



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Metodología de Elección y Modelo de Diseño de Tratamientos Ácidos para Remediar Daño de Formación por Finos en Areniscas.**

**Diana Elizabeth Coral Rodríguez**

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía  
Medellín, Colombia  
2017

# **Metodología de Elección y Modelo de Diseño de Tratamientos Ácidos para Remediar Daño de Formación por Finos en Areniscas.**

**Diana Elizabeth Coral Rodríguez**

Tesis presentada como requisito parcial para optar por el título de:

**Maestría en Ingeniería - Ingeniería Química**

Director:

M.Sc. Marco Antonio Ruiz Serna

Codirector:

Ph.D. Farid Bernardo Cortés Correa

Línea de Investigación:

Daño de Formación y Estimulación de pozos

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación Yacimientos de Hidrocarburos

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas, Escuela de Procesos y Energía

Medellín, Colombia

2017

A mi padre, porque jamás habrá otra persona en el mundo que se tome el tiempo de escucharme como él lo hacía. A mi mamá, mis hermanos y sobrinos por ser mi soporte, mi fuerza y todo lo que tengo en este mundo. A todos mis amigos ingenieros de petróleos que pasan tiempos de crisis.

“Soledad era independencia, yo me la había deseado y la había conseguido al cabo de largos años. Era fría, es cierto, pero también era tranquila, maravillosamente tranquila y grande, como el tranquilo espacio frío en que se mueven las estrellas”

Hermann Hesse

# Agradecimientos

El tema de esta tesis surgió a partir de la red Sinergias creada para la investigación y desarrollo de herramientas de diagnóstico y remediación del daño de formación. Agradezco a las empresas Hocol, Equión, Ecopetrol, al Instituto Colombiano del Petróleo y a la Universidad Nacional de Colombia por el patrocinio inicial de este proyecto.

Por la oportunidad y asesoría agradezco a los profesores Marco Ruiz, Farid Cortés y Richard Zabala.

Por acompañarme en el proceso de aprendizaje y en la realización de la propuesta con sus ideas y su conocimiento, agradezco a los ingenieros y amigos Jaime Ávila, Paula Bueno, Ivan Mozo, Cristian Pernet, Cristian Herrera, Daniel Cartagena y en especial a mis mejores amigos Mario Rosero y Jeniffer Caballero.

Por recordarme siempre el valor de la humildad y el poder de una oración, gracias infinitas a mi familia y en especial a mi mamá.

Gracias a todos los que hicieron parte de esta etapa que engloba mi crecimiento profesional y personal en estos últimos tres años.

# RESUMEN

Una arenisca tiene una gran diversidad de compuestos minerales y condiciones petrofísicas que hacen compleja la elección de tratamientos y el modelamiento de su interacción con la roca. El diseño de tratamientos debe garantizar compatibilidad absoluta con el yacimiento. La incompatibilidad del tratamiento bajo cualquier condición respecto a los fluidos de yacimiento, los compuestos minerales, las propiedades petrofísicas, el tipo de daño de formación, puede desencadenar el incremento del daño de formación. Además, abarcar todas las opciones de tratamientos disponibles en el mercado y a la vez todas las características de un pozo específico, resulta imposible si no se cuenta con una herramienta computacional de elección de tratamientos. Por otro lado, la química asociada a la acidificación matricial no es fácil de modelar. El modelamiento debe incluir ecuaciones estequiométricas por ácido y componente de roca y condiciones de alta temperatura y presencia de finos arcillosos cambian la dinámica de reacción y complican el escenario de predicción.

Con el fin de establecer una metodología para elegir tratamientos, se construyó una herramienta computacional para elegir y diseñar tratamientos ácidos para formaciones tipo arenisca dañadas por migración de finos a escala de laboratorio. El modelo de elección de tratamientos se basa en la metodología propuesta por Kalfayan adicionando escenarios diferentes al ácido convencional; como ácidos orgánicos, sistemas tipo buffer y tipo retardados, quelantes y aditivos. Para completar el diseño se realiza la predicción del consumo ácido con la formación a partir del modelo de Bryant. El modelamiento de la interacción roca-ácido se realiza para ácido convencional y datos de una arenisca tomados de literatura. También se propone un esquema de escalamiento que se puede considerar para futuros trabajos de investigación. El resultado del modelamiento permite conocer el tratamiento más compatible y una calificación cuantitativa respecto a otros posibles tratamientos junto con variables de diseño como: predicción de gasto ácido y mineral.

**Palabras clave:** daño de formación, fino, ácido, metodología de selección, diseño de tratamientos, interacción roca-ácido

# ABSTRACT

A sandstone reservoir is formed by a great variety of mineral compounds under several petrophysical conditions that make highly complex the selection of treatments and the modeling of its interaction with the rock. The design of treatments must guarantee absolute reservoir-treatment compatibility. Incompatibility of treatment under any condition regarding reservoir fluids, mineral compounds, petrophysical properties, type of formation damage, can increase formation damage. In addition, take into account all the treatment options available in the market and all the characteristics of a specific well all together, is impossible if there is no computational tools for selection. On the other hand, the chemistry associated with matrix acidification is not easy to model, because it involves: stoichiometric equations by acid and rock component, high temperature conditions, and presence of clay fines which change the reaction dynamics and complicate the prediction scenario.

In order to establish a method to choose treatments, a computational tool was built to choose and design acid treatments for sandstone formations damaged by fine migration to laboratory scale. The modeling of treatment selection is based on the methodology proposed by Kalfayan by adding different scenarios to the conventional acid; such as organic acids, buffer and retardants-type systems, chelators and additives. To complete the design, the prediction of the acid consumption with the rock is made based on the Bryant model. Rock-acid interaction modeling includes validation whit conventional *sand-mud acid* literature scenario. A proposal for escalation was also proposed and can be considered for future research work. Modeling allows to choose the most compatible treatment and a quantitative ranking with respect to other possible treatments, with design variables such as: mineral and acid consumption prediction.

**Keywords:** formation damage, fines, wells stimulation, fines remediation, selection methodology, treatments design.

# CONTENIDO

RESUMEN .....	V
CONTENIDO.....	VII
LISTA DE TABLAS.....	X
LISTA DE DIAGRAMAS .....	X
LISTA DE FIGURAS .....	XII
LISTA DE SÍMBOLOS .....	XII
INTRODUCCIÓN .....	1
<b>1. GENERALIDADES.....</b>	<b>3</b>
1.1. Justificación.....	3
1.2. Objetivos .....	4
1.3. Consideraciones .....	5
1.4. Antecedentes .....	5
<b>2. ARENISCAS Y ACIDIFICACIÓN .....</b>	<b>7</b>
2.1. Composición Mineral de las Areniscas.....	7
2.2. Características de las Partículas Finas.....	9
2.2.1. Finos Arcillosos:.....	10
2.2.2. Finos No Arcillosos: .....	12
2.3. Daño de Formación por Finos .....	13
2.4. Acidificación Matricial en Areniscas.....	14
2.4.1. Tratamientos Ácidos: .....	15
2.4.2. Aditivos:.....	20
2.4.3. Química de Acidificación:.....	21
2.4.4. Cinética de Reacción: .....	24
2.4.5. Balance de masa: .....	25

<b>3. METODOLOGÍA SELECCIÓN DE ÁCIDOS.....</b>	<b>27</b>
3.1. Construcción de la Metodología .....	29
3.2. Árbol de Decisión .....	29
3.3. Estructura Computacional.....	32
3.3.1. Datos de Entrada:.....	35
3.3.2. Reajuste de Datos de Entrada:.....	36
3.3.3. Rutinas de elección: .....	37
3.3.4. Evaluación de Respuesta del Software: .....	37
3.3.5. Impresión de Resultados:.....	40
<b>4. MODELO INTERACCIÓN ROCA-ÁCIDO .....</b>	<b>42</b>
4.1. Modelo de Cuatro Parámetros: .....	44
4.2. Modelo Matemático en Coordenadas Lineales .....	46
4.3. Modelo Matemático en Coordenadas Radiales.....	50
4.4. Modelo Numérico .....	54
4.5. Modelo Computacional.....	56
<b>5. RESULTADOS .....</b>	<b>58</b>
5.1. Resultados Metodología de Selección de Ácidos.....	58
5.1.1. Pozo A.....	58
5.1.2. Pozo B.....	64
5.1.3. Pozo C.....	68
5.2. Resultados Modelamiento Núcleo.....	70
5.2.1. Análisis del Cambio de Concentración Ácida .....	70
5.2.2. Análisis del Cambio de Concentración Mineral .....	74
<b>6. CONCLUSIONES-RECOMENDACIONES.....</b>	<b>80</b>
<b>A. ANEXO: SELECCIÓN TRATAMIENTOS .....</b>	<b>87</b>
1. Pickling .....	88
2. Desplazamiento de Solventes .....	89
1. Desplazamiento de Agua de Formación .....	90

2.	Preflujo Ácido .....	90
3.	Tratamiento Principal.....	93
3.1.	Ácidos Orgánicos.....	93
3.2.	Ácidos Buffer .....	94
3.3.	Ácidos Retardados.....	95
3.4.	HF + Quelantes .....	95
4.	<i>Overflush</i> .....	96
5.	Divergente.....	96
<b>B.</b>	<b>ANEXO: SELECCIÓN ESTABILIZADORES.....</b>	<b>93</b>
1.	Control de Minerales de Hierro .....	93
2.	Estabilizador de Finos.....	94
2.1.	Iones Metálicos Hidrolizables: .....	95
2.2.	Polímeros Orgánicos Catiónicos (COPs): .....	96
2.3.	Organosilane: .....	97
2.4.	Proceso de Polimerización Adsorbido (SAP) .....	98
2.5.	Nanopartículas .....	99
2.6.	Modificadores de Potencial Zeta .....	99
	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>101</b>
	<b>GLOSARIO.....</b>	<b>109</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Información de pozos colombianos dañados por finos. A partir de (34) .....	6
Tabla 2. Posibles minerales presentes en una arenisca. Modificado de (40) .....	8
Tabla 3. Mineralogía típica de una arenisca (8,12) .....	9
Tabla 4. Minerales sensibles a daño de formación. Modificado de (2) .....	9
Tabla 5. Clasificación de material fino. A partir de (5,35) .....	9
Tabla 6. Morfología y problemas causados por minerales arcillosos. Modificado de (1,43) .....	10
Tabla 7. Clasificación de tratamientos ácidos para areniscas .....	16
Tabla 8. Condiciones generales para elección de tratamientos. Tomado de (2,5,6) .....	30
Tabla 9. Recomendaciones de la aplicación de tratamientos en presencia de arcillas .....	33
Tabla 10. Datos de entrada de metodología de selección de tratamientos .....	35
Tabla 11. Puntaje de condiciones específicas y Puntaje total por etapa .....	38
Tabla 12. Calificación por puntos para elección de modelo de interacción roca-ácido .....	44
Tabla 13. Parámetros cinéticos dimensionales .....	49
Tabla 14. Resumen de ecuaciones del modelo matemático en coordenadas lineales .....	40
Tabla 15. Modelo matemático en coordenadas radiales .....	43
Tabla 16. Datos de entrada modelo de interacción roca-ácido .....	56
Tabla 17. Datos de entrada para el pozo A .....	58
Tabla 18. Tratamientos recomendados para remediar daño por finos en pozo A .....	64
Tabla 19. Datos de entrada para el pozo B .....	65
Tabla 20. Tratamientos recomendados para remediar daño por finos en pozo B .....	67
Tabla 21. Datos de entrada para el pozo C .....	68
Tabla 22. Tratamientos recomendados para remediar daño por finos en pozo C .....	69
Tabla 23. Datos de entrada para modelamiento roca-ácido en núcleo. Tomado de (8,82,118) .....	70
Tabla 24. Lista de tratamientos para diferentes etapas de acidificación .....	87
Tabla 25. Lista estabilizadores de minerales de hierro y finos. ....	93

## LISTA DE DIAGRAMAS

Diagrama 1. Proceso de estimulación en n etapas. A partir de (2) .....	29
Diagrama 2. Algoritmo de decisión para la elección de tratamientos .....	32
Diagrama 3. Diagrama de tratamientos a aplicar en función de presencia de finos arcillosos .....	25
Diagrama 4. Estructura de simulación .....	57
Diagrama 5. Diagrama del modelo computacional para solucionar el sistema de ecuaciones .....	58
Diagrama 6. Resultados etapa Pickling para pozo A .....	59

Diagrama 7. Resultados etapa desplazamiento de solventes para pozo A .....	60
Diagrama 8. Resultados etapa desplazamiento de salmuera para pozo A.....	60
Diagrama 9. Resultados etapa Preflujo para pozo A.....	61
Diagrama 10. Resultados tratamiento principal para pozo A.....	62
Diagrama 11. Resultados de etapa <i>Overflush</i> para pozo A.....	63
Diagrama 12. Resultados de la etapa de desplazamiento de divergente para pozo A.....	63
Diagrama 13. Resultados tratamiento principal para pozo B .....	66
Diagrama 14. Tratamientos para lavado de tubería: HCl y H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	88
Diagrama 15. Tratamientos para lavado de tubería: ácido fluobórico y Near Neutral .....	88
Diagrama 16. Tratamientos para lavado de tubería: ácidos orgánicos (129) .....	88
Diagrama 17. Inhibidor de corrosión .....	89
Diagrama 18. Tratamientos para garantizar compatibilidad crudo- tratamiento .....	89
Diagrama 19. Tratamientos para garantizar compatibilidad salmuera-tratamiento. Cloruro de Amonio (5).....	90
Diagrama 20. Tratamientos para garantizar compatibilidad salmuera-tratamiento. Ácido clorhídrico (5).....	90
Diagrama 21. Preflujo y tratamiento en presencia de clorita/glaucionita o zeolitas (6,7).....	91
Diagrama 22. Preflujo y tratamiento principal convencional. Modificado de (5).....	92
Diagrama 23. Preflujo con ácido acético y ácido fórmico.....	93
Diagrama 24. Tratamiento principal con ácidos orgánicos: ácido fórmico.....	93
Diagrama 25. Tratamiento principal con ácidos orgánicos: ácido acético y ácido cítrico .....	94
Diagrama 26. Tratamiento principal con sistemas buffer: ácido acético, fórmico y cítrico .....	94
Diagrama 27. Tratamiento principal con sistemas buffer: ácido fosfónico .....	94
Diagrama 28. Tratamiento principal con sistemas ácidos retardados: ácido fluobórico y SHF.....	95
Diagrama 29. Tratamiento principal con sistemas ácidos retardados: SGMA.....	95
Diagrama 30. Tratamiento principal con HF más quelantes.....	95
Diagrama 31. <i>Overflush</i> con ácido acético y cítrico .....	96
Diagrama 32. <i>Overflush</i> con EGMBE .....	96
Diagrama 33. <i>Overflush</i> con HCl y NH <sub>4</sub> Cl.....	96
Diagrama 34. Aditivos para el control de minerales de hierro: Ácido Acético y HCl.....	94
Diagrama 35. Aditivos para el control de minerales de hierro: Ácido Cítrico.....	94
Diagrama 36. Estabilizador de finos: Iones metálicos hidrolizables .....	95
Diagrama 37. Estabilizador de finos: Estabilizador de finos minerales (MFS) .....	96
Diagrama 38. Estabilizador de finos: Organosilane .....	97
Diagrama 39. Estabilizador de finos: Proceso de Polimerización Adsorbido (SAP) .....	98
Diagrama 40. Estabilizador de finos: Nanopartículas (NPs).....	99
Diagrama 41. Estabilizadores de finos: Modificadores de potencial Zeta .....	100

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Campos colombianos que presentan daño de formación por finos. A partir de (34) .....	6
Figura 2. Estructura cristalina de la Caolinita. Modificado de (42) .....	11
Figura 3. Estructura cristalina de la Illita. Modificado de (42) .....	11
Figura 4. Estructura cristalina de la Montmorillonita. Modificado de (42) .....	12
Figura 5. Estructura cristalina de la Clorita. Modificado de (45) .....	12
Figura 6. Interacción de las partículas y el medio poroso. Modificado de (1) .....	13
Figura 7. Acidificación matricial en areniscas y agujeros de gusano en carbonatos. Tomado de (5) .....	14
Figura 8. Volumen de control para modelo matemático en coordenadas lineales.....	46
Figura 9. Volumen de control para modelo matemático en coordenadas radiales .....	50
Figura 10. Corte transversal del volumen de control.....	50
Figura 11. Cambio de concentración de HF en el tiempo .....	71
Figura 12. Concentración de HF vs Distancia a diferentes VP.....	71
Figura 13. Concentración de ácido HF y $H_2SiF_6$ en el tiempo.....	72
Figura 14. Concentración de ácidos HF y $H_2SiF_6$ vs distancia a 10 VP .....	73
Figura 15. Concentración de ácidos HF y $H_2SiF_6$ vs distancia a 50 VP .....	73
Figura 16. Concentración de $H_2SiF_6$ vs Distancia a diferentes VP .....	74
Figura 17. Concentración de mineral 1 y 3 vs tiempo.....	75
Figura 18. Concentración de mineral 2 vs tiempo .....	75
Figura 19. Estructura química del organosilane y silanol.....	97
Figura 20. Ejemplo de cargas en una partícula y alrededor de ella. Modificado de (145) .....	100

## LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Término	Unidades	Definición
$T_y$	Temperatura de yacimiento	$^{\circ}F$	
$T_c$	Temperatura de cristalización de parafinas	$^{\circ}F$	
$IIC$	Índice de inestabilidad coloidal		SARA
$k$	Permeabilidad	$mD$	

$P_{wf}$	Presión de fondo de pozo	$psi$	
$TVD$	Profundidad vertical verdadera del pozo	$ft$	
$Q_l$	Caudal líquido de producción	$BPD$	$Q_o + Q_w$
$Q_o$	Caudal de producción de petróleo	$BPD$	
$Q_w$	Caudal de producción de agua	$BPD$	
$q_v$	Caudal por unidad de volumen	$1/s$	
$C$	concentración		
$C_i$	Concentración del ácido	$mol/m^3$	
$MW$	Peso molecular	$g/gmol$	
$V_j$	Fracción volumétrica del mineral $j$		$\frac{V_{minj}}{V_s}$
$R$	Velocidad de reacción o disolución	$\frac{kgmolHF}{kg\ roca - s}$	Ecn. [8] y [9]
$E_{f,i,j}$	Constante de velocidad de reacción del ácido $i$ respecto al mineral $j$	$\frac{kgmol\ HF}{m^2s\left(\frac{kgmolHF}{m^3\ solución}\right)}$	
$S_j$	Área superficial reactante del mineral $j$	$m^2$	
$S_j^*$	Área superficial específica del mineral $j$ por unidad de volumen	$m^2/m^3$	
$Da$	Número de Damkohler		Ecn. [12]
$Ac$	Número de capacidad ácida		Ecn. [13]
$W_i$	Masa total del componente $i$ en el volumen de control	$g/m^3$	$\frac{g_i}{V_b}$
$St_j$	Saturación de la fase $j$		$\frac{V_{fasej}}{V_p}$
$\bar{N}_i$	Componente de flujo de $i$	$g/m^2s$	$\frac{g_i}{L^2t}$
$u_j$	Velocidad Darcy de la fase $j$	$m/s$	$\frac{L}{t}$
$K_{i,j}$	Coefficiente de dispersión del componente $i$ en la fase $j$		
$R_i$	Fuente del componente $i$	$g/m^3s$	$\frac{g_i}{V_b t}$

$N_p$	Número de fases presentes		
$V_p$	Volumen poroso	$m^3$	$V_b \phi$
$V_b$	Volumen de bulto	$m^3$	
$V_s$	Volumen sólido	$m^3$	$V_b(1 - \phi)$
$t$	tiempo	$s$	
$L$	longitud	$m$	
$r_w$	Radio de pozo	$m$	
$r$	Radio de alcance del ácido	$m$	
$A$	Área transversa	$m^2$	
$T$	Transmisibilidad		
$P$	Presión	$psi$	
$H1$	Ácido fluorhídrico		
$H2$	Ácido hexafluorosilícico		
$M1$	Minerales de reacción rápida		
$M2$	Minerales de reacción lenta		
$M3$	Silica gel		
$VP$	Volumen poroso	$s$	
$h$	Espesor	$m$	
$u_r$	Velocidad radial	$m/s$	

#### Letras Griegas

---

$\beta$  Poder de disolución

$v$	Coefficiente estequiométrico		
$\rho$	densidad	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{masa}{Volumen}$
$\rho_j$	Densidad de la fase $j$	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{g_{fasej}}{V_{fasej}}$
$\rho_s$	Densidad de sólido	$\frac{kg}{m^3}$	$\frac{g_{sólido}}{V_{sólido}}$
$\phi$	porosidad		$\frac{V_p}{V_b}$
$\alpha$	Orden de reacción		
$\omega_{i,j}$	Fracción másica del componente $i$ en la fase $j$		$\frac{g_i}{g_{fasej}}$
$\omega_{i,s}$	Fracción másica del componente $i$ en la fase sólida		$\frac{g_i}{g_s}$
$\Lambda_j$	Fracción adimensional de volumen del mineral $j$		

### Subíndices

---

$i$	Alusivo al ácido a menos que se indique lo contrario
$j$	Alusivo al mineral a menos que se indique lo contrario
$\circ$	Alusivo a valores iniciales
$D$	Variable adimensional

# INTRODUCCIÓN

El daño de formación por finos ocurre cuando los fluidos de yacimiento al fluir a través del medio poroso desprenden el material sólido fino y se depositan en la cara del pozo. El material fino se acumula y obstruye el paso de los fluidos, la porosidad de la roca disminuye, la capacidad de flujo de la roca se deteriora y los costos de remediación deben asumirse junto con las pérdidas económicas ocasionadas por el daño de formación (1,2).

