

**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

**MODELADO DE MÉTODOS PREDICTIVOS DE FORMACIÓN  
DE INCRUSTACIONES EN TUBERÍAS CON FLUJO DE AGUA  
DE PRODUCCIÓN**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Dayenni C. Ortega G.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

Caracas, 2010

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **MODELADO DE MÉTODOS PREDICTIVOS DE FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES EN TUBERÍAS CON FLUJO DE AGUA DE PRODUCCIÓN**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Francisco Yánez.

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por la Br. Dayenni C. Ortega G.  
Para optar al Título de  
Ingeniero Químico

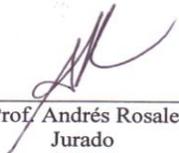
Caracas, 2010

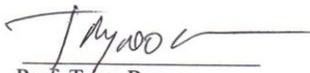
Caracas, Mayo 2010

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Dayenni C. Ortega G., titulado:

**“MODELADO DE MÉTODOS PREDICTIVOS DE FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES EN TUBERÍAS CON FLUJO DE AGUA DE PRODUCCIÓN”**

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran **APROBADO**.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Andrés Rosales  
Jurado

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Trino Romero  
Jurado

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Francisco Yáñez  
Tutor Académico

## DEDICATORIA

*A Krshna la suprema personalidad de Dios, Paramakaruna y a Gurudeva que por su infinita misericordia lo hacen todo posible, dándome refugio en sus sagrados pies de loto.*

*A mi Madre Sira Gómez la más abnegada de todas, quien nunca ha dejado de luchar para ayudarme en todo momento, llenándome de amor y enseñándome a ser una mujer integral.*

*A mi bello abuelo Francisco Gómez, a ti que no te alcanzó la vida para ver materializado este logro, que también es tuyo; tus palabras, consejos siempre están y estarán presentes en mi.*

## AGRADECIMIENTOS

A Krshna por darme salud, bendiciones, protección y permitirme alcanzar esta meta, dándome la fuerza necesaria para luchar por mis sueños en todo momento y por permitirme aprender tantas cosas maravillosas en todos estos años.

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por convertirse en un hogar para mí, llenándome de conocimiento, experiencias que me permitieron crecer cada día más y donde conocí a personas que hoy en día son mis grandes amigos.

Este es uno de los momentos más esperados y deseados en mi vida, el cual no lo hubiese sido posible sin el apoyo de todas las personas que estuvieron a mi lado, apoyándome, acompañándome y hasta aguantándome.

A mis padres gracias por darme la vida y todo su amor a ustedes les debo todos mis logros. Mami, tu eres mi mayor orgullo, todo un ejemplo a seguir, sencilla como pocas, la mejor de todas las madres, de verdad mil gracias por siempre luchar por mí, tu apoyo incondicional y motivación en todas las pruebas que se me presentaron a pesar de estar separadas, Te Amo infinitamente. Papá, gracias por todo tu apoyo, estar siempre pendiente de mí y las cosas que hacían falta para lograr esta meta, eres un excelente profesional por eso eres un ejemplo, te admiro y Te Amo también.

A mi familia maravillosa, donde el amor y la unión siempre estuvieron presentes, por confiar siempre en mí; en especial a mis Tíos: Adina, Angel José y Francisco los más cariñosos y comprensivos, Angel Ramón el más divertido, Elizabeth la más luchadora, emprendedora, siempre brindando una mano amiga a todos, eres especial sin duda alguna, José no solo mi tío, mi padrino, sino mi PADRE; tus consejos dejaron una huella en mí, tu apoyo incondicional y amor no tienen comparación, Yaditza mi madrina bella eres una gran mujer, tu cariño siempre estuvo presente. Renzo Pintosí, eres una persona super generosa, con mucho amor para dar. A mis primas en especial a Edgareliz y Vanesita mis compañeras y hermanas. Orangel por convertirte en el hermano que necesitaba. Los Amo a todos.

A Francisco Yáñez mi tutor de tesis, por su confianza, por brindarme la oportunidad de recibir siempre conocimientos al trabajar con él y por su ayuda en todo momento. A los profesores Leo, Trino, Vizcaya, Luis García, Mariluz, Alí, Johnny, Johliny, Iraida y Leudith por ser excelentes profesionales y personas, por su disposición, consejos y brindarme siempre todo el apoyo que necesite.

A Deborah D'Oliveira, Zuleima Candurín y Milka Vásquez, mujeres excepcionales, que no solo brindan su amor y apoyo a su familia sino que lo hacen extensivo a todos los que le rodean; son para mí como mis madres, las quiero mucho.

Mis hermanos espirituales Sneha, Ritu, Antaryami; Gouranga y Ragatmica, gracias por orientarme para sobrellevar cada prueba y ayudarme a mantenerme en el camino correcto, para mí son parte de mi familia y los quiero.

Hermanas Vásquez por su cariño y comprensión, Dasha eres muy especial en mi vida quien con su inocencia y madures me guía para hacer las cosas bien, te quiero.

Bonnie y Sr Gustavo los mejores jefes que se pueden tener, siempre mostrando una mano amiga para apoyarnos en todo momento y una sonrisa para enseñarnos todo lo referente al trabajo.

A mis amigas de Cumaná, Miriam (mi hermana) y Gaby Milano por todo su cariño y amistad durante largos años donde apenas éramos niñas sin sueños definidos y hoy por hoy seguimos compartiendo en las buenas en las malas, aventuras y experiencias. Las quiero.

Juan primo te debo tantas cosas ni te imaginas, gracias por hacer cada estadía de vacaciones en Cumaná un viaje mágico jeje donde no solo visitaba a mi familia sino donde siempre era una aventura diferente comenzando con Chaguaramas ☺ y además por estar siempre ahí a una llamada telefónica para escucharme y darme consejos. Manuel, gracias por hacer mi vida un poco más divertidas, por tus locuras y tu amistad son demasiado importante para mí.

Charles de verdad me ayudaste muchísimo en la realización de este trabajo, sabes como un compañero de tesis, dándome ánimos para seguir adelante cuando ya no podía más y grandes ideas para hacer un mejor trabajo sin importar lo difícil que resultara. Te quiero muchísimo, gracias por acompañarme en esta etapa, por estar siempre ahí y llenarme de alegrías; espero podemos compartir siempre.

A quienes hicieron de este largo camino universitario una experiencia inolvidable, todos han marcado mi vida con un gesto, un abrazo, una crítica, un halago y tantos detalles que han llenado el espacio vacío en el momento correcto.

**Ángela** mi amiga desde el primer momento, mi guía, mi ejemplo a seguir, eres demasiado importante para mí, compañera de casa, de alegrías, de lágrimas. Gracias por brindarme tu valiosa amistad. Te quiero demasiado. Sin ti no hubiese soportado vivir lejos de mi casa. **Ariadna** amiga eres lo mejor de lo mejor, súper alegre, divertida, valiosa, emprendedora; en pocas palabras una amiga incondicional. Gracias por todos los innumerables momentos compartidos, siempre están en mi mente. Te amo jejeje, regresa tenemos demasiados sueños que cumplir juntas. **Denise** amiga preocupada por todos mis problemas, con una palabra de aliento, hombro para llorar y orientándome para que las cosas siempre se hicieran bien, te quiero. **Xuxa** tantas cosas por decirte, me brindaste apoyo incondicional en todo momento, has sido mi amiga siempre, sobrellevando conmigo cualquier circunstancia, buscando la manera de ayudarme, compañera en la realización de este trabajo dándome siempre apoyo moral jejeje, gracias por todo, te quiero. **Andrea** amiga eres un ejemplo de lucha y constancia, alegre en todo momento siempre con una sonrisa, me encantó compartir contigo y mucho más vivir juntas, como te ADORO. **Pepi** amiga siempre eres correcta, para mi eres mi hermana mayor, guiándome, orientándome y ayudándome, no te imaginas lo orgullosa que estoy de ti, el mejor ejemplo a seguir, te quiero. **Gaby** amiga gracias por tu apoyo y consejos para lograr todas las metas (jejeje gracias por cada mensaje, para recordarme siempre que tenía que seguir luchando), te quiero.

**Francisco** eres mi primer y mejor amigo en la universidad sin ti nada hubiese sido igual, gracias por acompañarme, tus consejos, darme apoyo en los momentos de soledad en casa de Lulu jeje y por estar siempre preocupado de mi aun estando en Roma. Te extraño y te adoro. **Gabo** eres lo máximo, mi compañero y amigo de carrera, gracias por cada momento compartido, tus chistes, tus locuras que hacían alejar un poco el stress en la uni y hacer de todo un mejor momento, te quiero. **Ramón** hijoooo te adoro, eres lo máximo tu alegría y consejos fueron muy importantes para mí, en poco tiempo te ganaste mi confianza y una parte de mi

corazón, te quiero. **José Gregorio** discúlpame si en algún momento te he ofendido, eres un amigo super preocupado porque todo salga bien, siempre estás ahí, con una palabra de aliento, te quiero. **Pedro** compartimos muchos momentos importantes, mi compañero de toques jeje, gracias por darme tu cariño y estar pendiente de mí. **Volcán** un amigo incomparable, siempre dispuesto ayudarme, orientándome y brindándome momentos de máxima diversión.

Aurimar y Andrés siempre dispuestos ayudar, son excelentes amigos, ejemplo de que cada momento se debe disfrutar al máximo.

Karol en tan poco tiempo me has brindando una gran amistad, alegre, dispuesta a escucharme y ayudarme siempre jeje te quiero también.

Oscar siempre dándome ánimo, haciéndome sentir capaz de lograr todas las cosas, gracias por todo tu cariño. Richard gracias por tu amistad y comprensión. Daniel Figueira mi amigo grande jeje me enseñaste grandes cosas en la vida y te estaré siempre agradecida. Eduardo Diablito jejej eres un amigo especial y alegre como pocos.

Leal mi consejero jeje, gracias por siempre escuchar mis locuras y preocuparte por mis cosas. Victor ehhe primo, tu cariño y apoyo son muy importantes para mí.

Alexander y Flores gracias por el apoyo, cariño y amistad.

Por último pero no menos importante gracias a Ángela Mujica (eres importante en mi vida), Eliana, Nela, Keith, María (Lulu), Otto, Carlos Sánchez, Hussein, Lucho, Toto, Sergio, Jonameth, Fung, a mi hermanita Dayana, Kevin, Anaya, Vanessa y Andreína.

Les confieso que uno de mis mayores temores al escribir estas palabras es olvidar a alguien, si esto ocurrió de verdad discúlpame.

*Dayenni*

Ortega G., Dayenni C.

## MODELADO DE MÉTODOS PREDICTIVOS DE FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES EN TUBERÍAS CON FLUJO DE AGUA DE PRODUCCIÓN

Tutor Académico: Prof. Francisco Yánez.

Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Año 2010, 99 p.

**Palabras claves:** Incrustaciones, Aguas de Producción, Índices de Saturación, Macros, Programa de Modelos Predictivos, Área de incrustación.

**Resumen.** Actualmente en los campos petroleros, se presenta una problemática debido a la necesidad de mantener las tuberías que transportan aguas de producción libres de presencia de incrustaciones. Es por esta razón que se realizó un programa de cálculo en Excel<sup>®</sup>, mediante macros en Visual Basic de los modelos predictivos de incrustaciones, los cuales permitieron determinar la tendencia de las aguas ante ciertas condiciones del medio. La programación se realizó mediante datos de concentración de calcio y pH proveniente de pruebas experimentales que presentaban una distribución normal y errores muy pequeños; a partir de los cuales se calcularon cada una de las propiedades fisicoquímicas necesarias para cada uno de los modelos, a través de gráficos y tablas. Cada uno de los modelos predictivos presentan tendencia incrustante bajo las siguientes condiciones de concentración de calcio y pH; Índice de saturación de Langelier (menor de 5000 ppm y pH mayores a 5,40), Índice de estabilidad de Ryznar (concentración igual al índice anterior, pero pH mayores a 5,50), Índice de escala de Puckorius (menor de 30000 ppm), Índice de Stiff-Davis (menor de 4500 ppm y pH mayores a 5,1) y el Índice de Oddo-Thomson (mayores de 100ppm y a diferencia de los índices anteriores se requieren de presiones de dióxido de carbono mayores a 1,10 atm). Se realizó un estudio estadístico a dichos índices igual al que se aplicó a los datos experimentales, estableciendo para ellos errores comprendidos entre  $\pm (0,13-0,75)$ . Una vez que se realizó el estudio a cada uno de los modelos por separado, se estableció que el mejor índice es el de estabilidad de Ryznar, ya que tiene un rango más limitado para la evaluación de la tendencia incrustante de las aguas. Adicionalmente se evaluó el comportamiento de las aguas provenientes de pruebas de campo y se comparó con las aguas anteriormente estudiadas, observándose un comportamiento aleatorio de estas, las cuales tienen a su vez mayores concentraciones de calcio (5382 ppm promedio) y pH (5,9-7,22). Todas las aguas de producción analizadas presentaron tendencia incrustante a diferencia de aquella que tenía concentración de calcio de 8350 ppm y pH 8,70. Finalmente se adicionó un cálculo de área de incrustación basado en la concentración promedio de de carbonato de calcio de las pruebas estudiadas siendo esta  $0,005 \text{ m}^2/\text{mes}$ .

ÍNDICE GENERAL

|  |             |
|--|-------------|
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS.....</b>                            | <b>XIII</b> |
| <b>ÍNDICE DE TABLAS.....</b>                             | <b>XVI</b>  |
| <b>INTRODUCCIÓN .....</b>                                | <b>1</b>    |
| <b>CAPÍTULO I.....</b>                                   | <b>3</b>    |
| 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....                      | 3           |
| 1.2 OBJETIVOS .....                                      | 4           |
| 1.2.1 General .....                                      | 4           |
| 1.2.2 Específicos.....                                   | 4           |
| <b>CAPÍTULO II FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>             | <b>6</b>    |
| 2.1 AGUAS DE PRODUCCIÓN .....                            | 6           |
| 2.2 DUREZA DEL AGUA.....                                 | 7           |
| 2.2.1 Tipos de Dureza.....                               | 7           |
| 2.2.1.1 Dureza temporal .....                            | 8           |
| 2.2.1.2 Dureza permanente.....                           | 8           |
| 2.3 INCRUSTACIONES .....                                 | 9           |
| 2.3.1 Mecanismo de Formación de las Incrustaciones ..... | 10          |
| 2.3.1.1 Nucleación homogénea .....                       | 11          |
| 2.3.1.2 Nucleación heterogénea .....                     | 11          |
| 2.3.2 Tipos de Incrustaciones .....                      | 12          |

|  |    |
|--|----|
| 2.3.3 Estructura del Carbonato de Calcio.....                            | 15 |
| 2.3.4 Factores que afectan la precipitación de carbonato de calcio ..... | 18 |
| 2.3.4.1 Efectos de la concentración.....                                 | 18 |
| 2.3.4.2 Efectos del pH.....  | 19 |
| 2.3.4.3 Efectos de la temperatura .....                                  | 19 |
| 2.3.4.4 Efectos de la presión .....                                      | 20 |
| 2.3.5 Modelos predictivos de las incrustaciones .....                    | 21 |
| 2.3.5.1 Índice de saturación de Langelier: .....                         | 21 |
| 2.3.5.2 Índice de estabilidad de Ryznar .....                            | 24 |
| 2.3.5.3 Índice de Escala de Puckorius.....                               | 25 |
| 2.3.5.4 Índice de Stiff y Davis.....                                     | 26 |
| 2.3.5.5 Índice de Oddo y Tomson.....                                     | 28 |
| 2.3.6 Área de formación de incrustaciones en el tiempo.....              | 30 |
| 2.4 MODELADO Y SIMULACIÓN.....   | 31 |
| 2.4.1 Formulación del Modelo .....                                       | 32 |
| 2.4.1.1 Identificar las variables de decisión .....                      | 32 |
| 2.4.1.2 Identificar y/o fijar las restricciones.....                     | 32 |
| 2.4.1.3 Definición de los objetivos .....                                | 32 |
| 2.4.1.4 Análisis de la Información Disponible.....                       | 32 |

|   |           |
|---|-----------|
| 2.4.2 Resolución y Validación del Modelo .....  | 33        |
| 2.4.2.1 Programación con Excel, Macros y Visual Basic .....   | 33        |
| <b>CAPÍTULO III MARCO METODOLÓGICO.....</b>   | <b>34</b> |
| 3.1 Revisión Bibliográfica.....   | 34        |
| 3.2 Estudio de las variables que intervienen en cada modelo seleccionado.....   | 34        |
| 3.3 Programación de los modelos predictivos de las incrustaciones.....  | 36        |
| 3.4 Comparación del comportamiento de los modelos predictivos para datos de campo y experimentales .....                                    | 36        |
| 3.5 Validación de los modelos predictivos.....  | 36        |
| 3.6 Estudio de sensibilidad de cada uno de los índices de saturación.....   | 37        |
| 3.7 Selección del modelo más confiable. ....  | 37        |
| 3.8 Desarrollo del programa final para la predicción de incrustaciones. ....  | 37        |
| <b>CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>  | <b>41</b> |
| 4.1 PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS DE CADA MODELO PREDICTIVO Y VALIDACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES .....  | 41        |
| 4.2 PROGRAMACIÓN DE LOS MODELOS PREDICTIVOS DE INCRUSTACIÓN.....  | 43        |
| 4.3 ANÁLISIS DE SENSIBILIDAD DE CADA UNO DE LOS MODELOS PREDICTIVOS. ....   | 51        |
| 4.4 COMPARACIÓN DE LOS MODELOS DE PREDICTIVOS DE INCRUSTACIONES APLICADOS A PRUEBAS EXPERIMENTALES Y DE CAMPO.....                          | 52        |
| 4.5 ESTUDIO ESTADÍSTICO DE LOS MODELOS PREDICTIVOS UTILIZADOS EN LA REALIZACIÓN DEL PROGRAMA Y LA DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE MÁS ÓPTIMO. .... | 57        |
| 4.6 DETERMINACIÓN DEL ÁREA DE INCRUSTACIÓN EN EL TIEMPO.....  | 59        |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>CONCLUSIONES.....</b>  | <b>60</b> |
| <b>RECOMENDACIONES.....</b>   | <b>62</b> |
| <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>  | <b>63</b> |
| <b>APÉNDICES.....</b>   | <b>66</b> |
| APÉNDICE A. COMPORTAMIENTO DE LAS AGUAS DE PRODUCCIÓN DE CAMPO Y<br>EXPERIMENTALES, ANTE VARIACIONES EN LA CONCENTRACIÓN DE CALCIO Y PH. .... | 66        |
| APÉNDICE B. CÁLCULO DE ALCALINIDAD. ....  | 69        |
| APÉNDICE C. CÁLCULO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO DE LA REACCIÓN DE<br>FORMACIÓN DE CARBONATO DE CALCIO .....                                 | 70        |
| APÉNDICE D. CÁLCULO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE DIÓXIDO DE CARBONO.....  | 75        |
| APÉNDICE E. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE SATURACIÓN DE LANGELIER .....   | 76        |
| APÉNDICE F. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE ESTABILIDAD DE RYZNAR .....   | 77        |
| APÉNDICE G. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE ESCALA DE PUCKORIUS.....  | 78        |
| APÉNDICE H. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE STIFF-DAVIS.....  | 79        |
| APÉNDICE I. CÁLCULO DEL ÍNDICE DE ODDO-THOMSON .....  | 80        |
| APÉNDICE J. CÁLCULO DEL ÁREA DE INCRUSTACIÓN .....  | 81        |
| APÉNDICE K. MANUAL DE OPERACIÓN DEL PROGRAMA .....  | 82        |

ÍNDICE DE FIGURAS

**FIGURA 1** TUBERÍA CON INCRUSTACIÓN (INDUSTRIAS MERUS, 2009) ..... 9

**FIGURA 2** REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LOS PASOS EN LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIÓN (NALCO, 2004). ..... 10

**FIGURA 3** REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA NUCLEACIÓN HOMOGÉNEA (OILFIELD REVIEW, 1999)..... 11

**FIGURA 4** REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA NUCLEACIÓN HETEROGÉNEA (OILFIELD REVIEW, 1999)..... 12

**FIGURA 5** ESQUEMA DE FORMACIÓN DE LAS INCRUSTACIONES DE CARBONATO DE CALCIO (HARDWATER, WEB 2009). ..... 15

**FIGURA 6** SOLUBILIDAD EN FUNCIÓN DE LA ESTABILIDAD TERMODINÁMICA DEL  $\text{CaCO}_3$  (MATA, 2007). ..... 16

**FIGURA 7** ARREGLOS CRISTALINOS DE LAS DIFERENTES FORMAS DESHIDRATADAS DEL  $\text{CaCO}_3$  (MATA 2007)..... 18

**FIGURA 8** ESPECIES DE CARBONO INORGÁNICO A DIFERENTES PH (SÁNCHEZ, 1988).. 19

**FIGURA 9** VARIACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL  $\text{CaCO}_3$  CON LA TEMPERATURA (PÉREZ, 2005). ..... 20

**FIGURA 10** EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DEL  $\text{CO}_2$  SOBRE LA SOLUBILIDAD DEL  $\text{CaCO}_3$  (OSTROFF, 1979). ..... 20

**FIGURA 11** ETAPAS DE LA OPTIMIZACIÓN DE PROCESOS (SCENNA, 1999)..... 31

|  |    |
|--|----|
| <b>FIGURA 12</b> DIAGRAMA DE ESTABILIDAD DE LANGELIER A 25°C PARA CA Y MG EN AGUAS (200 A 1000 PPM SÓLIDOS TOTALES Y FUERZA IÓNICA 0,01) (AMERICAN WATER WORK ASSOCIATION, 1968 )..... | 35 |
| <b>FIGURA 13</b> ANÁLISIS GRÁFICO DE LOS RESIDUOS (HAIR ET AL, 1999) .....   | 38 |
| <b>FIGURA 14</b> CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE SATURACIÓN DE LANGELIER. ....  | 44 |
| <b>FIGURA 15</b> PH EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE SATURACIÓN DE LANGELIER.....  | 45 |
| <b>FIGURA 16</b> CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE ESTABILIDAD DE RYZNAR. ....  | 46 |
| <b>FIGURA 17</b> PH EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE ESTABILIDAD DE RYZNAR.....  | 47 |
| <b>FIGURA 18</b> CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE ESCALA DE PUCKORIUS. ....  | 47 |
| <b>FIGURA 19</b> pHEQ EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE ESCALA DE PUCKORIUS. ....   | 48 |
| <b>FIGURA 20</b> CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE STIFF-DAVIS ....   | 49 |
| <b>FIGURA 21</b> PH EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE STIFF-DAVIS.....  | 49 |
| <b>FIGURA 22</b> CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE ODDO-THOMSON<br>.....  | 50 |
| <b>FIGURA 23</b> PRESIÓN PARCIAL DE DIÓXIDO DE CARBONO EN FUNCIÓN DEL ÍNDICE DE ODDO-THOMSON. ....   | 50 |
| <b>FIGURA 24</b> COMPARACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN EL ÍNDICE DE SATURACIÓN DE LANGELIER, TANTO EN PRUEBAS DE CAMPO COMO EXPERIMENTALES.....                | 52 |

