	3.38
30	9.492	1.0	3.38
40	8.58	1.0	3.38
50	7.61	1.0	3.38
60	6.557	1.0	3.38
70	5.385	1.0	3.38
80	4.032	1.0	3.38
90	2.402	1.0	3.38
100	0.465	1.0	3.38

Vista rápida de Ajuste de Criterios

Nuevo criterio de ajuste: CACO3

Valor mínimo ST Bajo: 0.0

Valor máximo ST Bajo: 1.0

Valor mínimo ST Moderado: 1.0

Valor máximo ST Moderado: 3.38

Valor mínimo ST Alto (superior a): 3.38

Informe Ajustes de Criterio

Graficar Ajustes de Criterio

En el presente módulo se pueden cargar los pozos del campo objeto de estudio, en este caso, los pozos del campo Apiay que presentaron evidencias físicas en campo de precipitación de minerales inorgánicos durante su historia de producción, reportadas en los reportes de eventos en producción y en los reportes de intervenciones a los pozos en OpenWells.

En las tablas 15, 16 y 17 se presenta el Scale tendency del agua de formación de los pozos donde se evidenció históricamente precipitación de minerales inorgánicos. Modelamiento

realizado con el análisis fisicoquímico disponible más cercano a la fecha en la que se evidenció la precipitación del mineral inorgánico específico, donde el **agua 1** representa el agua de formación de T2 y el **agua 2** representa el agua de formación de K1.

Tabla 15.

Scale Tendency del agua de formación de los pozos con evidencia histórica de precipitación de CaCO_3 , donde Agua 1 representa el agua de formación de T2

POZO	% AGUA 1	ST	FRECUENCIA (MESES)
AE-1	100	3,74	
APIAY 6	100	3,38	
APIAY 26	0	4,09	

Tabla 16.

Scale Tendency del agua de formación de los pozos con evidencia histórica de precipitación de BaSO_4 , donde Agua 1 representa el agua de formación de T2

POZO	% AGUA 1	ST	FRECUENCIA (MESES)
APIAY 21	0	1,24	
APIAY 26	0	1,73	

Tabla 17.

Scale Tendency del agua de formación de los pozos con evidencia histórica de precipitación de FeCO_3 , donde Agua 1 representa el agua de formación de T2

POZO	% AGUA 1	ST	FRECUENCIA (MESES)
APIAY 6	100	5,31	
APIAY 25	100	6,36	
AE-1	100	2,27	
APIAY 7	0	3,78	
APIAY 26	0	2,77	

Con base en el análisis del valor de tendencia incrustante histórico, que los pozos han presentado durante su fase de desarrollo, la herramienta **Watermm** realizó el proceso de ajuste de los criterios de precipitación predeterminados en la herramienta software **OLI Scalechem**, de los minerales inorgánicos evaluados, para cada formación productora.

En la figura 22 se presentan los nuevos criterios de precipitación de minerales inorgánicos del campo Apiay propuestos por la herramienta computacional **Watermm**.

Figura 22.

Nuevos criterios de precipitación de minerales inorgánicos teniendo en cuenta los eventos de precipitación histórica del campo Apiay

Nombre	Fecha de modificación	Tipo	Tamaño
datosEjemplo	4/09/2020 7:19 p. m.	Data Base File	68 KB
datosEjemplo.pickle	20/08/2020 12:01 p. m.	Archivo PICKLE	1 KB
datosEjemplo_critModel_SCALECHEM_04122020_093946	4/12/2020 9:40 a. m.	Hoja de cálculo d...	10 KB
datosEjemplo_critModel_SCALECHEM_04122020_152406	4/12/2020 3:24 p. m.	Hoja de cálculo d...	10 KB
datosEjemplo_report_04122020_093502	4/12/2020 9:35 a. m.	Hoja de cálculo d...	18 KB

AJUSTE DE CRITERIOS							
Mineral	ST BAJO		ST MODERADO		ST ALTO		
CACO3	0	1	1	3,38	>	3,38	
BASO4	0	1	1	1,24	>	1,24	
DOLOMITA	0	1	1	4	>	4	
SRSO4	0	1	1	4	>	4	
SRSO3	0	1	1	4	>	4	
SIO2	0	1	1	4	>	4	
FECO3	0	1	1	2,27	>	2,27	
FES2	0	1	1	4	>	4	

6.6 Obtención de la curva de precipitación de los minerales analizados y los rangos de mezcla críticos, moderados y bajos.