Para remediar el daño de formación por finos en areniscas se puede usar diferentes tratamientos. Una de las tecnologías más usadas es la acidificación matricial que consiste en la inyección de tratamientos ácidos a la formación con una presión por debajo de la presión de fracturamiento (3–5). El fin de inyectar ácido es disolver partículas que por migración o hinchamiento generan restricciones en el flujo (4). La elección del tratamiento y la predicción del desempeño del ácido en la formación son dos aspectos importantes en la remediación de daño de formación por finos en areniscas. Las opciones de tratamientos ácidos pueden ser infinitas (6).

Para realizar un óptimo diseño de tratamientos remediales se debe conocer muy bien el yacimiento a estimular y las razones por las cuales es candidato a remediación. La selección del mejor tratamiento requiere de un estudio de compatibilidad entre el tratamiento y la formación. Características del yacimiento como temperatura, presión de fondo, mineralogía, geología, propiedades petrofísicas y el estado mecánico del pozo **pueden** ser importantes en el momento de elegir un tratamiento para remediar daño por finos (1,5). Por otro lado, el comportamiento de reacción roca-tratamiento permite pronosticar el desempeño del ácido en la formación y conocer variables de diseño como cambios de concentración mineral, desgaste del tratamiento y reacciones involucradas (7).

El objetivo de este trabajo es desarrollar una metodología de selección y un modelo de predicción de la interacción roca-ácido para diseñar de manera óptima un tratamiento a escala de laboratorio.

La metodología para la construcción del software de selección de tratamientos se basa en la estructura de aplicación de tratamientos de Kalfayan (5). Kalfayan divide la remediación de un yacimiento en etapas que van desde el lavado de tubería hasta la evaluación de compatibilidad con los fluidos presentes y propiedades de la formación. La metodología **no** solo considera los tratamientos y aditivos presentados por el autor. La propuesta contiene la evaluación de tratamientos diferentes al ácido convencional (HCl-HF) como: ácidos orgánicos, sistemas retardados, buffer, quelantes y aditivos para control de finos arcillosos y no arcillosos.

Para lograr organizar la información recolectada se hizo uso de los métodos inductivo y deductivo que permitieron crear cuadros de secuencia lógica fáciles de interpretar en lenguaje de programación. La estructura computacional de la metodología de selección se parece a una secuencia en forma de árbol de decisión. La respuesta del software se evalúa a partir de dos puntajes: un puntaje asociado a la confiabilidad de respuesta del software, Score A1, y otro asociado a las ventajas y desventajas del tratamiento recomendado, Score A2. Los Score le permiten al usuario elegir cuando la respuesta del software es más de un tratamiento.

Para simular el comportamiento entre la formación y el ácido HF se toma como base el modelo de Bryant (8). A este modelo se lo conoce como el modelo de cuatro parámetros debido a que considera 4 reacciones; dos primarias y dos secundarias. Las reacciones primarias incluyen la interacción entre el HF con el grupo de minerales de reacción lenta (cuarzo) y con minerales de reacción rápida (feldespatos y arcillas). Las reacciones secundarias incluyen la interacción entre HF - silica gel y el ácido hexafluorosilícico con minerales de reacción rápida. Tanto la silica gel como el ácido hexafluorosilícico son productos de reacción. Las reacciones de tercer orden no se consideran en este modelo.

El modelo de Bryant se puede obtener a partir de un balance de masa. El resultado son cinco ecuaciones para modelar la concentración de cada ácido y mineral. Dos ecuaciones se usan para los ácidos; HF y  $H_2SiF_6$  y tres para los grupos de minerales lentos, rápidos y silica gel. Sin embargo, como el modelo matemático considera cambios de porosidad y flujo con el tiempo, se requieren dos ecuaciones más; una para el cambio de porosidad en el tiempo y la ecuación de flujo. El sistema de ecuaciones se soluciona en lenguaje de programación Fortran. La validación a escala de laboratorio se realiza con información obtenida en literatura y se presenta un acercamiento del esquema de modelamiento en campo que se debe seguir investigando a futuro. El resultado incluye los cambios de las concentraciones de los minerales y ácido en el espacio y el tiempo.

El desarrollo de la tesis contiene cinco capítulos principales que presentan una secuencia objetiva para encaminar al lector desde el alcance planteado hasta los resultados obtenidos. En el primer capítulo se realiza una contextualización de los alcances de la tesis y su justificación. El segundo capítulo contiene los conceptos básicos sobre remediación del daño de formación por finos. El capítulo 3 se enfoca en la construcción de la metodología de selección de tratamientos. El capítulo 4 contiene el desarrollo del modelo de comportamiento de interacción roca-ácido y el capítulo 5 contiene los resultados de validación. También se encuentran dos anexos donde se exponen las condiciones de aplicación de ácidos y aditivos respectivamente.

# **1. GENERALIDADES**

Antes de profundizar en los conceptos teóricos base del desarrollo de esta tesis, el lector debe conocer las razones por las cuales se realiza este estudio, los objetivos planteados, los límites en los cuales se enmarca la investigación y algunos indicios de daño de formación por finos en campos colombianos.

## **1.1. Justificación**

En ingeniería de petróleos, la práctica exitosa de remediación de pozos dañados depende de la experiencia de la empresa prestadora de servicios. Los tratamientos para remediar daño de formación por finos se pueden elegir combinando metodologías de selección y pruebas de ensayo y error. En los comienzos de la remediación matricial, la elección de tratamientos se limitaba a resultados de laboratorio olvidando un sin número de detalles operacionales y de compatibilidad (5,7). Con el paso del tiempo y con el objetivo de disminuir la probabilidad de fracaso en la estimulación de yacimientos se incluyen las metodologías de selección de tratamiento. Una vez se elige la mejor opción se inicia la estimulación del pozo. El norte de la operación en transcurso se vigila de cerca con medidas a tiempo real bajo el criterio de la disminución de presión de inyección como indicador de una remediación exitosa y el registro de efluentes de aluminio y sílice en superficie (5).

Los tratamientos ácidos son los sistemas más usados para remediar daño de formación por finos. Existe un sinnúmero de opciones en el mercado, sin embargo, ningún ácido se puede aplicar a una formación sin antes conocer las desventajas de su uso. Las consecuencias negativas de elegir un ácido incompatible con la formación productora se han aprendido gracias a casos de estimulación no exitosos. Solo ciertos casos se han documentado en artículos científicos, la mayoría es conocimiento de las empresas, que no se comparte con el público. Bajo estas condiciones, elegir el tratamiento adecuado se convierte en un gran interrogante con demasiadas variables a considerar. Por tanto, surge la necesidad de construir una metodología que permita garantizar la compatibilidad entre el tratamiento y las características del yacimiento. Para construir la metodología se requiere información específica de las condiciones y recomendaciones de aplicación de cada tratamiento. La información recolectada se puede organizar en forma de árbol de decisión con algún lenguaje de programación. Finalmente las opciones de tratamiento para un pozo específico se deben comparar y así conocer cuantitativamente, cuál de ellas tiene mayor compatibilidad con la formación.

Después de realizar la elección correcta de tratamientos se requiere conocer el comportamiento de la interacción ácido-formación. Para modelar el comportamiento de consumo ácido y mineral

se debe partir de la estequiometría. La complejidad radica en que la interacción roca ácido no presenta una estequiometría estándar y varía en función de la temperatura, el contenido mineral y el tipo de ácido. Cada mineral presente en la roca reacciona de forma diferente con el ácido y los productos de reacción pueden variar en función del aumento de temperatura. Aunque se defina la estequiometría de cada especie mineral el resultado del balance de masa otorgaría un sistema de ecuaciones demasiado complejo para solucionar. Así que, se deben realizar ciertas consideraciones de tal forma que el problema de modelamiento se pueda solucionar sin sacrificar la confianza de los resultados. Cuando se obtenga el modelo matemático se debe solucionar con la ayuda de simulación computacional y así obtener variables de diseño del tratamiento.

La investigación por finos hasta el momento incluye en su mayoría modelos para diagnosticar el daño asociado a finos (1,9,10). La investigación en remediación presenta metodologías de selección de tratamientos, pero omiten variables esenciales en la evaluación de la compatibilidad tratamiento-formación y el modelamiento de la interacción roca -ácido (5,6,11,12).

## 1.2. Objetivos

- **Objetivo General**

Desarrollar una metodología de elección y un modelo del comportamiento esperado de tratamientos remediales del daño de formación por flujo de finos a escala de laboratorio mediante la elaboración de una herramienta computacional.

- **Objetivos Específicos**

- Construir una metodología de selección basada en árbol de decisiones que permita elegir y evaluar el mejor tratamiento remedial para una formación arenisca dañada por finos.
- Desarrollar y acoplar un modelo para predecir el comportamiento de la interacción roca-tratamiento<sup>1</sup> que permita conocer variables de diseño a escala de laboratorio.
- Desarrollar un aplicativo computacional que permita acoplar la metodología de elección de tratamientos facilitando la evaluación cuantitativa de los mismos, la obtención de variables de diseño y curvas de rendimiento del ácido en formación.
- Validar por medio de pruebas experimentales o información de datos de literatura la metodología de elección y el modelo de predicción de tratamientos remediales para finos.

---

<sup>1</sup> Modelo de comportamiento o modelo de interacción roca-tratamiento o roca-ácido hacen referencia a lo mismo.

### **1.3. Consideraciones**

El desarrollo de la metodología de selección de tratamientos y del modelo matemático de predicción del comportamiento roca-ácido requiere establecer las siguientes condiciones generales con el fin de limitar el amplio campo de investigación:

1. Remediación exclusiva para formaciones convencionales de arenisca.
2. El yacimiento produce petróleo.
3. Se asume que la migración e hinchamiento de finos es el daño de formación principal.
4. La acidificación no genera desconsolidación ni problemas geomecánicos.
5. El procedimiento de remediación se realiza como acidificación matricial.
6. La mineralogía de la formación es constante y representativa de la matriz y los canales de flujo.

Las condiciones uno a tres, se realizan con el objetivo de delimitar el amplio campo de investigación referente a yacimientos productores no convencionales, otros tipos de daño de formación y producción de gas o crudo pesado. La consideración tres y cuatro se realizan ya que el estudio de diagnóstico, geomecánico y de estabilidad de pozos no forma parte de la investigación presente. Se recomienda realizar estudios previos de diagnóstico del daño de formación y de estabilidad de pozos para asegurar que las condiciones tres y cuatro se cumplen. El numeral cinco descarta lavado ácido y fracturamiento ácido que conllevan un escenario adicional de investigación que no se contempla en este estudio. La consideración seis se realiza con el objetivo de facilitar la búsqueda de información útil en la validación del estudio. Está consideración surge a raíz de la anisotropía de la formación y la dificultad de obtener registros de mineralogía de las gargantas de poro por los cuales fluye el petróleo (1).

### **1.4. Antecedentes**

En todo el mundo se encuentran casos representativos de campos con daño de formación por finos. Por ejemplo los campos: Ceuta en el Lago de Maracaibo, Venezuela (13–15), Wilmington en la ciudad de los Ángeles, California (13,16), The Ewing Bank 873 en el Golfo de México (17,18), Gullfaks en el Mar del Norte (19), Messla en Libia (20), Bastrykskoye y Zichebashskoe en Rusia (21) y el campo Duri Steamflood en Sumatra, Indonesia (22). A nivel nacional en Colombia se han reportado en artículos casos de campos con daño de formación por finos como: Yarigüí-Cantagallo en la cuenca del Magdalena (23,24) , Ocelote, Castilla, Caño Limón y Cusiana en los Llanos Orientales (25–28), Orito, Juanambú, Caribe, Sucio, Quiriyana, Churuyaco, San Antonio y Sucumbíos (29–31) productores de las formaciones Villeta y Caballos en el Putumayo y Nariño (32,33).

En el estudio más reciente sobre diagnóstico del daño de formación por finos en la Universidad Nacional de Colombia – Medellín se consolida información sobre pozos de campos colombianos

con problemas de migración e hinchamiento de finos (34). En la Tabla 1 y Figura 1 se ubica el pozo por campo más representativo del estudio.



**Figura 1.** Campos colombianos que presentan daño de formación por finos. A partir de (34)

**Tabla 1.** Información de pozos colombianos dañados por finos. A partir de (34)

POZO	TASA CRÍTICA (cc/min)	RADIO CRÍTICO (ft)	MAX DAÑO (s)
<b>Acae 11</b>	0.5	12.4	15.37
<b>Apiay 14</b>	9	3.7	4.1
<b>Castilla 37</b>	30	7.5	0.204
<b>Cupiagua NW43</b>	5	3.91	2.3
<b>La Cira 797</b>	1.3	7.03	0.064
<b>Orito 20</b>	0.5	11.09	27.124
<b>San Antonio 2</b>	0.3	7.31	1.74
<b>Sucumbíos 5</b>	0.8	5.55	1.78
<b>Tenay 7</b>	0.75	8.54	1.55
<b>Casabe 1129</b>	0.8	4.61	0.213
<b>Quiriyana</b>	1.6	5.82	0.171

## **2. ARENISCAS Y ACIDIFICACIÓN**

En este capítulo se encuentran conceptos relacionados a la composición mineral de las areniscas, clasificación y características de las partículas finas, causas del daño de formación por finos, tratamientos y aditivos usados en la remediación del daño y la química detrás de una acidificación matricial. Antes de iniciar con la descripción de los conceptos se presenta una breve discusión que resume el significado de trabajar con “Remediación del daño de formación por finos en areniscas”:

Muecke define a los finos como partículas pequeñas del tamaño entre  $1\mu m$  y  $37\mu m$  capaces de atravesar la malla 400 (35). Civan define el daño de formación como al deterioro de la permeabilidad de una formación productora de hidrocarburos (1). Muecke delimita el daño de formación a las inmediaciones de menos de un metro respecto a la cara del pozo (36). Si la formación productora presenta pérdida de permeabilidad a causa del taponamiento de los poros por migración o hinchamiento de finos, el daño se conoce como daño de formación por finos (2).

El daño de formación por finos se puede presentar en formaciones arenisca y carbonato. Pero se atribuye mayor daño a causa de partículas minerales finas en formaciones arenisca (36). Una formación arenisca es aquella que se encuentra constituida por rocas sedimentarias en las que predominan los granos con tamaño entre 1/16 y 2mm (37).

El termino remediación se debe diferenciar de los términos control e inhibición. La palabra remediar hace referencia a las técnicas y estrategias de corrección del daño (38). Los términos control e inhibición hacen referencia a la prevención (39). Para remediar una formación se debe diagnosticar que efectivamente el daño está presente. Para inhibir el daño no necesariamente se requiere que exista daño de formación, la inhibición previene futuros daños.

Si la formación productora presenta daño de formación por finos el primer paso a realizar debe ser remediar. Sería ideal que se realice control en el proceso de remediación con el objetivo de no generar más daño de formación y garantizar la perdurabilidad del tratamiento. Controlar antes de remediar, solo se recomienda cuando el pozo presenta daño de formación leve. Esto debido a que en un yacimiento con daño severo, las condiciones de baja permeabilidad dificultan el bombeo de fluidos al yacimiento a una presión por debajo de la presión de fractura (5).

### **2.1. Composición Mineral de las Areniscas**

Conocer la composición mineral de la arenisca permite realizar los primeros estudios de compatibilidad entre el tratamiento y la formación. Las areniscas presentan rocas sedimentarias

detríticas y químicas (37). Esto explica porque minerales de diferente tipo pueden formar parte de la composición de una arenisca, Tabla 2.

**Tabla 2.** Posibles minerales presentes en una arenisca. Modificado de (40)

Clasificación	Mineral	Composición Química			
Cuarzo	Cuarzo	SiO <sub>2</sub>			
Feldespato	Microclina	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>			
	Ortoclasa	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>			
	Albita	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>			
	Plagioclasa	(Na,Ca)Al(Si,Al) Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>			
Mica	Biotita	K(Mg,Fe <sup>2+</sup> ) <sub>3</sub> (Al, Fe <sup>3+</sup> ) Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>			
	Moscovita	KAl <sub>2</sub> (AlSi <sub>3</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>			
	Clorita	(Mg,Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> )AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>			
Arcilla	Caolinita	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>			
	Illita	(K,H <sub>3</sub> O) <sub>y</sub> (Al <sub>4</sub> · Mg <sub>4</sub> · Fe <sub>4</sub> · Mg <sub>6</sub> )(Si <sub>8-y</sub> · Al <sub>y</sub> )O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub>			
	Esmectita	(Ca <sub>0.5</sub> Na) <sub>0.7</sub> (Al,Mg,Fe) <sub>4</sub> (Si,Al) <sub>8</sub> O <sub>20</sub> (OH) <sub>4</sub> · nH <sub>2</sub> O			
	Clorita	(Mg,Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> )AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>			
Carbonato	Calcita	CaCO <sub>3</sub>			
	Dolomita	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2si</sub>			
	Ankerita	Ca(Fe, Mg, Mn)(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
	Siderita	FeCO <sub>3</sub>			
Sulfatos	Yeso	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O			
	Anhidrita	CaSO <sub>4</sub>			
Cloruro	Halita	NaCl			
Minerales de Hierro	Hematita	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	Magnetita	Fe <sup>2+</sup> (Fe <sup>3+</sup> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			
	Pirrotina	Fe <sub>(1-y)</sub> S; (y=0-0.2)			
	Pirita	FeS <sub>2</sub>			
	Clorita	(Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> )AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>8</sub>			
	Siderita	FeCO <sub>3</sub>			
	Ankerita	CaFe <sup>2+</sup> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
Zeolitas	Estilbita	(Na,Ca) <sub>n</sub> (Si <sub>27</sub> Al <sub>9</sub> )O <sub>72</sub> · 28H <sub>2</sub> O			
	Heulandita	(NaBa <sub>4</sub> ,NaCa <sub>4</sub> ,KCa <sub>4</sub> ,NaSr <sub>4</sub> )(Si <sub>27</sub> Al <sub>9</sub> )O <sub>72</sub> · 24H <sub>2</sub> O			
	Cabasita	Ca(Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> )O <sub>12</sub> · 6H <sub>2</sub> O			
	Natrolita	Na <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> )O <sub>10</sub> · 2H <sub>2</sub> O			
	Analcime	NaAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O			
Otros	Barita	Brucita	Gibbsita	Chamosita	Bentonita
	Glauconita	Troilita	Melanterita	Celestina	%Finos

Algunos autores resumen la composición de una arenisca en los minerales más comunes que la conforman: cuarzo y aluminosilicatos (8,12,41), Tabla 3.

**Tabla 3.** Mineralogía típica de una arenisca (8,12)

Mineral	Cuarzo	Feldespato	Dolomita	Siderita	Clorita	Mica/Illita
(%)	75%	5%	5%	5%	5%	5%

Algunos de los minerales que constituyen las areniscas tienen mayor sensibilidad a fluidos que si se inyectan en un proceso de estimulación pueden generar daño de formación, ver Tabla 4.

**Tabla 4.** Minerales sensibles a daño de formación. Modificado de (2)

Mineral	Sensibilidad
Clorita/Esmectita	Agua
Illita/Esmectita	
Illita	
Esmectita	
Chamosita	Ácido clorhídrico (HCl)
Glauconita	
Clorita (Fe)	
Hematita	
Clorita/Esmectita	
Pirita	
Dolomita (Fe)	
Siderita	Ácido fluorhídrico (HF)
Calcita	
Silicatos	
Dolomita	

## 2.2. Características de las Partículas Finas

De acuerdo a la definición de Muecke cualquier partícula con tamaño menor a  $37\mu m$  se puede considerar un fino sin importar su composición mineralógica. El autor también establece una clasificación de los finos en cuatro grupos: arcillas, cuarzo, material amorfo y otros minerales (35). El estudio revela que solo el 11% de las partículas finas presentes en una arenisca son arcillas, Tabla 5. A raíz de los resultados de Muecke, otros autores establecen una clasificación más general de los finos en arcillosos y no arcillosos (5).

**Tabla 5.** Clasificación de material fino. A partir de (5,35)

Grupo	Material fino	%
Finos arcillosos	Arcillas	11%
Finos no arcillosos	Cuarzo	39%
	Amorfos	32%
	Otros	18%

### 2.2.1. Finos Arcillosos:

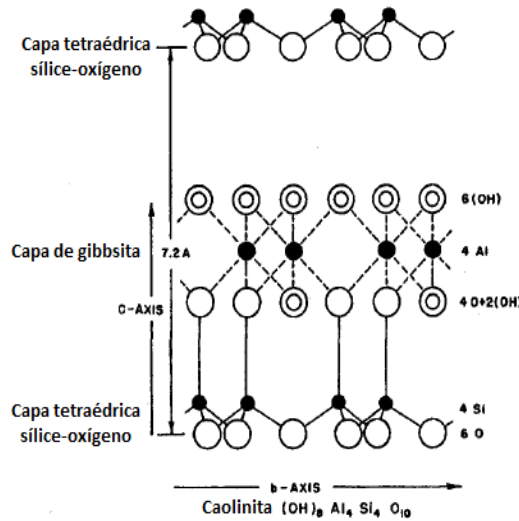
El tamaño de las arcillas no supera los  $5 \mu m$  y hacen parte de los minerales típicos que conforman las areniscas (42), Tabla 3 y Tabla 2. Aunque el contenido de arcillas sea solo el 11% del total de las partículas finas, su inestabilidad química puede generar daño de formación severo. En 1990 Ezzat investiga los problemas que las arcillas generan en los yacimientos productores de hidrocarburos (43). En la Tabla 6 se encuentran algunos de los resultados de la investigación.