**FIGURA 25** COMPARACIÓN DE LA INFLUENCIA DEL pH EN EL ÍNDICE DE SATURACIÓN DE LANGELIER, TANTO EN PRUEBAS DE CAMPO COMO EXPERIMENTALES..... 53

**FIGURA 26** COMPARACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE CALCIO EN EL ÍNDICE DE ESCALA DE PUCKORIUS, TANTO EN PRUEBAS DE CAMPO COMO EXPERIMENTALES..... 54

**FIGURA 27** COMPARACIÓN DE LA INFLUENCIA DE LA PRESIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO EN EL ÍNDICE DE ODDO-THOMSON, TANTO EN PRUEBAS DE CAMPO COMO EXPERIMENTALES..... 55

## ÍNDICE DE TABLAS

|   |    |
|---|----|
| <b>TABLA 1</b> LA CLASIFICACIÓN DEL AGUA SEGÚN SU GRADO DE DUREZA.....  | 8  |
| <b>TABLA 2</b> DESCRIPCIÓN DE LAS INCRUSTACIONES MÁS COMUNES.....   | 13 |
| <b>TABLA 3</b> PROPIEDADES Y DESCRIPCIÓN DE LAS DISTINTAS ESTRUCTURAS DEL CARBONATO DE CALCIO. ....           | 17 |
| <b>TABLA 4</b> RESUMEN DE LOS MÉTODOS DE ESTIMACIÓN DE TENDENCIA INCRUSTANTE ..                               | 30 |
| <b>TABLA 5</b> PRESIÓN PARCIAL DE DIÓXIDO DE CARBONO EN FUNCIÓN DE LA FUERZA IÓNICA MOLAR (BOWER, 1953) ..... | 39 |
| <b>TABLA 6</b> CONCENTRACIONES DE CALCIO Y PH EXPERIMENTALES DE AGUAS DE PRODUCCIÓN. ....                     | 42 |
| <b>TABLA 7</b> LOGARITMO DE LA CONCENTRACIÓN DE CALCIO CORRESPONDIENTE A CADA PRUEBA SUMINISTRADA.....        | 42 |
| <b>TABLA 8</b> ESTUDIO ESTADÍSTICO DEL LOGARITMO DE LA CONCENTRACIÓN DE CALCIO Y EL PH. ....                  | 43 |
| <b>TABLA 9</b> SENSIBILIDAD O LÍMITES DE CADA UNO DE LOS MODELOS PREDICTIVOS DE INCRUSTACIONES .....          | 51 |
| <b>TABLA 10</b> MODELOS PREDICTIVOS DE INCRUSTACIONES EN AGUAS DE PRODUCCIÓN DE CAMPO Y EXPERIMENTALES.....   | 56 |
| <b>TABLA 11</b> ESTUDIO ESTADÍSTICO DEL LOGARITMO DE LOS MODELOS PREDICTIVOS DE INCRUSTACIÓN .....            | 58 |

## INTRODUCCIÓN

En el proceso de explotación de petróleo, este, trae consigo otras segregaciones tales como gas, agua y sedimentos. Estas aguas contienen en su gran mayoría importante cantidad de minerales disueltos como calcio, magnesio, bario y manganeso; los cuales progresivamente cambian de encontrarse en solución a depositarse en tuberías de transporte y finalmente formar incrustaciones. Los minerales al precipitar pueden formar depósitos en los equipos, líneas de producción y en los yacimientos, y se presentan como una capa espesa de varios centímetros adherida a las paredes interiores de las tuberías y tiene como efecto la reducción de la tasa de producción, aumentar la rugosidad del tubo, reducir el área de fluencia, la transferencia de calor y en algunos casos, se genera un aumento de la presión interna, que provoca la ruptura de los mismos.

Para mitigar esta situación, se realizan estudios fisicoquímicos en dichas aguas con el fin de estudiar las razones por las cuales se generan estos depósitos y prevenir los mismos. Por lo que el uso de sistemas predictivos es de gran importancia. Los sistemas predictivos de incrustaciones, se basan en los efectos de los cambios en las variables características de las aguas y las reacciones de equilibrio de formación de las incrustaciones. Estos sistemas no requieren de lenguajes complejos, pudiéndose usar Excel<sup>R</sup> mediante macros en Visual Basic, como base de simulación.

Es por ello, que este Trabajo Especial de Grado tiene por objetivo realizar un modelo de ecuaciones que permitan la simulación de la formación de incrustaciones en tuberías con flujo de agua de producción, basados en modelos predictivos.

De acuerdo a esto, el trabajo está constituido básicamente por los fundamentos teóricos que sustentan este estudio, la metodología llevada a cabo en la evaluación del

objetivo planteado y finalmente los resultados obtenidos, de los cuales se emiten las conclusiones y recomendaciones establecidas en esta investigación para la predicción de incrustaciones.

## **CAPÍTULO I**

### **FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN**

En este capítulo se presentan las bases que fundamentan este Trabajo Especial de Grado, las cuales constan del planteamiento del problema, el objetivo general y los objetivos específicos que se desean alcanzar por medio de este estudio.

#### **1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Actualmente existe una problemática en los campos petroleros, debido a la necesidad de mantener las tuberías libres de incrustaciones. Para mitigar esta situación, se deben realizar estudios de las posibles causas que generan el fenómeno de incrustaciones y prevenir los mismos, mediante el uso de sistemas predictivos, basados en simulaciones.

Por lo general, las incrustaciones se forman por precipitaciones de sales minerales de magnesio, manganeso y calcio que se encuentran presentes en el agua de producción y de crudos. Las aguas provenientes de las rocas subterráneas llevan consigo sales minerales junto con el petróleo, el gas y compuestos orgánicos disueltos. La precipitación de estos minerales disueltos se origina por cambios en la temperatura, presión, la separación de fases tipo separación gas - líquido o por cambios de pH (Crabtree et al, 1999).

Las incrustaciones se presentan como una capa espesa de varios centímetros adherida a las paredes interiores de las tuberías y ocasionan una reducción en el diámetro efectivo, que a su vez disminuye el caudal de diseño, el área de fluencia, la transferencia de calor y en algunos casos se genera un aumento de la presión interna, que provoca la ruptura de las tuberías (Thekno, 2009). Debido a los efectos que

causan dichas precipitaciones; la predicción de este fenómeno, la descripción de la ubicación y la forma de éste, es un proceso de gran importancia. En este sentido varios investigadores, han desarrollado modelos predictivos, tales como: Langelier, Estabilidad de Ryzar, Stiff-Davis y Oddo-Tomson, los cuales están basados en el grado de sobresaturación de los minerales presentes en el agua de producción, y en las propiedades fisicoquímicas de solubilidad, pH, alcalinidad y dureza, con la finalidad de determinar la presencia de las incrustaciones.

Debido a lo anteriormente expuesto, el presente Trabajo Especial de Grado se enfocará principalmente en el desarrollo de un programa de cálculo, realizado en Excel basado en Visual Basic que considere todos los modelos existentes, tomando en cuenta los efectos de los cambios en las variables características de las aguas y las ecuaciones de equilibrio de las reacciones de formación de las sales, para así determinar el índice al cual se adapta mejor al proceso y a los requerimientos en el tiempo, con el objetivo de predecir la presencia de incrustaciones en tuberías.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1 General**

Realizar un modelo de ecuaciones que permitan la simulación de la formación de incrustaciones en tuberías con flujo de agua de producción, basados en modelos predictivos.

### **1.2.2 Específicos**

- Realizar el estudio bibliográfico de las ecuaciones predictivas de incrustaciones existentes y las metodologías que permitan la implementación de las mismas.
- Establecer los diferentes parámetros fisicoquímicos relacionados con la formación de incrustaciones.

- Desarrollar unidades de cálculo de índices de incrustación o modelos de simulación de fácil acceso y manejo, mediante el uso del paquete comercial Excel basado en Visual Basic.
- Calcular los índices de incrustación para cada modelo utilizando datos experimentales y de campo.
- Analizar la sensibilidad de los índices de incrustaciones, variando los parámetros incluidos en cada ecuación seleccionada.
- Determinar el modelo óptimo de predicción de las incrustaciones.
- Generar un sistema de uso práctico que mediante la simulación permita la predicción de incrustaciones.
- Determinación del área de formación de incrustaciones en el tiempo.

## **CAPÍTULO II**

### **FUNDAMENTOS TEÓRICOS**

En este capítulo se presenta una serie de conceptos teóricos fundamentales para el entendimiento de los aspectos involucrados en el desarrollo de este proyecto.

#### **2.1 Aguas de Producción**

En las actividades de producción de la industria petrolera, se extrae junto con el crudo grandes volúmenes de agua proveniente de los yacimientos de los pozos inyectoros, que se denominan aguas de producción. Estas aguas son las causantes de las incrustaciones, ya que, transportan grandes cantidades de minerales dando como resultado un fluido rico en iones (sólidos disueltos), algunos de los cuales se encuentran en el límite de saturación.

Las aguas de producción se constituyen por aguas de formación que son aquellas asociadas al crudo y por aguas re-inyectadas a los yacimientos con la finalidad de realizar operaciones de recuperación secundaria de crudo, llamadas aguas de inyección. La calidad de las aguas de producción varía de acuerdo a los siguientes factores (Pérez, 2005):

- Tipo de formación de origen (yacimiento de donde provienen).
- Tratamiento del crudo.
- Métodos y productos químicos empleados en la producción.

Es importante mencionar que estas aguas presentan temperaturas que van desde 10°C hasta 105°C, sin embargo estas tienden a valores superiores a los 40°C; otra característica resaltante es que desde el punto de vista físico-químico, se caracteriza principalmente por su alta salinidad, llegando a ser hasta tres veces más salina que el agua de mar. Además el

crudo presente en estas aguas se encuentra en forma libre como hidrocarburos disueltos (material orgánico) y emulsión con gran estabilidad siendo estos los componentes básicos de dichas aguas al igual que metales pesados (bario, cadmio, cromo, cobre, plomo, níquel, mercurio, zinc y plata) y sales de carbonatos, bicarbonatos, sulfatos y sulfuros (Ceci, 2003).

## 2.2 Dureza del Agua

La dureza del agua se refiere a la presencia de iones disueltos, en especial cationes (iones con cargas positivas) de calcio [ $\text{Ca}^{2+}$ ] y magnesio [ $\text{Mg}^{2+}$ ] que provienen de la erosión y desintegración de rocas calcáreas, así como también de sedimentos presentes principalmente en aguas subterráneas. Es necesario que dichos cationes se balanceen por medio de iones con cargas negativas (aniones), que preferiblemente tengan origen en el dióxido de carbono [ $\text{CO}_2$ ] disuelto naturalmente en el agua; de los cuales los más influyentes son los carbonatos [ $\text{CO}_3^{2-}$ ] y los bicarbonatos [ $\text{HCO}_3^-$ ]. Los iones con cargas netas opuestas intervienen en una serie de fenómenos químicos que ocurren de forma espontánea siempre que participen en el sistema compuestos salinos, agua, oxígeno disuelto y un medio ácido; estos fenómenos son: reacciones electroquímicas de oxidación (origen de la corrosión) y la cristalización (origen de las incrustaciones calcáreas) (Mata, 2007).

Al equilibrar los cationes con los aniones, estos se unen entre sí debido a fuerzas electrostáticas naturales mediante enlaces iónicos, formando un esquema regular y ordenado que da origen a un cristal, responsables del aspecto sólido y consistente de las sales.

### 2.2.1 Tipos de Dureza

La dureza se puede expresar en tres formas, la temporal (de carbonatos), la permanente (de no carbonatos) y la total, que es la suma de la dureza temporal y permanente (Industrias Ionis, 2009)



### 2.2.1.1 Dureza temporal

Está determinada por el contenido de carbonatos, bicarbonatos de calcio y magnesio. Se puede eliminar al hervir el agua y adicionando cal (hidróxido de calcio).

Al hervir el agua se logra que el bicarbonato se haga menos soluble, lo que contribuye a la formación de carbonato, ya que se precipitará el carbonato de calcio fuera de la solución dejando el agua menos dura. (Arce, 2008).

### 2.2.1.2 Dureza permanente

Es causada por la presencia del sulfato de calcio, magnesio y/o cloruros en el agua, los cuales son más solubles cuando sube la temperatura; esta dureza no se puede eliminar hirviendo el agua sino por medio del método SODA (Sulfato de Sodio) y procesos que utilizan una resina de intercambio iónico o zeolita (Hardwater, web 2009).

A continuación se presenta en la Tabla 1 la clasificación del agua según su grado de dureza.

**Tabla 1** Clasificación de las aguas según su dureza, expresada en ppm de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ )  
(Industrias Ionis, 2003)

| <b>Tipo de agua</b> | <b>ppm</b>  |
|---------------------|-------------|
| Muy suaves          | 0-15        |
| Suaves              | 16-75       |
| Medias              | 76-150      |
| Duras               | 151-300     |
| Muy duras           | Mayor a 300 |

A medida que aumenta la dureza del agua las incrustaciones ocurren con mayor frecuencia ya que los cristales se hacen más sólidos y fuertes.

### **2.3 Incrustaciones**

Son depósitos sólidos, que resultan de la formación de un enlace entre iones con cargas netas opuestas (cationes y aniones), por medio de fuerzas electrostáticas; cuando el agua sobrepasa la capacidad máxima de retener dichos iones y se excede el límite de solubilidad de los mismos.

A medida que el agua circula por un recipiente (calderas, tuberías entre otros) los iones son atraídos a la superficie, formando una capa espesa de varios centímetros. Es importante mencionar que las incrustaciones poseen una conductividad térmica muy baja y se forman con mucha rapidez en los puntos de mayor transferencia de calor; razón por la cual ocasionan una reducción en el diámetro efectivo, que a su vez disminuye el caudal de diseño, el área de fluencia, la transferencia de calor y en algunos casos se genera un aumento de la presión interna, que ocasiona la ruptura de los mismos. (Theknos, 2009)

Un ejemplo de la deposición de incrustaciones en tuberías se muestra en la Figura 1



**Figura 1** Tubería con incrustación (Industrias Merus, 2009)

### 2.3.1 Mecanismo de Formación de las Incrustaciones

Las incrustaciones se comienzan a desarrollar como resultado de la sobresaturación de componentes minerales presentes en el agua, siendo esto el resultado de perturbaciones del estado natural de este fluido; como cambios en la temperatura, presión, la liberación de un gas o modificaciones en el pH (Crabtree et al, 1999).

El proceso de formación de incrustación comienza cuando se produce un choque entre las especies aniónicas y catiónicas presentes en el agua, originando con ello pares de iones en solución; estos pares de iones pasan a una segunda fase donde forman microagregados. Algunos de estos microagregados se convierten en centro de nucleación para la cristalización, este mecanismo se explicará más adelante. Una vez que ocurre la cristalización, en la solución se forman microcristales que se aglomeran y se fusionan para crecer, dando origen a macrocristales. En algunos casos el crecimiento de los cristales continua hasta formar un depósito con características incrustante, esto ocurre cuando los macrocristales adsorben sobre ellos más iones en solución hasta formar una película en la superficie que a su vez continua creciendo.

El proceso antes descrito se puede representar por medio de la Figura 2.

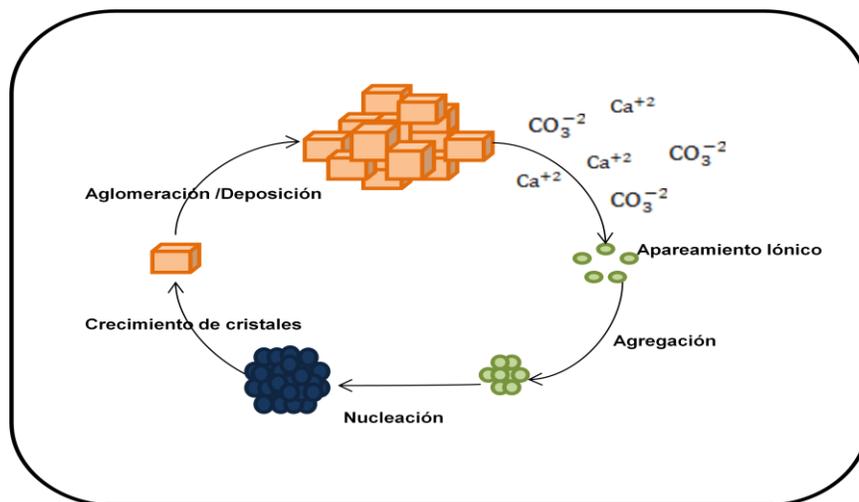


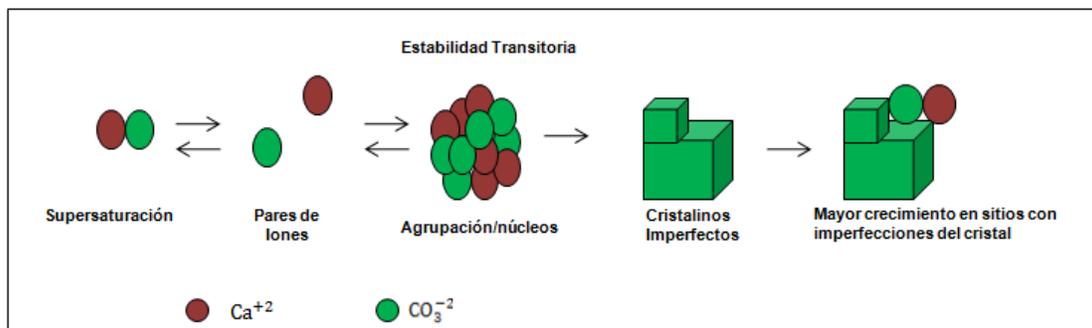
Figura 2 Representación esquemática de los pasos en la formación de incrustación (Nalco, 2004).

Después de describir los pasos en la formación de incrustaciones, es necesario explicar el proceso de nucleación, el cual se lleva a cabo por medio de los siguientes mecanismos:

### 2.3.1.1 Nucleación homogénea

El proceso de nucleación homogénea se inicia con la formación de grupos de átomos inestables, originado a su vez pequeños cristales (semillero de cristales) que son el producto de fluctuaciones locales en el equilibrio de la concentración de iones en las soluciones sobresaturadas. Posteriormente los cristales crecen por adsorción de iones sobre las imperfecciones de las superficies de los cristales primarios, con lo cual aumenta el tamaño del cristal.

La energía necesaria para que el cristal crezca, proviene de una reducción de la energía libre superficial del cristal, la cual disminuye rápidamente cuando se supera un cierto radio crítico. Esto quiere decir que los cristales grandes tienden al continuo crecimiento y que los cristales pequeños tienden a redisolverse. (Richardson SM y McSween HY, 1989). A continuación se muestra este tipo de nucleación en la Figura 3.



**Figura 3** Representación esquemática de la nucleación homogénea (Oilfield Review, 1999).

### 2.3.1.2 Nucleación heterogénea

Este tipo de nucleación tiende a iniciarse cuando el crecimiento de los cristales se desarrolla sobre la superficie preexistente de límite de fluidos (paredes de internas de tuberías), como se muestra en la Figura 4. La nucleación heterogénea se produce de los defectos en las

superficies, como asperezas, y en los accesorios de las tuberías. Las turbulencias favorecen este proceso, ya que actúan como un catalizador.

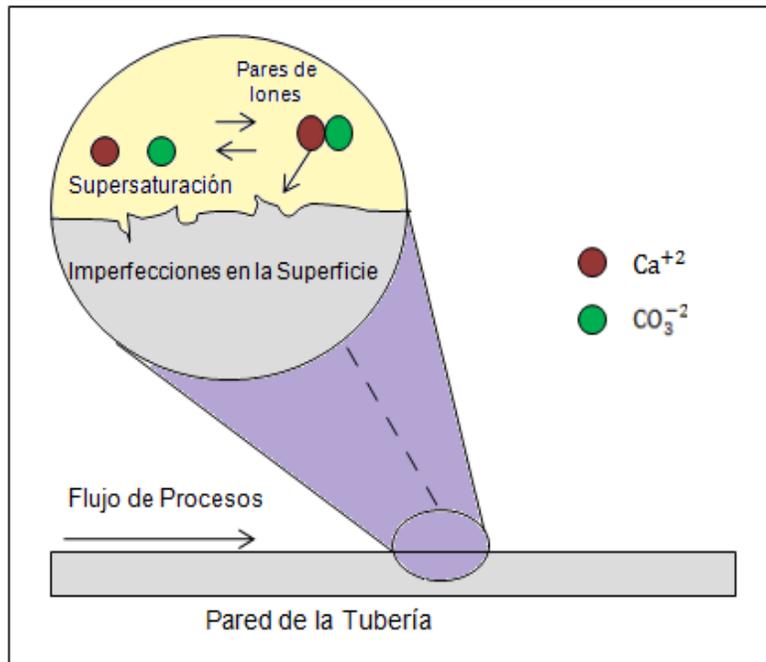


Figura 4 Representación esquemática de la nucleación heterogénea (Oilfield Review, 1999)

### 2.3.2 Tipos de Incrustaciones

Existen diversos tipos de incrustaciones que varían de acuerdo a la composición química del agua de producción, esta depende de varios factores; como el contenido de especies iónicas, el tipo de formación de origen y de los métodos químicos empleados en la producción del crudo.

En la Tabla 2 se muestran algunos tipos de incrustaciones identificadas en diferentes pozos a escala mundial, tanto a lo largo de tuberías de producción, como dentro de yacimientos.