En el cuarto módulo de la herramienta Watermm se presenta el desarrollo y generación de las curvas de precipitación de los minerales inorgánicos analizados para la mezcla de aguas de formación de T2 y K1 con un rango de mezcla de 10%.

En la figura 23 se presenta el módulo denominado **Curvas de Precipitación** en el cual se puede cargar el modelo construido en la herramienta **Watermm** que relaciona los resultados del modelamiento de la estabilidad de mezcla de aguas de las dos formaciones analizadas utilizando el modelo geoquímico analítico-experimental de preferencia del usuario con los análisis fisicoquímicos representativos de las formaciones construidos en **Watermm**, y los nuevos criterios de precipitación determinados por la herramienta en el módulo **Ajuste de Criterios**, para la construcción de las curvas de precipitación propias del campo, en este caso Apiay, con los criterios propios del campo.

En las figuras 24, 25 y 26 se presentan las curvas de precipitación de los minerales inorgánicos de la mezcla de aguas de las formaciones productoras T2 y K1 del campo Apiay con rangos de mezcla de 10%.

Figura 23.

Módulo de Curvas de precipitación de minerales inorgánicos de la mezcla de aguas de aguas de dos formaciones.

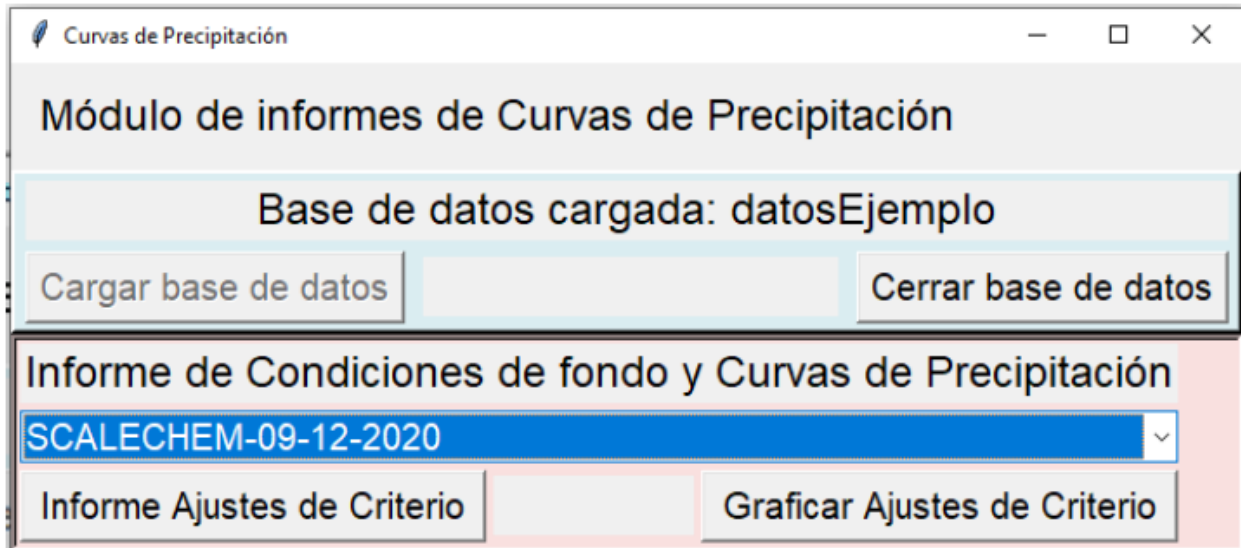
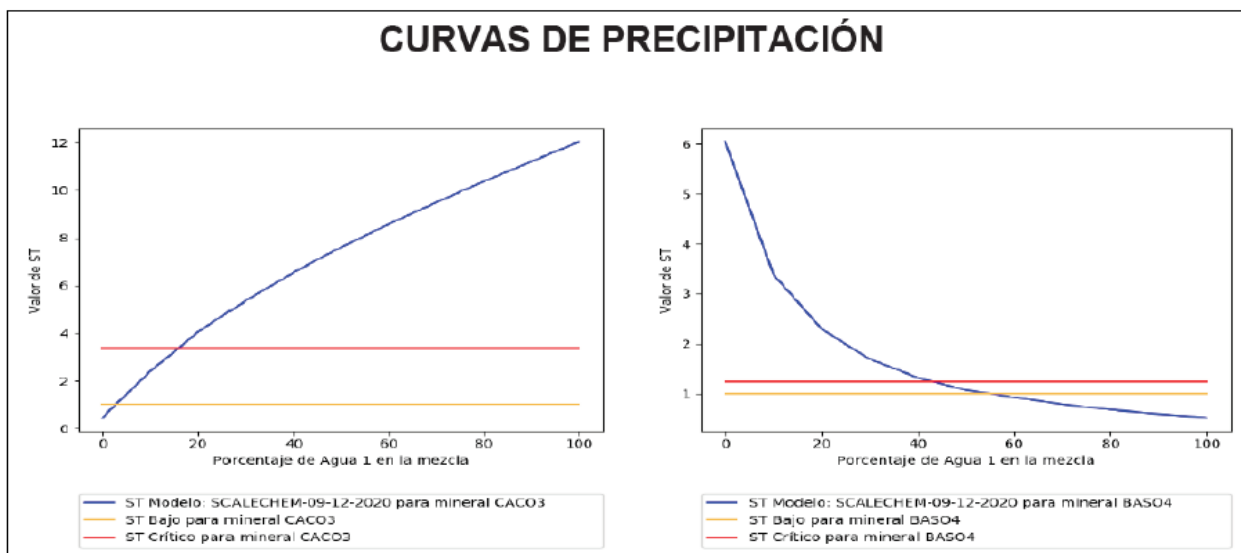