**Tabla 6.** Morfología y problemas causados por minerales arcillosos. Modificado de (1,43)

Mineral	Morfología	Principales problemas en yacimientos
Caolinita	Placas o láminas apiladas.	Se rompe, migra y se concentra en las gargantas de poro causando bloqueo severo y pérdida de permeabilidad.
Clorita	Placas, panal, rosetas en forma de col o abanico.	Sensitiva a ácidos y agua oxigenada. Precipita $Fe(OH)_3$ gelatinoso el cual no pasa a través de las gargantas de poro, lo reviste.
Illita	Irregular con espinas alargadas o granulares	Tapona gargantas de poro con otros finos que migran. La lixiviación de iones de potasio la cambia a una arcilla expandible.
Esmectita	Irregular, ondulado, rugoso, hojas, panal	Sensitivo al agua, 100% expandible. Causa pérdida de microporosidad y permeabilidad.
Capas	Listones sostenidos por filamentos	Se rompe en grupos y genera puentes a través de los poros disminuyendo porosidad.

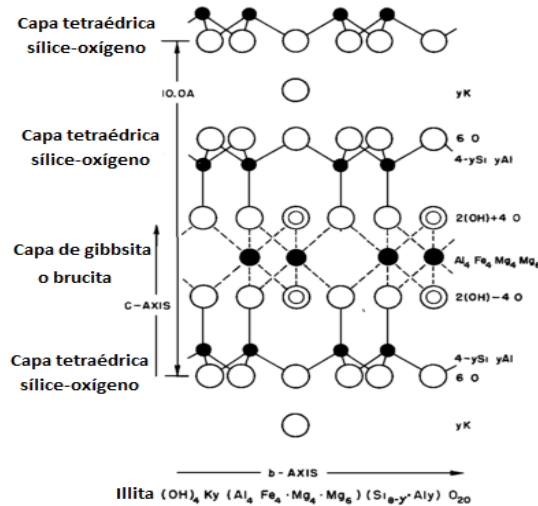
El daño que generan las arcillas depende de la cantidad, tipo de cationes intercambiables y estructura cristalina que presente (1). Hughes clasifica las arcillas en tres grupos: Caolinita, Illita y Esmectita o Montmorillonita (42). Aunque la clorita no se encuentra en ninguno de los grupos definidos por Hughes también pertenece a las arcillas.

- **Caolinita:** se constituyen de capas de gibbsita ( $Al(OH)_3$ ) que se alterna con capas tetraédricas de sílice-oxígeno. Las hojas tetraédricas de sílice se relacionan con las de aluminio por medio de oxígeno e hidrógeno (44), Figura 2. La caolinita migra con facilidad pero no presenta propiedades hinchables ya que los enlaces de hidrógeno presentes no permiten el ingreso de moléculas de agua.



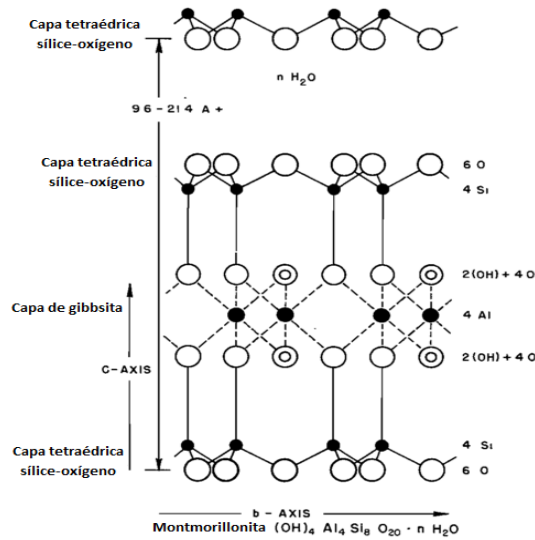
**Figura 2.** Estructura cristalina de la Caolinita. Modificado de (42)

- **Illita:** Presenta capas de gibbsita o brucita ( $Mg(OH)_2$ ) entre dos capas tetraédricas de sílice-oxígeno. Su estructura se asemeja a la de la montmorillonita, con la diferencia de que algunos átomos de aluminio sustituyen átomos de sílice. Para equilibrar la carga eléctrica iones de potasio también se encuentran en la estructura (44). La Illita presenta fácil dispersión y migración, Figura 3.



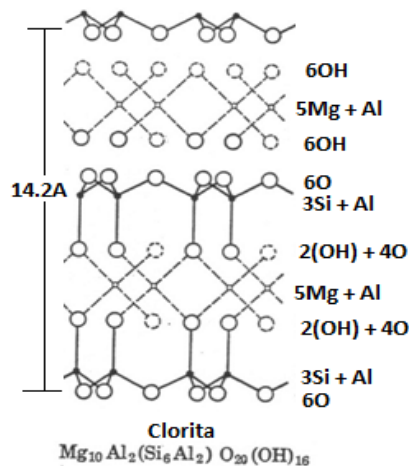
**Figura 3.** Estructura cristalina de la Illita. Modificado de (42)

- **Esmectita o Montmorillonita:** Se encuentra compuesta por capas de gibbsita entre dos capas tetraédricas de sílice-oxígeno. Esta arcilla se expande en medios acuosos, Figura 4.



**Figura 4.** Estructura cristalina de la Montmorillonita. Modificado de (42)

- **Clorita:** Presenta una hoja de cationes en orden octaédrico rodeado por dos capas tetraédricas de silicio y aluminio (45). Se encuentra llenando los poros o rodeándolo (2). Esta arcilla puede liberar hierro durante tratamientos de acidificación que precipita a pH mayor a 1 y causa daño de formación (44).



**Figura 5.** Estructura cristalina de la Clorita. Modificado de (45)

### 2.2.2. Finos No Arcillosos:

El material fino no arcilloso abarca toda partícula con el tamaño de fino que no pertenece al grupo mineralógico de las arcillas. Entre los minerales que la conforman se encuentran: cuarzos, feldspatos, carbonatos, sulfatos y micas. Las partículas finas no arcillosas tienden a migrar y taponar las gargantas de los poros generando pérdida de permeabilidad y subsecuente daño de formación (5).

### 2.3. Daño de Formación por Finos

Las partículas finas presentes en la formación pueden ser propias de la mineralogía de la formación o ser resultado de los procesos de acondicionamiento del pozo. Estas se pueden encontrar en la matriz, en la superficie del poro o suspendidas en la fase fluvente, Figura 6.

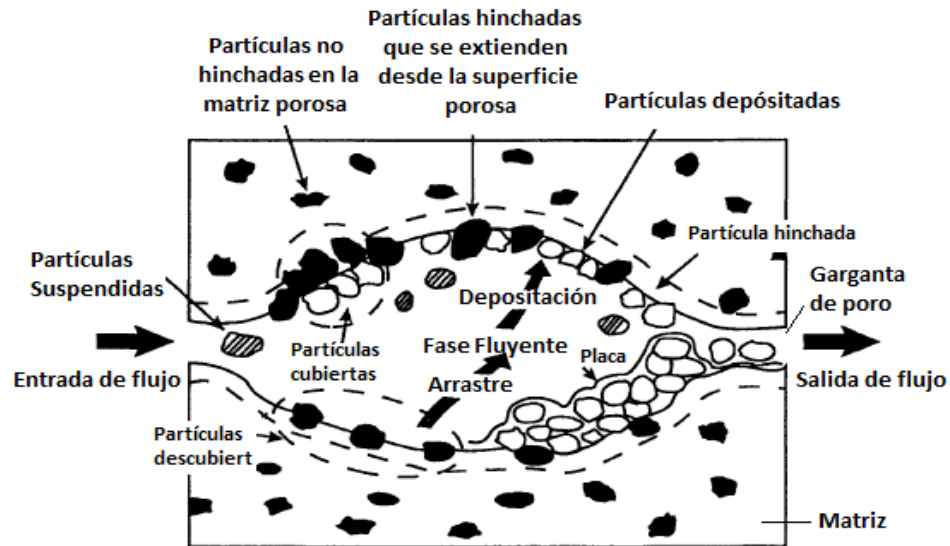


Figura 6. Interacción de las partículas y el medio poroso. Modificado de (1)

Cuando los fluidos del yacimiento atraviesan el cuerpo del poro se presentan cambios de presión, concentración y velocidad (1). Al romper el equilibrio del medio las partículas finas se hinchan o migran. Procesos de arrastre y depositación de partículas inician y se puede presentar obstrucción de la garganta de poro, pérdida de permeabilidad, disminución de porosidad y daño de formación.

Los procesos de partículas permiten explicar la interacción de los finos con un fluido y el medio poroso (1). Las operaciones de perforación, cementación, completamiento, *workover*, estimulación, producción primaria y operaciones de levantamiento generan procesos de partículas (2,46). Por ejemplo, la generación de *cake* inicia con la perforación del pozo y el uso de lodos de perforación. La liberación de partículas por disolución de cemento se genera por el contacto con fluidos de yacimiento o tratamientos. El arrastre, movilización y depositación de finos se genera por procesos de producción e inyección.

Varios autores coinciden en afirmar que el daño de formación por finos representa uno de los daños más severos (2,7,46). La mayoría de actividades para colocar en marcha al pozo y para estimularlo generan daño por finos (2). Algunas de las causas se listan a continuación:

- Fluidos incompatibles: todos los fluidos sin excepción que se usa para las operaciones de perforación, cementación, completamiento, *workover*, estimulación y levantamiento (2)

- Altas tasas de producción que supera el límite de la velocidad crítica (35)
- Cambio de pH en el medio que genera inestabilidad química de finos (43,47,48)
- Cambio de concentración en la salinidad del agua de formación que produce intercambio iónico (21,36,49)
- Cambio de humectabilidad ya que los finos se mueven con la fase humectante (35)
- Procesos de estimulación como acidificación con fluidos no compatibles que generan precipitados no solubles (50,51)
- Altas tasas de inyección que pueden desprender material fino (35)
- Cambios de temperatura que genera inestabilidad química de finos (52,53)
- Fracturamiento de la formación cuando el propano se desintegra (5)

## 2.4. Acidificación Matricial en Areniscas

Según los resultados de la búsqueda bibliográfica, la acidificación es el método más usado para remediar daño de formación por finos en comparación a métodos como la inyección de vapor o la instalación de empaques de grava. Este método consiste en aplicar tratamientos químicos capaces de disolver partículas que generan restricciones en el flujo (4).

Existen tres formas de usar tratamientos de acidificación en función del grado de daño que tenga la formación. El primero se conoce como lavado ácido y solo abarca una limpieza superficial de la tubería y la cara del pozo. La segunda se conoce como acidificación matricial y a diferencia del lavado ácido, se inyecta con una presión suficiente que permita la entrada del tratamiento más allá de la cara del pozo. El tercero se conoce con el nombre de fracturamiento ácido y se usa con el objetivo de atravesar la zona dañada o de **estimular una formación sin daño**. La presión a la cual se inyecta el tratamiento supera la presión de fractura de la formación (5,7).

En carbonatos, los tratamientos ácidos entran a la formación y crean caminos que se conocen como agujeros de gusano (39). En areniscas, el ácido no genera agujeros de gusano pero si genera caminos de disolución (1,5,7).



**Figura 7.** Acidificación matricial en areniscas y agujeros de gusano en carbonatos. Tomado de (5)

Para estimular un pozo con acidificación matricial se debe tener en cuenta: la apropiada elección del pozo a estimular, el diseño del programa de tratamientos ácidos y aditivos y el monitoreo a

tiempo real de la aplicación del tratamiento y sus resultados (5). El procedimiento de acidificación puede variar dependiendo del daño de formación presente y de las características y propiedades del yacimiento. Además, cada empresa tiene diferentes métodos y puede que el diseño de tratamientos ácidos y el programa de ejecución varíen. Kalfayan afirma que cualquier proceso de acidificación matricial puede pasar por algunos de los siguientes pasos (5):

1. Lavado de tubería
2. Desplazamiento de solvente (opcional)
3. Desplazamiento de agua de formación (opcional)
4. Preflujo (opcional)
5. Etapa de ácido principal
6. Sobredesplazamiento (*Overflush*)
7. Etapa divergente
8. Repetición de los pasos 2 a 7 (tanto como sea necesario)
9. Repetición de los pasos 2 a 6 (etapa final)
10. Desplazamiento final

Dentro de los posibles pasos que Kalfayan reporta como viables en un tratamiento ácido, también se encuentra el desplazamiento de ácido acético antes del preflujo ácido (5).

En el transcurso del siguiente contenido, el tema se centra en acidificación matricial en areniscas por ser el punto de partida de la remediación de daño de formación por finos. A continuación el lector conocerá sobre la historia, los tratamientos, aditivos y química de reacción de un procedimiento de aplicación de ácidos a una formación.

### **2.4.1. Tratamientos Ácidos:**

En campo se usan diferentes tratamientos que en el transcurso del tiempo sus creadores patentaron y recomendaron. En la Tabla 7 se indica una posible clasificación de los tratamientos ácidos que se usan con frecuencia para remediar daño de formación en areniscas.

Dentro de los diferentes tipos de ácidos se encuentran ácidos convencionales, sistemas retardados, ácidos orgánicos, buffer y agentes quelantes. A continuación una descripción de cada uno de estos sistemas:

- ❖ **Ácidos Convencionales:** En la categoría de ácidos convencionales se encuentran los tratamientos ácidos que se usaron en formaciones de arenisca por primera vez y que aún se usan. Entre ellos se encuentran el ácido clorhídrico, el ácido fluorhídrico y el *mud acid*; que consiste en una combinación de HCl y HF.

**Tabla 7.** Clasificación de tratamientos ácidos para areniscas

Clasificación	Tratamiento ácido	Fórmula
Ácidos convencionales	Ácido clorhídrico	HCl
	Ácido fluorhídrico	HF
	Ácido clorhídrico-ácido fluorhídrico ( <i>mud acid</i> )	HCl-HF
Sistemas retardados	Ácido fluobórico	HBF <sub>4</sub>
	Ácido secuencial (SHF)	HCl + NH <sub>4</sub> F
	Ácido autogenerado (SGMA)	Éster + -COOH + NH <sub>4</sub> F
	Ácido Fosfórico (PRHF)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Ácidos orgánicos	Ácido fórmico + ácido fluorhídrico	HCOOH + HF
	Ácido acético + ácido fluorhídrico	CH <sub>3</sub> COOH + HF
	Ácido cítrico + ácido fluorhídrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> + HF
Sistemas Buffer	Ácido fórmico + formiato de amonio	HCOOH + HCOO <sup>-</sup>
	Ácido acético + acetato de amonio	CH <sub>3</sub> COOH + CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>
	Ácido cítrico + citrato de amonio	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> + C <sub>6</sub> H <sub>5+4y</sub> Fe <sub>x</sub> N <sub>y</sub> O <sub>7</sub>
Sistemas Quelantes	Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
	Ácido acético	CH <sub>3</sub> COOH
	Ácido nitrilotriacético (NTA)	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>6</sub>
	Ácido etilendiaminotetraacético (EDTA)	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
	Ácido hidroxietilendiaminotriacético (HEDTA)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

El ácido clorhídrico se conoce muy bien por su alto poder corrosivo en especial a altas temperaturas (5). Se usa para disolver minerales carbonatos hecho que lo convierte en candidato perfecto para la acidificación de formaciones con contenido de calcita y dolomita. Cuando se trata de acidificación de areniscas se usa en las etapas de lavado de tubería, preflujos y como tratamiento principal combinado con ácido fluorhídrico o fluoruro de amonio (5,6). En la acidificación de areniscas, el ácido clorhídrico cumple con la función de reaccionar con los minerales carbonato y eliminar parte de los precipitados que se generan por la reacción de HF con distintos minerales (6,12).

El ácido fluorhídrico se conoce por disolver minerales silíceos y aluminosilicatos (6,12). Se usa como tratamiento principal en combinación con ácido clorhídrico, ácidos orgánicos, disueltos en agua o salmueras. En ocasiones, los precipitados, producto de la reacción de HF con la mineralogía de la formación ocasionan el efecto contrario al objetivo de la estimulación (50,51). En el proceso de inyección de ácido fluorhídrico en la formación este disuelve el material cementante de la roca y genera desagregación mineral, desconsolidación de la formación y un exceso de finos en la cara del pozo (54). El uso del ácido fluorhídrico se debe hacer con precaución.

El *mud acid* se usa como tratamiento principal. Corresponde a una combinación de HCl con HF en diferentes concentraciones. La concentración depende de la permeabilidad de la formación y del contenido mineral (5,6). El tratamiento HCl-HF no se recomienda a altas temperaturas. Cuando se aplica por encima de 300°F se recomienda el uso de un inhibidor de corrosión potencializado (5). Las consecuencias de aplicar HCl-HF a altas temperaturas pueden resumirse en corrosión de la tubería y rápida disolución de la cara del pozo.

❖ **Sistemas Retardados:** Los sistemas retardados se constituyen de ácidos que al reaccionar con la formación pueden generar ácidos in situ. La principal razón de retardar el efecto de los ácidos en la formación consiste en controlar la velocidad de reacción. Entre los sistemas retardados que se usan se encuentran: ácido fluobórico, ácido secuencial o SHF y ácido autogenerado o SGMA.

El ácido fluobórico se convierte en una alternativa de tratamiento en el año de 1981. Este se comporta una solución débil de HF pero en el que el HF se repone constantemente. La pequeña cantidad de iones fluoruro disponibles en cualquier momento limita el riesgo de precipitación de especies de aluminio (6). Sus características se resumen a baja reactividad y mayor control de la reacción al generar de forma lenta HF en formación (6).

El ácido fluobórico se usa en etapas como lavado de tubería, preflujo, tratamiento principal y sobredesplazamiento. Para realizar lavado de tubería se aplica junto con iones cloruro con el fin de fortalecer la tubería contra ataques corrosivos (55). En el preflujo se usa cuando la formación presenta problemas de desestabilización de finos. Como tratamiento principal se usa en formaciones con alto contenido de minerales potásicos, cemento matricial constituido de carbonatos o fisuras llenas de arcillas (6,14,56). Y en el *overflow*, después del tratamiento HCl-HF con el fin de remover daño a causa de productos de precipitación en los primeros 0.5 pies de la formación (6). Algunos autores como Kunze y Shaughnessy recomiendan cuidado en el uso de este tratamiento a temperaturas mayores a los 150°F (57). Otros como Al-Dahlan et al. prefieren limitar el uso del tratamiento a procedimientos de preflujo y *overflow* por la baja reactividad de cuarzo y aluminosilicatos (44).

El tratamiento SHF recibe el nombre de secuencial, ya que se lleva a cabo en varias etapas: una etapa de 5% HCl débil seguido de la solución de fluoruro de amonio (58). El SHF aprovecha la capacidad de intercambio iónico de las arcillas (6,59). Al reaccionar HCl débil con arcillas se generan protones que reaccionan con el fluoruro de amonio y genera HF que remueve las arcillas presentes (58). A diferencia de otros tratamientos la reacción no depende de la temperatura ni la velocidad de reacción. Además presenta preferencia por las arcillas en lugar de los feldespatos sin generar precipitados ni desconsolidación de la formación (58). Algunos autores recomiendan el uso de este tratamiento con polímeros para la estabilización de arcillas y sílica (59,60).

El ácido autogenerado o SGMA combina la hidrólisis de esteres orgánicos dentro de ácido carboxílico. Los ácidos producto de la primera reacción interactúan con fluoruro de aluminio para generar HF en yacimiento (47,61). El tratamiento genera baja corrosión comparado con tratamientos convencionales. Sin embargo, resulta peligroso controlar su inflamabilidad ya que se activa por temperatura. El tratamiento no se recomienda para formaciones con alta cantidad de arcillas debido a la descontrolada producción de HF que al reaccionar con las arcillas genera precipitados insolubles (6).

❖ **Ácidos Orgánicos:** Los ácidos orgánicos constituyen compuestos orgánicos con grupos ácidos en su estructura química. Se consideran ácidos débiles en comparación con el poder de disolución de los ácidos convencionales a altas temperaturas (200°F a 300°F) (6,62). Presentan tasas de reacción lenta, baja corrosión y baja tendencia a formación de emulsiones entre el ácido y el petróleo (63). La desventaja de estos tratamientos radica en que al no poder usarse en altas concentraciones la precipitación de sales como acetato de calcio y citrato son inevitables. Además pierden eficiencia en presencia de CO<sub>2</sub> y precipitan fluoruro de aluminio (64,65). Se usan en diferentes etapas como preflujo, tratamiento principal y *overflush*. Presentan propiedades quelantes y también se usan en combinación de sales como sistemas buffer. Entre los tratamientos más usados se encuentran: ácido fórmico, acético y cítrico en combinación con ácido fluorhídrico. Las combinaciones de HF con ácido fórmico o acético llevan el nombre de *mud acid* orgánico.

Algunos autores descubrieron que el uso de ácido fórmico produce floculación de finos (62,66,67). Sin embargo, al adicionar 5% de cloruro de amonio el efecto floculante desaparece al proteger las cargas negativas de la superficie de las arcillas y evitar el intercambio iónico (62). El ácido fórmico se usa en combinación de HCl para aprovechar sus propiedades como intensificador de inhibición de corrosión (68). Sin embargo, en formaciones con presencia de illita sensitivas el ácido clorhídrico se prefiere una combinación con HF al 1.5% (62,64). El ácido fórmico no es útil en disolver aluminosilicatos en presencia de arcillas por esa razón no se recomienda en etapas de preflujo sin control de finos arcillosos (62). Antes de usar ácido fórmico como tratamiento principal se debe: realizar estabilización de arcillas en especial las de sílice, verificar que la concentración de HF no supere el 1.5% (64), aplicar si la temperatura de yacimiento es mayor a 150°F y remover carbonatos con anterioridad (62).

El ácido acético tiene ventajas y limitaciones similares al ácido fórmico. La desventaja principal respecto al ácido fórmico es que por ser más débil, no previene la precipitación del fluoruro de aluminio (62).