**Tabla 2** Descripción de las incrustaciones más comunes.

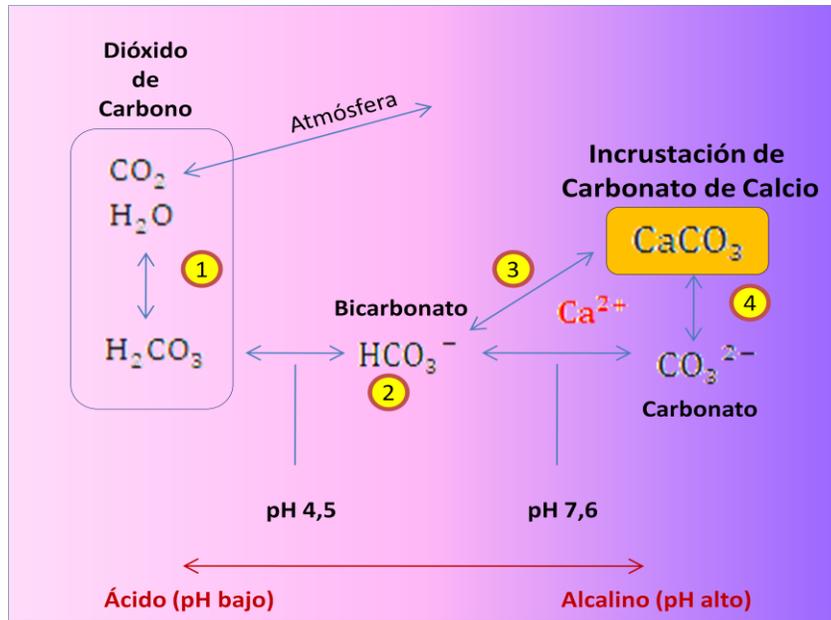
| Nombre              | Fórmula Química                      | Variables Principales   | Características  |
|---------------------|--------------------------------------|---|--|
| Carbonato de Calcio | CaCO <sub>3</sub>                    | Presión parcial de CO <sub>2</sub> , temperatura, sales disueltas totales | Se produce cuando el agua pasa por el punto de burbuja y el dióxido de carbono se desprende, disminuyendo la solubilidad con respecto al carbonato y forma un precipitado. Dicho precipitado está formado por iones de Ca <sup>2+</sup> y CO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> disueltos en el agua que reaccionan para formar carbonato de calcio sólido CaCO <sub>3</sub> . Este tipo de incrustación se presenta como capas duras de varios cm de espesor y cristales de 1cm o más.  |
| Sulfato de Calcio   | CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O | Temperatura, sales disueltas totales, presión                             | Existe en varias formas cristales, entre ellas el yeso y la anhidrita. Estos compuestos pueden ser estables dependiendo de la temperatura y la fuerza iónica, su solubilidad disminuye con el aumento de temperaturas. Puede causar el rompimiento del aseguramiento de flujos, la causa de estas son los siguientes factores: la concentración del líquido, la dinámica de los fluidos y el tipo de medios porosos. Los depósitos de este tipo de compuestos son más duros que los de origen carbonatado, densos, frágiles pero no pulverizan fácilmente y los cristales son más pequeños unidos en forma más compacta. |
| Oxido Férrico       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>       | Corrosión, gases disueltos, pH  | El hierro puede precipitar por oxidación al tomar contacto con el agua, pérdida de anhídrido carbónico o al variar la velocidad del agua.<br>Las precipitaciones pueden presentarse de la siguiente forma; ferrosa (formando fango negro), hidróxido ferroso (marrón rojizo o incoloro), en algunos casos más o menos pastoso, gelatinosos y muy voluminoso.   |

**Tabla 2** Descripción de las incrustaciones más comunes (continuación).

|                      |                   |  |  |
|----------------------|-------------------|--|--|
| Sulfato de Bario     | BaSO <sub>4</sub> | Temperatura, presión y sales disueltas | Es causado por la incompatibilidad de las aguas de inyección y las aguas de formación, lo que ocasiona la precipitación de BaSO <sub>4</sub> , reducción de la permeabilidad y la disminución de la producción. El Sulfato de bario forma la precipitación más insoluble que se puede precipitar en las aguas de yacimientos, siendo aproximadamente mil veces menor que la del sulfato de calcio. Estas incrustaciones forman una capa dura difícil de eliminar |
| Sulfato de Estroncio | SrSO <sub>4</sub> |  | La mayoría de las veces estas incrustaciones se dan principalmente en presencia de incrustaciones de sulfato de bario y son el resultado de la mezcla del agua con agua del subsuelo, lo que ocasiona la sobresaturación de esta en SrSO <sub>4</sub> . La solubilidad de este sulfato disminuye por efecto del ión común.   |

Una vez descritos los tipos de incrustaciones en la Tabla 2, es importante mencionar que en este trabajo especial de grado, se estudiará la formación de carbonato de calcio por ser la más común en las actividades de explotación y producción petrolera en Venezuela.

La formación de las incrustaciones de carbonato de calcio ocurre según la Figura 5.



**Figura 5** Esquema de formación de las incrustaciones de carbonato de calcio (Hardwater, web 2009).

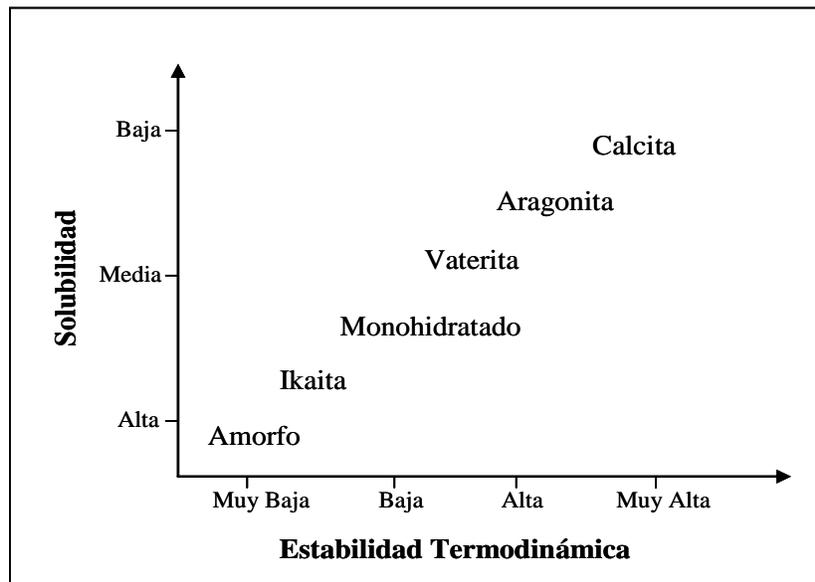
En la Figura 5 se observa que inicialmente el dióxido de carbono reacciona con el agua para formar ácido carbónico, el cual a un pH a temperatura ambiente existe como ion bicarbonato<sup>②</sup>. Las aguas subterráneas, ligeramente ácidas por la absorción de CO<sub>2</sub> presente en el aire, disuelve la piedra caliza<sup>③</sup> es por ello que los iones de calcio y de bicarbonato forman un fuerte enlace. Si la concentración de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> es suficientemente grande, la combinación de procesos<sup>②</sup> y <sup>④</sup> produce carbonato de calcio para precipitar en superficies tales como el interior de las tuberías. Es importante mencionar que el bicarbonato de calcio en sí mismo no forma un sólido, pero siempre se precipita en forma de CaCO<sub>3</sub>. (Hardwater, web 2009).

### 2.3.3 Estructura del Carbonato de Calcio

Las precipitaciones de carbonato de calcio son variadas y dependen fundamentalmente de las condiciones del medio en que estas ocurren; se clasifican en:

- Hidratados {
  - Amorfo ( $\text{CaCO}_3 : \text{CaCO}_3$ )
  - Ikaita ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )
  
- No hidratados {
  - Vaterita
  - Aragonita

La estabilidad termodinámica de estas estructuras está íntimamente relacionada con la solubilidad y es diferente para cada estructura, es decir, a medida que el precipitado sea más estable la solubilidad es menor (Mata, 2007). En la Figura 6, se muestra la tendencia de estabilidad de las diferentes estructuras del carbonato de calcio.

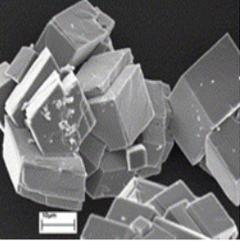
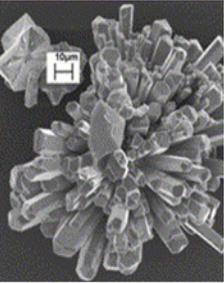
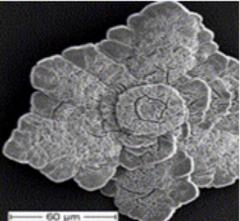


**Figura 6** Solubilidad en función de la estabilidad termodinámica del  $\text{CaCO}_3$  (Mata, 2007).

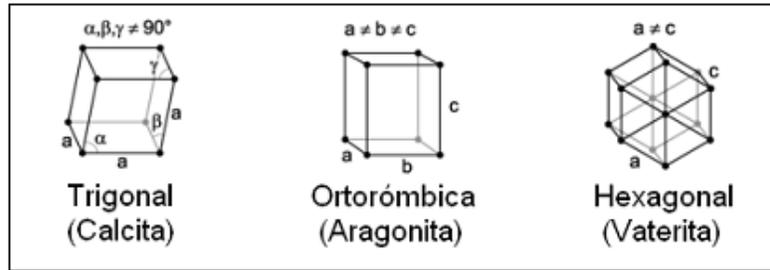
En la Figura 6 se observa que las estructuras de calcio no hidratadas presentan más estabilidad que las hidratadas, ya que estas son las más solubles.

En la Tabla 3 se describen las características básicas de las estructuras de carbonato de calcio más estables termodinámicamente.

**Tabla 3** Propiedades y descripción de las distintas estructuras del carbonato de calcio.

| Estructura   | Propiedades   | Descripción  |
|--|---|--|
| <p style="text-align: center;"><b>CALCITA</b></p>     | <p><b>Forma cristalina:</b> romboédrica<br/> <b>Color:</b> si es puro, es blanco. Al presentar impurezas puede ser marrón, amarillo, gris, rojo, verde, azul y negro<br/> <b>Raya:</b> blanca a gris<br/> <b>Brillo:</b> vítreo aperlado, y craso<br/> <b>Diafanidad:</b> transparente a translucido<br/> <b>Densidad (g/mL):</b> 2,71<br/> <math>\Delta G^\circ</math> (kJ/mol): -1128,8</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Los cristales presentan muchas facetas y son lo más abundante en la naturaleza, en condiciones estándar de presión y temperatura</li> <li>• Muy poco soluble que el agua</li> <li>• Son difícil de remover</li> <li>• Es muy efervescente cuando se trata con ácidos</li> </ul> |
| <p style="text-align: center;"><b>ARAGONITA</b></p>  | <p><b>Forma cristalina:</b> ortorromboédrica<br/> <b>Color:</b> blanco frecuentemente y en algunos casos violeta, negro, marrón, verde o azul<br/> <b>Raya:</b> blanca<br/> <b>Brillo:</b> vítreo, resinoso en superficies de fractura<br/> <b>Densidad (g/mL):</b> 2,93<br/> <math>\Delta G^\circ</math> (kJ/mol): -1127,7</p>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Inestable a presión atmosférica y bajas temperaturas</li> <li>• Se origina en yacimientos mineros y petroleros</li> </ul>   |
| <p style="text-align: center;"><b>VATERITA</b></p>  | <p><b>Forma cristalina:</b> hexagonal<br/> <b>Color:</b> incoloro<br/> <b>Raya:</b> blanca<br/> <b>Diafanidad:</b> transparente<br/> <b>Densidad (g/mL):</b> 2,54<br/> <math>\Delta G^\circ</math> (kJ/mol): -1125,5</p>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Es la estructura de carbonato de calcio más soluble en agua</li> <li>• Se puede convertir en calcita y aragonita si se hierve con cloruro de sodio o con agua respectivamente</li> </ul>  |

En la Figura 7 se muestra los diferentes arreglos cristalinos planteados por Bravais, de las estructuras de carbonato de calcio descritas en la Tabla 3.



**Figura 7** Arreglos cristalinos de las diferentes formas deshidratadas del  $\text{CaCO}_3$  (Mata 2007).

Es importante mencionar que la formación de la estructura más estable de carbonato de calcio (calcita), es consecuencia de sucesivas reacciones de precipitación, redisolución y nuevas precipitaciones donde el sistema evoluciona gradualmente hacia la formación de cristales.

### 2.3.4 Factores que afectan la precipitación de carbonato de calcio

Cuando la temperatura, presión, pH y concentración de iones disueltos cambia, la tendencia incrustante también cambia. Los efectos de estos cambios son los siguientes:

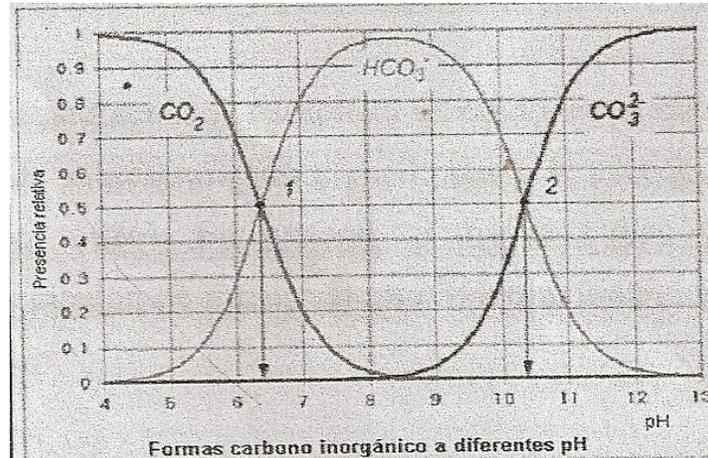
#### 2.3.4.1 Efectos de la concentración

La concentración de los iones de calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) afectan las incrustaciones de la siguiente manera:

- **Aumento de la concentración:** esto ocasiona un aumento del producto de la solubilidad del carbonato de calcio y este comienza a precipitar, ya que se excede la capacidad del agua a mantener los iones de calcio y bicarbonato en solución. Por lo tanto, estos flocculan y se depositan, en este punto se dice que la solución está sobresaturada (Becker, 1998).
- **Disminución de la concentración:** en este caso se distorsiona el equilibrio químico de formación de precipitaciones de carbonato de calcio, causando la disolución de este compuesto para restablecer dicho equilibrio.

#### 2.3.4.2 Efectos del pH

La formación del carbonato de calcio depende de la concentración de protones de  $H^+$  en el medio. Al aumentar la concentración de  $H^+$ , disminuye el pH ya que los protones generan más acidez en el medio y además se forman iones calcio y bicarbonato, disolviéndose el  $CaCO_3$ . Sin embargo, si el pH aumenta se favorece la formación de carbonato de calcio. (Becker, 1998); este comportamiento se puede observar en la Figura 8.



**Figura 8** Especies de carbono inorgánico a diferentes pH (Sánchez, 1988).

#### 2.3.4.3 Efectos de la temperatura

En la reacción de incrustación, el efecto de la temperatura es el de mayor importancia, en este sentido un aumento de esta ocasiona:

- Disminución de la solubilidad del dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y aumento del pH del medio.
- Reducción de la solubilidad del carbonato de calcio.

Los efectos antes mencionados favorecen la formación de las incrustaciones de carbonato de calcio.

En la Figura 9 se muestra la variación de la solubilidad de dicho carbonato en función de la temperatura.

2.3.4.4 Efectos de la presión

Al aumentar la presión incrementa también la solubilidad de gases como el  $\text{CO}_2$  en el medio acuoso, provocando una disminución del pH. Estas razones originan la reducción de las precipitaciones del carbonato de calcio, como se puede apreciar en la Figura 10 (Beacker, 1998).

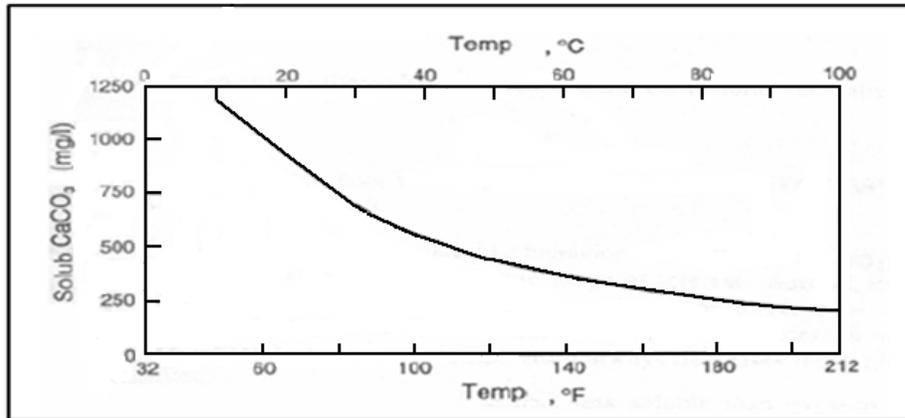


Figura 9 Variación de la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  con la temperatura (Pérez, 2005).

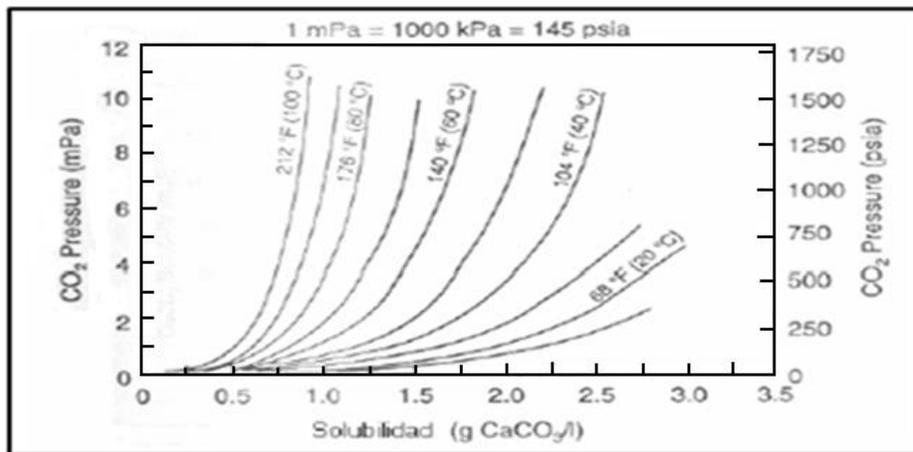


Figura 10 Efecto de la presión parcial del  $\text{CO}_2$  sobre la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  (Ostroff, 1979).

Una vez descrito los efectos de las variables anteriores se puede decir que la posibilidad de incrustaciones aumenta con:

- Incrementos de temperatura
- Disminución de la presión parcial de oxígeno
- Incremento en el pH de la solución
- Disminución de sales totales disueltas
- Disminución de la presión del sistema

### 2.3.5 Modelos predictivos de las incrustaciones

Se han realizado numerosos estudios sobre las incrustaciones en tuberías que transportan aguas duras para encontrar una forma de evitarlas o predecir su formación basándose en las condiciones de equilibrio del carbonato. El método empleado para determinar la capacidad de incrustación es el índice de saturación, el cual es un valor numérico que se obtiene mediante cálculos basados en el análisis del agua. Existen una serie de índices desarrollados por la combinación de variables causante de las formaciones de tales depósitos sólidos en las aguas, los cuales serán explicados a continuación:

#### 2.3.5.1 Índice de saturación de Langelier:

Es una medida del grado de saturación del carbonato de calcio, basado en la diferencia algebraica entre el pH real del agua y el  $pH_s$  de saturación que la misma debe tener para que, sin cambios de composición, se equilibre de estos minerales (American Water Work Association, 1968). Adicionalmente este índice intenta relacionar las concentraciones de calcio y la alcalinidad con el pH, la temperatura y los sólidos disueltos totales. Pero tuvo un valor limitado en las salmueras de los campos petroleros, porque no toma en cuenta la adición o suspensión de los compuestos existentes en el agua. (Kemmer y Mc Callion, 1995).

Langelier dice que el índice de saturación es una indicación de la tendencia direccional y de conducción de la fuerza, pero no es en absoluto una medida de la capacidad, así mismo explica la derivación del  $pH_s$  y el índice de saturación en los términos siguientes:

La reacción básica que ocurre en el proceso reversible de incrustación es:



Por lo tanto, en el punto de equilibrio, el producto de las concentraciones molares de calcio y de bicarbonato dividido por la concentración del hidrogeno permanecerá constante y la ecuación puede enunciarse de la siguiente manera:

$$\frac{[\text{Ca}^{++}] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = k \quad (\text{Ec. 3})$$

Expresando cada termino como logaritmo negativo y reordenando, se obtiene para el pH de saturación:

$$\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pAlkM} - \text{pk} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$\text{pCa} = \log \frac{1}{\text{mol Ca}^{++}/\text{litro}} \quad (\text{Ec. 5})$$

Si el pH del agua es menor de 9,0 puede mostrarse que  $\text{pHCO}_3$  ha de ser aproximadamente igual al pAlcalinidad, el logaritmo negativo de la concentración es equivalente a la alcalinidad total.

$$\text{pAlkM} = \log \frac{1}{\text{Equivalente de Alcalinidad M/Litro}} \quad (\text{Ec. 6})$$

$$\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pHCO}_3 - \text{pk} \quad (\text{Ec. 7})$$

$$\text{pHCO}_3 = \log \frac{1}{\text{molesHCO}_3^- / \text{litro}} \quad (\text{Ec. 8})$$

Langelier también ha demostrado que el  $\text{pk}$  Ecuación 4 se puede expresar como:

$$\text{pk} = \text{pK}_2 - \text{pK}_{\text{SP}} \quad (\text{Ec. 9})$$

$\text{pK}_2$  = constante de ionización de  $\text{HCO}_3^-$

$\text{pK}_{\text{SP}}$  = constante del producto de la solubilidad para  $\text{CaCO}_3$

Con estas variaciones la Ecuación 9 queda de la siguiente manera:

$$\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pAlkM} - (\text{pK}_2 - \text{pK}_{\text{SP}}) \quad (\text{Ec. 10})$$

Esta forma de la ecuación de  $pH_s$  puede utilizarse sin corrección para las aguas de salinidad moderada a temperatura constante, a condición de que el pH real de la muestra no exceda de 9.0. Si el pH de la muestra sobrepasa este valor, el término de alcalinidad debe ser corregirse de los iones de carbonato y de hidroxilo, la Ecuación 10 se transforma en:

Por definición, el índice de saturación se escribe:

$$LS = pH - pH_s \quad (\text{Ec. 12})$$

El rango de cálculo es 0-800 ppm de sólidos totales disueltos y temperaturas entre 0-90°C.

Según los valores de este índice se determina el estado de las precipitaciones:

$LS < 0$  el agua disuelve  $CaCO_3$ , es decir, no hay potencial para incrustaciones.

$LS > 0$  Pueden formar incrustaciones de  $CaCO_3$ .

$LS = 0$  Agua saturada con  $CaCO_3$  saturada con  $CaCO_3$ .

Este índice de saturación predice la posibilidad de formación de incrustaciones y no la cantidad de carbonato de calcio que puede precipitar (Langelier, 1936)

#### 2.3.5.2 Índice de estabilidad de Ryznar

En 1944, J Ryznar desarrollo una ecuación empírica para calcular el índice de estabilidad del agua, siendo este un intento de cuantificar la relación que existe entre la saturación del  $CaCO_3$  y la formación de las incrustaciones. Este índice de Ryznar tiene un fundamento similar al índice de Langelier, basándose en los mismos parámetros. Además, proporciona una correspondencia más estrecha entre las predicciones, debido a que no solamente indica la tendencia incrustante, sino que permite estimar semi-cuantitativamente la cantidad de incrustaciones que se formarán, encontrando que a menor valor del índice, mayor será la cantidad de sólido a formar.

El valor obtenido por la expresión anterior es llamado el índice de estabilidad, para diferenciarla del índice de saturación; el cual es más hipotético y solo se debe aplicar a sistemas de gran flujo. Al cambiar la ubicación de las dos variables (pH y  $pH_s$ ), se obtienen valores que calculan mejor la gravedad de las tendencias de incrustación y, además, fueron siempre positivas:

$$RSI = 2pH_s - pH \quad (\text{Ec. 13})$$

RSI: < 5,5 Se forman fuertes incrustaciones

5,5 < RSI < 6,2 Se forman incrustaciones

6,2 < RSI < 6,5 Se forman incrustaciones fáciles de disolver

6,8 < RSI < 8, 5 Se disuelven las incrustaciones. Es corrosivo.