Figura 24.

Curvas de precipitación del CaCO_3 y BaSO_4 de la mezcla de aguas de formación T2 y K1 con los nuevos criterios de precipitación para el campo Apiay.



De la figura 24 se puede identificar que el aumento del porcentaje de agua procedente la formación K1 ayuda a bajar la tendencia incrustante del CaCO_3 , pero a su vez aumenta la tendencia incrustante del BaSO_4 en la mezcla.

En este punto del análisis, debido a que es más difícil inhibir y/o remover precipitados de BaSO_4 , en comparación con al CaCO_3 , la recomendación parcial y conveniente (debido a que por el momento no se ha involucrado los resultados de los demás minerales) es desarrollar ambas formaciones con un porcentaje máximo de 50% de agua de K1 en la mezcla, acompañado de un inhibidor de CaCO_3 ; de ésta forma se evita la disminución de productividad originada por el BaSO_4 y se baja la tendencia de precipitación del CaCO_3 aunque sigue estando en niveles relativamente altos.

Figura 25.

Curvas de precipitación de la Dolomita, Sulfato de Estroncio, Carbonato de Estroncio y óxido de Silicio, de la mezcla de aguas de formación T2 y K1 con los nuevos criterios de precipitación para el campo Apiay.

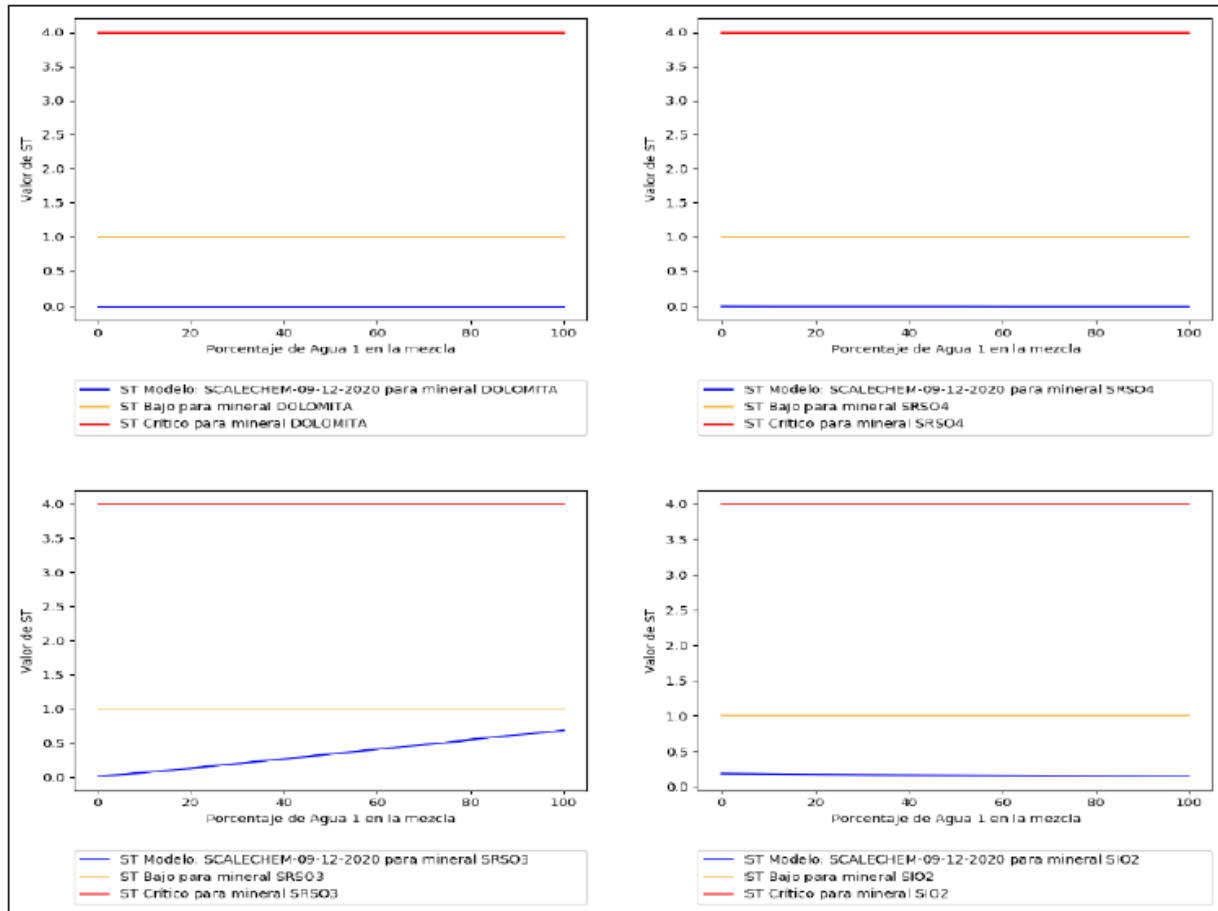
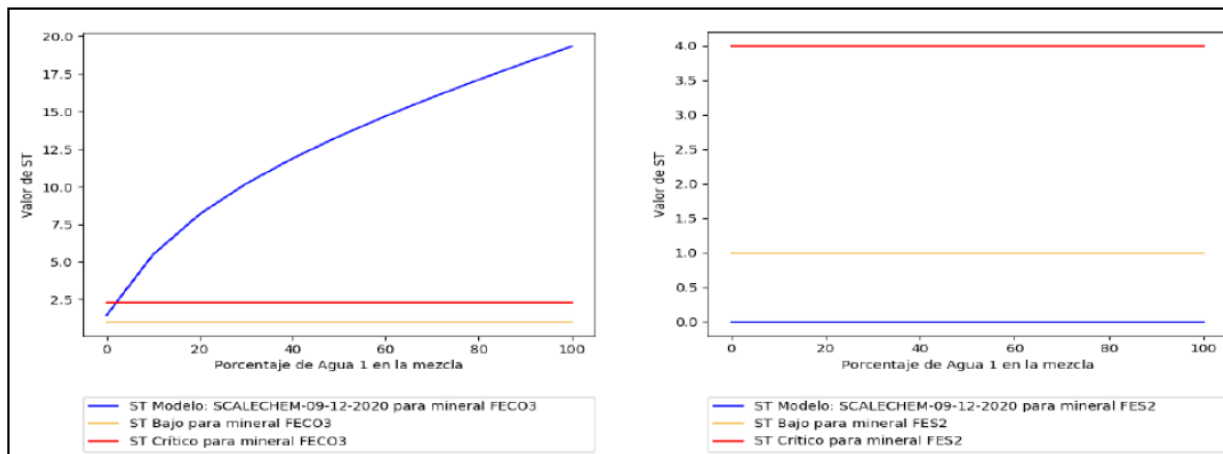