El ácido acético se utiliza para el control de minerales de hierro en diferentes etapas de acidificación y con diferentes compuestos (69). Para formaciones con alto contenido de siderita, pirita, óxidos de hierro, glauconita y clorita se usa en combinación de HF (5,6,70). En formaciones con alto contenido de arcillas se recomienda adicionar cloruro de amonio para estabilizar arcillas y evitar hinchamiento y migración (5,62,71). En comparación con el HCl, el ácido acético a altas

temperaturas disuelve en menor cantidad el cemento (72), la clorita y los minerales carbonato (6). Se recomienda para formaciones que no rebasen los 300°F (71). En presencia de zeolitas y a temperaturas mayores a los 200°F se usa ácido acético en lugar de HCl (5). Algunos escenarios para la aplicación de ácido acético se encuentran en el anexo A (5).

El ácido cítrico se usa cuando la formación presenta minerales aluminosilicatos y arcillas de base sílice (6,64,73). En formaciones con presencia de zeolitas e illita es de gran utilidad en combinación con HF (74,75). Se puede usar a diferentes temperaturas en especial altas (64,74). En formaciones con alto contenido de carbonatos se recomienda una etapa de preflujo antes de usarlo para evitar la precipitación de citrato de calcio (62,76). La desventaja principal consiste en el alto costo de su obtención y aplicación. Su aplicación se puede hacer en etapas como preflujo, tratamiento principal y *overflush* (5).

❖ **Sistemas Buffer:** Los sistemas Buffer son la combinación de un ácido orgánico con su respectiva sal (6,47). Se pueden usar a temperaturas de hasta 360°F mezcladas con fluoruro de amonio. Si se aplica a temperaturas más altas se requiere mayor cantidad de sal de amonio y por ende de hidróxido de amonio para generarla. La adición de fluoruro de amonio controla el aumento del pH por la disolución de arcillas (47). El sistema buffer se puede usar en lavado de tubería debido a sus propiedades no corrosivas a temperaturas de hasta 350°F sin fluoruro de amonio. Algunos de los sistemas buffer más conocidos son: Ácido fórmico con formiato de amonio, ácido acético con acetato de amonio y ácido cítrico con citrato de amonio. En caso de presentarse alto contenido de arcillas es preferible otros tratamientos (4).

El ácido fosfónico se encuentra entre los sistemas buffer no convencionales, reacciona con bifluoruro de amonio para producir sal de amonio fosfatada y HF (44). Su naturaleza débil permite mantener el equilibrio de reacción.

❖ **Sistemas Quelantes:** Un sistema quelante o agente secuestrante se compone de ácidos que presentan propiedades estabilizadoras de minerales de hierro (77,78). Si el hierro no se controla puede precipitar como hidróxido férrico y sulfuro ferroso insolubles. El quelante se conoce por prevenir precipitados en la formación, ya que mantiene los iones solubles y el pH bajo hasta que el tratamiento pueda fluir de regreso (39). Entre los iones que mantiene estables se encuentran iones férricos, de calcio y aluminio.

El aumento del pH incrementa la estabilidad térmica del quelante (79). En areniscas productoras de petróleo se usa a temperaturas de hasta 360°F en combinación con HF (77,80) y no requieren fuertes inhibidores de corrosión (81). En formaciones areniscas productoras de gas se pueden tratar con quelantes sin el uso de HF (81).

Se debe tener en cuenta que los quelantes permiten la precipitación de complejos de calcio a bajas temperaturas y de sulfuro de hierro a condiciones reales de yacimiento (78). Husen et al.

recomienda realizar siempre un ajuste de las tasas de reacción a partir de la evaluación previa del quelante a condiciones de temperatura y reactividad en carbonatos (81).

### **2.4.2. Aditivos:**

Además del ácido principal existen ciertos tipos de aditivos que ayudan a que el rendimiento del proceso de acidificación sea exitoso. Kalfayan en su libro “Production Enhancement with Acid Stimulation” lista los aditivos y su función (5):

- **Inhibidor de Corrosión:** Se usan polímeros catiónicos y su objetivo es disminuir el efecto corrosivo de los tratamientos ácidos. Su exceso puede causar problemas como humectar la formación al aceite.
- **Agente Controlador de Hierro:** Pueden ser agentes quelantes como ácidos orgánicos o aminas poli-carboxílicas. Evitan la precipitación de sólidos mientras se consume el ácido y sube el pH. También mantienen la solubilidad del inhibidor de corrosión y surfactantes. Anexo B.
- **Surfactante Humectante al Agua:** Se usan tensoactivos y ayudan a limpiar la formación del ácido y dejarla humectada al agua. Mejora el flujo de petróleo o gas.
- **Solvente Mutuo:** Solvente miscible en agua y aceite que puede combinarse con surfactante. Su función es mantener la formación humectable al agua. Eficiente en pozo de gas y crudo.
- **Alcohol:** Disminuyen la tensión superficial de los fluidos acidificantes sin adsorber en la formación. Estimulan la reacción del ácido que no ha reaccionado durante la intervención en pozos de gas.
- **No Emulsificante:** Surfactantes utilizado en los fluidos ácidos. Previene la emulsión ácido-petróleo. Puede ser iónico o aniónico para mantener la humectabilidad al agua en la formación.
- **Desemulsificante:** Surfactante que rompe las emulsiones ya formadas. Son inyectados en un fluido transportador no ácido como los solventes aromáticos. Son utilizados solo en presencia de emulsiones.
- **Agente Antisludging:** Es un no emulsificante especial que evita la reacción del ácido con el crudo, en particular con crudos de baja gravedad y alto contenido de asfaltenos ya que generan tapones insolubles en la formación.

- **Estabilizador de Arcillas:** Aminas policuaternarias o poliaminas. Se recomienda su uso para prevenir la migración o hinchamiento de arcillas después del tratamiento de acidificación. Más efectivo cuando se usa solo durante el posflujo. Anexos B.
- **Agente Estabilizador de Finos:** se puede hacer uso de organosilane o FSA. Efectivos para prevenir la migración o hinchamiento de arcillas y la migración de finos silíceos no arcillosos. Anexos B.
- **Agente Espumante:** Se usa para puede mejorar el flujo de retorno de tratamiento y acelerar el retorno a la producción. Reduce gravedad y tensión superficial de fluidos inyectados.
- **Inhibidor de Escamas de Calcio:** Puede usarse fosfonatos, sulfonatos y poliacrilatos. Se sugiere su uso en pozos que contienen alta concentración de iones de sulfato en el agua de formación, (> 1000 ppm) o una formación que contiene una fase carbonato mineral apreciable. Pueden aplicarse después del tratamiento ácido o en la limpieza ácida.
- **Reductor de Fricción:** Se recomienda agentes gelificantes. Amortigua el movimiento de fluidos en flujo turbulento, lo que reduce la fricción de arrastre generando un régimen de flujo cercano al laminar. Se debe utilizar en los tratamientos de pozos profundos y con altas tasas de inyección.
- **Inhibidor de Sulfuro:** Si entre los fluidos producidos se encuentra el ácido sulfúrico ( $H_2S$ ) o minerales con componentes sulfuro como piritita y pirrotina se incluyen inhibidores. Los sulfuros generan problemas de alta corrosión en tubería y problemas de seguridad industrial por su alto poder tóxico.

### 2.4.3. Química de Acidificación:

Las reacciones químicas presentes en un proceso de estimulación en formaciones areniscas cambian en función del contenido mineral de la formación y el ácido que se use. Estas se pueden clasificar según el orden de reacción como: *primarias*, *secundarias* y *terciarias*. A su vez cada tipo de reacción puede clasificarse en función de su velocidad de reacción en *rápidas* o *lentas*.

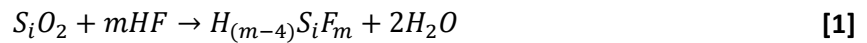
La cantidad de ácido requerido para disolver una cantidad de mineral es determinada de forma aproximada por la estequiometría de la reacción química. A partir de la estequiometría se puede conocer: el número de moles de cada especie involucrados en una reacción (4) y prevenir productos de reacción no deseados. Por ejemplo, para el caso de la reacción HF con cuarzo ( $SiO_2$ ), ecuación [1], se sabe que m moles disuelven un mol de cuarzo y que los productos de reacción

pueden ser agua y  $H_2SiF_6$ . A continuación se describe la estequiometría de las reacciones más comunes entre el ácido HF con sílice y aluminosilicatos (12).

- **Reacciones Primarias:**

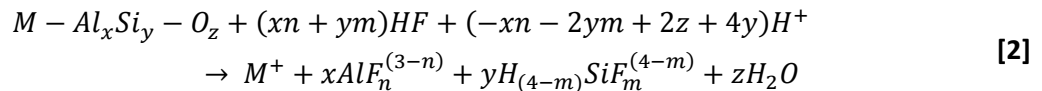
Las primeras reacciones químicas entre los minerales de la formación con el tratamiento ácido se conocen como reacciones primarias. Entre las reacciones primarias se describen dos importantes: la primera entre cuarzo y HF, reacción lenta ecuación [1], y la segunda entre aluminosilicatos y HF, reacción rápida ecuación [2].

- *Cuarzo y ácido fluorhídrico*



Donde m se encuentra entre 2 y 4. Los resultados de la reacción entre cuarzo y HF dan como resultado fluoruro de silicio y agua.

- *Aluminosilicatos y ácido fluorhídrico*



Donde  $0 \leq n \leq 6$ , tanto m como n se calculan en función del pH, la concentración de iones de fluoruro y la temperatura. Los productos de reacción entre aluminosilicatos y ácido fluorhídrico fluoruro de sílice, fluoruro de aluminio y agua.

- **Reacciones Secundarias:**

Las reacciones entre los productos de las reacciones primarias se conocen como reacciones secundarias. Los enlaces químicos entre alúmina y fluoruro son más fuertes que entre silicio y fluoruro. El silicio de fluoruro, producto de las reacciones primarias, interactúa con minerales aluminosilicatos produciendo sílica gel y fluoruro de aluminio (12), ecuación [3].

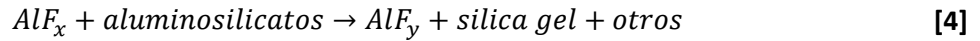
- *Aluminosilicatos y fluoruro de silicio*



- **Reacciones Terciarias:**

Surgen de la interacción entre productos de las reacciones secundarias. Las reacciones terciarias para ácido convencional en arenisca terminan en una reacción entre aluminosilicatos y fluoruro de aluminio.

- *Aluminosilicatos y fluoruro de aluminio ( $y < x$ )*

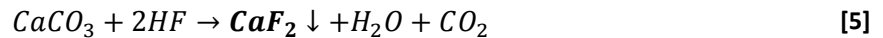


Los precipitados como silica gel,  $AlF_3$  y  $Al(OH)_3$  son solubles pero se forman en cantidades apreciables cuando se aplica una cantidad no acorde con las condiciones de la formación a acidificar.

- **Otras Reacciones:**

El papel que desempeña el ácido clorhídrico en una acidificación convencional; consiste en eliminar minerales carbonatos presentes en la arenisca que pueden reaccionar con ácido fluorhídrico. En el caso de reaccionar HF con carbonatos, se precipita fluoruro de calcio insoluble (12).

- *Carbonatos y ácido fluorhídrico*



También entre las reacciones que pueden generarse, se encuentran las de algunos iones del agua de formación con el ácido:

- *Cationes salmuera y ácido fluosilico*



Los productos de reacción son: hexafluorosilicato de calcio, de sodio y de potasio insolubles.

#### 2.4.4. Cinética de Reacción:

Para modelar un proceso de acidificación se requiere conocer tanto la estequiometría como la cinética de reacción. La cinética de reacción describe la velocidad en la cual la reacción química toma lugar cuando las especies reactantes están en contacto. Para realizar ese modelamiento se necesita definir algunos conceptos que se indican a continuación y que se encuentran en el libro *Reservoir Stimulation de Economides (7)*.

- ❖ **Tasa de reacción:** La velocidad de aparición en solución de las especies de interés se conoce como tasa de reacción (4). La velocidad de reacción depende de la superficie expuesta a esa reacción. Y se puede calcular con la siguiente expresión:

$$-R_i = E_{f,i,j} C_i^\alpha S_j \quad [9]$$

Donde  $R_i$  es la velocidad de reacción del ácido,  $E_{f,i,j}$  es la constante de velocidad de reacción del ácido  $i$  respecto al mineral  $j$ ,  $C_i$  es la concentración del ácido,  $S_j$  es el área superficial del mineral y  $\alpha$  es el orden de reacción. Para areniscas el valor del orden de reacción es 1.

La velocidad de reacción del ácido se relaciona con la velocidad de disolución del mineral a partir de la ecuación [10]:

$$R_i = \frac{v_i}{v_j} R_j \quad [10]$$

Donde  $v$  hace referencia al coeficiente estequiométrico del ácido ( $i$ ) o el mineral ( $j$ ) y  $R_j$  corresponde a la velocidad de disolución mineral  $R_j$ .

- ❖ **Poder de disolución ( $\beta$ ):** cantidad de mineral que puede ser consumido por una cantidad dada de ácido en una masa o volumen base (4). El poder de disolución se calcula con la ecuación [11]:

$$\beta_j = \frac{v_j MW_j}{v_i MW_i} \quad [11]$$

Donde  $v$  hace referencia al coeficiente estequiométrico en la reacción del ácido ( $i$ ) o el mineral ( $j$ ) y  $MW$  el peso molecular del ácido o el mineral en kg/kg-mol.

- ❖ **Número de Damköhler ( $Da$ ):** Relación entre la tasa de consumo de ácido respecto a la tasa de convección de ácido (4,82).

$$Da = \frac{(1 - \phi_o) V_j^\circ E_{f,i,j} S_j^* L}{u} \quad [12]$$

Donde  $\phi_0$  representa la porosidad inicial de la formación,  $V_j^\circ$  la fracción volumétrica inicial del mineral,  $S_j^*$  el área superficial específica por unidad de volumen sólido,  $L$  longitud de alcance del ácido y  $u$  el flujo ácido.

- ❖ **Número de capacidad ácida (Ac):** Relación entre cantidad de mineral disuelto por el ácido ocupando una unidad de volumen de espacio poroso de la roca respecto a la cantidad de mineral presente en una unidad de volumen de roca (4,82).

$$Ac = \frac{\phi_0 \beta_j C_i^\circ MW_i}{(1 - \phi_0) V_j^\circ \rho_j} \quad [13]$$

Donde  $\phi_0$  representa la porosidad inicial de la formación,  $V_j^\circ$ ,  $\rho_j$  y  $\beta_j$  representan la fracción volumétrica inicial, la densidad y el poder de disolución para el mineral  $j$ ,  $C_i^\circ$  y  $MW_i$  representan la concentración inicial y el peso molecular del ácido, respectivamente.

#### 2.4.5. Balance de masa:

El modelamiento de la interacción ácido-formación se inicia con el estudio de un balance de masa que se describe con la ecuación [14]. Cuando se presentan reacciones químicas aparece el término de fuentes como desgaste o generación de minerales y/o productos de reacción. El término fuentes en este caso se relaciona con la velocidad de reacción  $R$ .

$$\text{masa de entrada} = \text{masa de salida} + \text{acumulación} + \text{fuentes} \quad [14]$$

La reacción entre un ácido y un mineral ocurre cuando el ácido alcanza la superficie mineral por transferencia de masa. La velocidad de consumo de ácido depende de la velocidad de transferencia de masa y de la velocidad de reacción superficial. Se conoce que uno de los dos procesos es más lento que el otro y por tanto el proceso rápido puede ser ignorado en el cálculo de velocidad de consumo ácido. En el proceso de acidificación matricial de areniscas, el consumo de ácido o disolución del mineral se controla con la velocidad de reacción (4,82).

El análisis de la dinámica de reacción entre un ácido y un mineral involucra fenómenos de transporte de masa por convección y difusión. El balance para ácidos y minerales se puede resumir en las ecuaciones generales que Lake desarrolla en 1989 (83):

$$\frac{\partial W_i}{\partial t} + \nabla \cdot \bar{N}_i = R_i \quad [15]$$

El término a la derecha representa la tasa de consumo ácido o disolución mineral,  $R_i$ , que en areniscas es dominada por la velocidad de reacción y se puede calcular con la ecuación [9].

Dónde:

$$W_i = \phi \sum_{j=1}^{N_p} \rho_j S t_j \omega_{i,j} + (1 - \phi) \rho_s \omega_{i,s} \quad [16]$$

El primer término a la derecha de la ecuación [16] representa la masa del componente  $i$  en la fase líquida. El segundo término corresponde a la masa del componente  $i$  en la fase sólida debido a procesos de sorción.

$$\bar{N}_i = \sum_{j=1}^{N_p} u_j \rho_j \omega_{i,j} - \phi \sum S t_j \rho_j \bar{K}_{i,j} \cdot \bar{\nabla} \omega_{i,j} \quad [17]$$

El primer término a la derecha de la ecuación [17] representa el transporte del componente  $i$  por convección. El segundo término corresponde al transporte del componente  $i$  por difusión o dispersión<sup>2</sup>. Ver nomenclatura en lista de símbolos.

---

<sup>2</sup> Se puede asumir que un fenómeno de dispersión es igual a uno de difusión para medios impermeables. La dispersión es una difusión a nivel molecular (83).

### 3. METODOLOGÍA SELECCIÓN DE ÁCIDOS

Dentro de este capítulo el lector encontrará los métodos para estructurar el árbol de decisión, la estructura computacional de la metodología y la evaluación de la confianza de respuesta de la herramienta. A continuación se presenta el estado del arte sobre los métodos de selección de ácidos creados hasta la fecha.

Cuando se inicia con la primera acidificación matricial en 1895, se publican patentes con recomendaciones para obtener el máximo beneficio del tratamiento patentado. Con el tiempo se realizan muchos experimentos a escala de laboratorio y campo que dejan un sinnúmero de recomendaciones. Dichas recomendaciones dependían de la experiencia de los ingenieros y de las empresas de servicios. Sin embargo, era imposible que cada ingeniero no ignorara detalles importantes en el momento de diseñar un tratamiento para un nuevo proceso de acidificación. Cada pozo y cada yacimiento presentan condiciones mineralógicas, composicionales y propiedades petrofísicas totalmente diferentes que hacen único cada diseño de tratamientos.

Antes de 1990 autores como Farley et al. y McLeod et al. fueron pioneros en la publicación de artículos científicos con contenido específico para el diseño de tratamientos de acidificación (84–87). En 1986 Cram y Hendrickson usan dos métodos para la creación de programas especializados en la selección de tratamientos ácidos. El primero se conoce con el nombre de *método deductivo* y genera una conclusión a partir de premisas generales. El segundo se conoce como *método Inductivo* y requiere de un conjunto de posibles resultados, atributos y valores de calificación para generar conclusiones (87).

A comienzos de la década de los 90 el conocimiento de los autores McLeod, Chavanne y Perthuis dio lugar a la creación de guías para la selección de tratamientos (88,89). Las primeras guías de diseño fueron las de las empresas Halliburton y Schlumberger y se hicieron para el uso exclusivo de ácido convencional a diferentes concentraciones (11). Luego, en 1992 se construyen los primeros softwares especializados en la selección de tratamientos. El software ProMAT de Schlumberger da asistencia computacional a partir de dos paquetes: MatCADE; para el diseño y evaluación de tratamientos y MatTIME; para ejecución y evaluación de la estimulación a tiempo real. Por cuenta de Halliburton se crea el software Acid Expert. Este software permite el diseño de tratamientos ácidos y aditivos para tres escenarios: remoción de escamas, limpieza de fondo de pozo y limpieza de tubería (90,91).

En 1995 investigadores de la universidad de Texas en Estados Unidos crean un nuevo software de diseño que lleva el nombre de UTACID. A diferencia de los softwares de las empresas Schlumberger y Halliburton, UTACID permite además de la selección de tratamientos, la respectiva simulación de la química de reacción del tratamiento con la formación (92).

### 3. METODOLOGÍA DE ELECCIÓN DE ÁCIDOS

Para el año 2000, autores aportan diferentes estudios. Kalfayan, explica el diseño de tratamientos desde el diagnóstico del daño de formación (93). Gossen et al. explican la importancia de los costos asociados a la estimulación (94) y Nitters et al. la predicción de caudales después de la estimulación (95). Los software de las empresas Schlumberger y Halliburton mejoran sus técnicas de decisión sobre procesos de estimulación y sus bases de datos con el paso del tiempo (96).

En el año 2009 la Universidad Industrial de Santander de Colombia crea un software de selección de tratamientos que nombra como Acidificador 1.0 (97). Bolaño y Miguel generan un método combinado de Inferencia e Inducción basado en la experiencia de autores destacados como Kalfayan, Economides y las guías de Schlumberger y Halliburton. Los autores exploran otras opciones de tratamientos como ácidos orgánicos y sistemas retardados.

En 2014 el departamento de ingeniería de petróleos de la Universidad del Cairo en Egipto desarrolla otra herramienta computacional con una nueva visión. Yasser et al. crean un programa auditor que ellos nombran AAA por sus siglas en inglés Acidizing Auditor Advisor (98). El diseño computacional se basa en la dificultad para establecer de forma sistemática el diseño de un programa de acidificación. Ante ello, le permiten al usuario evaluar su propia propuesta. Dentro de los datos de entrada del software se encuentra el plan de estimulación a realizar. Como datos de salida el software permitirá predecir que tratamientos no son los idóneos para la formación y que posibles consecuencias se pueden presentar.

A partir de los aportes que varios autores han realizado a la construcción de software especializado en la selección de tratamientos surge la necesidad de una herramienta que permita elegir tratamientos para remediar daño de formación por finos. Se sabe que la presencia de minerales arcillosos puede ser sensible a los tratamientos convencionales. Ciertos tratamientos generan precipitados no solubles a altas temperaturas. Crudos propensos a precipitar asfáltenos y generar emulsiones pueden ser incompatibles con los tratamientos. Y el pH puede influir para que la estimulación fracase si el ácido reacciona con finos. Todos los escenarios deben ser contemplados y por esa razón se propone realizar una metodología de selección exclusiva para remediar daño de formación por finos.