RSI > 8, 5 Corrosión muy fuerte.

#### 2.3.5.3 Índice de Escala de Puckorius

Este es un índice de saturación que se encarga de realizar un ajuste a los índices antes mencionados, donde el pH real es sustituido por el pH en equilibrio ( $pH_{eq}$ ) y procura cuantificar la relación entre el estado de saturación y la formación de las incrustaciones. Adicionalmente Puckorius incorpora un estimado de otros parámetros críticos como lo son: la capacidad tapón de agua y la cantidad máxima de precipitado que se pueden formar (Degremont, 1991).

El parámetro de la capacidad de tapón o buffer de agua se refiere a la facultad que presenta el agua en mantener constante el nivel del pH al añadirse ácidos o bases; por lo general radica en sales solubles en agua, que son producto resultante de la reacción entre un ácido débil y una base fuerte, como el carbonato de calcio. Por su parte aguas con altos contenidos de calcio, pero con un punto bajo de alcalinidad y capacidad tapón puede tener un alto nivel de saturación de la calcita. El alto nivel del calcio aumenta el producto de la

actividad iónica y con esto ocurre una disminución rápida del pH como precipitado de calcio debido a la baja capacidad de controlar el pH (buffering).

El índice de Puckorius es calculado de forma similar al índice de estabilidad de Ryznar, con la diferencia de que en este índice el pH real se cambia por un equilibrio de pH, con la finalidad de explicar los efectos del buffering.

$$\text{PSI} = 2\text{pHeq} - \text{pHs} \quad (\text{Ec. 14})$$

$$\text{pHeq} = 1,465 \times \log[\text{AlkM}] + \text{Ct} \quad (\text{Ec. 15})$$

Donde:

pHs: Es el pH de saturación de calcio o carbonato de calcio

Ct: Constante empírica =1,465

Alk M: Alcalinidad total (Equivalentes/L) =  $[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$

Este índice se puede interpretar de la siguiente forma:

PSI<4,5 Tendencia a la incrustación

4,5<PSI<6,5 Rango óptimo libre de incrustación.

#### 2.3.5.4 Índice de Stiff y Davis

Esta es una extensión empírica del método de Langelier para aplicarlo a las salmueras de pozos petroleros, el cual se acepta ampliamente para predecir el depósito de carbonato de calcio en dichos campos. (Stiff y Davis, 1952). Es un intento de superar las deficiencias de Langelier cuando se trata de agua con un alto nivel de concentración de las sales de dureza y con la fuerza motriz de la formación de depósitos bajo la influencia del efecto de ión

común, donde el producto de solubilidad utilizado para calcular el pH de saturación ( $pH_s$ ) ha sido transformado. Estos cambios se aplican mediante las siguientes ecuaciones:

$$SI = pH - pH_s \quad (\text{Ec. 16})$$

$$pH_s = K + pCa + pAlk \quad (\text{Ec. 17})$$

Donde:

pH: valor real del pH del agua

pH<sub>s</sub>: pH al cual el agua estaría saturada con CaCO<sub>3</sub>

K: constante función de la salinidad, composición y temperatura del agua. Los valores de K son obtenidos de una correlación gráfica con la fuerza iónica molar y la temperatura del agua.

La fuerza iónica se obtiene de:

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + C_3 Z_3^2 + \dots + C_n Z_n^2) \quad (\text{Ec. 19})$$

Donde:

C: concentración del ión, mol/L

Z: valencia del ion

Para calcular este índice es necesario conocer el pH, concentración de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>=</sup> y un análisis completo de agua para calcular su fuerza iónica.

La interpretación de este valor o índice es la siguiente:

SI<0 El agua está insaturada con CaCO<sub>3</sub>. No se prevé formación de incrustaciones.

SI>0 El agua está supersaturada con CaCO<sub>3</sub>. Se indica formación de incrustaciones

SI=0 El agua está saturada con CaCO<sub>3</sub>

#### 2.3.5.5 Índice de Oddo y Tomson

En 1982, J. Oddo y M. Tomson investigadores de la Ryce University estudiaron el índice de Stiff y Davis aplicado a pozos de gas y geotérmicos, observando que:

- Stiff y Davis no pueden calcularse por encima de 194°F (98°C)
- Todos los índices disponibles (CaCO<sub>3</sub>) requerían conocer el pH del agua “medido” lo cual no es sencillo cuando las condiciones se alejan de las ambientales, a altas presiones y temperaturas.

Estos estudios desarrollan mejoras en el índice saturación original para el carbonato de calcio, ya que incluye algoritmos de cálculo para el cambio de fracción molar de CO<sub>2</sub> con variación de temperatura y presión, así como también el desarrollo de ecuaciones que permitan calcular el pH, además de incluir correcciones para la presencia de 2 ó 3 fases (agua, gas, aceite).

Como estos índices de saturación serán estudiados para el cálculo de la capacidad de incrustación para aguas de producción, se presentan solo las ecuaciones referentes a los sistemas de aguas en ausencia de gas donde la presión del sistema es mayor que la presión de burbujeo de los fluidos.

$$I_s = \log \left[ \frac{(Ca^{2+})(HCO_3^-)^2}{C_{aq}^{CO_2}} \right] + 3,63 + 8,68 \times 10^{-3}T + 8,55 \times 10^{-6}T^2 - 6,56 \times 10^{-5}p - 1,067(\mu)^{\frac{1}{2}} + 0,599(\mu) \quad (Ec.20)$$

$$\text{pH} = \log \left[ \frac{(\text{HCO}_3^-)}{C_{\text{aq}}^{\text{CO}_2}} \right] + 6,39 - 1,198 \times 10^{-3}T + 7,94 \times 10^{-6}T^2 - 3,53 \times 10^{-5}P - 1,067(\mu)^{\frac{1}{2}} + 0,599(\mu) \quad (\text{Ec. 21})$$

$$\log C_{\text{aq}} = \log \text{PCO}_2 - 2,212 - 6,51 \times 10^{-3}T + 10,19 \times 10^{-6}T^2 - 1,29 \times 10^{-5}P - 0,77\sqrt{\mu} - 0,059\mu \quad (\text{Ec. 22})$$

Donde

$$\text{Ca}^{2+} = \text{Calcio Total} \left( \frac{\text{moles}}{\text{l}} \right)$$

$$\text{HCO}_3^- = \text{Concentración del bicarbonato} \left( \frac{\text{moles}}{\text{l}} \right)$$

p = Presión parcial de dióxido de carbono (atm)

T = Temperatura (°F)

$$\mu = \text{Fuerza iónica molar} \left( \frac{\text{moles}}{\text{l}} \right)$$

La interpretación de este índice es igual a los índices de Langelier y Stiff y Davis. Adicionalmente este método es válido para los siguientes rangos de datos:

- Fuerza iónica molar: 0 a 4,0
- Temperatura: 0 a 200 °C (32 a 392°F)
- Presión: 0 a 137,823 kPa (0 a 20000 psig)

En resumen, la Tabla 4 muestra diferentes tipos de métodos que permiten estimar la tendencia de las aguas provenientes de la explotación petrolera y su rango de aplicación.

A partir de los índices de saturación explicados se desea realizar un programa de alcance público para pronosticar la formación de incrustaciones minerales, que comprendan modelos de hojas de cálculo, los cuales con datos fisicoquímicos del agua permita conocer la intensidad y capacidad de dicha formación. El programa se realizará en Excel con macros en Visual Basic.

**Tabla 4** Resumen de los métodos de estimación de tendencia incrustante

| Método               | Base del Modelo                       | Ecuación                      | Factores que intervienen  | Sistema donde se aplica  | Observaciones   |
|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---|--|---|
| <b>Langelier</b>     | Teórico (Termodinámica)               | $LSI = pH - pH_s$             | pH, Dureza Calcica, Alcalinidad, Total de Sólidos Disueltos y Temperatura   | Fuerza Iónica baja a moderada. El rango de calculo: sólidos totales disueltos (0-800) ppm y Temperatura (0-90)°C. Sistmas a gran escala (velocidad de flujo lenta) | LSI<0 el agua disuelve CaCO <sub>3</sub> , es decir, no hay potencial para incrustaciones.<br>LSI>0 Pueden formar incrustaciones de CaCO <sub>3</sub> .<br>LSI=0 Agua saturada con CaCO <sub>3</sub>  |
| <b>Ryznar</b>        | Empírico                              | $RSI = 2pH_s - pH$            | pH, Dureza Calcica, Alcalinidad, Total de Sólidos Disueltos y Temperatura   | Agua dulce a presión atmosférica. Agua salada. Sistema con gran flujo  | RSI: 4-5 Incrustación Grave.<br>RSI: 5-6 Incrustación de moderado a leve<br>RSI: 7-7,5 Las incrustaciones se disuelven. Es corrosivo<br>RSI: 7,5-9 Intensa disolución de la incrustación y la corrosión<br>> 9 muy intensa a la disolución de incrustación y la corrosión |
| <b>Puckorius</b>     | Empírico                              | $PSI = 2pH_s - pH_{eq}$       | pH, Dureza Calcica, Alcalinidad, Total de Sólidos Disueltos y Temperatura   | Punto bajo de alcalinidad, capacidad de tapón del agua donde existe una capacidad máxima de precipitado y aguas con altos contenidos de calcio                     | PSI <4,5 Tendencia a la incrustación<br>4,5<PSI<6,5 Rango óptimo  |
| <b>Stiff y Davis</b> | Teórico, con modificaciones empíricas | $SI = pH - pCa - pAL - K - K$ | pH, salinidad, composición, temperatura, fuerza iónica y concentración de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> y CO <sub>2</sub>   | Agua dulce y salmueras producidas en campos petroleros. Fuerza iónica alta   | SI<0 el agua disuelve CaCO <sub>3</sub> , es decir, no hay potencial para incrustaciones<br>SI>0 Pueden formar incrustaciones de CaCO <sub>3</sub> .<br>SI=0 Agua saturada con CaCO <sub>3</sub>  |
| <b>Oddo - Tomson</b> | Empírico                              | -                             | Concentración del ion calcio<br>Concentración del ion bicarbonato<br>Temperatura<br>Presión Absoluta<br>Fuerza iónica molar | Presencia de gas, sistemas multifasicos, Fuerzas Iónicas altas   | Este indice incorpora correcciones para la presencia de tres fases<br>IS<0 el agua disuelve CaCO <sub>3</sub> , es decir, no hay potencial para incrustaciones<br>IS>0 Pueden formar incrustaciones de CaCO <sub>3</sub> .<br>IS=0 Agua saturada con CaCO <sub>3</sub>    |

### 2.3.6 Área de formación de incrustaciones en el tiempo

Con la finalidad de establecer las condiciones para que deje de funcionar una tubería o de no asegurarse la circulación de un flujo por las mismas, es necesario el cálculo del área de

formación de incrustaciones en función del tiempo y así prevenir con ello grandes problemas operacionales. Dicho cálculo se realiza por medio de la ecuación que establece el físicoquímico Prisyazhriuk.

$$A = -0,148 + 8,5 \times 10^{-5} \cdot T \cdot C\text{CaCO}_3$$

Donde:

A= Área (sq.ft= 0.093m<sup>2</sup>)

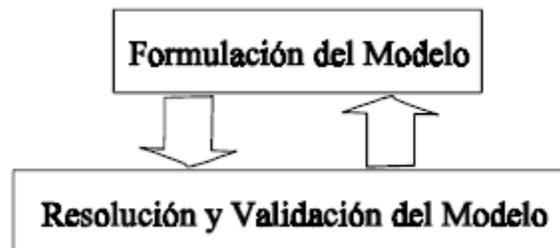
T= Temperatura (°F)

CCaCO<sub>3</sub>= Concentración de carbonato de calcio (ppm)

#### 2.4 Modelado y Simulación

El desarrollo de un modelo matemático de un sistema de ingeniería química es de gran importancia, ya que este permite la comprensión de lo que realmente ocurre en el proceso y determinar claramente la relación causa-efecto entre las variables.

Los modelos matemáticos se desarrollan con la finalidad de optimizar los procesos, el cual se describe en dos etapas importantes, mostradas en la Figura 11.



**Figura 11** Etapas de la optimización de procesos (Scenna, 1999).

### 2.4.1 Formulación del Modelo

El proceso de modelado es esencialmente cualitativo, y se define mediante los siguientes pasos:

#### 2.4.1.1 Identificar las variables de decisión

Representan las alternativas de decisión del problema. Pertenecen a la propia naturaleza del problema y no pueden ser establecidas arbitrariamente.

#### 2.4.1.2 Identificar y/o fijar las restricciones

Definen el conjunto de valores que pueden tomar las variables de decisión. El conjunto de todas las variables del problema se divide así en el subconjunto de variables independientes y el subconjunto de las variables dependientes. Las restricciones pueden pertenecer a la naturaleza del problema, como lo son las restricciones físicas (límites de presión y temperatura, equilibrio liquido vapor, etc.), pero también puede haber restricciones fijadas arbitrariamente por quien debe decidir, según su propio criterio.

#### 2.4.1.3 Definición de los objetivos

Los objetivos no pertenecen a la naturaleza del problema sino que son fijados arbitrariamente por quien debe decidir, el mismo puede definir un único objetivo o varios objetivos a ser considerados simultáneamente.

#### 2.4.1.4 Análisis de la Información Disponible

La información acerca de los parámetros del proceso permitirá definir el criterio de decisión a adoptar. Si se conoce con certeza el valor de los parámetros, el criterio seleccionado será el de maximizar o minimizar el objetivo propuesto. En el extremo opuesto es posible encontrar parámetros cuyo valor es incierto, en estos casos con algún criterio es posible definir para cada parámetro sujeto a incertidumbre un rango de valores posibles, quedando así definida una región paramétrica; en este caso se dispone de una función de densidad de probabilidad, adoptando como criterio de decisión optimizar el valor esperado del objetivo elegido.

## 2.4.2 Resolución y Validación del Modelo

La resolución de los modelos de programación matemática fue abordada inicialmente desde una óptica matemática rigurosa, utilizando principalmente elementos de álgebra y análisis matemático. Surgieron así importantes principios, los cuales establecen las condiciones necesarias y suficientes que deben verificarse para poder asegurar que un punto es óptimo de un programa matemático; ante esta necesidad se dispone de un software como herramienta de cálculo, en este caso se utilizará la programación mediante Excel basado en Visual Basic.

### 2.4.2.1 Programación con Excel, Macros y Visual Basic

Microsoft Excel es una herramienta eficaz para analizar y presentar información, una de sus propiedades más importantes son los macros, los cuales son conjunto de instrucciones que se expresan mediante un lenguaje de programación llamado Visual Basic que permite automatizar tareas y cálculos de uso frecuentes.

Los macros, con sus comandos y funciones se almacenan en un módulo de Visual Basic, el cual puede ejecutarse siempre y cuando sea necesario realizar tareas. La creación de un macro puede hacerse introduciendo una serie de datos en Excel, los cuales serán programados por el usuario en el Editor de Visual Basic.

Es importante mencionar que Visual Basic no tiene ningún vínculo directo con los elementos internos de Excel, ya que este último expone sus ideas al lenguaje de Visual Basic, por medio de un grupo especial de comandos, que se conoce como biblioteca de objetos y a través de la cual ocurre la comunicación entre ambos. (Jacobson, 2002).

## CAPÍTULO III

### MARCO METODOLÓGICO

En el presente capítulo se realiza una descripción de las experiencias dispuestas para el cumplimiento de los objetivos planteados en este trabajo de investigación.

#### **3.1 Revisión Bibliográfica**

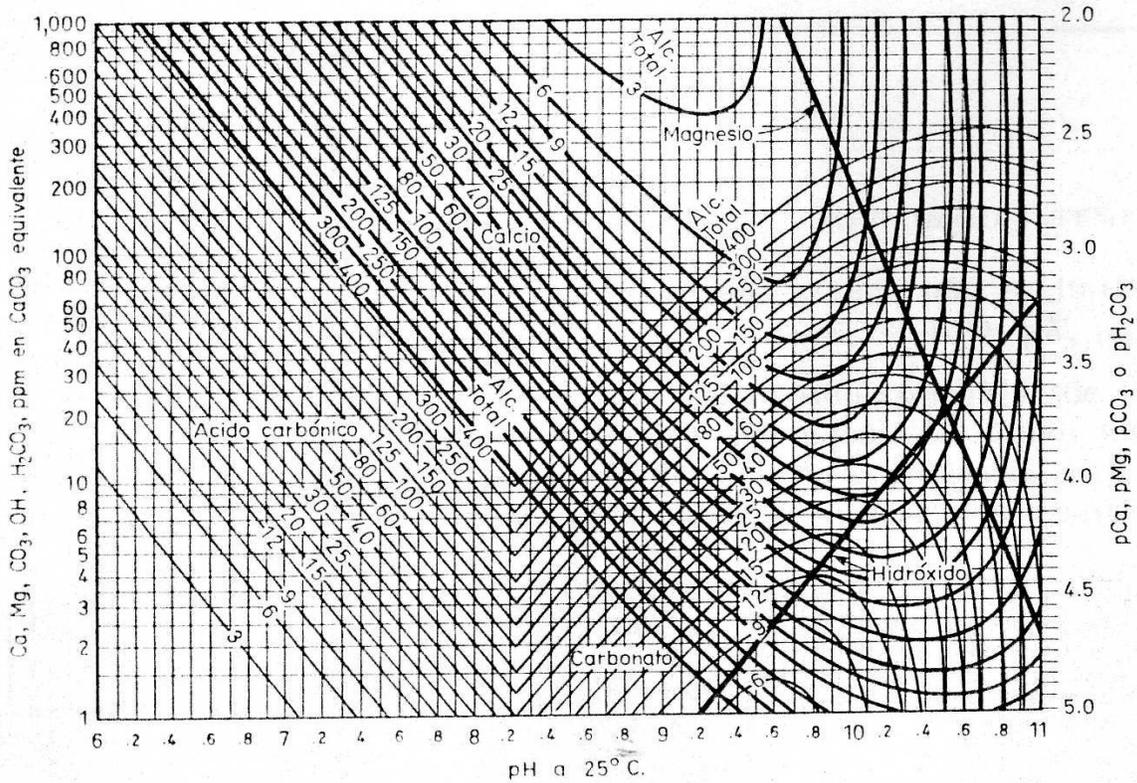
Inicialmente se llevó a cabo una documentación bibliográfica, mediante la búsqueda y revisión de referencias, documentos, publicaciones periódicas, normas y trabajos anteriores relacionados con los modelos que describen la formación de incrustaciones; así como la búsqueda de datos de campo y experimentales, para la validación de las simulaciones a realizar. A su vez, se estudió el manejo del paquete comercial de Excel y Visual Basic.

#### **3.2 Estudio de las variables que intervienen en cada modelo seleccionado**

Se realizó una búsqueda de modelos de predicción de incrustaciones seleccionándose los mejores en función del empleo que se tenga de los mismos, una vez que se tienen los modelos a estudiar, se analizaron las variables relevantes incluidas en estos, con la finalidad de establecer cuál de ellas incide en mayor proporción sobre cada uno de los índices de incrustación por separado, y establecer físicamente que representan; esto se realizó de la siguiente manera:

A partir de los datos suministrados de aguas de producción experimentales como concentración de calcio y pH, se estudiaron estadísticamente la validez de tales datos, seguidamente se realizó un análisis fisicoquímico, por medio de gráficas y otras ecuaciones que permitieron encontrar las demás variables necesarias para la programación de cada uno

de los índices de saturación. Por medio del diagrama de estabilidad de Langelier (Figura 12) se encontraron los valores de alcalinidad total, mientras que la constante de equilibrio se calculó en función de la concentración del bicarbonato de calcio e hidrógeno.



**Figura 12** Diagrama de estabilidad de Langelier a 25°C para Ca y Mg en aguas (200 a 1000 ppm sólidos totales y fuerza iónica 0,01) (American Water Work Association, 1968 )

En la Figura 12, se observa la composición de Ca y otros compuestos como: el  $Mg^{+2}$ ,  $CO_3^-$ ,  $OH^-$  y  $H_2CO_3$ , expresado en carbonato de calcio equivalente y además el logaritmo de la composición de dichos compuestos en el eje lateral, en función del pH a una temperatura de 25°C. Al ingresar algún valor de los antes mencionados se podrán obtener valores de alcalinidad en relación con los mismos, esto porque todos los resultados se encuentran en equilibrio.

Adicionalmente para el cálculo de la presión parcial de dióxido de carbono que se presentaban en cada prueba de aguas de producción, se utilizó la Tabla 5 la cual señala el comportamiento de distintas presiones al variar la fuerza iónica molar.

### **3.3 Programación de los modelos predictivos de las incrustaciones**

Con la finalidad de desarrollar cada uno de los modelos predictivos de las incrustaciones, se realizó una programación en ambiente Excel<sup>®</sup> de cada una de las ecuaciones de forma dinámica mediante el uso de botones, estableciendo para ello el macro del programa en Visual Basic. Los resultados de la simulación se presentaron de forma grafica, ya que se realizaron estudios del comportamiento de los modelos ante variaciones de determinados parámetros fisicoquímicos, como la concentración de calcio, pH, en algunos casos pH de equilibrio (pHeq) y presiones parciales de dióxido de carbono y de manera cuantitativa debido a que los índices a utilizar para determinar si las aguas de producción son o no incrustantes son valores numéricos que se miden dentro de un rango determinado.

### **3.4 Comparación del comportamiento de los modelos predictivos para datos de campo y experimentales**

Una vez que calculados los modelos predictivos tanto para datos de campo y experimentales, se graficó cada uno de estos en función de los parámetros fisicoquímicos utilizados para su desarrollo y con ello se determinó cuál de estos es el más estable o si la tendencia de estos eran los mismos.

### **3.5 Validación de los modelos predictivos**

Para aplicar cada uno de los modelos y realizar una comparación de cada ecuación con los datos experimentales, se validaron los mismos mediante un estudio estadístico que facilite la evaluación de cada uno de los errores de predicción respecto a los valores teóricos y así establecer un intervalo de confianza.