Figura 26.

Curvas de precipitación del Carbonato de hierro y el Sulfuro de hierro, de la mezcla de aguas de formación T2 y K1 con los nuevos criterios de precipitación para el campo Apiay.



De la figura 25 podemos concluir que no se observará disminución de productividad originada por la precipitación de los minerales Dolomita, SrSO_4 , SrSO_3 y SiO_2 , a todos los porcentajes de mezcla posibles entre las aguas de formación de T2 y K1.

De la figura 26 se puede concluir que existe una fuerte tendencia incrustante del agua de la formación T2, y aunque el agua de la formación K1 tiende a bajar la tendencia incrustante de la mezcla, se requiere un porcentaje de agua de K1 del 98% para lograr bajar la tendencia incrustante de la mezcla a valores moderadamente bajos, mezcla que no sería favorable debido a su elevada tendencia de formación de BaSO_4 .

En conclusión y con base en los resultados se observados, el agua de la formación K1, con excepción al mineral BaSO_4 , tiende a bajar la tendencia incrustante en la mezcla, por lo cual es conveniente la producción conjunta de ambas formaciones con un máximo del 50% del agua de la formación K1 en la mezcla, para minimizar la disminución de productividad originada por la

precipitación de BaSO_4 , favoreciendo la tendencia incrustante del CaCO_3 y FeCO_3 del agua de la formación T2, los cuales se recomienda sean controlados mediante un adecuado inhibidor.

7. Conclusiones

1. Mediante el modelo de tratamiento estadístico de datos para la estimación, balanceo y construcción de un análisis fisicoquímico representativo para cada formación que propone la herramienta **Watermm** se logró generar los criterios para estimar, balancear y obtener análisis fisicoquímicos representativos de cada formación productora, en campos donde sus campos producen de varias formaciones.
2. La herramienta computacional **Watermm** permite a las diferentes compañías implementar los diferentes modelos geoquímicos de interacción agua-roca de su preferencia de acuerdo a sus políticas, favoreciendo la confiabilidad percibida por cada compañía, para la obtención del modelamiento de la estabilidad de mezclas de aguas de formación a los rangos de mezcla de aguas de 10% entre las dos formaciones productoras.
3. **Watermm** tiene en cuenta los eventos históricos de precipitación de minerales inorgánicos reportados en la historia de eventos en producción y en los diferentes reportes de intervenciones a los pozos, para ajustar los criterios de precipitación propios del campo.
4. Mediante el módulo **Curvas de Precipitación** de la herramienta **Watermm** se logró la construcción de las curvas de precipitación de la mezcla de aguas para cada mineral analizado con los criterios propios del campo Apiay

8. Recomendaciones

Se recomienda continuar el presente trabajo con el fin de generar una sincronía directa entre los modelos geoquímicos de interacción agua-roca mayormente usados en la industria con la herramienta computacional **Watermm**, así aprovechar las bondades de ambas herramientas sin afectar el grado de confianza de los diferentes usuarios potenciales.

Referencias Bibliográficas

AGGARWAL, P. K., GUNTER W. D., and KHARAKA, Y. K. The effect of pressure on a aqueous equilibria: American Chemical Society Symposium, Series on Ground Water Modeling, R. L. Basset and D. C. Melchior., 1989, eds in press.