A partir de una extensa investigación y de una previa comparación de recomendaciones se realiza la metodología de selección de tratamientos remediales para finos. Se elige la metodología propuesta por Kalfayan (5) por ser la más completa, ya que los demás autores solo generan recomendaciones sin seguir un esquema de aplicación de tratamientos. En su metodología, Kalfayan cuestiona la compatibilidad de tratamientos con el crudo de formación, salmuera y minerales presentes y garantiza la compatibilidad con la formación dañada. El árbol de decisión se complementa con las recomendaciones de otros autores destacados como Economides y McLeod (4,6,86,88), investigaciones experimentales sobre el comportamiento de finos en presencia de ácidos (62,64) y el diagnóstico de formaciones con problemas de finos (34,99).

### 3.1. Construcción de la Metodología

La estrategia de construcción de la metodología se basa en el uso de métodos de inferencia. Los métodos de inferencia permiten organizar el conocimiento y llegar a conclusiones, reglas y recomendaciones que pueden organizarse en una estructura de secuencia lógica. En este caso se hace uso de dos métodos: inductivo y deductivo. El método inductivo parte de lo particular a lo general y reúne la experiencia y el aporte de ingenieros y científicos. El método deductivo parte de lo general a lo particular y reúne principios, teorías y leyes para llegar a una conclusión. Los métodos inductivo y deductivo se usan para recolectar conocimiento y generar reglas que luego se organizan en una secuencia lógica de programación. A continuación se realiza un ejemplo del uso de cada método:

- ❖ *Método inductivo:* a partir de pruebas experimentales y casos de campo se corrobora que el HF aplicado a altas temperaturas genera daño de formación y disminuye permeabilidad en lugar de aumentarla (5). Por tanto, no se recomienda HF para yacimientos que excedan la temperatura de 200°F.
- ❖ *Método deductivo:* el ácido fluorhídrico tiene preferencia de reacción con aluminosilicatos mientras que el ácido clorhídrico con carbonatos (6). Por tanto, si el yacimiento presenta una gran cantidad de carbonatos se requiere una etapa de preflujo con HCl.

### 3.2. Árbol de Decisión

Según Kalfayan un proceso de acidificación tiene que pasar por ciertas etapas dependiendo de la compatibilidad tratamiento-formación que se quiera alcanzar (5), Diagrama 1. En cada etapa propuesta por Kalfayan se aplicaron métodos de inferencia para conocer las condiciones adecuadas de elección de tratamientos y/o aditivos. La información recolectada se organiza en diagramas que conforman un árbol de decisión fácil de llevar a un lenguaje de programación.



Diagrama 1. Proceso de estimulación en n etapas. A partir de (2)

3. METODOLOGÍA DE ELECCIÓN DE ÁCIDOS

El primer diagrama contiene condiciones obligatorias a cumplir por cualquier tipo de tratamiento en cualquier etapa de estimulación ácida. Estas condiciones se establecen por la sensibilidad de los finos arcillosos a ciertos escenarios de estimulación y se conocen con el nombre de *condiciones generales*, Tabla 8.

**Tabla 8.** Condiciones generales para elección de tratamientos. Tomado de (2,5,6)

Condición General	Sugerencia
Temperatura de yacimiento > 200°F	Evitar tratamiento convencional
Zeolitas >2%	Evitar HCl
Illita > 0%	Evitar HCl
H <sub>2</sub> S > 5ppm en superficie	Usar inhibidor de sulfuro
Minerales de hierro > 5%	Realizar control de minerales de hierro
Illita, Esmectita y trazas de Clorita/Esmectita y Illita/Esmectita son sensibles al agua	Cuidado con el uso de salmueras incompatibles
Chamosita, Glauconita, Clorita, Hematita, Pirita, Dolomita, Siderita y traza Clorita/Esmectita son sensibles a HCl	Reemplazar HCl por tratamiento compatible con minerales de hierro o hacer control de minerales de hierro
Calcita, Silicatos y Dolomita son sensibles al uso de HF	Realizar preflujo antes de aplicar HF
Anhidrita, Halita, Barita, Brucita, Calcita, Yeso, Hematita, Magnetita, Siderita, Troilita generan escamas	Usar inhibidor de escamas
Caolinita y Silicatos migran mientras que la Esmectita se expande. La illita presenta propiedades expansivas y de migración.	Realizar control de finos al final de la estimulación ácida para garantizar perdurabilidad del tratamiento

Por otro lado, los requerimientos para que cada tratamiento sea óptimo se conocen como *condiciones específicas*. Los diagramas de condiciones específicas incluyen las condiciones generales y se generan para cada etapa de la remediación y cada posible tratamiento, Anexos A y B. A continuación se describe cada paso de la metodología de selección de tratamientos.

- ❖ **Pickling o Lavado de Tubería:** El lavado de tubería o pickling se realiza antes de iniciar un proceso de acidificación (100). Este paso es uno de los pocos obligatorios y remueve escamas, residuos de lubricantes y depósitos orgánicos de las tuberías (101). Las condiciones específicas para el uso de los tratamientos se encuentran en el Anexo A.
  
- ❖ **Desplazamiento de Solventes:** Se aplica con el objetivo de garantizar compatibilidad entre los tratamientos y los hidrocarburos presentes en formación. El desplazamiento de

### 3. METODOLOGÍA DE ELECCIÓN DE ÁCIDOS

solventes orgánicos evita: la precipitación de incrustaciones orgánicas como asfaltenos y parafinas debido a cambios de temperatura y presión, la formación y el control de emulsiones y cambios inconvenientes de humectabilidad. El desplazamiento de solventes puede ser opcional si el yacimiento no presenta problema alguno asociado a las condiciones específicas de la etapa. Las condiciones específicas para el uso de los tratamientos se encuentran en el Anexo A.

- ❖ **Desplazamiento de Agua de Formación:** Se usa cuando el agua tiene altos contenidos de iones de sulfato y bicarbonato con el fin de evitar la precipitación de carbonato de calcio y sulfato de calcio. Se debe tener en cuenta que el contenido mineral de la salmuera puede desestabilizar arcillas presentes en la formación. Esta etapa garantiza la compatibilidad entre la salmuera y el tratamiento. Las condiciones específicas para el uso de los tratamientos se encuentran en el Anexo A.
  
- ❖ **Preflujo Ácido:** En el preflujo ácido se realiza remoción de minerales de hierro y disolución de minerales carbonato. Kalfayan recomienda desplazar ácido acético con el fin de prevenir la precipitación de compuestos de hierro presentes en la formación (5). Si el contenido de carbonatos es bajo, el ácido acético sirve como preflujo y evita el uso de HCl. Si el contenido de minerales carbonato es alto se debe aplicar una etapa de preflujo con HCl u otro tratamiento. El preflujo disuelve minerales carbonato para evitar que reaccione con HF y genere precipitados insolubles en la etapa de tratamiento principal. Las condiciones específicas para el uso de los tratamientos se encuentran en el Anexo A.
  
- ❖ **Tratamiento Principal:** El objetivo del tratamiento principal consiste en disolver aluminosilicatos que restringen los poros y generan reducción de permeabilidad y caída de productividad. En este caso el tratamiento principal debe estimular la formación dañada por migración e hinchamiento por finos. Para esta etapa se estudian diferentes tratamientos y todos presentan un estudio respecto a la presencia de arcillas para evitar posibles incoherencias al remediar el daño de formación. Las condiciones específicas para el uso de los tratamientos se encuentran en el Anexo A.
  
- ❖ **Overflush o Sobredesplazamiento:** El *overflush* desplaza los tratamientos aplicados al yacimiento para que logren una mayor profundidad de reacción y permite controlar el pH de la formación después de la estimulación. Las condiciones específicas para el uso de los tratamientos se encuentran en el Anexo A.

- ❖ **Divergente:** Después de esta etapa se aplica un divergente o aditivo que permite separar el *overflush* del inicio de un nuevo proceso. El desviador puede ser una salmuera con las condiciones de compatibilidad de la Diagrama 19 o espumas a base de nitrógeno.

El proceso propuesto por Kalfayan se repite tantas veces como sea necesario. Por ejemplo, en el Diagrama 1 se especifica un proceso de estimulación en  $n$  fases. Se puede observar que entre las fases uno a  $n$  se aplica el paso “Divergente”. El último paso se llama “Desplazamiento final” y como su nombre lo indica marca la terminación de la estimulación. En el desplazamiento final se puede continuar con tratamientos de control de finos.

Del estudio detallado de cada una de las etapas que se deben realizar para garantizar la compatibilidad del tratamiento ácido con la formación se obtuvieron las recomendaciones de la Tabla 9.

### 3.3. Estructura Computacional

En la sección de estructura computacional el lector encontrará: los datos de entrada que se requieren para el funcionamiento del software, el manejo de datos de entrada no disponibles, la descripción de la estructura algorítmica general, cómo cuantificar la confianza de respuesta del software y la impresión de resultados. El Diagrama 2 resume la estructura computacional de la metodología de elección de tratamientos remediales.

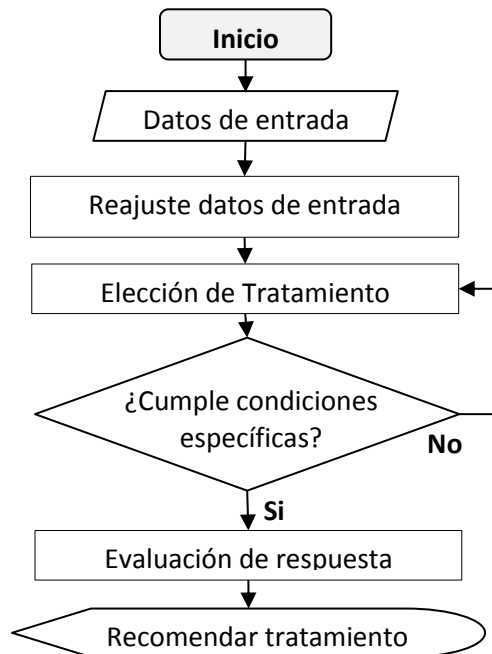
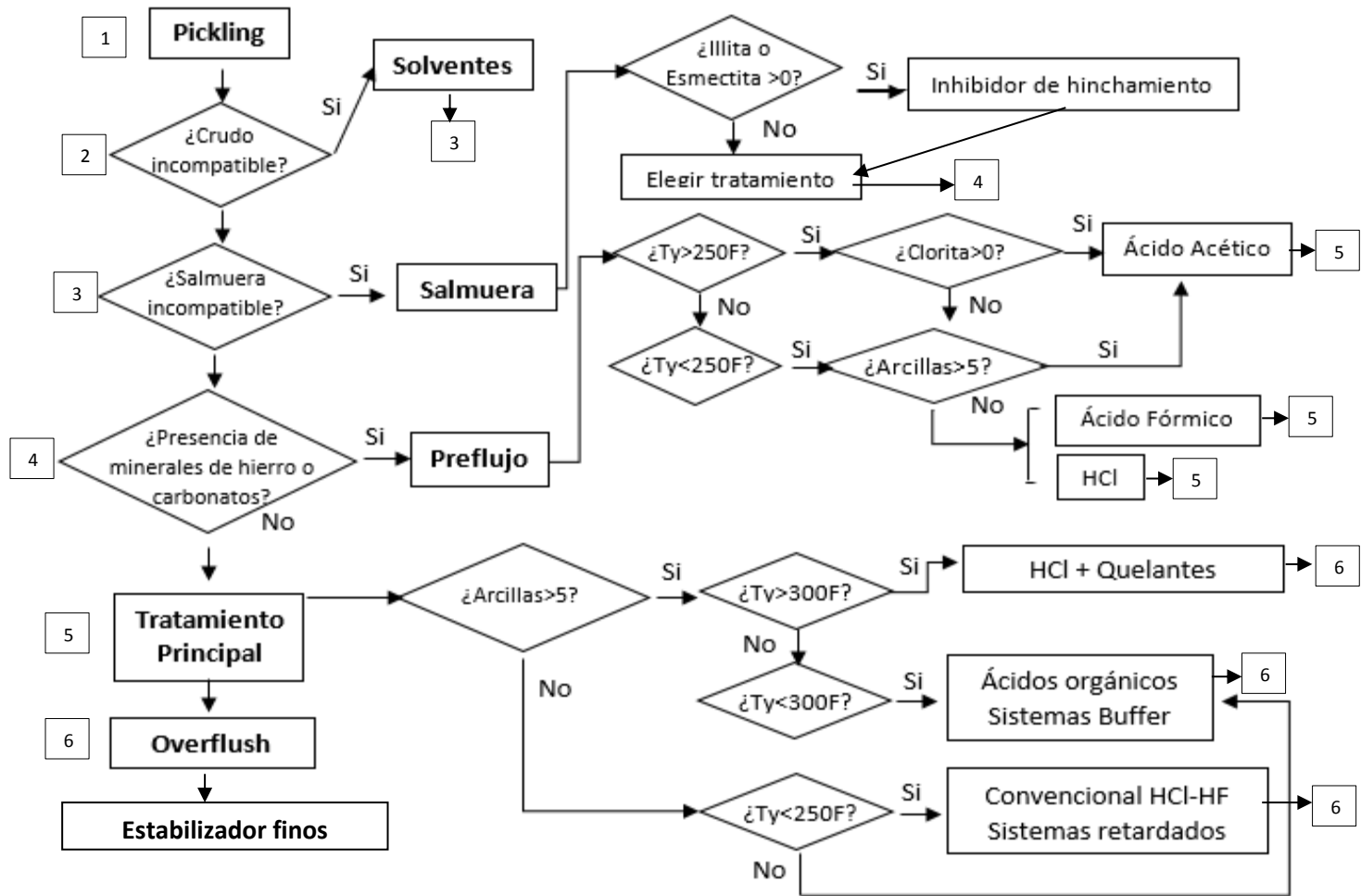


Diagrama 2. Algoritmo de decisión para la elección de tratamientos

3. METODOLOGÍA DE ELECCIÓN DE ÁCIDOS

Tabla 9. Recomendaciones de la aplicación de tratamientos en presencia de arcillas

Etapa	Tratamiento	Recomendaciones en presencia de arcillas
Pickling	Cualquiera	Usar Inhibidor de corrosión
Desplazamiento de Solventes	Cualquiera	-Evitar el uso de Etanol en combinación con estabilizadores base $MgO, FeO, AlO$ -Si se requiere aplicar solventes aplicar espaciador al usar organosilane
Desplazamiento salmuera	%* $NH_4Cl$	Si Illita + Esmectita > 0: Usar inhibidor de arcillas hinchables
	15% HCl + EDTA	Contenido de Illita, clorita o Esmectita > 0
Preflujo	10% Ácido Acético + 5% $NH_4Cl$	Usar en especial cuando hay contenido de clorita en combinación con glauconita
	>5% HCl	No usar en especial a $Ty > 200F$
	5% Ácido acético + 5% HCl	Usar solo con contenido de glauconita presente
	9% Ácido fórmico + 5% $NH_4Cl$	No usar si contenido de arcillas supera el 5%
Tratamiento Principal	% HF - % HCl	Usar solo si $Ty < 200F$ , contenido de Illita = 0, y contenido de arcillas < 5
	15% HCl	Usar solo a $Ty < 200F$ y contenido de Illita = 0
	% Ácido Fórmico	-En combinación con HCl usar solo a $Ty < 300F$ , Illita = 0, contenido de clorita > 5. -En combinación con HF usar si la concentración de HF es < 0.5% y con adición de $NH_4Cl$
	% Ácido Acético	-En combinación con HF usar con adición de $NH_4Cl$
	10% Ácido Cítrico	En combinación con HF usar si la concentración de HF es < 0.5%
	Ácido fluobórico	Usar a temperaturas que no excedan los 250F y con estabilizadores
	Ácido Secuencial (SHF)	
	Ácido autogenerado (SGMA)	Usar sin restricción
	Ácido acético, fórmico o cítrico/formiato de amonio	
	Ácido fosfónico/sal de amonio fosfatada	Usar con estabilizador
HF + Quelante	Usar para temperaturas altas que excedan los 250F	
Overflush	10% Ácido acético + 5% $NH_4Cl$	Usar sin restricción
	10% Ácido cítrico + 5% $NH_4Cl$	Usar sin restricción
	10% EGMBE + 5% $NH_4Cl$	Usar con estabilizador
	3%-5% HCl + 5% $NH_4Cl$	Usar si contenido de arcillas < 5 y $Ty < 200F$
Divergente	Salmuera o $N_2$	No usar agua pura



**Diagrama 3.** Diagrama de tratamientos a aplicar en función de presencia de finos arcillosos

En el diagrama anterior se resume el árbol de decisión en función de la presencia de finos arcillosos. Como se puede observar la presencia de arcillas modifica el escenario de elección y la temperatura juega un papel importante en la elección de tratamiento principal. Las recomendaciones respecto al uso de cada uno de los tratamientos ácidos principales se encuentran en el Anexo A. Las recomendaciones para el uso de estabilizadores de arcillas se encuentran en el Anexo B.

### 3.3.1. Datos de Entrada:

A partir de las condiciones específicas que definen los límites de aplicación de tratamiento y aditivos se definen los datos de entrada que requiere el software. Cada dato de entrada es información general del yacimiento que se obtiene de pruebas habituales. Los datos de entrada del árbol de decisiones se resumen en la Tabla 10.

**Tabla 10.** Datos de entrada de metodología de selección de tratamientos

Datos de Entrada	Siglas	Unidades
Mineralogía de la formación	Tabla 2	[%]
Temperatura de cristalización de parafinas	$T_c$	[°F]
Temperatura de yacimiento	$T_y$	[°F]
Ácido sulfhídrico	$H_2S$	[ppm]
Índice de Inestabilidad Coloidal de asfaltenos	$IIC$	
Emulsiones	---	[SI], [NO]
Humectabilidad	---	[Mixta], [Agua], [Aceite]
Permeabilidad	$k$	[mD]
Potasio	$K$	[ppm]
Calcio	$Ca$	[ppm]
Sodio	$Na$	[ppm]
Bario	$Ba$	[ppm]
Bicarbonato	$HCO_3$	[ppm]
Sulfato	$SO_4$	[ppm]
Cloruro	$Cl$	[ppm]
Hierro	$Fe$	[ppm]
Profundidad vertical del pozo	$TVD$	[ft]
Caudal crítico	$Q_c$	[bbl/día]
Índice de Saturación de Langelier	$ISL$	

La mineralogía de la formación se la puede obtener a partir del estudio de secciones delgadas o estudios más sofisticados como registro Density o Gamma Ray (1). La temperatura de cristalización de parafinas se obtiene a partir de una prueba de punto de nube y punto de fluidez (102). La temperatura de yacimiento se obtiene a partir de registros de medición de temperatura de fondo de pozo (103). El contenido de ácido sulfhídrico se puede medir con sensores especializados (104). El  $IIC$  se obtiene a partir de un registro **SARA** (105). La presencia de emulsiones se conoce a partir de la caracterización del crudo. La Humectabilidad a partir de una prueba de imbibición y presión capilar en el laboratorio (106). La permeabilidad con una prueba Klinkenberg. Los datos de potasio, calcio, sodio, bario, hierro, cloruro bicarbonatos y sulfatos se obtienen de una caracterización composicional del agua de producción. La  $TVD$  se obtiene en el proceso de perforación. Finalmente, el caudal crítico se lo obtiene a partir de un estudio de diagnóstico de daño de formación por finos que puede incluir una prueba experimental (34).

### 3.3.2. Reajuste de Datos de Entrada:

En la Tabla 10 se definieron los datos de entrada que el software requiere para su funcionamiento, donde la mineralogía se presenta como uno solo. La información de entrada del software es imprescindible para realizar un verdadero reconocimiento de los tratamientos y aditivos compatibles. Sin embargo, en ocasiones el usuario no cuenta con toda la información de entrada y por cuestiones de tiempo se arriesga llenando solo los datos que tiene en el momento. En esta situación es probable que las etapas opcionales no aparezcan dentro de la formulación que el software imprime. Además, la elección de tratamientos y aditivos en las etapas obligatorias tiene mayor margen de error.

Se definen como datos de entrada obligatorios para el funcionamiento del software a los siguientes: temperatura de yacimiento o profundidad vertical del pozo, contenido de cuarzo y finos y permeabilidad de la formación. A continuación se explica la importancia de estos tres datos de entrada:

- *Temperatura de yacimiento:* Este dato de entrada se encuentra como condición específica de cada una de las etapas de estimulación de un pozo. La razón de su importancia radica en que todos los tratamientos y aditivos tienen intervalos de temperatura en los cuales funcionan de forma adecuada. Por otro lado, al tratarse de estimulación con ácidos, la temperatura juega un papel importante en las reacciones químicas presentes y los posibles precipitados que se presenten. Si no se cuenta con información del valor de la temperatura de yacimiento se debe conocer al menos la profundidad vertical del pozo para calcularla en función del gradiente geotérmico.
- *Contenido de cuarzo y finos:* Para remediar con ácidos el daño de formación por finos en areniscas es imprescindible conocer la distribución mineralógica de la formación. Si el usuario no la conoce, debe al menos tener presente el contenido de cuarzo y finos. Si se presenta esta situación, el software inicia una redistribución de los contenidos minerales de la formación. Para esto se creó una rutina que reacomoda el contenido faltante en función de la mineralogía típica de una arenisca, Tabla 3. Por ejemplo, si el dato de entrada es que el 75% de la mineralogía es cuarzo el restante y 5% Illita, el restante 20% se reacomoda entre Feldespatos, Dolomita, Clorita y Siderita.
- *Permeabilidad:* El dato de entrada de permeabilidad define la elección de tratamiento *mud acid* y algunos aditivos. Además se usa para el modelamiento de la interacción roca-ácido. La permeabilidad no condiciona a todos los tratamientos principales pero si no se incluye se descarta desde el comienzo el tratamiento más convencional: *mud acid*.