Para ello, se utilizaron con el fin de determinar las variables estadísticas que apliquen, la correlación entre las variables, los errores experimentales, las cuales permitieron establecer la interrelación entre la variable de entrada. (Murray y Larry, 2005)

### **3.6 Estudio de sensibilidad de cada uno de los índices de saturación.**

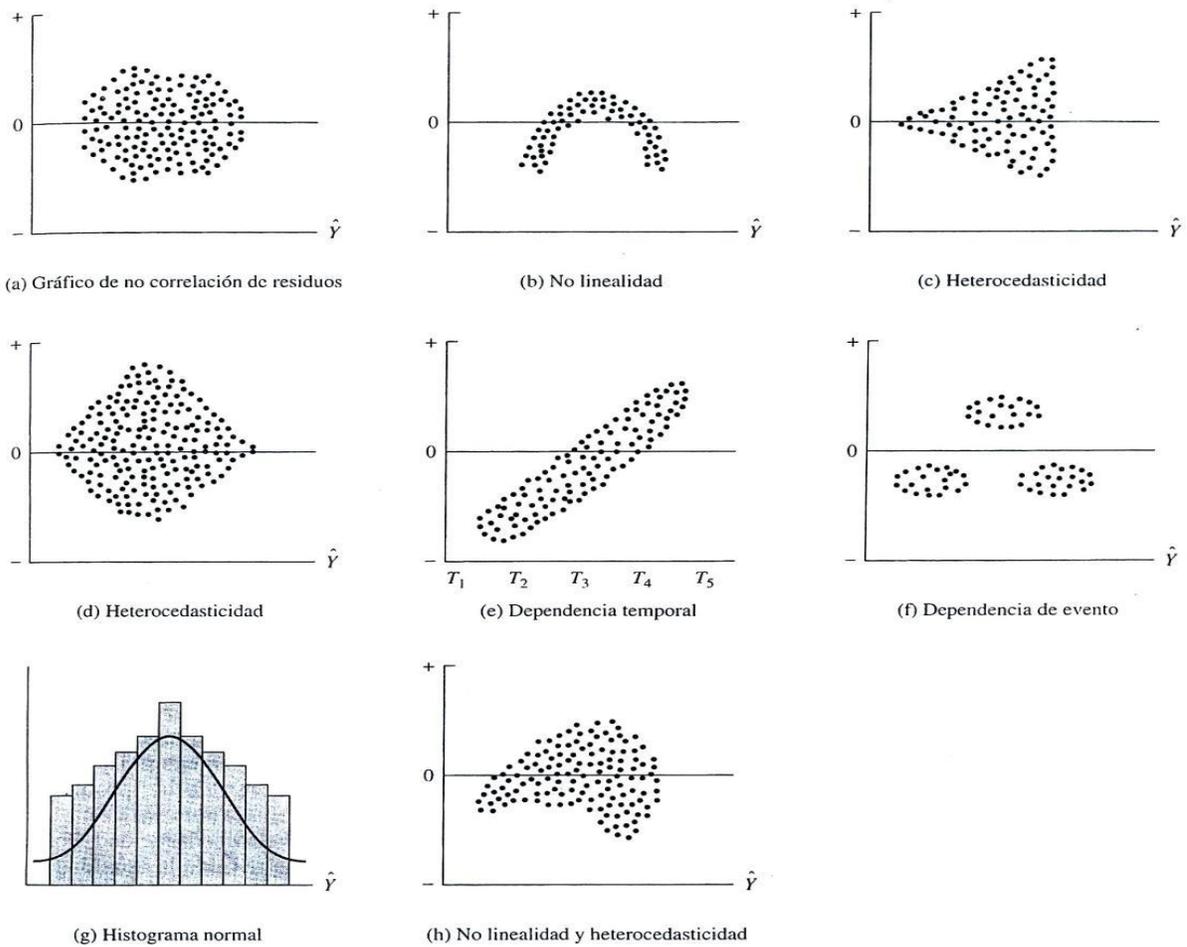
Una vez desarrollado cada uno de los índices se realizó un estudio de la sensibilidad de pH, concentración de calcio, pH equilibrio, presión parcial de dióxido de carbono, de acuerdo a los parámetros determinantes para cada modelo, ante la presencia de perturbaciones y con ello se determinó la dependencia o el efecto de estos en los resultados finales, el cual se representó en una tabla que resume tal comportamiento para cada modelo predictivo.

### **3.7 Selección del modelo más confiable.**

Seguidamente, de acuerdo a todos los estudios anteriores, se seleccionó cual de los métodos es el más confiables aplicando un tratamiento estadístico de los datos; por medio de la Figura 13, la cual muestra los distintos casos que se pueden presentar en este tratamiento, escogiendo para este trabajo especial de grado, histograma normal.

### **3.8 Desarrollo del programa final para la predicción de incrustaciones.**

Se desarrolló un programa de uso práctico, que consistió en una hoja de cálculo en Excel de fácil entendimiento, para determinar las incrustaciones en las tuberías que transportan agua de producción, mediante la aplicación de los mejores métodos de predicción de este fenómeno desarrollados en las simulaciones realizadas en los distintos índices, tomando en cuenta las restricciones que presentan cada uno en particular.



**Figura 13** Análisis gráfico de los residuos (Hair et al, 1999)

**Tabla 5** Presión parcial de dióxido de carbono en función de la fuerza iónica molar (Bower, 1953)

| $\mu$ | PCO <sub>2</sub> (atm) |             |             |             |             |
|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|       | $10^{-3.5}$            | $10^{-3.0}$ | $10^{-2.5}$ | $10^{-2.2}$ | $10^{-2.0}$ |
| 0.00  | 0.09                   | 0.59        | 1.09        | 1.39        | 1.59        |
| 0.00  | 0.14                   | 0.64        | 1.14        | 1.44        | 1.64        |
| 0.01  | 0.20                   | 0.70        | 1.20        | 1.50        | 1.70        |
| 0.01  | 0.23                   | 0.73        | 1.23        | 1.53        | 1.73        |
| 0.01  | 0.27                   | 0.77        | 1.27        | 1.57        | 1.77        |
| 0.02  | 0.35                   | 0.85        | 1.35        | 1.65        | 1.85        |
| 0.03  | 0.42                   | 0.92        | 1.42        | 1.72        | 1.92        |
| 0.04  | 0.46                   | 0.96        | 1.46        | 1.76        | 1.96        |
| 0.05  | 0.50                   | 1.00        | 1.50        | 1.80        | 2.00        |
| 0.07  | 0.57                   | 1.07        | 1.57        | 1.87        | 2.07        |
| 0.10  | 0.64                   | 1.14        | 1.64        | 1.94        | 2.14        |
| 0.15  | 0.72                   | 1.22        | 1.72        | 2.02        | 2.22        |
| 0.20  | 0.78                   | 1.28        | 1.78        | 2.08        | 2.28        |
| 0.25  | 0.83                   | 1.33        | 1.83        | 2.13        | 2.33        |
| 0.30  | 0.87                   | 1.37        | 1.87        | 2.17        | 2.37        |
| 0.40  | 0.92                   | 1.42        | 1.92        | 2.22        | 2.42        |
| 0.50  | 0.96                   | 1.46        | 1.96        | 2.26        | 2.46        |
| 0.00  | 2.09                   | 2.39        | 2.59        | 3.09        | 3.59        |
| 0.00  | 2.14                   | 2.44        | 2.64        | 3.14        | 3.64        |
| 0.01  | 2.20                   | 2.50        | 2.70        | 3.20        | 3.70        |
| 0.01  | 2.23                   | 2.53        | 2.73        | 3.23        | 3.73        |
| 0.01  | 2.27                   | 2.57        | 2.77        | 3.27        | 3.77        |
| 0.02  | 2.35                   | 2.65        | 2.85        | 3.35        | 3.85        |
| 0.03  | 2.42                   | 2.72        | 2.92        | 3.42        | 3.92        |
| 0.04  | 2.46                   | 2.76        | 2.96        | 3.46        | 3.96        |
| 0.05  | 2.50                   | 2.80        | 3.00        | 3.50        | 4.00        |
| 0.07  | 2.57                   | 2.87        | 3.07        | 3.57        | 4.07        |
| 0.10  | 2.64                   | 2.94        | 3.14        | 3.64        | 4.14        |

**Tabla 5** Presión parcial de dióxido de carbono en función de la fuerza iónica molar, continuación

(Bower, 1953).

| $\mu$ | PCO <sub>2</sub> (atm) |             |             |             |        |
|-------|------------------------|-------------|-------------|-------------|--------|
|       | $10^{-1.5}$            | $10^{-1.2}$ | $10^{-1.0}$ | $10^{-0.5}$ | $10^0$ |
| 0.15  | 2.72                   | 3.02        | 3.22        | 3.72        | 4.22   |
| 0.20  | 2.78                   | 3.08        | 3.28        | 3.78        | 4.28   |
| 0.25  | 2.83                   | 3.13        | 3.33        | 3.83        | 4.33   |
| 0.30  | 2.87                   | 3.17        | 3.37        | 3.87        | 4.37   |
| 0.40  | 2.92                   | 3.22        | 3.42        | 3.92        | 4.42   |
| 0.50  | 2.96                   | 3.26        | 3.46        | 3.96        | 4.42   |

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, de acuerdo a la metodología planteada, con la finalidad de llevar a cabo los objetivos expuestos y su respectiva discusión.

En primer lugar se realizó la validación de los datos a utilizar en el desarrollo del programa de simulación de los índices de incrustación.

#### **4.1 Parámetros Físicoquímicos de Cada Modelo Predictivo y Validación de Datos Experimentales**

Los parámetros físicoquímicos relacionados con la formación de incrustaciones y utilizados en los distintos modelos predictivos son los siguientes: concentración de calcio, bicarbonato y de protones en el medio, pH, alcalinidad, fuerza iónica molar (Índice de Stiff-Davis) y presión parcial de dióxido de carbono (Índice de Oddo-Thomson).

Los datos de agua de producción experimentales suministrados se presentan en la Tabla 6 y a partir de estos se calcularon los distintos métodos predictivos que se desarrollaron en este trabajo especial de grado, pero previamente se aplicó el logaritmo a las concentraciones de calcio, como se muestra en la Tabla 7 a los cuales se les realizó un estudio estadístico para su validación en conjunto con las mediciones de pH.

**Tabla 6** Concentraciones de calcio y pH experimentales de aguas de producción.

| <b>Prueba</b> | <b>Calcio (ppm)</b> | <b>pH</b> |
|---------------|---------------------|-----------|
| 1             | 1798,00             | 6,33      |
| 2             | 1229,00             | 7,30      |
| 3             | 2224,00             | 5,90      |
| 4             | 1337,00             | 7,22      |
| 5             | 1690,00             | 6,06      |
| 6             | 1457,00             | 7,07      |
| 7             | 1447,00             | 6,21      |
| 8             | 1448,00             | 7,17      |
| 9             | 1680,00             | 6,18      |
| 10            | 1418,00             | 7,23      |

**Tabla 7** Logaritmo de la concentración de calcio correspondiente a cada prueba suministrada.

| <b>Prueba</b> | <b>pCa</b> |
|---------------|------------|
| 1             | 3,25       |
| 2             | 3,09       |
| 3             | 3,35       |
| 4             | 3,13       |
| 5             | 3,23       |
| 6             | 3,16       |
| 7             | 3,16       |
| 8             | 3,16       |
| 9             | 3,23       |
| 10            | 3,15       |

A continuación en la Tabla 8 se presentan las variaciones que presentan cada uno de los datos experimentales.

**Tabla 8** Estudio estadístico del logaritmo de la concentración de calcio y el pH.

| <b>Estudio Estadístico</b>       | <b>pCa</b>              | <b>pH</b>               |
|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Media ( $\bar{X}$ )              | 3,19                    | 6,67                    |
| Moda (Md)                        | 3,16                    | No tiene                |
| Varianza ( $\sigma^2$ )          | 0,006                   | 0,328                   |
| Desviación Estándar ( $\sigma$ ) | 0,074                   | 0,573                   |
| Distribución Normal              | Límite inferior<br>2,97 | Límite inferior<br>4,95 |
|                                  | Límite superior<br>3,41 | Límite superior<br>8,39 |

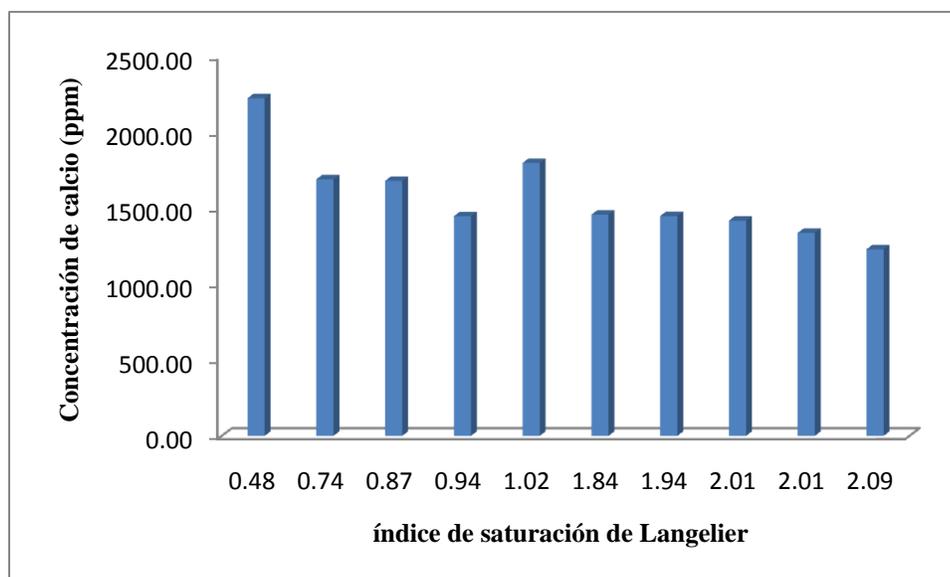
Por medio de los valores que se presentan en la Tabla 8, se demostró que los datos a utilizar en la simulación de los métodos predictivos son confiables, ya que presentan un error menor a 1, tanto el logaritmo de la concentración de calcio como el pH presentan una distribución normal, debido que cada valor se encuentra entre los límites de la misma con el 99% de la distribución aproximadamente.

#### **4.2 Programación de los modelos predictivos de incrustación**

El programa se realizó en ambiente Excel<sup>R</sup> basado en Visual Basic<sup>TM</sup>, este posee una serie de botones que permiten el cálculo casi automático en la mayoría de sus funciones y es de muy fácil manejo, se aplicó solo en casos donde la temperatura se mantiene constante a 25°C, la concentración de calcio se encontraba entre 100 - 100000 ppm, el pH entre 2 - 9, alcalinidad de calcio de 6 - 400 ppm y fuerza iónica molar entre 0,001 - 0,5.

Al calcular cada uno de los índices de saturación estos reflejaron que las aguas de producción eran incrustantes, estos resultados son considerados reales ya que coinciden con los resultados experimentales es por eso que dicho programa es un medio eficaz, para la determinación de la tendencia incrustante de las aguas provenientes de la explotación de petróleo.

La reacción de formación de incrustaciones de carbonato de calcio se lleva a cabo siempre en condiciones de perfecto equilibrio, es por esta razón que en los datos experimentales suministrados se observa que un aumento de la concentración de calcio, el pH disminuye para asegurar el equilibrio de las condiciones del medio para que el proceso de incrustación ocurra, como se puede observar en la Tabla 6. Cada uno de los métodos predictivos se comportan de forma diferente ante cambios en las variables establecidas para su desarrollo, es por ello que se realiza un análisis de los factores más importantes. En la Figura 14 se explica esta tendencia, en ella se muestra que a medida que aumenta la concentración de calcio el índice de saturación de Langelier se hace menor, debido a que el logaritmo de esta concentración aumenta, y en consecuencia el pH de saturación también generando con esto una disminución en las incrustaciones de carbonato de calcio (Ec.12), adicionalmente se observa que en el punto intermedio de estos índices (1,02), el comportamiento no es el indicado anteriormente y esto se debe a un desequilibrio que presentan las muestras para este tipo de índice. Por otra parte es necesario conocer la influencia que tiene el pH en este modelo predictivo por medio de la Figura 15.



**Figura 14** Concentración de calcio en función del Índice de saturación de Langelier.

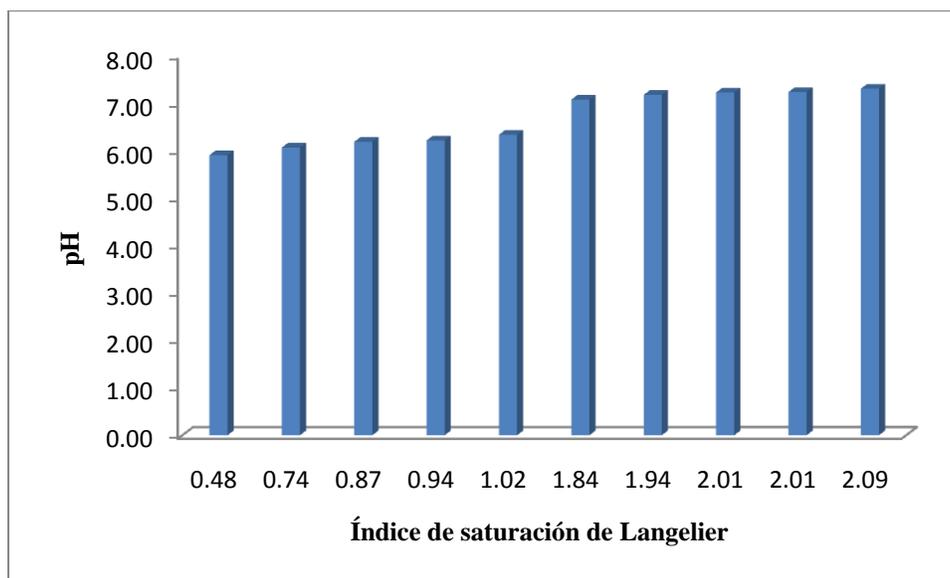
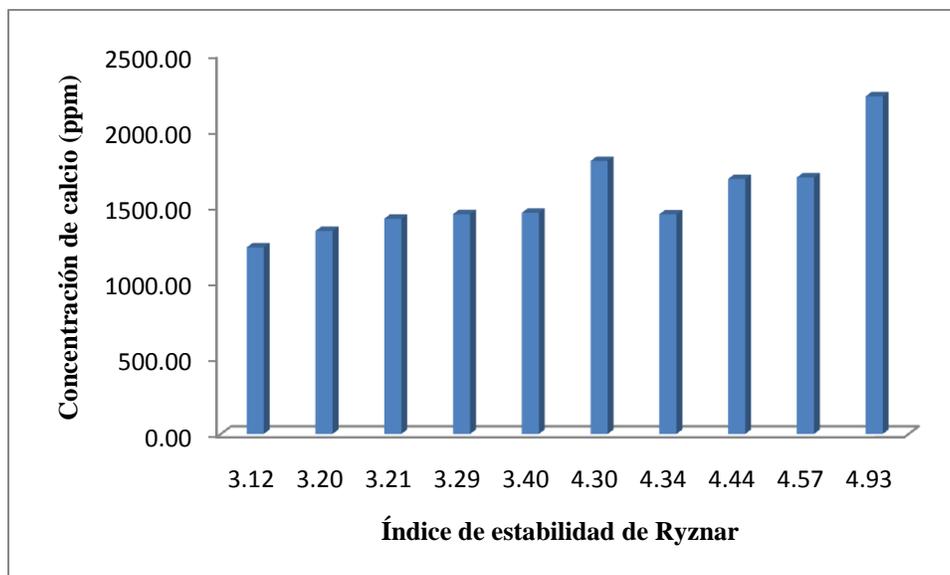


Figura 15 pH en función del Índice de saturación de Langelier.

Como se puede observar en Figura 15, el índice de saturación de Langelier es directamente proporcional al pH, es decir, a medida que aumenta esta variable se hace mayor este índice, a su vez es importante mencionar, que el pH cambia la tendencia incrustante de las aguas de producción en este método predictivo; ya que las demás variables que se utilizan para calcular este, como la alcalinidad y la constante de equilibrio están ampliamente relacionadas con la concentración de calcio y no es tan influyentes en el resultado final, como el pH.

Por medio de Figura 16, se evalúa el comportamiento que presenta el índice de estabilidad de Ryznar respecto a la concentración de calcio, donde la tendencia es distinta al índice de Langelier, aun cuando los parámetros utilizados son los mismos, solo cambiando la ecuación empírica.



**Figura 16** Concentración de calcio en función del Índice de estabilidad de Ryznar.

En la Figura 16 se observa que el índice de estabilidad de Ryznar aumenta a medida que aumenta la concentración de calcio, esto se debe, a que el índice es dos veces el pHs y siendo afectado este valor por la concentración de calcio. Un mínimo aumento favorece dicho índice, aunque se presenta una situación parecida, a la presentada en la Figura 14. Aun cuando un valor del índice no cumple con la tendencia, como lo es el de 3,40, siendo la explicación similar a la reportada para el índice de Langelir Es importante mencionar que este aumento en el índice, no quiere decir que las incrustaciones sean más fuertes y difíciles de disolver, esto se debe a que este tiene unos rangos establecidos como límites que pueden hacer que dichas aguas pasen fácilmente de ser muy incrustante a incrustantes o simplemente a no presentar tales depósitos. En cambio en la Figura 17 se observa un comportamiento diferente que el presenta la concentración, ya que un aumento de pH origina una disminución de dicho modelo.

Continuando con el análisis de la influencia de los parámetros más importantes por método, en la Figura 18 se muestra que al aumentar la concentración de calcio aumenta el índice de escala de Puckorius, comportamiento similar al observado en la Figura 16.

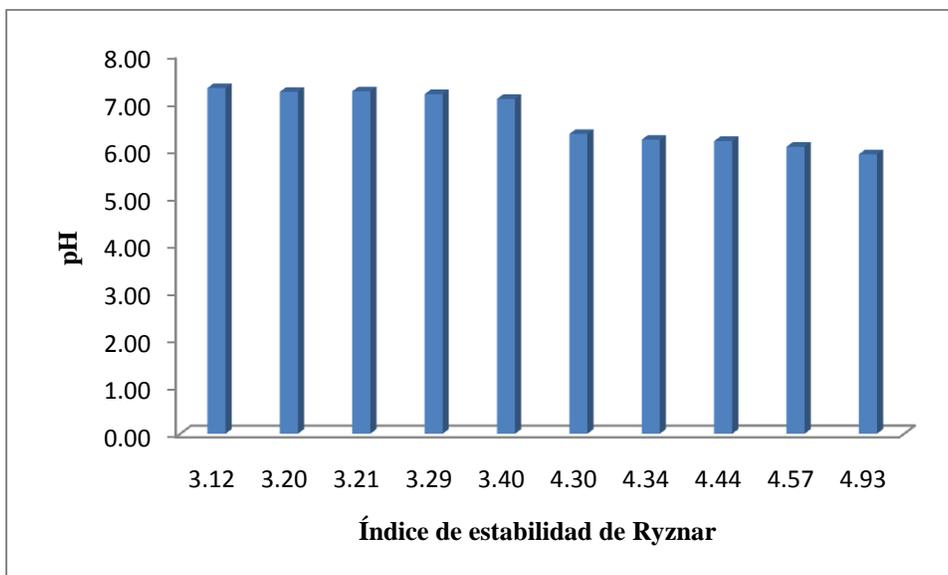


Figura 17 pH en función del Índice de estabilidad de Ryznar.