AL-HARBI, B., ALJEABAN, N., GRAHAM, A., SORBIE, K., Critical Review on Sulphide Scale Formation, Removal and Inhibition. NACE International, C2020-14731, 2020.

APPS, J. A. NEIL, J. M., AND CHI-HYUCK, J., Thermodynamical properties of gibbsite, boehmite, diaspore and the aluminate ion between 0 and 350°C., Lawrence Berkeley Laboratory Report No.LBL-21482, 98 pp.

BARNES, I., AND BLACK, W., Geochemistry of iron-rich ground wáter of southern Maryland. Journal of Geology, 1964, V.72, p. 435-447.

BARNES, I., AND KLARKE, F. E., Chemical properties of ground wáter and their encrustation effects on Wells. US Geological Survey Professional, Paper 498-D, 58 p. 1969.

BATISTA, A., MOHSEN, M., ET AL, Scale Deposition in the Oil and Gas Industry: From a Systematic Experimental Scale Study to Real-Time Fiel Data, Corrosion 2016 conference & expo 2016, NACE International, Paper No. 7632, 2016.

BOURCIER, W. L., AND BARNES, H. L., Ore solution chemistry—VII. Stabilities of Chloride and bisulfide complexes of zinc to 350 °C., *Economic Geology*, 1987, V.82, p. 1839-1863.

BRADLEY, D. J., AND PITZER, K. S., Thermodynamics of Electrolytes. 12. Dielectric Properties of Water and Debye-Hückel Parameters to 350°C and 1 bar., *Journal of Physical Chemistry*, 1979, V.83, p. 1599 – 1603.

BROWN, M. Full Scale Attack, Revisión 30, *The BP Technology Magazine* (Octubre-Diciembre de 1998), 30-32 pp.

BUSENBERG, E., PLUMMER, N., L., AND PARKER, V- B., The solubility of strontionite (SrCO_3) in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 2 and 91°C, the association constant of SrHCO_3^0 (aq) between 5 and 80°C, and an evaluation of the thermodynamic properties of Sr^{++} (aq) and $\text{SrCO}_3(\text{cr})$ at 25°C and 1 atm total pressure: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, V.48, p. 2021-2036.

CIVAN, F., *Reservoir Formation Damage*. First Edition., University of Oklahoma, Houston Texas, 2000

COBBLE, J. W., MURRAY, R. C. JR, TURNER, P. J., AND CHEN, K., Temperature thermodynamic data for species in aqueous solution: Electric Power Research Institute, EPRI report NP-2400, 1982, p.165.

DEKOCK, C. W., Thermodynamic properties of selected metal sulfate and their hydrates. Bureau of Mines Information Circular IC9081, 1986, 59 p.

ERNEST H. PERKINS, YOUSIF K. KHARAKA, WILLIAM D. GUNTER, JEFFREY D. DEBRAAL. Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions Using SOLMINEQ.88. Oil Sands and Hydrocarbon Recovery, Alberta Research Council, Canada, 1990, (117 – 127) p.

NORDSTROM, D. K., PLUMMER, L. N., WIGLEY, T. M. L., WOLERY, T. J., BALL, J. M., ET ALL, A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems. In Chemical Modeling in Aqueous Systems, Jenne, E. A., ed., American Chemical Society, Symposium Series 93, 1979, p. 857-892.

PACHON, Z., VILLAR, A., CASTAÑEDA, D., “Factibilidad experimental de inyección de agua de producción superficial (Rio Tetuán) en el campo Toldado”, Informe del Laboratorio de Química de Producción, Instituto Colombiano del Petróleo-ICP, Piedecuesta-Colombia, 2010.

PITZER, K. S., Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. Journal of Physical Chemistry, 1973, V. 77, p. 268-277.

PRADEEP K. AGGARWAL, ROBERT W. HULL, WILLIAM D. GUNTER AND YOUSIF K. KHARAKA. SOLMINEQF: A Computer code for Geochemical Modeling of Water-Rock Interactions in Sedimentary Basing. The British Library Document Supply Centre, Boston Spa, Wetherby, West Yorkshire, UNITED KINGDOM, LS23 7BQ, 1986. (196 – 203) p.