### 3.3.3. Rutinas de elección:

El algoritmo se encuentra conformado por una rutina principal que lleva el nombre de “Selection” y cuatro subrutinas para la selección de aditivos: “Zeo” para control de zeolitas, “CFe” para control de minerales de hierro, “CIn” para control de corrosión y “FSt” para control de finos. También cuenta con una subrutina para cuantificar la confianza de respuesta del software que lleva el nombre de “Score”. Las subrutinas se realizan con el fin de agilizar el proceso de programación ya que se repiten en varias partes del algoritmo principal.

En la programación del algoritmo principal y subrutinas se utilizan ciclos condicionales “if-end” y “if-elseif-end”. Los primeros pueden generar diversas propuestas de tratamientos. Los segundos generan una y solo una recomendación. Los ciclos if-end y if-elseif-end permiten generar un escenario de elección simple que se puede resumir así: si las propiedades a,b,c...n, se cumplen se recomienda el tratamiento x1. Los ciclos if-end se usan en todas las etapas a excepción del preflujo. La etapa de preflujo se programa únicamente con ciclos if-elseif-end, debido a que su secuencia presenta información prioritaria en secuencia. Algunas de las etapas contienen los dos tipos de ciclos como es el caso de la etapa de tratamiento principal.

### 3.3.4. Evaluación de Respuesta del Software:

La subrutina Score se utiliza con el objetivo de valorar en escala porcentual de 1 a 100 la certeza con la cual la herramienta selecciona un tratamiento y el puntaje de recomendación de ese tratamiento. Se definieron dos tipos de puntaje: Score A1 y Score A2 que se describen a continuación:

- **Score A1:** cuantifica la confianza de respuesta del software de selección y se encuentra en función de la información recolectada en el desarrollo de esta tesis. Si el resultado es ciento por ciento, significa que la información sobre todas las *condiciones específicas*<sup>3</sup> del tratamiento se conocen. El Score A1 se calcula con la siguiente ecuación:

$$Score A1 = \frac{\sum_{i=1}^n P(i)}{PTE} \quad [18]$$

Donde  $i$  va desde la *condición específica* 1 hasta las  $n$  *condiciones específicas* que posee la etapa,  $P(i)$  representa el puntaje por condición específica por tratamiento que se conocen y  $PTE$  corresponde al puntaje total por etapa.

<sup>3</sup> Las condiciones específicas se definen como los requerimientos elegidos que cada tratamiento necesita para ser óptimo y se presentan de forma general en los diagramas de cada etapa; Anexo A.

**3. METODOLOGÍA DE ELECCIÓN DE ÁCIDOS**

El *Puntaje total por etapa* depende de las *condiciones específicas*. Cada etapa tiene variables de entrada diferentes debido a que los objetivos de cada una son diversos. Así que, se debe asignar un puntaje a cada condición específica discriminando su importancia por etapa. Los puntajes van en la escala de uno a cinco, donde:

- ❖ Uno: no tiene importancia
- ❖ Dos: importancia baja
- ❖ Tres: importancia media
- ❖ Cuatro: importancia sobresaliente
- ❖ Cinco: importancia alta

**Tabla 11.** Puntaje de condiciones específicas y Puntaje total por etapa

<b>Dato de entrada</b>	<b>Pickling</b>	<b>Solventes</b>	<b>Salmueras</b>	<b>Preflujo</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Overflush</b>
Temperatura de cristalización de parafinas	3	5	---	---	---	---
Temperatura de yacimiento	5	1	5	5	5	5
Ácido sulfhídrico	3	---	---	---	---	---
Índice de Inestabilidad Coloidal	3	5	---	---	---	---
Emulsiones	---	5	---	---	---	---
Humectabilidad	---	5	---	---	---	---
Permeabilidad	---	---	---	3	3	---
Potasio+Calcio+Sodio+Bario	---	---	5	---	---	---
Bicarbonatos+Sulfatos	---	---	5	---	---	---
Pirrotina + Pirita	3	---	---	---	---	---
Anhidrita + Halita + Barita + ...	---	---	5	---	---	---
Calcita + Malanterita	---	---	5	---	---	---
Clorita/Glaucónita	---	---	---	5	5	---
Zeolitas	---	---	---	5	5	5
Calcita + Dolomita	---	---	---	4	4	---
Ankerita + Siderita	---	---	---	4	4	---
Clorita	---	---	---	5	5	---
Cuarzo	---	---	---	2	2	---
Arcillas	---	---	---	5	5	5
Feldespatos	---	---	---	4	4	---
Illita	---	---	5	5	5	---
Carbonatos	---	---	---	3	3	---
Microclina + Ortoclase + ...	---	---	---	---	3	---
<b>Puntaje total por etapa</b>	<b>17</b>	<b>21</b>	<b>30</b>	<b>50</b>	<b>53</b>	<b>15</b>

3. METODOLOGÍA DE ELECCIÓN DE ÁCIDOS

A manera de ejemplo: en la selección de tratamientos para la etapa de lavado de tubería es más importante conocer la temperatura de yacimiento que el índice de inestabilidad coloidal. Por tanto, la condición específica *Temperatura de yacimiento* tendrá un cinco en puntaje mientras *IIC* tendrá un 3. En la Tabla 11 se encuentra las condiciones específicas, su puntaje y el puntaje total por etapa.

Ejemplo: El Score A1 en la etapa de lavado de tubería para un tratamiento que contenga la información de todas sus condiciones específicas será del ciento por ciento. Mientras que el Score A1 para un tratamiento que no cuente con la información de la condición temperatura de cristalización perderá tres puntos y su puntaje será de 82%.

- **Score A2:** El Score A2 se presenta para calificar al tratamiento en sus limitaciones, sus ventajas y en la información disponible que permite evaluarlo. El Score A2 se calcula en función de la información disponible, las condiciones en las cuales no requiere aditivos y aquellas en las que el tratamiento se usa sin limitación alguna o en las cuales es la alternativa más viable.

$$Score\ A2 = \frac{\sum_{i=1}^n (P(i) - PSI(i) + PCI(i) + PCO(i) + PCSA(i)) * 100}{PTE + PTCI + PTCO + PTCSA} \quad [19]$$

Donde las variables se definen como: *P* puntaje de información conocida, *PSI* Puntaje de información no disponible, *PCI* Puntaje por condición indiferente, *PCO* Puntaje por condición obligatoria, *PCSA* Puntaje por condición sin aditivo, *PTE* Puntaje total por etapa, *PTCI* Puntaje total por condición indiferente, *PTCO* Puntaje total por condición obligatoria y *PTCSA* Puntaje total por condición sin aditivo.

Para calcular el Score A2 se necesita generar una matriz con características de las condiciones específicas del tratamiento que se explican a continuación.

- ❖ **Condición obligatoria (1):** Se dice de aquella condición específica con las características para convertir una etapa de remediación de opcional a obligatoria o un tratamiento como opción principal. Por ejemplo, en la etapa de desplazamiento de solventes, si la temperatura de cristalización es menor o igual a la temperatura de yacimiento, la etapa debe aplicarse sin excepción alguna. Otro ejemplo se encuentra en la etapa de tratamiento principal cuando hay contenido de Clorita/Glauconita. Para este caso el tratamiento de 4.5% HCl + 0.5% HF se considera la mejor opción para remediar la formación. Por el conocimiento de cada condición obligatoria se obtiene un punto adicional.

- ❖ *Condición indiferente (2)*: aquella que no condiciona a un tratamiento para usarse. Un ejemplo a citar es el tratamiento Near Neutral para lavado de tubería el cuál en presencia de ácido sulfhídrico no requiere inhibidor. Se suma un punto por esta condición.
- ❖ *Condición excluyente (3)*: Aquella que limita a un tratamiento para ser aplicado. Si la condición no se cumple el tratamiento no se recomienda. Esta condición no suma ni resta puntos ya que se encuentra implícita en el algoritmo de decisión. Si las condiciones no se cumplen el software no indica el tratamiento.
- ❖ *Condición adición (4)*: Aquella condición que obliga a usar el tratamiento con un aditivo. Un ejemplo es el caso de los solventes cuando se trata de emulsiones presentes. Esta condición suma un punto por cada condición específica donde no se requiera aditivos.
- ❖ *Sin información (5)*: como su nombre lo indica son condiciones específicas que no cuentan con información disponible. Son importantes en el cálculo del Score A1 y por consiguiente del Score A2. Los puntos que se restan cuando se presenta esta condición son los que se le asignan a la condición específica en la Tabla 11.

Una vez la matriz de viabilidad del tratamiento se obtiene, se realiza el algoritmo de lectura de puntos para calcular el Score A2.

### 3.3.5. Impresión de Resultados:

La impresión de resultados incluye: Las etapas que debe incluir el proceso de estimulación, las opciones de tratamientos y aditivos que mejor se adaptan a las características del yacimiento y el Score A1, A2 y A3 que permite evaluar la respuesta del software y la viabilidad del tratamiento. Si en la impresión de resultados el usuario cuenta con dos o más opciones de tratamiento pueden descartar la opción menos óptima a partir de la comparación del Score A2.

Un ejemplo de los resultados para la etapa de pickling en un yacimiento cualquiera con características aleatorias se presenta a continuación:

#### 1. Pickling:

- 5% HCl

+ Corrosion Inhibitor

**3. METODOLOGÍA DE ELECCIÓN DE ÁCIDOS**

- 0.2%-3% Iodized Salt
  - 0.5%-5% Formic Acid
  - + Iron Control
  - 10% Acetic Acid
  - 5% NH<sub>4</sub>Cl
  - + Sulfide Inhibitor
  - + Aromatic Solvent
- Score A1: 100%
- Score A2: 65%

## 4. MODELO INTERACCIÓN ROCA-ÁCIDO

A raíz de lo impredecible que resulta el efecto de la acidificación en el yacimiento, varios investigadores intentan modelar el comportamiento de la reacción de un tratamiento ácido. Los primeros modelos se conocen como modelos agrupados y contemplan una única reacción entre el ácido HF y los feldespatos. Los modelos de dos parámetros incluyen reacciones entre el HF con aluminosilicatos y cuarzo y el de cuatro parámetros incluye productos de reacción. Por último los modelos químicos que son los más complejos consideran efectos de dispersión y un conjunto más amplio de minerales reactantes. A continuación se describe el estado del arte sobre modelos de interacción roca-ácido.

El primer modelo de acidificación fue realizado por Lund et al en 1975 y lo realiza a partir del análisis de acidificación de núcleos en laboratorio (107,108). Lund et al. consideran que el ácido que se inyecta al núcleo se mueve como un frente de reacción que interactúa con los feldespatos. Los resultados presentan un ajuste adecuado para datos de laboratorio pero que se alejan de datos reales en yacimiento.

Floger y McCune en 1976 realizan un modelo que describe el flujo de ácido en un núcleo de areniscas (109). A diferencia del método empírico de Lund crean un método analítico para estimar los valores del número de Damkohler y la capacidad ácida para diferentes areniscas. A partir de la investigación de Labrid; Floger, Lund y McCune dan lugar a un modelo que permite predecir el comportamiento del ácido y los cambios de permeabilidad en núcleos de arenisca (110). El modelo se encuentra en función de la concentración del ácido y la tasa de inyección del mismo. También descubren que el número de Damkohler y la capacidad ácida se pueden obtener en función de la porosidad y análisis de rayos X. El modelo se ajusta con éxito a datos experimentales.

En 1982, Hekim, Floger y McCune amplían la lista de minerales a estudiar en la reacción de acidificación e incluye a los carbonatos además del uranio y el vanadio (111). Las observaciones resultado del análisis experimental de núcleos permitieron concluir que existen zonas de mayor reacción que otras. El modelo, además de predecir las concentraciones del efluente ácido y el cambio de permeabilidad, describe el movimiento de las zonas de reacción durante la acidificación de la matriz.

Entre otros modelos de la década de los ochenta se encuentran el del autor Ortoleva (12) que desarrolla un modelo en el cual incluye efectos de dispersión y variaciones de porosidad. Los resultados del modelo no se validan con datos de laboratorio, por lo cual no se le atribuye mayor reconocimiento.

Hekim, Floger y McCune concluyen a partir de las pruebas experimentales que el cuarzo tiene una disolución en ácido que se debe considerar (12) A partir de las apreciaciones se generan modelos de dos parámetros. Los modelos de dos parámetros tienen gran uso en la industria del petróleo y considera dos tipos de reacciones: reacciones con aluminosilicatos y cuarzo por separado. Además, consideran que el HCl solo reacciona con compuestos carbonatados y productos de precipitación resultado de las reacciones de HF con areniscas (114).

El trabajo de Hekim et al. se complementa para la década de los ochenta con los trabajos en simulación de Perthuis en 1989 y de Lea-Hill en 1992. Por parte de Perthuis (113) se desarrolla el modelo de dos parámetros que se simula y valida en dos dimensiones. Lea-Hill (114) a su vez hace uso del modelo para estudiar el daño de formación por operaciones de perforación.

En 1991 Bryant et al. desarrolla el modelo de cuatro parámetros porque considera dos ácidos y tres conjuntos de minerales que se resumen en cuatro reacciones estequiométricas; dos primarias y dos secundarias (7,8). Los resultados de su modelo se ajustan con éxito a datos experimentales a altas temperaturas donde las reacciones secundarias son importantes.

Diferentes investigadores usan el modelo matemático de Bryant y lo solucionan para coordenadas lineales a escala de laboratorio. La mayoría de soluciones toman consideraciones como porosidad constante o flujo constante.

Debido a que una roca presenta diferentes tipos de minerales y varios productos de precipitación, el modelo de cuatro parámetros no logra abarcar todas las posibles reacciones. A raíz de esta limitante aparecen los modelos químicos. Autores como Walsh et al. (115), Sevouglan et al. (116) y Li et al. (117) se encargan de incluir varias reacciones en el modelo de acidificación de areniscas. Los modelos consideran efectos por dispersión y reacciones entre los posibles productos de reacción. La validación de los modelos químicos se realiza de manera exitosa a tasas altas de inyección de tratamiento. A tasas bajas de inyección los modelos no logran un buen ajuste de los datos experimentales.

Los modelos químicos presentan un escenario poco eficiente en simulación debido a la cantidad de pruebas experimentales y datos de entrada para alimentar la solución. El modelo de un parámetro solo considera reacciones con cuarzo y el modelo de dos parámetros a pesar de considerar a las arcillas omite los productos de reacción. En cambio el modelo de cuatro parámetros de Bryant ajusta a datos experimentales y no es tan complejo como un modelo químico ni tan básico como los modelos de uno y dos parámetros.

Se propone dar solución al modelo de cuatro parámetros en un escenario de porosidad y flujo variables que hasta el momento ningún autor lo ha hecho. Además, se realiza un aporte respecto al escalamiento del modelo a condiciones de campo y así ampliar la importancia y utilidad del modelo en un escenario real de remediación.

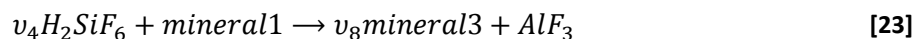
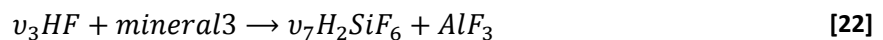
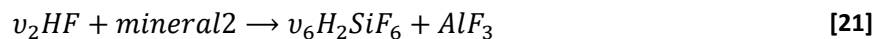
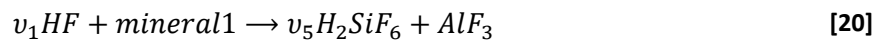
### 4.1. Modelo de Cuatro Parámetros:

Para elegir el modelo matemático que permita describir el comportamiento entre la formación y el ácido se realiza un estudio de los modelos expuestos en el estado del arte. En un primer plano se desiste de los modelos químicos dado la dificultad de conseguir datos moleculares y estadísticos específicos que alimenten el modelo. Entre los modelos restantes, para poder elegir el más acorde, se realiza una calificación por puntos que se resume en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Calificación por puntos para elección de modelo de interacción roca-ácido

Característica	Un	Dos	Cuatro
Considera reacciones lentas	1	1	1
Considera reacciones rápidas	0	1	1
Tiene en cuenta reacciones primarias	1	1	1
Tiene en cuenta reacciones secundarias	0	0	1
Tiene en cuenta precipitados en las reacciones	0	0	1
Se ajusta a datos experimentales	0	1	1
Se ajusta a datos de campo	0	1	0
Se ajusta a reacciones a altas temperaturas	0	0	1
Total	2	5	7

El ganador con siete puntos es el modelo de cuatro parámetros. Este modelo considera dos ácidos y tres minerales en reacción como se describe a continuación (82,118):



Donde  $v$  corresponde a los coeficientes estequiométricos,  $HF$  el ácido fluorhídrico,  $H_2 Si F_6$  el ácido hexafluorosilícico,  $AlF_3$  el fluoruro de aluminio,  $mineral1$  agrupa minerales de reacción rápida como arcillas y feldspatos,  $mineral2$  agrupa minerales de reacción lenta como el cuarzo. El  $mineral3$  corresponde a la gel de sílice o silica gel  $Si(OH)_4$  (82). La estequiometria es la base para entender el desgaste de ácido y mineral y la generación de productos de reacción. Al modelar el fenómeno de interacción roca-ácido se debe partir de la estequiometria para darle sentido al balance de masa.

#### 4. MODELO DE INTERACCIÓN ROCA ÁCIDO

El modelo de interacción roca-ácido se desarrolla bajo criterios que limitan el tema de estudio y facilitan su manejo debido a la complejidad asociada a la fenomenología. Se debe limitar el escenario a un tipo de ácido, tipos de reacciones, fenómenos físico-químicos presentes, entre otros. A continuación se explica ciertas consideraciones a tener en cuenta.

Para remediar el daño de formación por finos se pueden usar diferentes tratamientos. Cada tratamiento presenta reacciones químicas, productos de reacción y estequiometría diferente a la de los demás tipos de ácidos. Lo que obliga a disminuir el amplio escenario de consulta para el presente estudio. El escenario base elegido para modelamiento; es el ácido convencional *mud cid* con arenisca. Se elige ácido convencional debido a la antigüedad de su uso y por ende a la información disponible para validar el modelo al menos con información de literatura. Lo anterior “no” implica que el modelo se pueda usar para otro tipo de ácidos.

En un proceso de acidificación matricial se presentan reacciones de diferente orden como: primarias, secundarias, terciarias y de enésimo orden. Debido a la cantidad infinita de reacciones que se pueden presentar en una acidificación matricial, se limita el modelamiento para reacciones primarias y secundarias. La razón principal de modelar las reacciones secundarias se debe al tipo de daño. Las arcillas son minerales aluminosilicatos que generan productos y reacciones químicas de interés en un segundo orden. Las reacciones químicas terciarias no se tienen en cuenta bajo las siguientes consideraciones: el HCl elimina material carbonato que está involucrado en los productos y reacciones terciarias, los productos de reacciones secundarias son solubles completamente y en tercer lugar no representan mayor ventaja en el ajuste del modelo cuando se tienen en cuenta.

Respecto a la fenomenología las consideraciones para disminuir la complejidad del modelamiento de la interacción ácido- formación se resumen a continuación:

- Una sola fase de flujo que es el ácido el cual es la única fase presente en el espacio poroso
- Solo existe interacción química entre el ácido; fase líquida, y los minerales; fase sólida.
- No hay fenómenos de sorción<sup>4</sup>, dispersión o difusión presentes.
- La tasa global de consumo ácido o disolución mineral la controla la velocidad de reacción y no la tasa de transporte ácido.
- No hay transporte de fase sólida
- Tanto el ácido como la roca son incompresibles es decir presentan densidad constante
- No se consideran efectos gravitacionales
- No se genera HF in-situ durante la inyección del ácido
- El proceso de acidificación obedece a las leyes de conservación de masa

En el presente estudio el modelo de interacción se encuentra validado a escala de laboratorio con datos de literatura. El escenario de modelamiento a escala de campo sugiere el diseño de

---

<sup>4</sup> Adsorción, absorción, intercambio iónico y diálisis

protocolos de pruebas experimentales y un esquema de escalamiento de los parámetros cinéticos. Por tanto, a nivel de campo se realiza un acercamiento al esquema de modelamiento siguiendo las recomendaciones de algunos autores. El esquema **NO** presenta validación debido a la escasez de información y a la dificultad de realizar pruebas de laboratorio. Además se requiere incluir variables de daño de formación, de tal forma que se puedan comparar los escenarios de antes y después de inyectar ácido a la formación.

## 4.2. Modelo Matemático en Coordenadas Lineales

Para obtener el modelo matemático de la entrada y salida de masa de cada componente ácido y mineral, se realiza un balance y se elige un cubo como volumen de control, Figura 8.