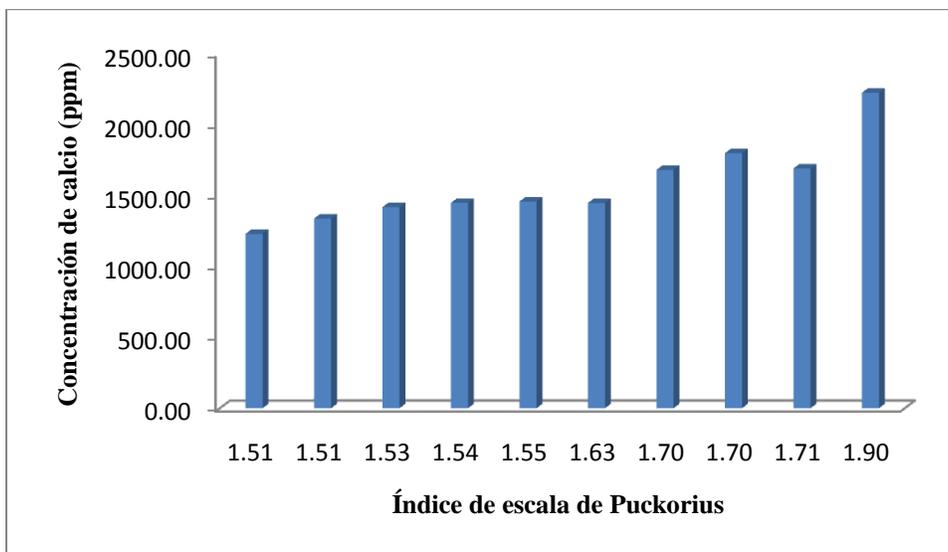


Figura 18 Concentración de calcio en función del Índice de escala de Puckorius.

Adicionalmente la tendencia del índice de escala de Puckorius con respecto al pHeq se muestra en la Figura 19, donde al aumentar esta propiedad aumenta el índice de escala. A diferencia de los índices anteriores, los valores obtenidos para estos índices son muy parecidos entre sí (con una variación de 0,25 entre el valor máximo y el mínimo), esto se

debe a que el pH de la solución se sustituye por un pHeq que varía muy poco, al realizar cambios en la concentración de calcio.

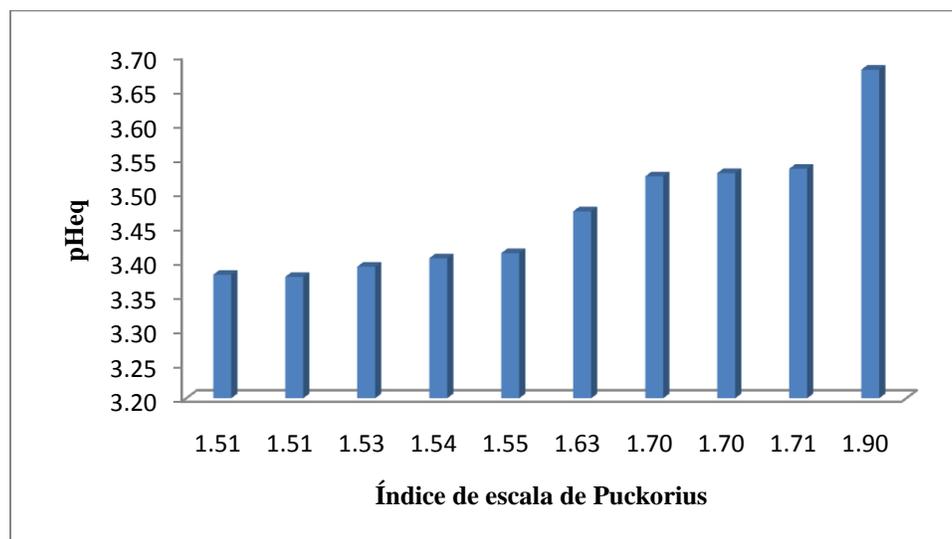


Figura 19 pHeq en función del Índice de escala de Puckorius.

El índice de Stiff-Davis a pesar que es una extensión empírica de Langelier, en este se transforma la manera de calcular pHs es por esta razón, que la influencia de las variables son distintas y además el cálculo de la constante de equilibrio se realizó por medio de la fuerza iónica molar, de la solución y a su vez este valor se utiliza sin el logaritmo en base 10 como se utilizaba en los primeros dos (2) modelos antes explicados, sin embargo estos valores son parecidos entre sí. El comportamiento de este índice ante variaciones de concentración de carbonato de calcio se muestra en la Figura 20, que presenta un comportamiento similar al índice de Langelier, donde al aumentar la concentración de calcio disminuye el índice de Stiff-Davis, así como también al aumentar el pH aumenta tal índice, tal tendencia se muestra en la Figura 21.

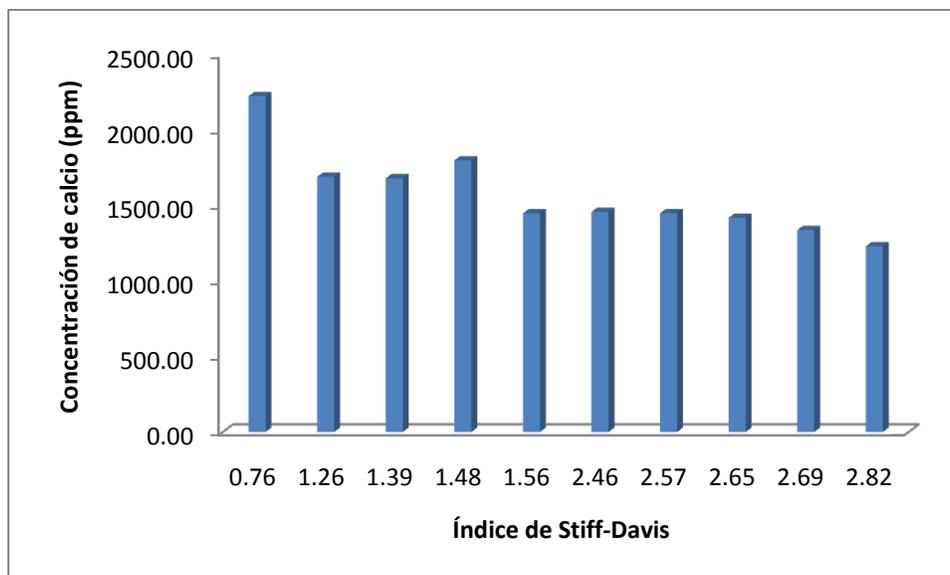


Figura 20 Concentración de calcio en función del Índice de Stiff-Davis

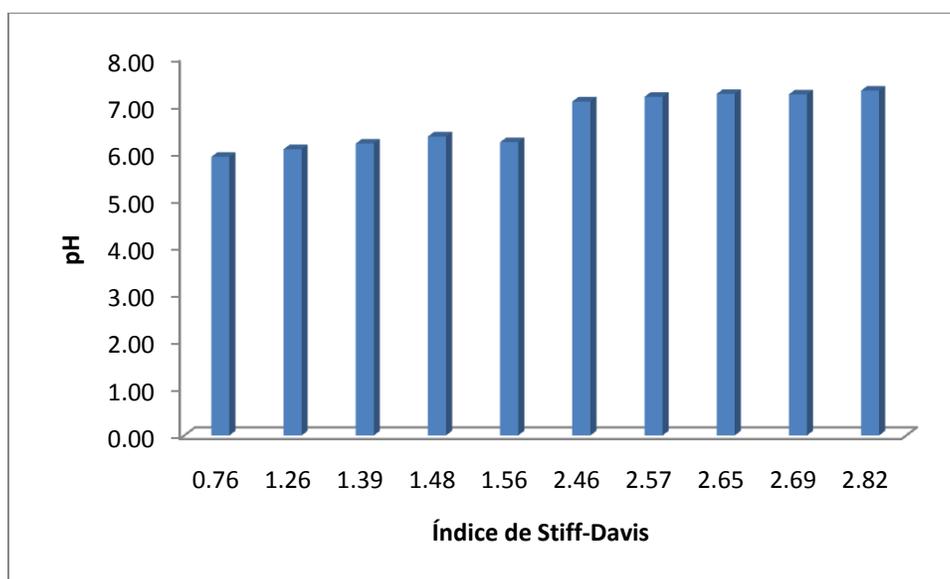


Figura 21 pH en función del Índice de Stiff-Davis.

El último modelo predictivo utilizado, se calculo de manera diferente en relación con los índices anteriores, ya que es aplicado a mezclas de una sola fase, hasta mezclas de dos fases (líquido-gas) y no depende del pH sino de la presión parcial del dióxido de carbono en el medio. Se tomo para el índice de Oddo-Thomson una Temperatura de 25°C (77°F). En la

Figura 22 se puede presentar un aumento del índice al aumentar la concentración de carbonato de calcio.

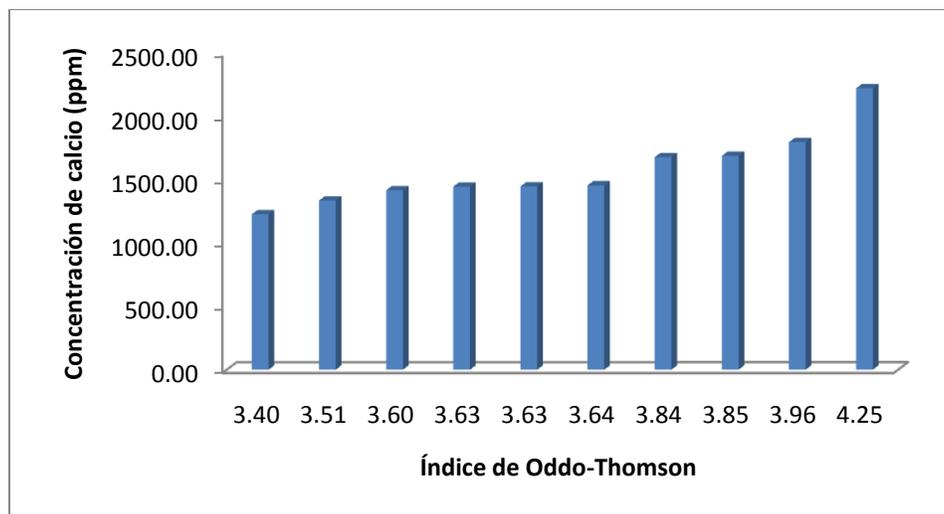


Figura 22 Concentración de calcio en función del Índice de Oddo-Thomson.

En la Figura 23 se observa que la presión parcial de dióxido de carbono para siete de las diez pruebas se mantiene casi en el mismo valor, por lo que los índices son muy parecidos con excepción de un dato que teniendo la menor de todas las presiones, tiene un alto valor en el índice. Este método tiene una particularidad que con solo los resultados de concentración de calcio y asumiendo temperatura ambiente, se puede calcular completamente en sistemas como una sola fase.

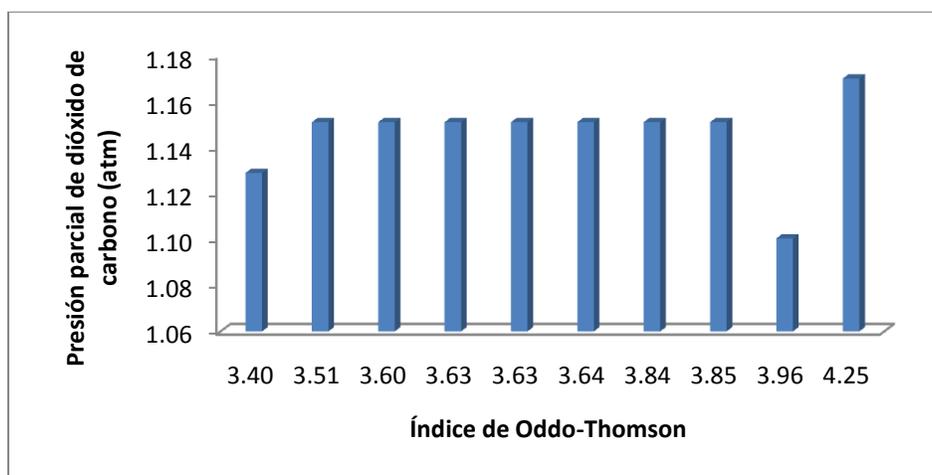


Figura 23 Presión parcial de dióxido de carbono en función del Índice de Oddo-Thomson.

### 4.3 Análisis de sensibilidad de cada uno de los modelos predictivos.

Cada uno de los índices de saturación presentan sensibilidades diferentes, es decir, si se cambian algunos de los parámetros básicos de cada uno de estos se cambia también la tendencia de los mismos, esto se puede observar en la Tabla 9.

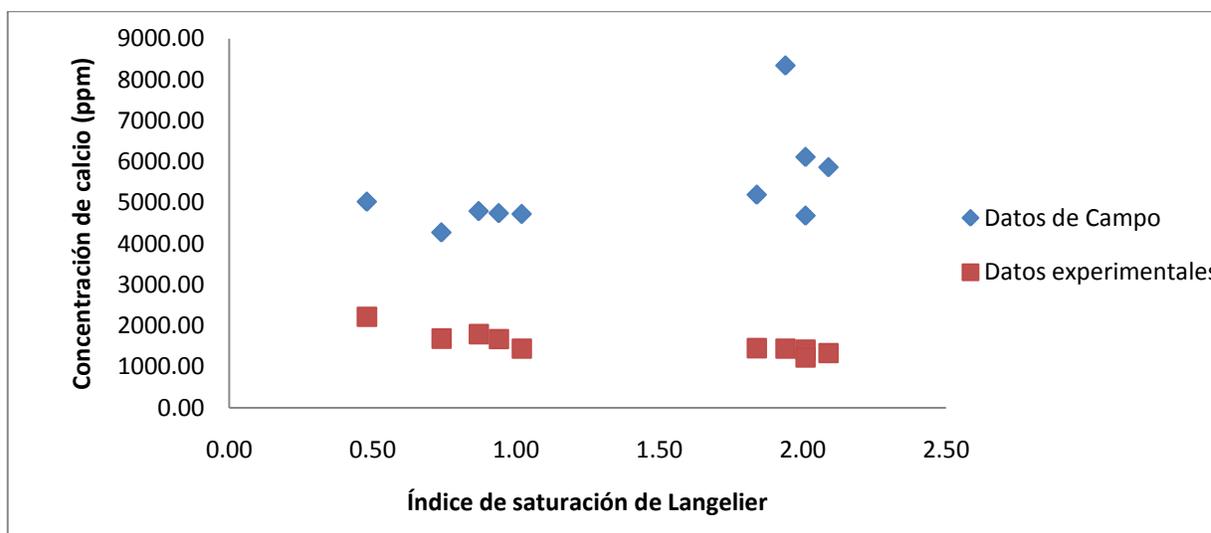
**Tabla 9** Sensibilidad o límites de cada uno de los modelos predictivos de incrustaciones

| Modelo Predictivo                 | Concentración de calcio (ppm)<br>(a pH constante) | pH<br>(a concentración de calcio constante) |
|-----------------------------------|---|---|
| Índice de saturación de Langelier | >5000   | 5,20-5,40                                   |
| Índice de estabilidad de Ryznar   | 5000-6540   | 4,50-550                                    |
| Índice de escala de Puckorius     | >30000  | -   |
| Índice de Stiff-Davis             | >4500   | 4,30-5,1                                    |
| Índice de Oddo-Thomson            | 100 o menos                                       | -   |

En la Tabla 9 se muestra que para condiciones fijas de pH, las concentraciones de calcio tienden a ser muy altas siendo la mayor de estas las que se presenta en el índice de escala de Puckorius (30000ppm), si se desea que las aguas de producción experimental no sean incrustantes; sin embargo los métodos son muy sensibles a cambios de pH en su mayoría, al cambiar el valor de este parámetro a 5, pasan fácilmente de una tendencia a otra (no incrustante) demostrándose que la formación de incrustaciones de carbonato calcio se favorecen a pH altos siendo el más óptimo 7,6. Por otra parte existen casos especiales como el del índice de escala de Puckorius, donde el este se basa netamente en la concentración de calcio y por esto que se requieren concentraciones más altas como se explico anteriormente, y el otro caso es el del índice de Oddo Thomson que al igual que Puckorius se realiza en función de dicha concentración y la temperatura, pero en este índice se requieren concentraciones de calcio muy bajas 100 ppm aproximadamente.

#### 4.4 Comparación de los modelos de predictivos de incrustaciones aplicados a pruebas experimentales y de campo.

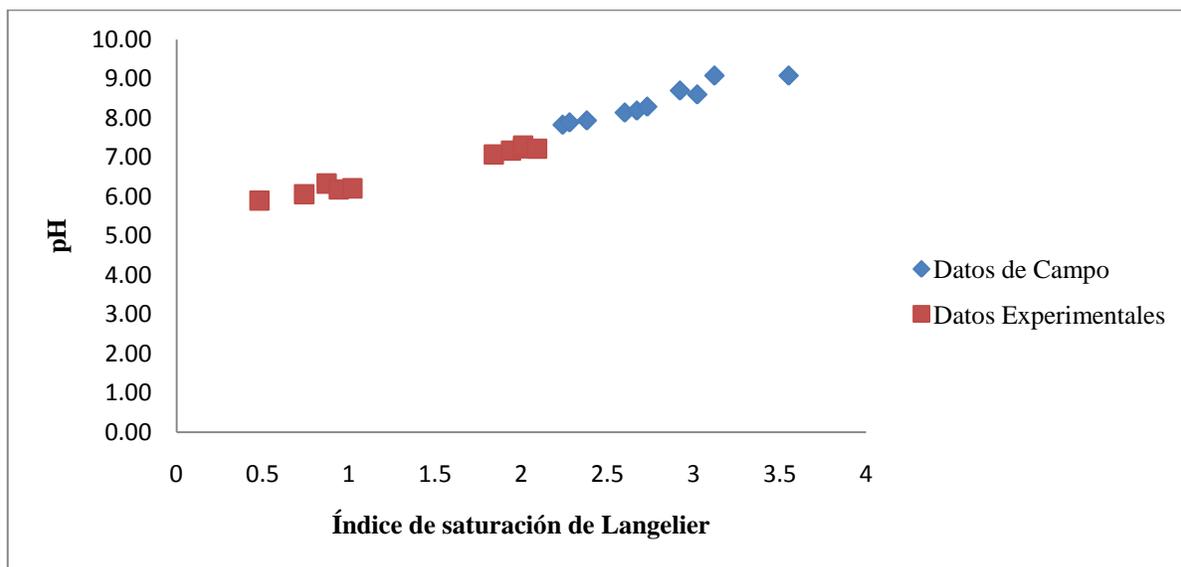
Una vez calculados los índices de saturación de las aguas de producción con los datos experimentales proporcionados se calcularon adicionalmente los mismos índices pero con datos de campos tomados de un tren de inyección, los cuales presentan concentración de calcio muy elevada en relación de las experimentales siendo la más alta (8350ppm) y a su vez el pH es también elevado en un rango de (7,83-9.08); por medio de la Figura 24 se muestra el comportamiento de ambas aguas.



**Figura 24** Comparación de la influencia de la concentración de calcio en el Índice de saturación de Langelier, tanto en pruebas de campo como experimentales.

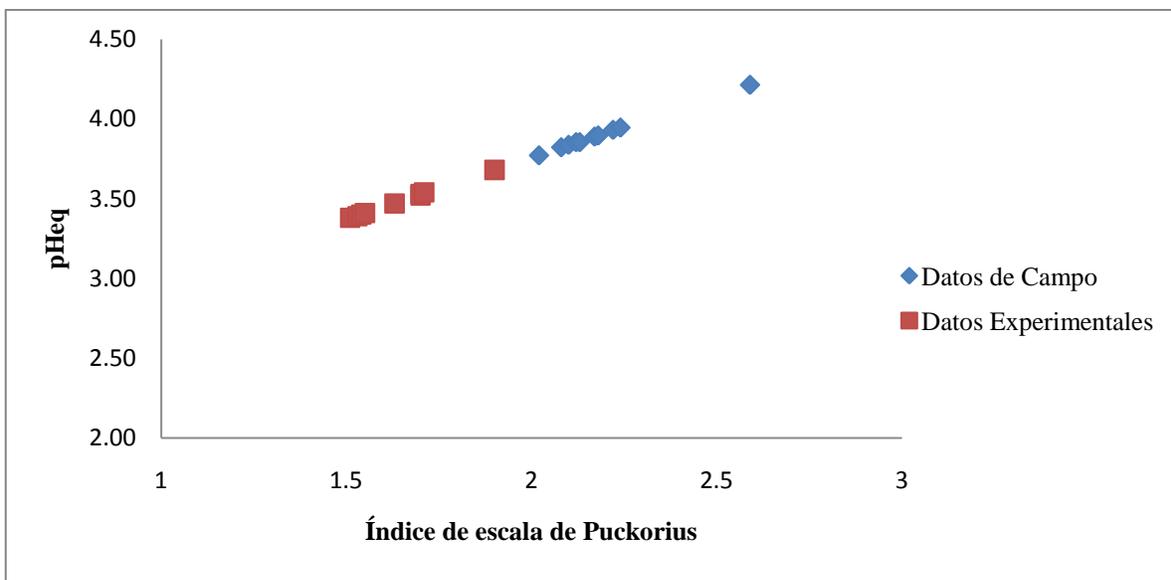
En la Figura 24 se observa que las aguas de producción de campo presentan un comportamiento irregular en cuanto a la variación de la concentración de calcio en función del índice de saturación, es decir, dichos índices no aumentan a medida que la concentración disminuye, sino que es variante a lo largo de las mediciones, lo que implica que dichas aguas son muy aleatorias. Adicionalmente, los índices de estabilidad de Ryznar, Puckorius, Oddo-Thomson y Stiff-Davis tienen el mismo comportamiento de desequilibrio, los cuales se muestran en el Apéndice A; aunque este último presenta una particularidad en comparación con los demás modelos, uno de sus valores es no incrustante y esto ocurrió a

una concentración de calcio de 8350 ppm, pH 8,7, mayor fuerza iónica molar dado a la alta concentración de calcio y en consecuencia mayor constante de equilibrio. A continuación se presenta la Figura 25, que muestra como es la influencia del pH en el Índice de Langelier para las aguas de producción experimentalmente y de campo.



**Figura 25** Comparación de la influencia del pH en el Índice de saturación de Langelier, tanto en pruebas de campo como experimentales.