SKURIDIN, N., LATYPOVA, R., PECHENKINA, Y., Formation of anti-corrosion films on metal of oil equipment by method of polarization of technological liquids. Ufa State Petroleum Technological University, 2018, Paper Number: OIJ-2018-05-084-086-RU.

WANG, F., Y GUIDRY, L. (1994). Effect of Oxidation-Reduction Condition on Wettability Alteration. *SPE Form Eval* 9(02), 140-148.

*Apéndices. Resultados de las pruebas experimentales de compatibilidad**Apéndice A. Resultados de las pruebas experimentales de la mezcla de aguas.***Tabla 1A.**

Resultados de prueba de compatibilidad experimental entre el agua de producción con el agua de formación Caballos, del pozo Toldado 8.

Mezcla No.	Agua 1 % (v/v)	Agua 2 % (v/v)	pH / °C		Ca (mg/l)		% de Transmitancia			
			tiempo = 0	Tiempo = final	tiempo = 0	Tiempo = final	0 Hrs	2 Hrs	6 Hrs	24 Hrs
1	0	100	7,71 / 20,0	7,55 / 44,3	227	212	88,4	99,1	94,2	92,9
2	10	90	7,99 / 20,6	7,41 / 44,5	223	208	96,0	80,3	91,5	93,5
3	30	70	8,02 / 20,8	7,32 / 44,3	214	199	9,2	83,5	91,8	93,6
4	50	50	8,00 / 20,8	7,57 / 43,7	205	191	95,0	95,9	93,6	93,8
5	70	30	7,99 / 21,0	7,33 / 42,9	196	183	95,4	97,3	94,7	91,9
6	90	10	7,99 / 21,2	7,49 / 41,9	187	174	95,5	97,4	94,1	92,4
7	100	0	7,90 / 21,4	7,34 / 40,3	182	170	90,6	92,5	93,7	92,4

Tabla 2A.

Resultados de prueba de compatibilidad experimental entre el agua del río Tetuán y el agua de la formación Caballos del pozo Toldado 1.

Mezcla No.	Agua 1 % (v/v)	Agua 2 % (v/v)	pH / °C		Ca (mg/l)		% de Transmitancia			
			tiempo = 0	Tiempo = final	tiempo = 0	Tiempo = final	0 Hrs	2 Hrs	6 Hrs	24 Hrs
1	0	100	7,48 / 16,2	7,34 / 35,9	12	12	63,2	62,8	63,6	68,4
2	10	90	7,39 / 15,8	7,34 / 36,8	55	53	65,1	65,4	67,3	98,0
3	30	70	7,42 / 15,3	8,15 / 35,6	142	136	71,2	72,2	78,8	100,0
4	50	50	7,45 / 15,5	7,52 / 36,8	229	219	81,8	81,8	86,8	100,0
5	70	30	7,46 / 15,7	7,65 / 36,0	316	301	91,1	91,1	94,2	100,0
6	90	10	7,47 / 15,9	6,90 / 38,0	403	384	100,0	100,0	100,0	100,0
7	100	0	7,70 / 21,2	7,16 / 28,2	446	425	99,2	99,2	94,7	93,1

Tabla 3A.

Resultados de prueba de compatibilidad experimental entre el agua del río Tetuán y el agua de la formación Caballos del pozo Toldado 3.