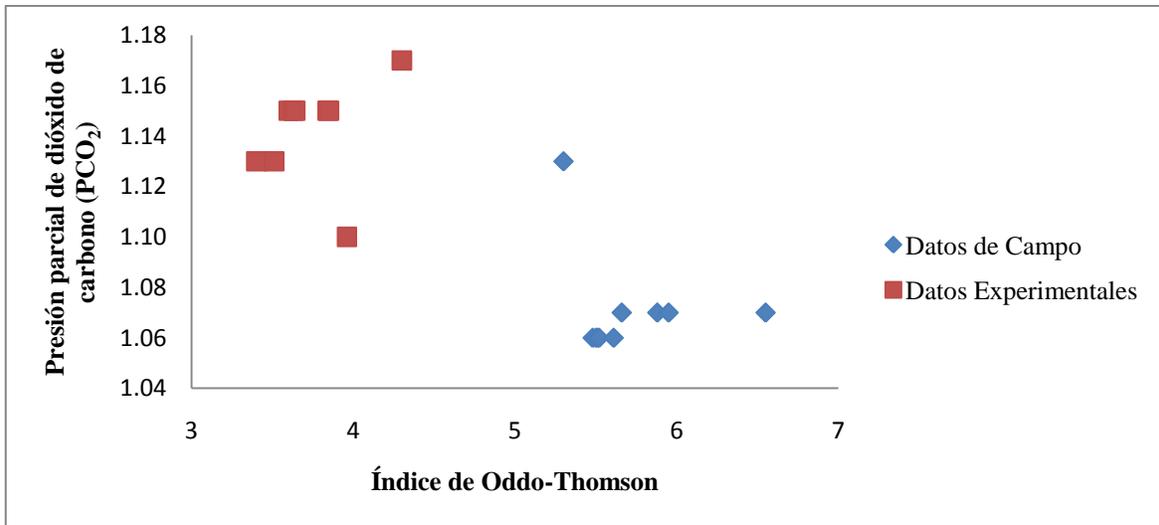
En la Figura 25 se observa una tendencia similar a la que presenta el índice de Langelier con datos de campo que el que se obtiene con dichos datos experimentales, los cuales presentan un comportamiento ascendente del índice a medida que el pH aumenta con algunas variaciones de esta tendencia en los casos donde no se presenta equilibrio en el sistema. En cuanto a la influencia del pHeq en el índice de escala de Puckorius se presenta en la Figura 26, mientras que en los índices de estabilidad de Ryznar y Stiff-Davis para datos de campo presentan un comportamiento parecido al índice de saturación de Langelier, los cuales se presentan en los apéndices.



**Figura 26** Comparación de la influencia de la concentración de calcio en el Índice de escala de Puckorius, tanto en pruebas de campo como experimentales.

En la Figura 26 se muestra que el pHeq para los datos de campo tiene un comportamiento más estable que el que presentan las aguas de producción experimentales, siendo este casi constante, donde la única variación notable es en el punto 4,21, ya que este tiene la concentración mayor (8350 ppm) y a su vez mayor alcalinidad, debido a que la concentración es casi el doble de las concentraciones que se presentan en las pruebas de campo; mientras que las aguas experimentales aumentan progresivamente hasta el punto de mayor pHeq de 3,50.

Por otra parte es importante mencionar el comportamiento que presenta el índice de Oddo-Thomson que es un caso particular de los modelos predictivos, con respecto a la presión parcial de dióxido de carbono en los dos casos particulares que se estudian de aguas de producción, el cual se puede observar en la Figura 27.



**Figura 27** Comparación de la influencia de la presión de dióxido de carbono en el Índice de Oddo-Thomson, tanto en pruebas de campo como experimentales.

En la Figura 27 se muestra como la presión parcial de dióxido de carbono en las aguas de producción de campo presentan una disminución brusca de 1,13 a 1,06 luego se mantienen constante con un pequeño aumento a 1,07 presión que es constante nuevamente hasta el mayor índice de Oddo-Thomson; mientras que las aguas experimentales tienen un comportamiento similar, solo que este es constante es a 1,13 luego aumenta a 1,15 permaneciendo constante nuevamente, hasta que disminuye a considerablemente a 1,10 y luego aumenta bruscamente hasta 1,17, es decir, el comportamiento es parecido solo que en las pruebas de campo la inestabilidad se presenta en los índices menores, mientras que las pruebas experimentales esta inestabilidad se presenta al final, mayores índices.

A continuación se presenta en la Tabla 10 los resultados de los cada modelo predictivo tanto para aguas de producción de campo como experimentales, donde los índices para las aguas de campo son mayores, es decir, más incrustantes que las experimentales debido a las altas concentraciones de calcio y pH elevados; con excepciones del índice de Stiff-Davis donde una de las muestras es no presenta incrustaciones.

**Tabla 10** Modelos predictivos de incrustaciones en aguas de producción de campo y experimentales

| <b>Modelo predictivo de incrustaciones</b> | <b>Aguas de producción experimental</b> | <b>Aguas de producción de campo</b> |
|--|---|-------------------------------------|
| Índice de saturación de Langelier          | 0,48                                    | 2,24                                |
|  | 0,74                                    | 2,28                                |
|  | 0,87                                    | 2,38                                |
|  | 0,94                                    | 2,60                                |
|  | 1,02                                    | 2,67                                |
|  | 1,84                                    | 2,73                                |
|  | 1,94                                    | 2,92                                |
|  | 2,01                                    | 3,02                                |
|  | 2,01                                    | 3,12                                |
|  | 2,09                                    | 3,55                                |
| Índice de estabilidad de Ryznar            | 3.12                                    | 1,99                                |
|  | 3.20                                    | 2,36                                |
|  | 3.21                                    | 2,57                                |
|  | 3.29                                    | 2,84                                |
|  | 3.40                                    | 2,86                                |
|  | 4.30                                    | 2,86                                |
|  | 4.34                                    | 2,94                                |
|  | 4.44                                    | 3,13                                |
|  | 4.57                                    | 3,18                                |
|  | 4.93                                    | 3,34                                |
| Índice de escala de Puckorius              | 1,51                                    | 2,02                                |
|  | 1,51                                    | 2,08                                |
|  | 1,53                                    | 2,10                                |
|  | 1,54                                    | 2,12                                |
|  | 1,55                                    | 2,13                                |
|  | 1,63                                    | 2,17                                |
|  | 1,70                                    | 2,18                                |
|  | 1,70                                    | 2,22                                |
|  | 1,71                                    | 2,24                                |
|  | 1,90                                    | 2,59                                |

**Tabla 10** Modelos predictivos de incrustaciones en aguas de producción de campo y experimentales  
(Continuación).

| <b>Modelo predictivo de incrustaciones</b> | <b>Aguas de producción experimental</b> | <b>Aguas de producción de campo</b> |
|--|---|-------------------------------------|
| Índice de Stiff-Davis                      | 0,76                                    | -0,32                               |
|  | 1,26                                    | 1,19                                |
|  | 1,39                                    | 1,34                                |
|  | 1,48                                    | 1,46                                |
|  | 1,56                                    | 1,58                                |
|  | 2,46                                    | 1,70                                |
|  | 2,57                                    | 1,72                                |
|  | 2,65                                    | 1,78                                |
|  | 2,69                                    | 2,01                                |
|  | 2,82                                    | 2,25                                |
| Índice de Oddo-Thomson                     | 3.40                                    | 5,30                                |
|  | 3.51                                    | 5,48                                |
|  | 3.60                                    | 5,50                                |
|  | 3.63                                    | 5,51                                |
|  | 3.63                                    | 5,52                                |
|  | 3.64                                    | 5,61                                |
|  | 3.84                                    | 5,66                                |
|  | 3.85                                    | 5,88                                |
|  | 3.96                                    | 5,95                                |
|  | 4.30                                    | 6,55                                |

#### **4.5 Estudio estadístico de los modelos predictivos utilizados en la realización del programa y la determinación del índice más óptimo.**

Por lo general todos los modelos predictivos de incrustaciones presentan un comportamiento aceptable estadísticamente hablando, con desviaciones estándar bajas y todos estos modelos caen dentro de la distribución normal propuesta para cada caso, como se muestra en la Tabla 11. Los índices de Puckorius y Oddo-Thomson presentan las desviaciones más bajas, esto se debe a que las variaciones existentes en cuanto a la concentración de calcio de las pruebas analizadas son compensadas entre sí, ya sea por el cambio del pH del modelo de Langelier por un pHeq en el índice de Puckorius, lo que

permite que los valores de tal índice sean muy parecidos entre sí y en cuanto al índice de Oddo-Thomson, las presiones parciales de dióxido de carbono y las fuerzas iónicas molares son casi iguales lo que hace que se presente poco error entre los resultados del mismo, en comparación con la variación de concentración de calcio.

Es importante mencionar que a pesar que los índices anteriormente mencionados presentan menores errores entre sus resultados, el índice de estabilidad de Ryznar es el modelo más óptimo para la predicción de incrustaciones entre los índices estudiados que a pesar de no tener las desviaciones menores, ya que este índice presenta mayor sensibilidad a cambio de concentración de calcio y tiene un rango más limitado en cuanto a la tendencia de las aguas que se estudien lo que permite tener un conocimiento más detallado de la formación de las incrustaciones o cuando estas aguas están libres de estos depósitos, mientras que los demás índices solo proporcionan información si las aguas están libres de incrustaciones, si están saturadas en  $\text{CaCO}_3$  y si presentan las mismas, pero no una medida de su intensidad.

**Tabla 11** Estudio estadístico del logaritmo de los modelos predictivos de incrustación

| <b>Estudio Estadístico</b>       | <b>LSI</b>               | <b>RSI</b>              | <b>PSI</b>              | <b>SI</b>                | <b>IS</b>               |
|----------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|-------------------------|
| Media ( $\bar{X}$ )              | 1,39                     | 3,88                    | 1,63                    | 1,96                     | 3,73                    |
| Moda (Md)                        | No tiene                 | No tiene                | 1.7                     | No tiene                 | 3.63                    |
| Varianza ( $\sigma^2$ )          | 0,40                     | 0,48                    | 0,02                    | 0,56                     | 0,06                    |
| Desviación Estándar ( $\sigma$ ) | 0,63                     | 0,70                    | 0,13                    | 0,75                     | 0,25                    |
| Distribución Normal              | Límite inferior<br>-0,51 | Límite inferior<br>1,79 | Límite inferior<br>1,25 | Límite inferior<br>-0,28 | Límite inferior<br>2,99 |
|                                  | Límite superior<br>3,30  | Límite superior<br>5,97 | Límite superior<br>2,00 | Límite superior<br>4,20  | Límite superior<br>4,77 |

#### **4.6 Determinación del área de incrustación en el tiempo.**

Se instaló una sección adicional para el cálculo del área de incrustación de carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) por medio de la Ec 23, la cual presenta un comportamiento lineal, depende de forma directa del flujo volumétrico y no toma en cuenta si el sistema presenta dos o más fases.

Se realizó dicho cálculo de forma directa con la concentración de carbonato de calcio media (3042.1 ppm) proveniente de aguas de producción experimental y temperatura ambiente 77°F (25°C); del cual se determinó que se requiere un área por mes de 0,005 m<sup>2</sup> de depósito en una tubería de una pulgada (dimensiones del equipo utilizado en las pruebas experimentales), para que esta deje de funcionar, deje de asegurar el paso del flujo y en consecuencia ocurran problemas operacionales.

---

---

## CONCLUSIONES

A continuación se presentan las conclusiones obtenidas en el desarrollo de este trabajo de investigación, una vez realizado el programa en ambiente Excel<sup>R</sup> basado en Visual Basic<sup>TM</sup> de los modelos predictivos y analizado el comportamiento de cada uno de ellos.

- Los métodos predictivos son una herramienta eficaz para estudio de la tendencia incrustante de las aguas de producción.
- El índice de saturación de Langelier presenta una tendencia incrustante a concentraciones de calcio menores de 5000 ppm y pH mayores de 5,40, con un error de  $\pm 0,63$ .
- El índice de estabilidad de Ryznar presenta una tendencia incrustante a concentraciones de calcio menores de 5000 ppm, pH mayores a 5,50, con un error de  $\pm 0,70$ .
- El índice de escala de Puckorius presenta una tendencia incrustante a concentraciones de calcio menores de 30000 ppm, con un error de  $\pm 0,13$ .
- El índice de Stiff-Davis presenta una tendencia incrustante a concentraciones de calcio menores de 4500 ppm y pH mayores a 5,1, con un error de  $\pm 0,75$ .
- El índice de Oddo-Thomson presenta una tendencia incrustante a concentraciones de calcio mayores de 100 ppm y presiones parcial de dióxido de carbono mayores a 1.10atm, con un error de  $\pm 0,25$ .
- Las aguas de producción de campo, tienen un comportamiento aleatorio y presentan mayores concentraciones de calcio (5382 ppm promedio) y de pH (8,33).

- El modelo más óptimo para predecir la formación de incrustaciones a concentraciones de calcio de (1229-2224) ppm y pH (5,9-7,22), es el índice de estabilidad de Ryznar.
- El único caso de aguas no incrustantes, se presenta en las aguas de producción de campo con concentración de calcio de 8350 ppm y pH de 8,70, en el Índice de Stiff-Davis.
- El área de incrustación por mes para un sistema que presenta concentración media de carbonato de calcio de 3042,1 ppm es de 0,005.

## **RECOMENDACIONES**

En esta sección se muestran las recomendaciones expuestas por este trabajo de investigación y que pueden ser consideradas en los próximos trabajos de investigación en el campo de la prevención de incrustaciones.

- Realizar una ampliación del programa predictivo de incrustaciones a otros tipos depósitos, como las de óxido férrico y para todo tipo de aguas, ya sean provenientes de calderas o de tratamiento.
- Determinar cada uno de los modelos predictivos para gran cantidad de pruebas (más de una) tanto experimentales o de campo, para así realizar comparaciones más detalladas de estas por separado y evaluar si existe algún cambio considerable.
- Evaluar cada uno de los modelos predictivos en condiciones extremas de operación y verificar si la tendencia de estos es la igual a la que se determinó anteriormente o cambia de forma considerable.
- Establecer la influencia de sistemas de dos o más fases en los modelos predictivos desarrollados.

## REFENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

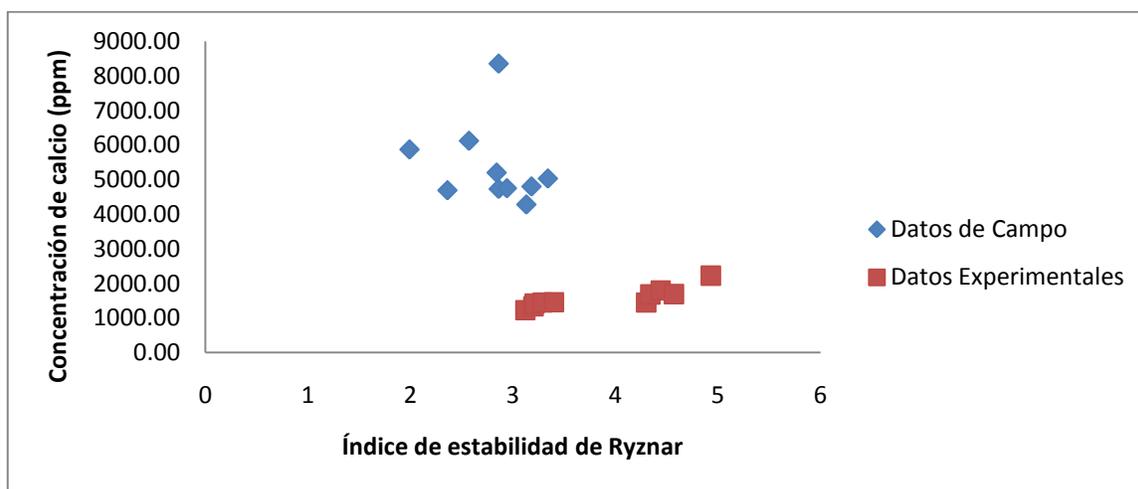
1. American Water Work Association (1968). "Agua, calidad y tratamiento". (1a. ed.). México, pp 301-320.
2. ARCE O., Química del Agua, [Página Web en Línea], Disponible: <http://www.fcyt.umss.edu.bo/docentes/29/documentos/quimicadelagua.pdf>. [Consulta: 2008, julio 10].
3. Becker, J. B. (1998). "Corrosion and Scale Handbook". Penn Well Publishing Company. Tulsa, Oklahoma.
4. Bower, C.A.; Wilcox L.V.; Akin, Keyes M.G. (1965). "An Index of the tendency of  $\text{CaCO}_3$  to precipitate from irrigation waters". Soil.Sci.Soc.Am.Cap 29, pp. 91-92.
5. Ceci, N. (2003). "Caracterización de las aguas de producción petroleras del occidente Venezolano". Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela.
6. Crabtree, M.; Eslinge, D.; Fletcher, P.; Johnon, A; Miller, M.; King, G. "Lucha contra incrustaciones. Remoción y prevención". Oilfield Review, 1999, pp 30-49.
7. Degremont. (1991). "Water Treatment Handbook". (6a. ed).
8. Hair, J.F.; Anderson, R.E.; Tathan R.L.; Black. W.C.(1999). "Análisis Multivariante". Prentice Hall Iberia. Madrid
9. "Hardwater", [Página Web en Línea], Disponible: <http://www.chem1.com/CQ/hardwater.html>. [Consulta: 2009, octubre 18].
10. "Industrias Ionis". Naturaleza del Agua, [Página Web en Línea], Disponible: <http://www.ionis.com.htm> [Consulta 2009, octubre 10].

11. Industrias Merus. [Página Web en Línea], Disponible:  
[http://www.merusonline.com/images/stories/merus\\_eigene/pipefullscale.jpg](http://www.merusonline.com/images/stories/merus_eigene/pipefullscale.jpg). [Consulta 2009, octubre 22]
12. Jacobsom, R. (2002). "Excel 2002 Macros y Visual Basic". (1a. ed.).Madrid.
13. Kemmer F.; McCallion J. (1995) "Manual del Agua su naturaleza, tratamiento y aplicaciones". Nalco Chemical Company, México.
14. Langelier, W. F. (1936) "The analytical Control of anti-corrosion water treatment". J.Am Water Works assoc. Vol.28, pp. 1500
15. Mata, C. (2007) "Polisacáridos naturales como agentes anti-incrustantes". Universidad Simón Bolívar, Caracas, Venezuela.
16. Nalco. (2004) "Trends and Advances in Scale Control". Bulletin B-346.
17. Oddo, J.E; Tomsom, M.B. ( 1981.)"Simplified calculation of CaCO<sub>3</sub>, saturation at high temperature and pressures in brinies solutions". pp.1583-90.
18. Ostroff, A.G. (1979). "Introduction to oilfield water technology". (2a.ed.). National Association of Corrosion Engineers. Houston, Texas, 1979, pp. 394.
19. Perez, R. (2005) "Predicción de Incrustaciones de CaCO<sub>3</sub> en Líneas de Producción de Crudo". PDVSA-Maracaibo.
20. Prisyazhniuk, V. (2005) "Pronosticating scale forming properties of water". Israel.
21. Richarson, SM.; McSween HY. (1999). "GeoChemistry: Pathways and Process Englewood Cliffs" Nueva Jersey, EE.UU, Prentice Hall Inc.
22. Ryzar, J.W. (1944) "A new index for determining amount of calcium carbonate scale formed by water". J. Am water works assoc.. Vol. 36, pp. 472.

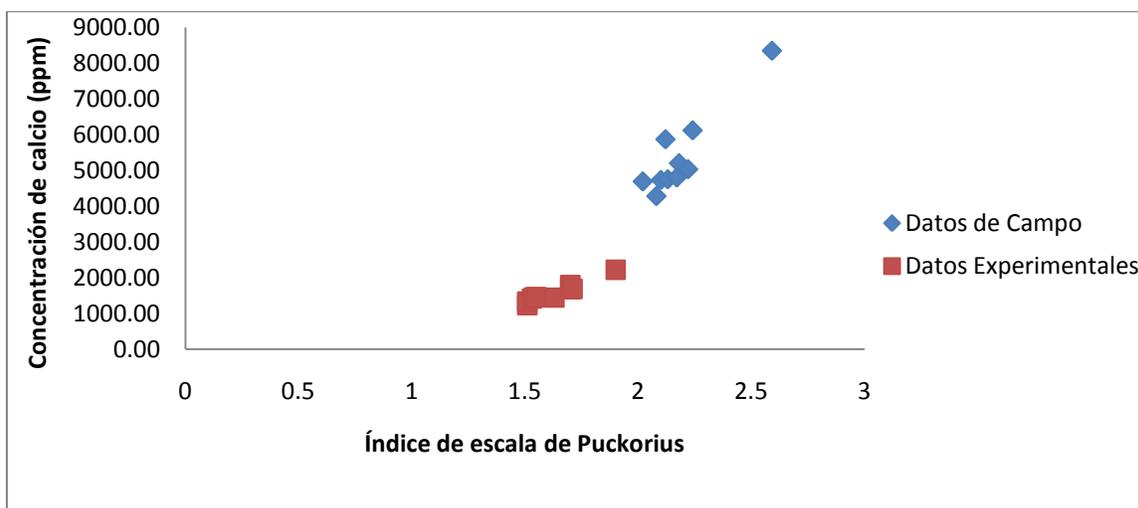
23. Sánchez, J. (1988) “Especies Carbonatadas” Universidad de Salamanca. Departamento de geología. España.
24. Scenna, N. (1999). “Modelado, Simulación y Optimización de Procesos químicos”. (1a. ed.).Argentina.
25. Spiegel, M.; Stephens, L. (2005). “Estadística” Mc Graw Hill México.
26. Stiff, H.A; Davis, L.E. (1952.) “A method for predicting the technology of oil field waters to deposit calcium carbonate”. Vol 1, pp. 195.
27. “Thekno”, [Página Web en Línea], Disponible:  
<http://www.parkblau.com/documentos/thekno.pdf>. [Consulta 2009, mayo 06].

APÉNDICES

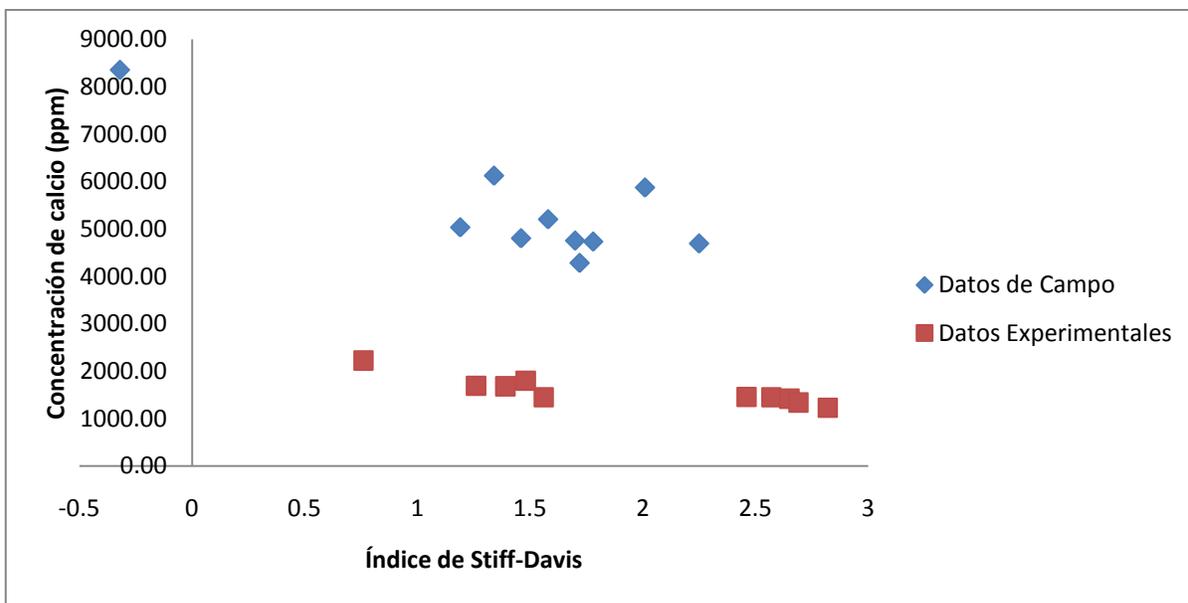
APÉNDICE A. Comportamiento de las aguas de producción de campo y experimentales, ante variaciones en la concentración de calcio y pH.



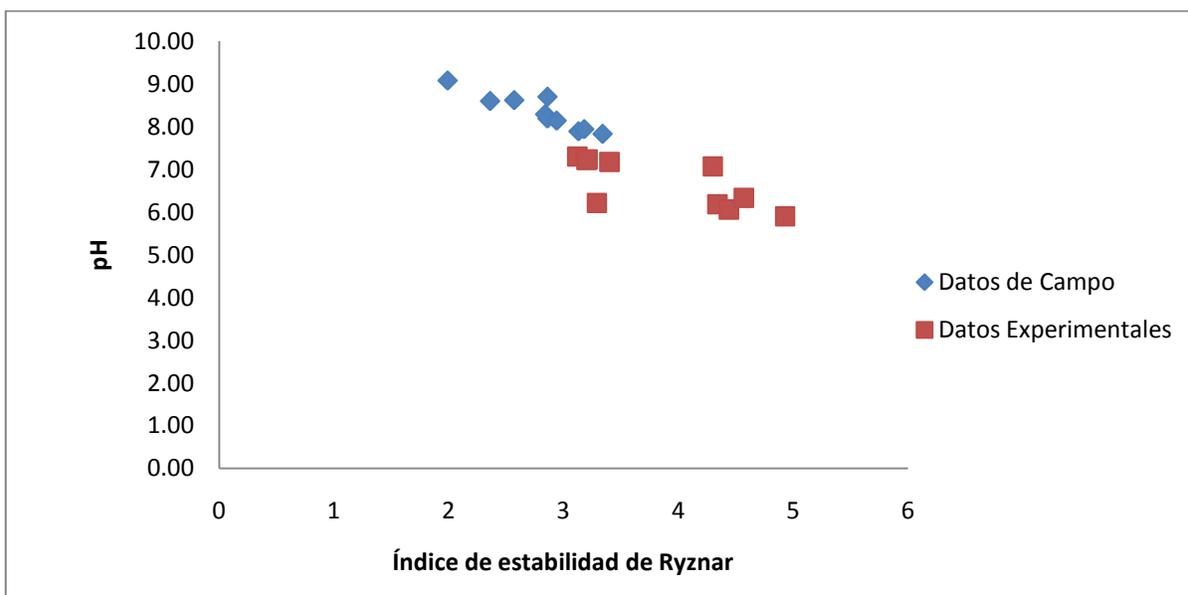
**Figura 28** Comparación de la influencia de la concentración de calcio en el Índice de estabilidad de Ryznar, tanto en pruebas de campo como experimentales



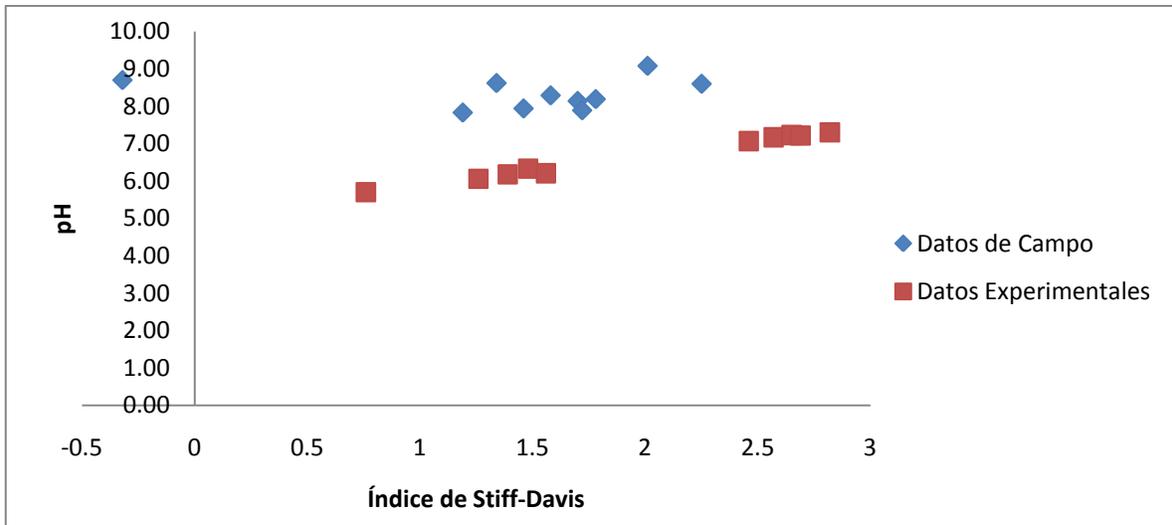
**Figura 29** Comparación de la influencia de la concentración de calcio en el Índice de escala de Puckorius, tanto en pruebas de campo como experimentales



**Figura 30** Comparación de la influencia de la concentración de calcio en el Índice de escala de Stiff-Davis, tanto en pruebas de campo como experimentales



**Figura 31** Comparación de la influencia del pH en el Índice de estabilidad de Ryznar, tanto en pruebas de campo como experimentales



**Figura 32** Comparación de la influencia del pH en el Índice de Stiff-Davis, tanto en pruebas de campo como experimentales

**APÉNDICE B. Cálculo de alcalinidad.**

A partir de los datos suministrados de concentración y pH se calcula la alcalinidad por medio de la Figura 12 (Diagrama de estabilidad de Langelier).

Para ingresar al gráfico, inicialmente se calcula el logaritmo base 10 de cada una de las concentraciones, luego estos se ubican en eje de las ordenadas, se unen con el pH correspondiente y el punto de corte con las líneas de alcalinidad de la región de calcio es el valor buscado; en la Tabla 12 se muestran dichos valores por prueba.

**Tabla 12** Valores de alcalinidad de calcio en función del logaritmo de la concentración y el pH

| Prueba | pCa  | pH   | Alcalinidad |
|--------|------|------|-------------|
| 1      | 3,25 | 6,33 | 25,63       |
| 2      | 3,09 | 7,30 | 20,30       |
| 3      | 3,35 | 5,90 | 32,50       |
| 4      | 3,13 | 7,22 | 20,20       |
| 5      | 3,23 | 6,06 | 25,89       |
| 6      | 3,16 | 7,07 | 21,33       |
| 7      | 3,16 | 6,21 | 23,48       |
| 8      | 3,16 | 7,17 | 21,08       |
| 9      | 3,23 | 6,18 | 25,44       |
| 10     | 3,15 | 7,23 | 20,68       |

### APÉNDICE C. Cálculo de la constante de equilibrio de la reacción de formación de carbonato de calcio

Las pruebas experimentales que se desarrollaron para simular aguas de producción utilizan las siguientes proporciones de soluciones mostradas en la Tabla 13, para preparar las mismas basándose en la norma NACE TM0374.

**Tabla 13** Composición química de las aguas sintéticas utilizadas en pruebas de precipitación de carbonato de calcio según la norma NACE TM0374

| Solución 1  | Solución 2                |
|---|---------------------------|
| 12,15 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 7,37 g/l $\text{NaHCO}_3$ |
| 3,68 g/l $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  | 33,00 g/l $\text{NaCl}$   |
| 33,00 g/l $\text{NaCl}$                             | -                         |

A partir de la Tabla 13 mostrada anteriormente y por medio de relación estequiométrica se hallaron cada uno de los valores de concentración de bicarbonato de calcio e hidrógeno, que son los siguientes:

- Composición de calcio 2808,68 ppm.
- Composición de bicarbonato de calcio 5432,38 ppm.
- Composición de hidrógeno.

Una vez que se tienen las relaciones de composición para las aguas de producción se calculó la concentración de bicarbonato de calcio e hidrógeno correspondiente a las pruebas suministradas, que se presentan en la Tabla 14.

**Tabla 14** Concentraciones de bicarbonato de calcio e hidrógeno en función de la concentración de calcio por prueba

| Prueba | Calcio mg/l | Calcio mol/l | Bicarbonato mg/l | Bicarbonato mol/l | Hidrogeno mol/l |
|--------|-------------|--------------|------------------|-------------------|-----------------|
| 1      | 1798,00     | 0,05         | 3477,65          | 0,11              | 0,03            |
| 2      | 1229,00     | 0,04         | 2377,10          | 0,08              | 0,02            |
| 3      | 2224,00     | 0,07         | 4301,60          | 0,14              | 0,03            |
| 4      | 1337,00     | 0,04         | 2585,99          | 0,08              | 0,02            |
| 5      | 1690,00     | 0,05         | 3268,75          | 0,11              | 0,02            |
| 6      | 1457,00     | 0,04         | 2818,09          | 0,09              | 0,02            |
| 7      | 1447,00     | 0,04         | 2798,75          | 0,09              | 0,02            |
| 8      | 1448,00     | 0,04         | 2800,68          | 0,09              | 0,02            |
| 9      | 1680,00     | 0,05         | 3249,41          | 0,10              | 0,02            |
| 10     | 1418,00     | 0,04         | 2742,66          | 0,09              | 0,02            |

Por medio de los datos de la Tabla 14 se calculo la constante de equilibrio de la siguiente manera:

$$k = \frac{[Ca^{++}] \times [HCO_3^-]}{[H^+]}$$

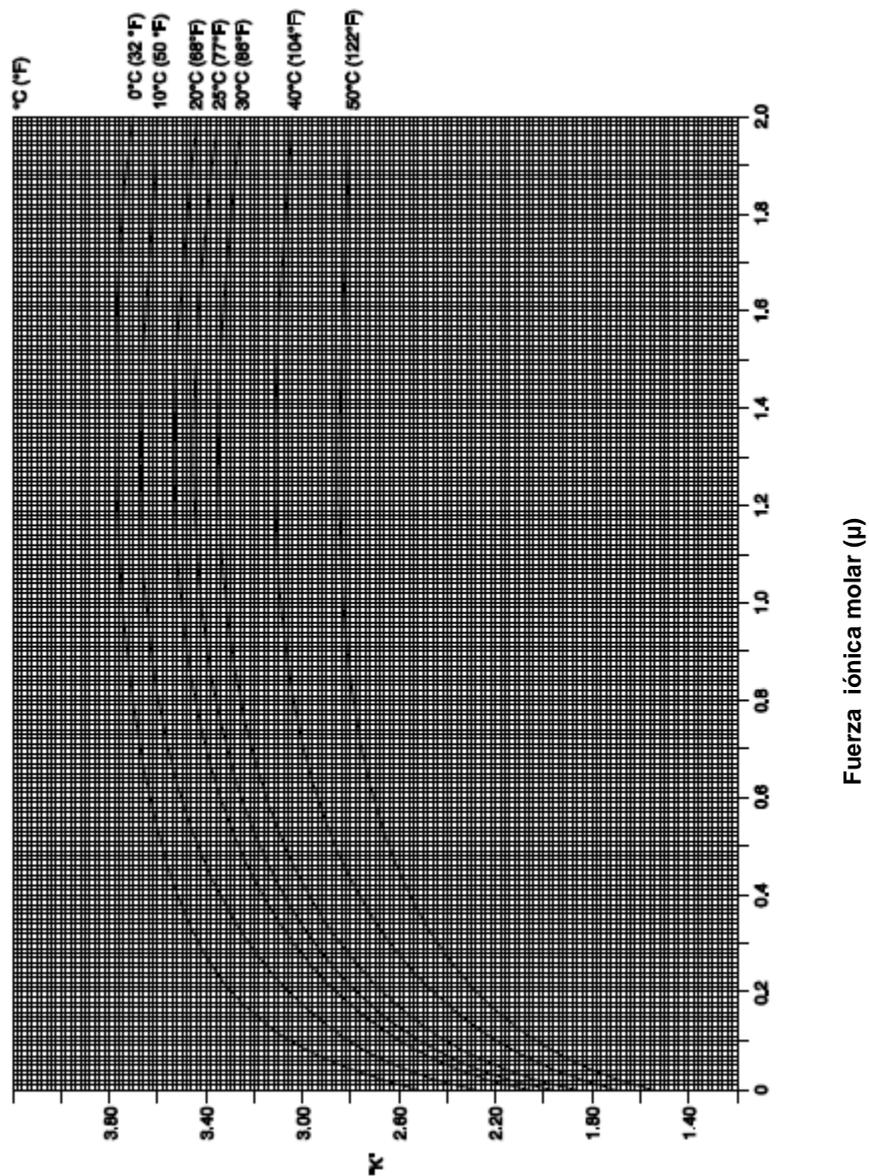
$$k = \frac{0,05 \times 0,11}{0,03} = 0,22$$

**Tabla 15** Constante de equilibrio molar de cada una de las pruebas estudiadas

| Prueba | k    |
|--------|------|
| 1      | 0,22 |
| 2      | 0,15 |
| 3      | 0,28 |
| 4      | 0,17 |
| 5      | 0,21 |
| 6      | 0,18 |
| 7      | 0,18 |
| 8      | 0,18 |
| 9      | 0,21 |
| 10     | 0,18 |

Existe otra forma de calcular la constante de equilibrio que es la que se utiliza en el índice de Stiff-Davis, la cual es la siguiente:

En primer lugar se calcula la fuerza iónica molar del sistema incrustante y luego mediante la Figura 33 y un ajuste a dichas curvas se obtiene el valor de la constante de equilibrio.



**Figura 33** Constante de equilibrio en función de la fuerza iónica molar (Brackish Water,web 2010).

El ajuste de las curvas presentes en la Figura 33 es la siguiente:

$$k = (0,0016 \cdot T + 0,5528) \cdot \mu^3 + (0,002 \cdot T^2 - 0,0142 \cdot T - 2,26995) \cdot \mu^2 + (-0,0004 \cdot T^2 + 0,00266 \cdot T + 2,907) \cdot \mu + (-0,0206 \cdot T + 2,598)$$

$$k = (0,0016 \cdot (25) + 0,5528) \cdot 0,11^3 + (0,002 \cdot (25)^2 - 0,0142 \cdot (25) - 2,26995) \cdot (0,11)^2 + (-0,0004 \cdot (25)^2 + 0,00266 \cdot (25) + 2,907) \cdot 0,11 + (-0,0206 \cdot 2,598)$$

$$k = 0,19$$

**Tabla 16** Constante de equilibrio molar de cada una de las pruebas estudiadas, de forma gráfica

| Prueba | k    |
|--------|------|
| 1      | 0,19 |
| 2      | 0,08 |
| 3      | 0,28 |
| 4      | 0,10 |
| 5      | 0,16 |
| 6      | 0,12 |
| 7      | 0,12 |
| 8      | 0,12 |
| 9      | 0,16 |
| 10     | 0,11 |

**APÉNDICE D. Cálculo de la presión parcial de dióxido de carbono**

Para el cálculo de la presión parcial de dióxido de carbono es necesaria la fuerza iónica molar de cada una de las muestras, una vez que se tenga dichos valores por medio de la Tabla 5 se obtienen tales presiones de forma directa o en algunos casos realizando una interpolación lineal de los mismos. En la Tabla 17 se presentan las presiones parciales de dióxido de carbono correspondientes a la cada una de las pruebas.

**Tabla 17** Presión parcial de dióxido de carbono para cada una de las muestras

| <b>Prueba</b> | <b>Presión parcial de CO<sub>2</sub></b> |
|---------------|--|
| 1             | 1,10                                     |
| 2             | 1,13                                     |
| 3             | 1,17                                     |
| 4             | 1,15                                     |
| 5             | 1,15                                     |
| 6             | 1,15                                     |
| 7             | 1,15                                     |
| 8             | 1,15                                     |
| 9             | 1,15                                     |
| 10            | 1,15                                     |

**APÉNDICE E. Cálculo del Índice de saturación de Langelier****1. Cálculo del pH de saturación (pH<sub>s</sub>)**

$$\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pAlkM} - \text{pk}$$

$$\text{pH}_s = 3,25 + 1,41 - (-0,65)$$

$$\text{pH}_s = 5,31$$

**2. Cálculo del Índice de saturación de Langelier**

$$\text{LS} = \text{pH} - \text{pH}_s$$

$$\text{LS} = 6,33 - 5,31$$

$$\text{LS} = 1,02$$

**APÉNDICE F. Cálculo del Índice de estabilidad de Ryznar****1. Cálculo del pH de saturación (pH<sub>s</sub>)**

$$\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pAlkM} - \text{pk}$$

$$\text{pH}_s = 3,25 + 1,41 - (-0,65)$$

$$\text{pH}_s = 5,31$$

**2. Cálculo del índice de estabilidad de Ryznar**

$$\text{RSI} = 2\text{pH}_s - \text{pH}$$

$$\text{RSI} = 2(5,31) - 6,33$$

$$\text{RSI} = 10,62 - 6,33$$

$$\text{RSI} = 4,30$$

**APÉNDICE G. Cálculo del Índice de escala de Puckorius****1. Cálculo del pH de equilibrio (pHeq)**

$$\text{pHeq} = 1,465 \times \log[\text{AlkM}] + \text{Ct}$$

$$\text{pHeq} = (1,465 \times 1,41) + 1,465$$

$$\text{pHeq} = 2,04 + 1,465$$

$$\text{pHeq} = 3,51$$

**2. Cálculo del pH de saturación pH<sub>s</sub>**

$$\text{pH}_s = \text{pCa} + \text{pAlkM} - \text{pk}$$

$$\text{pH}_s = 3,25 + 1,41 - (-0,65)$$

$$\text{pH}_s = 5,31$$

**3. Cálculo del Índice de escala de Puckorius**

$$\text{PSI} = 2\text{pHeq} - \text{pH}_s$$

$$\text{PSI} = 2(3,51) - 5,31$$

$$\text{PSI} = 7,01 - 5,31$$

$$\text{PSI} = 1,70$$

**APÉNDICE H. Cálculo del Índice de Stiff-Davis****1. Cálculo de la fuerza iónica molar**

$$\mu = \frac{1}{2} (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + C_3 Z_3^2 + \dots + C_n Z_n^2)$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0,05 * (2)^2)$$

$$\mu = 0,11$$

**2. Cálculo del pH de saturación (pH<sub>s</sub>)**

$$\text{pH}_s = K + \text{pCa} + \text{pAlk}$$

$$\text{pH}_s = 0,19 + 3,25 + 1,14$$

$$\text{pH}_s = 4,58$$

**3. Cálculo de Índice de Stiff-Davis**

$$\text{SI} = \text{pH} - \text{pH}_s$$

$$\text{SI} = 6,33 - 4,58$$

$$\text{SI} = 1,75$$

**APÉNDICE I. Cálculo del Índice de Oddo-Thomson**

**1. Cálculo del logaritmo de concentración acuosa de dióxido de carbono.**

$$\log C_{\text{aq}}^{\text{CO}_2} = \log P_{\text{CO}_2} - 2,212 - 6,51 \times 10^{-3}T + 10,19 \times 10^{-6}T^2 - 1,29 \times 10^{-5}P \\ - 0,77\sqrt{\mu} - 0,059\mu$$

$$\log C_{\text{aq}}^{\text{CO}_2} = \log(1.10) - 2,212 - 6,51 \times 10^{-3}(77) + 10,19 \times 10^{-6}(77)^2 - 1,29 \\ \times 10^{-5}(1.10) - 0,77\sqrt{0.11} - 0,059(0.11) \\ \log C_{\text{aq}}^{\text{CO}_2} = -2,64$$

**2. Cálculo del Índice de Oddo-Thomson**

$$Is = \log \left[ \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{HCO}_3^-)^2}{C_{\text{aq}}^{\text{CO}_2}} \right] + 3,63 + 8,68 \times 10^{-3}T + 8,55 \times 10^{-6}T^2 - 6,56 \times 10^{-5}p \\ - 1.067(\mu)^{\frac{1}{2}} + 0.599(\mu)$$

$$Is = \log[(0.05) \cdot (0.11)^2] - (-2.64) + 3,63 + 8,68 \times 10^{-3}(77) + 8,55 \times 10^{-6}(77)^2 - 6,56 \\ \times 10^{-5}(1.10) - 1.067(0.11)^{\frac{1}{2}} + 0.599(0.11)$$

$$Is = 3,96$$

**APÉNDICE J. Cálculo del área de incrustación**

$$A = -0,148 + 8,5 \times 10^{-5} \cdot T \cdot \text{CCaCO}_3$$

$$A = -0,148 + 8,5 \times 10^{-5} \cdot 77.3042$$

$$A = \frac{1}{(-0,148 + 8,5 \times 10^{-5} \cdot 77.3042) \frac{\text{mes}}{\text{sq. ft}}} = 0,005\text{m}^2$$

$$\frac{0,09290\text{m}^2}{1\text{sq. ft}}$$

**APÉNDICE K. Manual de operación del programa**

El presente programa se basa en el cálculo de 5 modelos predictivos de incrustaciones, a partir de concentraciones de calcio y pH de aguas de producción, se aplica solo en casos donde la temperatura se mantiene constante a 25°C, concentración de calcio desde 100 - 100000 ppm, pH entre 2 - 9, alcalinidad de calcio de 6 - 400 ppm y fuerza iónica molar entre 0.001 - 0.5; el cual funciona de la siguiente manera:

1. En la hoja de inicio se encuentra un menú detallado, donde usted puede escoger el cálculo a realizar
2. Antes de seleccionar el modelo predictivo a desarrollar se deben realizar cálculos previos de las propiedades del agua, existen varias opciones de ingresos de los datos; una donde cada usuario introduce los datos que desea analizar de forma manual en la hoja de propiedades de agua y/o seleccionando los datos directamente de un libro de Excel<sup>R</sup> llamado incrustaciones.
3. Seguidamente se hace click en las propiedades fisicoquímicas que son indispensables para cada uno de los índices:
  - a. Para los Índices de Langelier, Ryznar, Puckorius se calcula la alcalinidad (que consiste en introducir datos de logaritmo de calcio y pH, los cuales se colocan en la casilla correspondiente a la prueba), concentración de bicarbonato de calcio e hidrógeno y la constante de equilibrio caso 1.
  - b. El índice de Stiff-Davis requiere el cálculo de la fuerza iónica molar y la constante de equilibrio caso 2.
  - c. En índice de Oddo-Thomson se selecciona la opción de cálculo de la presión parcial de dióxido de carbono, donde al igual que el caso de la alcalinidad se debe introducir datos para poder conocer dicho valor, pero en este caso el

cálculo se realiza es por medio de la fuerza iónica molar, calculado en el punto anterior.

4. Usted seleccionará en el menú inicio el índice que desea aplicar a las muestras de aguas de producción, donde se muestra la tendencia de las mismas de forma directa.
5. Adicionalmente se puede calcular el área de incrustación con solo introducir la concentración de bicarbonato de calcio promedio de las muestras analizadas.
6. En las hojas de propiedades de las aguas de producción, índices de saturación y área de incrustación se encuentran unos botones llamados limpiar, los cuales borran los cálculos realizados en dichas hojas en caso de utilizar nuevos datos.