Mezcla No.	Agua 1 % (v/v)	Agua 2 % (v/v)	pH / °C		Ca (mg/l)		% de Transmitancia			
			tiempo = 0	Tiempo = final	tiempo = 0	Tiempo = final	0 Hrs	2 Hrs	6 Hrs	24 Hrs
1	0	100	7,48 / 16,2	7,34 / 35,9	12	12	63,2	62,8	63,6	68,4
2	10	90	7,99 / 16,7	7,80 / 38,0	28	26	65,8	66,2	68,0	78,0
3	30	70	7,95 / 16,7	7,88 / 35,9	59	53	74,0	73,1	74,8	96,2
4	50	50	7,94 / 16,5	8,21 / 35,1	90	81	81,2	79,8	82,8	98,2
5	70	30	7,95 / 16,8	7,77 / 37,1	121	109	91,6	90,8	88,9	99,4
6	90	10	7,97 / 16,9	7,71 / 35,0	152	136	100,0	100,0	100,0	100,0
7	100	0	8,02 / 20,5	7,53 / 25,5	167	150	88,0	96,8	90,6	83,9

Tabla 4A.

Resultados de prueba de compatibilidad experimental entre el agua del río Tetuán y el agua de la formación Caballos del pozo Toldado 4.

Mezcla No.	Agua 1 % (v/v)	Agua 2 % (v/v)	pH / °C		Ca (mg/l)		% de Transmitancia			
			tiempo = 0	Tiempo = final	tiempo = 0	Tiempo = final	0 Hrs	2 Hrs	6 Hrs	24 Hrs
1	0	100	7,48 / 16,2	7,34 / 35,9	12	12	63,2	62,8	63,6	68,4
2	10	90	8,01 / 16,1	7,76 / 35,5	22	21	65,4	65,2	68,1	76,7
3	30	70	8,04 / 16,0	7,92 / 35,8	42	38	72,5	2,2	73,1	88,1
4	50	50	8,09 / 16,0	8,00 / 35,3	62	56	80,9	80,2	81,5	95,8
5	70	30	8,08 / 16,2	8,08 / 34,3	82	74	90,8	90,4	91,5	100,0
6	90	10	8,09 / 16,5	7,96 / 32,5	102	91	100,0	100,0	100,0	100,0
7	100	0	8,31 / 20,6	8,05 / 28,0	112	100	95,9	99,3	94,2	91,5

Tabla 5A.

Resultados de prueba de compatibilidad experimental entre el agua del río Tetuán y el agua de la formación Caballos del pozo Toldado 8.

Mezcla No.	Agua 1 % (v/v)	Agua 2 % (v/v)	pH / °C		Ca (mg/l)		% de Transmitancia			
			tiempo = 0	Tiempo = final	tiempo = 0	Tiempo = final	0 Hrs	2 Hrs	6 Hrs	24 Hrs
1	0	100	7,48 / 16,2	7,34 / 35,9	12	12	63,2	62,8	63,6	68,4
2	10	90	7,77 / 16,0	7,89 / 35,0	29	28	67,3	67,8	66,9	80,7
3	30	70	7,75 / 15,7	7,64 / 38,0	63	59	72,7	72,8	74,7	93,2
4	50	50	7,74 / 15,7	7,68 / 35,0	97	91	80,9	81,4	83,8	99,8
5	70	30	7,75 / 15,4	7,67 / 36,0	131	123	91,8	92,1	93,2	100,0
6	90	10	7,79 / 16,2	7,34 / 38,9	165	154	100,0	100,0	100,0	100,0
7	100	0	7,90 / 21,4	7,34 / 40,3	182	170	90,6	92,5	93,7	92,4

Apéndice B. Aspectos de la prueba de compatibilidad de las mezclas de agua.

Figura 1B.

Aspecto de la prueba compatibilidad entre la mezcla de agua de producción Vs. Agua del pozo

Toldado-4



Figura 2B.

Aspecto de la prueba compatibilidad entre la mezcla de agua de producción Vs. Agua del pozo

Toldado-8.



Figura 3B.

Aspecto de la prueba compatibilidad entre el agua del río Tetuán Vs. Agua del pozo Toldado-1



Figura 4B.

Aspecto de la prueba compatibilidad entre el agua del río Tetuán Vs. Agua del pozo Toldado-3



Figura 5B.

Aspectos de la prueba de compatibilidad entre el agua del río Tetuán Vs. Agua del pozo Toldado-

4



Figura 6B.

Aspectos de la prueba de compatibilidad entre el agua del río Tetuán Vs. Agua del pozo

Toldado-8