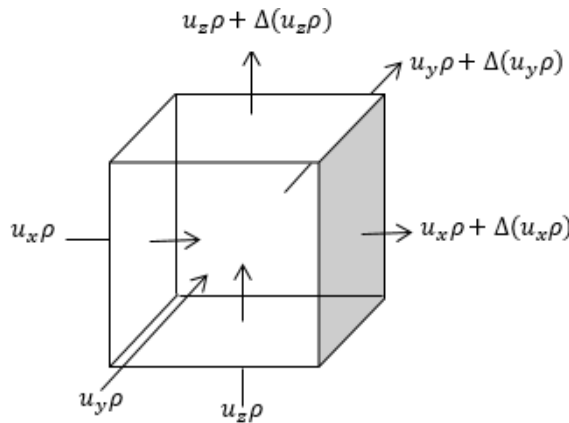


Figura 8. Volumen de control para modelo matemático en coordenadas lineales

Si el lector desea profundizar en la demostración del modelo matemático en coordenadas lineales puede consultar las siguientes referencias: capítulo 16 del libro “Reservoir Stimulation” de Economides referencia (4), la tesis doctoral “Fine Scale Sandstone Acidizing Coreflood Simulation” de Chunlou Li referencia (82) y el artículo de Lund y Fogler referencia (107). A continuación se describe el modelo matemático de cuatro parámetros en coordenadas lineales:

- **Ecuación de Flujo**

Usando la definición de balance de masa, ecuación [14], velocidad Darcy, ecuación [24], y a partir de no considerar efectos gravitacionales ( $\gamma \bar{\nabla} z = 0$ ) se obtiene para un volumen de control la ecuación de flujo de la expresión [25]:

$$\bar{u} = -\frac{\bar{k}}{\mu} \cdot (\bar{\nabla} P + \gamma \bar{\nabla} z) \tag{24}$$

4. MODELO DE INTERACCIÓN ROCA ÁCIDO

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{A_x k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right) = A_x \frac{\partial \phi}{\partial t} + A_x q_v \quad [25]$$

Donde  $\mu$  representa la viscosidad,  $\phi$  la porosidad,  $k$  la permeabilidad,  $P$  la presión,  $\gamma$  la gravedad,  $x$  el eje coordenado del sistema de referencia,  $t$  el tiempo,  $A_x$  el área transversal y  $q_v$  el caudal por unidad de volumen.

• Ecuación de Balance de Masa Para Componentes Ácidos

Para realizar el balance de masa para los componentes ácidos y minerales se desarrolla las ecuaciones [15], [16] y [17]. En el caso del balance de masa para ácidos se deben aplicar las siguientes consideraciones:

- Al asumir una sola fase de flujo,  $N_p$  y  $St$  de la ecuación [16] son iguales a uno y el índice  $j$  se puede quitar.
- Al considerar que no se presentan fenómenos de sorción el segundo término a la derecha de la ecuación [16] desaparece.
- El segundo término de la derecha en la ecuación [17] desaparece bajo la suposición de no presentarse fenómenos de dispersión.
- La velocidad de consumo ácido global en una arenisca es dominada por la velocidad de reacción y no por el transporte de ácido a la superficie del mineral. Por tanto, el término de velocidad de consumo ácido a la derecha de la ecuación [15] se puede reemplazar con la expresión de la ecuación [9][26] y con  $S_j = S_j^* V_j (1 - \phi)$ .

Finalmente, la ecuación de balance de masa para ácidos se concreta en la ecuación [26]:

$$\frac{\partial(\phi C_i)}{\partial t} + \frac{\partial(u C_i)}{\partial x} = - \sum_{j=1}^{N_m} E_{f,i,j} S_j^* V_j (1 - \phi) C_i \quad [26]$$

Donde  $\phi$  es la porosidad,  $C_i$  la concentración del ácido,  $i$  es el subíndice para describir los ácidos  $H1$  para HF o  $H2$  para  $H_2SiF_6$ ,  $j$  es el subíndice para describir las especies minerales 1,2 y 3,  $N_m$  es el número de minerales que reaccionan con el ácido,  $u$  es la velocidad Darcy,  $E_{f,i,j}$  es la constante de velocidad de reacción del ácido  $i$  respecto al mineral  $j$ ,  $S_j^*$  corresponde al área superficial específica del mineral y  $V_j$  a la fracción volumétrica del mineral.

- **Ecuación de Balance de Masa para Componentes Minerales**

Para las especies minerales el balance de masa se realiza bajo las siguientes consideraciones:

- No hay transporte de la fase sólida por tanto el segundo término del lado izquierdo de la ecuación [15] desaparece.
- Dado que todo el mineral se encuentra en la fase sólida, el primer término del lado derecho de la ecuación [16] se elimina.
- El segundo término del lado derecho de la ecuación [16] representa la cantidad mineral en la fase sólida donde  $(1 - \phi)\rho_j\omega_{i,S} = (1 - \phi)V_j\rho_j/MW_j$
- La velocidad de reacción,  $R$ , hace referencia a la velocidad de disolución del mineral y se puede expresar en función de la velocidad de consumo ácido usando las ecuaciones [9], [10] y [11].

Finalmente el balance de masa para especies minerales se expresa en función de:  $MW_i$ ; el peso molecular del ácido,  $\beta_{i,j}$ ; el poder de disolución del mineral  $j$  respecto al ácido  $i$ ,  $\rho_j$ ; la densidad del mineral  $j$  y variables que ya se conocen por la ecuación [26]. La sumatoria resume el número de reacciones ácidas,  $N_{a,j}$ , del mineral  $j$  con cada especie de ácido  $i$ .

$$\frac{\partial((1 - \phi)V_j)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{N_{a,j}} \frac{E_{f,i,j} S_j^* V_j (1 - \phi) \beta_{i,j} MW_i C_i}{\rho_j} \quad [27]$$

- **Ecuación de porosidad**

El cambio de porosidad se expresa en función del cambio de concentración de cada grupo mineral en el tiempo como se indica en la [28]:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_m} \frac{E_{f,i,j} S_j^* V_j (1 - \phi) \beta_{i,j} MW_i C_i}{\rho_j} \quad [28]$$

El cambio de porosidad se puede asociar a cambios de permeabilidad por medio de la correlación de Labrid (7) que se describe a continuación:

$$\frac{k}{k_o} = M \left( \frac{\phi}{\phi_o} \right)^n \quad [29]$$

4. MODELO DE INTERACCIÓN ROCA ÁCIDO

Donde  $k_o$  y  $\phi_o$  son la permeabilidad y porosidad base y  $n$  y  $M$  son constantes empíricas iguales a 3 y 1 para arenisca, respectivamente. Al desarrollar la ecuación [26] para el ácido  $H1$  y  $H2$ , la ecuación [27] para el balance de los grupos *minerales* 1,2 y 3 y agregar la ecuación de flujo y cambio de porosidad; se obtienen el modelo matemático condensado en la Tabla 14 que también contiene las condiciones iniciales del sistema.

La solución del sistema de ecuaciones se puede realizar en variables adimensionales o variables dimensionales. En esta ocasión la solución del sistema de ecuaciones se realizan en variables dimensionales y las constantes cinéticas se pueden obtener con las ecuaciones de la siguiente tabla:

Tabla 13. Parámetros cinéticos dimensionales

Constantes de velocidad de reacción	Poder de disolución
$E_{f,H1,1} = \frac{Da_{H1,1}u}{S_1^*V_1^o(1-\phi)L}$	$\beta_{H1,1} = \frac{Ac_{H1,1}(1-\phi)V_1^o\rho_1}{\phi C_{H1}^o MW_{H1}}$
$E_{f,H1,2} = \frac{Da_{H1,2}u}{S_2^*V_2^o(1-\phi)L}$	$\beta_{H1,2} = \frac{Ac_{H1,2}(1-\phi)V_2^o\rho_2}{\phi C_{H1}^o MW_{H1}}$
$E_{f,H1,3} = \frac{Da_{H1,3}u}{S_3^*V_1^o(1-\phi)L}$	$\beta_{H1,3} = \frac{Ac_{H1,2}(1-\phi)V_1^o\rho_3}{\phi C_{H1}^o MW_{H1}}$
$E_{f,H2,1} = \frac{Da_{H2,1}u}{S_1^*V_1^o(1-\phi)L}$	$\beta_{H2,1} = \frac{Ac_{H2,1}(1-\phi)V_1^o\rho_1}{\phi C_{H1}^o MW_{H2}}$

Donde  $Da$  corresponde al número de Damkohler y  $Ac$  a la capacidad acida que se pueden encontrar en literatura u obtener de pruebas experimentales.

**Tabla 14.** Resumen de ecuaciones del modelo matemático en coordenadas lineales

<b>Ecuación de Flujo</b>	
$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{A_x k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right) = A_x \frac{\partial \phi}{\partial t} + A_x q_v$ [25]	
<b>Balance de masa para componente de ácido fluorhídrico (HF)</b>	
$\frac{\partial(\phi C_{H1})}{\partial t} + \frac{\partial(u_x C_{H1})}{\partial x} = -(E_{f,H1,1} S_1^* V_1 + E_{f,H1,2} S_2^* V_2 + E_{f,H1,3} S_3^* V_3)(1 - \phi) C_{H1}$ [30]	
<b>Balance de masa para componente de ácido hexafluorosilícico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)</b>	
$\frac{\partial(\phi C_{H2})}{\partial t} + \frac{\partial(u_x C_{H2})}{\partial x} = -E_{f,H2,1} S_1^* V_1 (1 - \phi) C_{H2} + \left( \frac{v_5}{v_1} E_{f,H1,1} S_1^* V_1 + \frac{v_6}{v_2} E_{f,H1,2} S_2^* V_2 + \frac{v_7}{v_3} E_{f,H1,3} S_3^* V_3 \right) (1 - \phi) C_{H1}$ [31]	
<b>Balance de masa para componente mineral 1</b>	
$\frac{\partial(1 - \phi) V_1}{\partial t} = - \frac{E_{f,H1,1} S_1^* V_1 (1 - \phi) \beta_{H1,1} MW_{H1} C_{H1}}{\rho_1} - \frac{E_{f,H2,1} S_1^* V_1 (1 - \phi) \beta_{H2,1} MW_{H2} C_{H2}}{\rho_1}$ [32]	
<b>Balance de masa para componente mineral 2</b>	
$\frac{\partial(1 - \phi) V_2}{\partial t} = - \frac{E_{f,H1,2} S_2^* V_2 (1 - \phi) \beta_{H1,2} MW_{H1} C_{H1}}{\rho_2}$ [33]	
<b>Balance de masa para componente mineral 3</b>	
$\frac{\partial(1 - \phi) V_3}{\partial t} = - \frac{E_{f,H1,3} S_3^* V_3 (1 - \phi) \beta_{H1,3} MW_{H1} C_{H1}}{\rho_3} + \frac{E_{f,H2,1} S_1^* V_1 (1 - \phi) \beta_{H2,1} MW_{H2} C_{H2}}{\rho_3} * v_8 \frac{MW_3}{MW_1}$ [34]	
$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{Na} \sum_{j=1}^{Nm} \frac{E_{f,i,j} S_j^* V_j (1 - \phi) \beta_{i,j} MW_i C_i}{\rho_j}$ [35]	
Condiciones Iniciales (t = 0)	Condiciones Limite (x = 0)
$C_{H1} = C_{H2}$	$C_{H1} = C_{H1}^{\circ}$
$V_1 = V_1^{\circ}$	$q_{iny} = cte$
$V_2 = V_2^{\circ}$	$(x = L)$
$V_3 = 0$	$P = P_{salida}$

### 4.3. Modelo Matemático en Coordenadas Radiales

El modelo matemático en coordenadas radiales se realiza con el objetivo de representar la interacción del ácido con el yacimiento en una geometría más real. En la Figura 9 se observa un cilindro que representa el yacimiento con radio de pozo  $r_w$ , radio de drenaje  $r_e$  y espesor  $h$ .

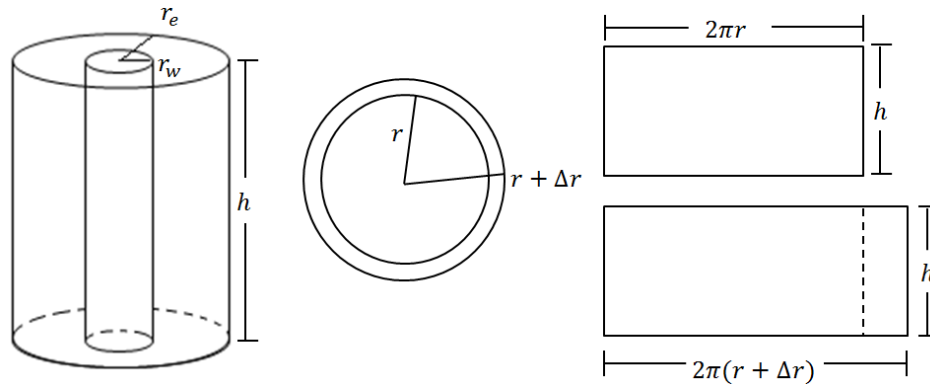


Figura 9. Volumen de control para modelo matemático en coordenadas radiales

Para llegar al modelo en coordenadas radiales se realiza un balance de masa de igual forma como se hizo para coordenadas lineales. En este caso en lugar de un cubo tendremos dos cilindros concéntricos y tomaremos un delgado cascaron que va desde el radio  $r$  hasta  $r + \Delta r$ . El área transversal por el cual el ácido entra es  $2\pi r h$  y el área del cascaron externo por donde sale es  $2\pi(r + \Delta r)h$ . Para realizar el modelamiento se toman las mismas consideraciones del modelo en coordenadas lineales.

- Ecuación de Flujo

Para entender el balance de masa en coordenadas radiales se realiza un corte transversal al yacimiento como se indica en la Figura 10.

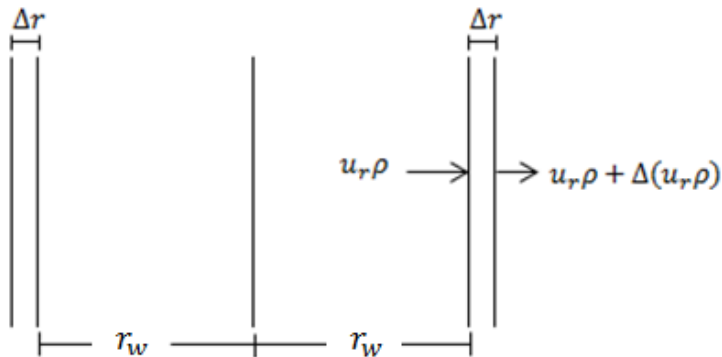


Figura 10. Corte transversal del volumen de control

4. MODELO DE INTERACCIÓN ROCA ÁCIDO

La ecuación de balance de masa para una solución de ácido que entra al volumen de control se obtiene al definir cada término de la ecuación [14] como se explica a continuación:

- ❖ **Cantidad de solución ácida que entra al sistema:** Se expresa en función del área transversal  $2\pi r h$  por la cual entra una solución ácida con densidad  $\rho$  con una velocidad radial  $u_r$  evaluada en un radio  $r$  y en un delta de tiempo  $\Delta t$

$$2\pi r h \rho u_r \Delta t \quad [36]$$

- ❖ **Cantidad de solución ácida que sale del sistema:** Se expresa en función del área transversal de salida  $2\pi(r + \Delta r)h$  por la cual sale una densidad  $\rho$  con una velocidad radial  $u_r$  evaluada en un radio  $r$  en un delta de tiempo  $\Delta t$ .

$$2\pi(r + \Delta r)h(\rho u_r + \Delta(\rho u_r))\Delta t \quad [37]$$

- ❖ **Cantidad de solución ácida que se acumula en el sistema:** es la cantidad acumulada en volumen de control  $(\pi(r + \Delta r)^2 h - \pi r^2 h)$  y se calcula como densidad de la solución ácida, por la porosidad  $\phi$  por la velocidad radial entre los tiempos  $t$  y  $t + \Delta t$ .

$$(\pi(r + \Delta r)^2 h - \pi r^2 h)h(\phi \rho u_r)^{t+\Delta t} - (\phi \rho u_r)^t \quad [38]$$

El término fuentes es igual al caudal  $q_v$ . Se considerar que el término  $\Delta r^2$  es muy pequeño y tiende a cero. Llevando las ecuaciones [36], [37] y [38], con sus respectivas expansiones, a la ecuación [14] y considerando densidad constante se obtiene:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r)}{\partial r} = \frac{\partial \phi}{\partial t} + Q \quad [39]$$

La velocidad Darcy para coordenadas radiales se plantea en la ecuación [40].

$$u_r = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial r} \quad [40]$$

La ecuación [39] se puede expresar como se indica en la ecuación [41]:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( A_r r \frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial r} \right) = A_r \frac{\partial \phi}{\partial t} + A_r q_v \quad [41]$$

- **Ecuación de Balance de Masa Para Componentes Ácidos**

La expresión en coordenadas radiales cambia respecto a la expresión en coordenadas lineales en el término espacial. De esa forma, el término de cambio de concentración espacial, de la ecuación [26], se reemplaza por  $\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r C_i)$ . La ecuación de balance de masa para componentes ácidos en coordenadas radiales se escribe como se indica a continuación:

$$\frac{\partial(\phi C_i)}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r C_i)}{\partial r} = - \sum_{j=1}^{N_m} E_{f,i,j} S_j^* V_j (1 - \phi) C_i \quad [42]$$

- **Ecuación de Balance de Masa Para Componentes Minerales**

La ecuación de balance de masa para componentes minerales no depende de coordenadas espaciales por tanto en coordenadas lineales y radiales es la misma expresión:

$$\frac{\partial((1 - \phi) V_j)}{\partial t} = - \sum_{i=1}^{N_{a,j}} \frac{E_{f,i,j} S_j^* V_j (1 - \phi) \beta_{i,j} MW_i C_i}{\rho_j} \quad [43]$$

Al desarrollar la ecuación [26] del balance de masa para el ácido  $H1$  y  $H2$  se obtienen resultados similares a las ecuaciones [30] y [31]. Solo se debe cambiar el término de cambio de concentración espacial por  $\frac{1}{r} \frac{\partial(r u_r C_i)}{\partial r}$  para cada ácido. Al desarrollar la ecuación [43] para el grupo de *minerales* 1,2 y 3 se obtienen las ecuaciones [32], [33] y [34], iguales para el modelo lineal y radial.

Algunos trabajos de modelamiento de la interacción roca-ácido en coordenadas radiales se encuentran en las referencias (12,108,111,119).

- **Constante de velocidad de reacción**

La constante de velocidad de reacción depende del tipo de coordenada que se use. Se recomienda usar la definición de la ecuación [44] tomada de la referencia (6). Donde  $q_i$  es el caudal de entrada de ácido,  $h$  el espesor,  $Da_{i,j}$  el número de Damkholer,  $r_w$  el radio del pozo,  $S_s^*$  es el área superficial específica del mineral y  $V_s$  la fracción volumétrica de mineral.

$$E_{f,H1,1} = \frac{Da_{i,j} q_i}{S_s^* V_s (1 - \phi) \pi r_w^2 h} \quad [44]$$

**Tabla 15.** Modelo matemático en coordenadas radiales

<b>Balance de masa</b>	
$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{A_r k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial r} \right) = A_r \frac{\partial \phi}{\partial t} + A_r q_v$ [41]	
<b>Balance de masa para componente de ácido fluorhídrico (HF)</b>	
$\frac{\partial(\phi C_{H1})}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r u_x C_{H1})}{\partial r} = -(E_{f,H1,1} S_1^* V_1 + E_{f,H1,2} S_2^* V_2 + E_{f,H1,3} S_3^* V_3)(1 - \phi) C_{H1}$ [45]	
<b>Balance de masa para componente de ácido hexafluorosilícico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)</b>	
$\frac{\partial(\phi C_{H2})}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial(r u_x C_{H2})}{\partial r} = -E_{f,H2,1} S_1^* V_1 (1 - \phi) C_{H2} + \left( \frac{v_5}{v_1} E_{f,H1,1} S_1^* V_1 + \frac{v_6}{v_2} E_{f,H1,2} S_2^* V_2 + \frac{v_7}{v_3} E_{f,H1,3} S_3^* V_3 \right) (1 - \phi) C_{H1}$ [46]	
<b>Balance de masa para componente mineral 1</b>	
$\frac{\partial(1 - \phi) V_1}{\partial t} = - \frac{E_{f,H1,1} S_1^* V_1 (1 - \phi) \beta_{H1,1} MW_{H1} C_{H1}}{\rho_1} - \frac{E_{f,H2,1} S_1^* V_1 (1 - \phi) \beta_{H2,1} MW_{H2} C_{H2}}{\rho_1}$ [47]	
<b>Balance de masa para componente mineral 2</b>	
$\frac{\partial(1 - \phi) V_2}{\partial t} = - \frac{E_{f,H1,2} S_2^* V_2 (1 - \phi) \beta_{H1,2} MW_{H1} C_{H1}}{\rho_2}$ [48]	
<b>Balance de masa para componente mineral 3</b>	
$\frac{\partial(1 - \phi) V_3}{\partial t} = - \frac{E_{f,H1,3} S_3^* V_3 (1 - \phi) \beta_{H1,3} MW_{H1} C_{H1}}{\rho_3} + \frac{E_{f,H2,1} S_1^* V_1 (1 - \phi) \beta_{H2,1} MW_{H2} C_{H2}}{\rho_3} * v_8 \frac{MW_3}{MW_1}$ [49]	
<b>Cambio de porosidad</b>	
$\frac{\partial \phi}{\partial t} = - \left( \frac{\partial(1 - \phi) V_1}{\partial t} + \frac{\partial(1 - \phi) V_2}{\partial t} + \frac{\partial(1 - \phi) V_3}{\partial t} \right)$ [50]	
Condiciones Iniciales (t = 0)	Condiciones Limite (x = 0)
$C_{H1} = C_{H2}$	$C_{H1} = C_{H1}^{\circ}$
$V_1 = V_1^{\circ}$	$q_{iny} = cte$
$V_2 = V_2^{\circ}$	$(x = L)$
$V_3 = 0$	$P = P_{salida}$

## 4.4. Modelo Numérico

El planteamiento del modelo numérico se realiza a partir de la expansión de las ecuaciones del modelo matemático en diferencias finitas. Se utiliza aproximación de nodo centrado para la expansión de las derivadas parciales espaciales y aproximación implícita para las derivadas parciales respecto al tiempo. El planteamiento se realiza en forma de malla de bloque centrado. A continuación se encuentra el resultado de la expansión de las ecuaciones del modelo matemático:

- **Ecuación de Flujo**

La ecuación de flujo presenta derivadas parciales de la presión respecto al espacio y de la porosidad respecto al tiempo, ver Ecuación [25]. Al expandir el término espacial se obtiene:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \right) = \frac{T_{i+\frac{1}{2}}(P_{i+1} - P_i) + T_{i-\frac{1}{2}}(P_i - P_{i-1})}{\Delta x} \quad [51]$$

Donde  $T_{i+\frac{1}{2}}$  y  $T_{i-\frac{1}{2}}$  corresponden al concepto de transmisibilidad que se define a continuación:

$$T_{i\pm\frac{1}{2}} = \frac{2A_x}{\Delta x} \left( \frac{k_{i\pm 1}k_i}{\mu_i k_{i\pm 1} + \mu_{i\pm 1}k_i} \right) \quad [52]$$

Al expandir el término de porosidad respecto al tiempo se obtiene:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\phi_i^{n+1}}{\Delta t} - \frac{\phi_i^n}{\Delta t} \quad [53]$$

Para la solución de la ecuación de flujo se organizan los términos de la siguiente forma:

$$E_i = T_{i+\frac{1}{2}}(P_{i+1} - P_i) \quad [54]$$

$$W_i = T_{i-\frac{1}{2}}(P_i - P_{i-1}) \quad [55]$$

Finalmente se llega a la expresión [56] donde  $V_b$  es el volumen del bloque  $A_x \Delta x$ .

$$E_i^n + W_i^n - \frac{V_b}{\Delta t} (\phi_i^{n+1} - \phi_i^n) + Q_i = 0 \quad [56]$$

- **Balance de masa para componente ácido**

El balance de masa para componente ácido, ver ecuación [26], tiene términos variables respecto al espacio y al tiempo. Al expandir el término  $\frac{\partial(uC_i)}{\partial x}$  se obtiene:

$$\frac{\partial(uC_i)}{\partial x} = \frac{E_i(C_i)_i + W_i(C_i)_{i-1}}{\Delta x} \quad [57]$$

Al expandir el término  $\frac{\partial(\phi C_i)}{\partial t}$  se obtiene:

$$\frac{\partial(\phi C_i)}{\partial t} = \frac{\phi_i^{n+1}(C_i)_i^{n+1} - \phi_i^n(C_i)_i^n}{\Delta t} \quad [58]$$

Llevando los términos [57] y [58] a la ecuación [26] y organizando se obtiene:

$$E_i^n(C_i)_i^n + W_i^n(C_i)_{i-1}^n - \frac{V_b}{\Delta t}(\phi_i^{n+1}(C_i)_i^{n+1} - \phi_i^n(C_i)_i^n) + \sum_{j=1}^{N_m} E_{f,i,j} S_j^* V_j^n V_b (1 - \phi_i^n) C_i^n = 0 \quad [59]$$

- **Balance de masa para componente mineral**

La ecuación de balance de masa para el componente mineral presenta un término variable con el tiempo como se observa en la ecuación [27]. Al expandir el término de la izquierda y organizar la expresión se obtiene:

$$\frac{V_b}{\Delta t} \left( (1 - \phi_i^{n+1})(V_j)_i^{n+1} - (1 - \phi_i^n)(V_j)_i^n \right) + \sum_{i=1}^{N_{a,j}} \frac{E_{f,i,j} S_j^* \beta_{i,j} MW_i V_j^n V_b (1 - \phi_i^n) C_i^n}{\rho_j} = 0 \quad [60]$$

- **Cambio de porosidad**

El cambio de porosidad se define en la ecuación. Al expandir el término de porosidad respecto al tiempo y organizar los términos se obtiene la ecuación [61]:

$$\frac{\phi_i^{n+1}}{\Delta t} - \frac{\phi_i^n}{\Delta t} + \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_m} \frac{E_{f,i,j} S_j^* \beta_{i,j} MW_i V_j^n V_b (1 - \phi_i^n) C_i^n}{\rho_j} = 0 \quad [61]$$

## 4.5. Modelo Computacional

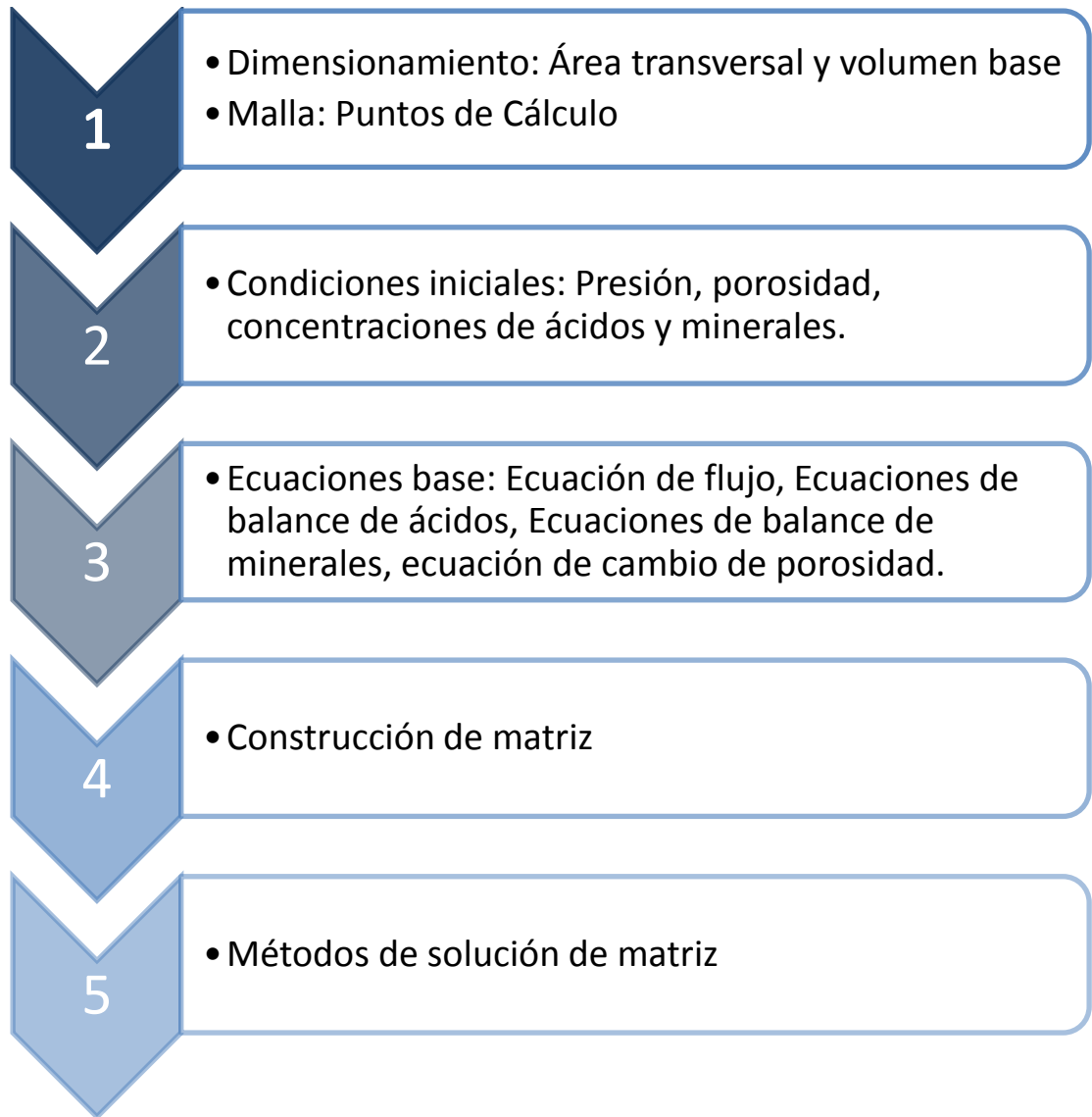
La solución del modelo se realiza con los métodos numéricos Newton y Gauss. Se usa el lenguaje de programación de la plataforma Microsoft Visual Studio 2013 conocida también como Fortran (120). El modelo computacional presenta una estructura que se puede dividir en cuatro partes:

- La primera, en la cual se realiza la lectura de datos de entrada referentes a las características del núcleo o yacimiento, lectura de datos de propiedades de referencia almacenados en la base de datos del software y el cálculo de las propiedades de grupos minerales y ácido de inyección. Los datos de entrada se encuentran en la Tabla 16.

**Tabla 16.** Datos de entrada modelo de interacción roca-ácido

Datos de Entrada	Siglas	Unidades
Longitud del núcleo	$L$	$m$
Radio del núcleo	$r$	$m$
Porosidad	$\phi$	---
Permeabilidad absoluta	$k$	$mD$
Concentración HCl y HF	$C_i$	$\frac{Kmol}{m^3 \text{ de sln}}$
Caudal de inyección	$Q_i$	$\frac{m^3}{s}$
Presión de salida	$P_{out}$	$psi$
Fracción volumétrica minerales presentes	$V_j$	---
Temperatura	$T$	$K$
Área superficial específica minerales reactantes	$S_j^*$	$\frac{m^2}{m^3 min}$
Coefficientes estequiométrico	$v_1 - v_8$	---
Poder de disolución	$\beta_{i,j}$	---
Constante de velocidad de reacción	$E_{f,i,j}$	$\frac{kgmol HF}{m^2 s \left( \frac{kgmol HF}{m^3 \text{ solución}} \right)}$
Peso molecular de minerales reactantes	$MW_j$	$Kg/Kgmol$
Peso molecular de ácidos reactantes	$MW_i$	$Kg/Kgmol$

- En la segunda parte se cuentan con subrutinas para la organización de datos y la estructuración de la matriz a solucionar. En esta sección se realiza cálculos de propiedades en cada bloque, se organizan las variables en vectores, se calculan los términos de cada ecuación a solucionar y se dimensiona la matriz a solucionar.



**Diagrama 4.** Estructura de simulación

- En la tercera parte del código se tienen subrutinas para solucionar la matriz y obtener las incógnitas asociadas a la solución del modelo numérico. Estas subrutinas aplican el método de Newton y Gauss y manejan las condiciones límite del sistema y el error aceptable en la solución de la matriz.
- La última parte del código contiene la estructura para imprimir resultados que se pueden obtener respecto a la distancia o respecto al tiempo. Los datos de salida son: concentraciones, porosidad y permeabilidad que se imprimen en un bloc de notas y luego se pasan a un archivo Excel para ser graficados.

La estructura computacional se presenta en el Diagrama 5.

4. MODELO DE INTERACCIÓN ROCA ÁCIDO

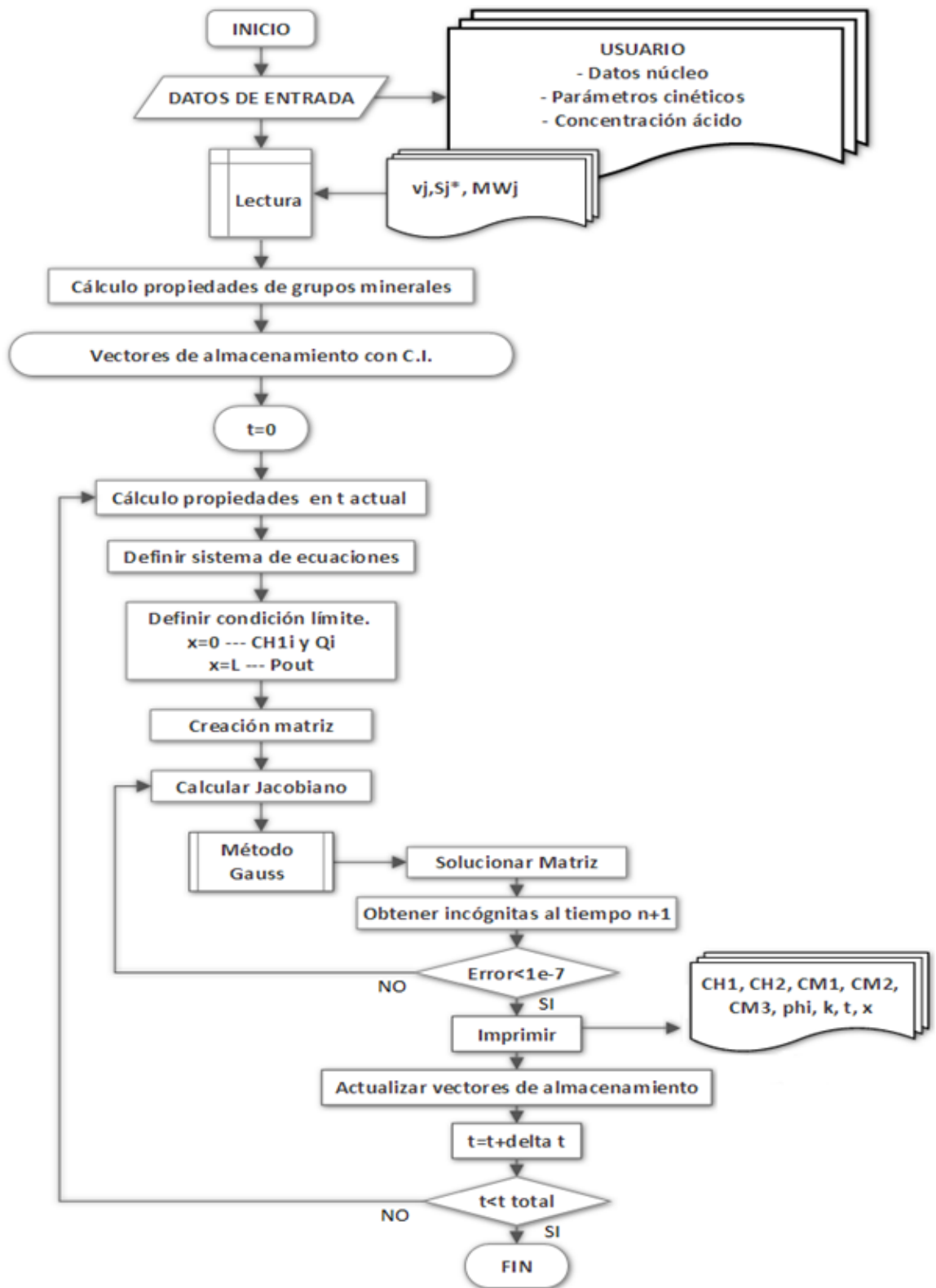


Diagrama 5. Diagrama del modelo computacional para solucionar el sistema de ecuaciones

## 5. RESULTADOS

Después de llevar los diagramas de elección de tratamientos y aditivos ácidos en los Anexos A y B a un árbol de decisión y dar solución al modelo de cuatro parámetros se obtienen los resultados. La construcción de este capítulo se realiza en dos partes: En la primera parte, el lector encontrará los resultados de aplicar la metodología de selección de ácidos para tres pozos colombianos con daño de formación por finos. En la segunda parte, se encuentran los resultados del modelamiento de la interacción roca-ácido para un núcleo que se valida con información de artículos científicos.

### 5.1. Resultados Metodología de Selección de Ácidos

Se realizan tres ejemplos para la validación de la metodología de selección de ácidos con información de los pozos: A, B y C. Los datos se toman de la información recolectada en la red de investigación Sinergias.

#### 5.1.1. Pozo A.

Para el pozo A se consignan sus datos de mineralogía y propiedades de los fluidos en la Tabla 17.

Tabla 17. Datos de entrada para el pozo A.

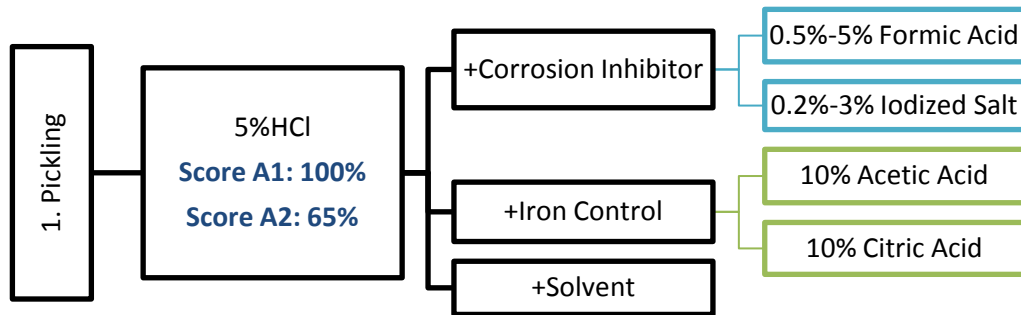
Dato de Entrada	Valor	Dato de Entrada	Valor
<b>Yacimiento</b>		<b>Agua de formación</b>	
Mineralogía	95% Cuarzo	<i>K</i>	670 ppm
	0.4% Biotita	<i>Ca</i>	220 ppm
	0.81% Pirita	<i>Na</i>	1680 ppm
	<b>0.81% Glauconita</b>	<i>Ba</i>	0 ppm
	0.81% Moscovita	<i>HCO<sub>3</sub></i>	780 ppm
	1.63% calcita	<i>SO<sub>4</sub></i>	20 ppm
	<b>0.4% clorita</b> <b>0.14% illita</b>	<i>ISL</i>	0.8
<i>T<sub>y</sub></i>	<b>260° F</b>	<b>Crudo</b>	
<i>k</i>	13mD	<i>IIC</i>	2.5
Humectabilidad	<i>Agua</i>	<i>Tc</i>	estable
<i>H<sub>2</sub>S</i>	0 ppm	Emulsiones	<i>NO</i>

A partir de los datos de entrada de la tabla Tabla 17 se obtiene la recomendación de tratamientos de cada etapa. Las recomendaciones se organizan en diagramas, donde los recuadros de color

diferente indican que existe la posibilidad de elegir entre dos o más opciones como se indica a continuación:

- **Lavado de Tubería o *Pickling*:**

Para la etapa de Pickling el software recomienda usar una concentración de 5% de HCl acompañado de aditivos para evitar el daño de la tubería. Para evitar los efectos corrosivos del HCl se recomienda dos opciones de Inhibidor de corrosión: ácido fórmico o Sal ionizada. Para evitar efectos adversos que los minerales de hierro puedan ocasionar en la tubería el software recomienda realizar control de hierro y presenta dos opciones: ácido acético y ácido cítrico. También se recomienda un solvente aromático para diluir impurezas como aceite, crudo, entre otros.

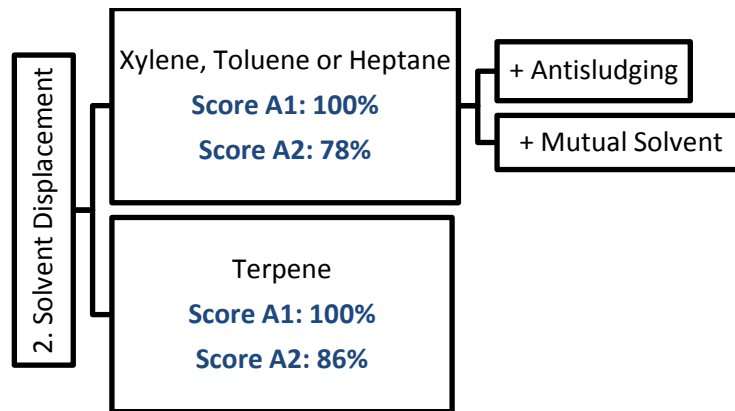


**Diagrama 6.** Resultados etapa Pickling para pozo A

Dentro de la respuesta otorgada también se encuentra el puntaje de los Score. El score A1 fue del 100%, es decir que el software presenta toda la información que se considera relevante para decidir la aplicación del tratamiento en el lavador de tubería. El **Score A2** tuvo un puntaje de 100%, lo que indica que toda la información relevante para la elección de tratamiento de esta etapa fue otorgada por el usuario. El Score A2 tiene un porcentaje de 65% he indica la viabilidad y la facilidad del uso del tratamiento.

- **Desplazamiento de Solventes:**

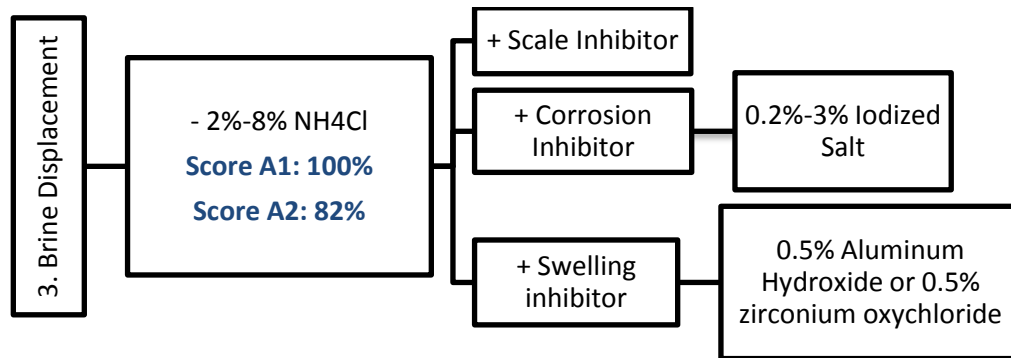
Debido a que se tienen un alto índice de inestabilidad coloidal el software recomienda realizar una etapa de desplazamiento de solventes y garantizar la compatibilidad del crudo con el tratamiento principal. Se recomienda dos escenarios de solventes: Xyleno, Tolueno o Heptano y Terpeno. Cualquiera de los primeros solventes requiere aplicación de un *Antisludging* y solvente Mutual. El terpeno a diferencia de los otros solventes no requiere aditivos. Esta diferencia se puede cuantificar en el puntaje Score A2, donde se da ventaja al uso de Terpeno con 8% por encima del uso de las otras opciones.



**Diagrama 7.** Resultados etapa desplazamiento de solventes para pozo A

- **Desplazamiento de salmuera:**

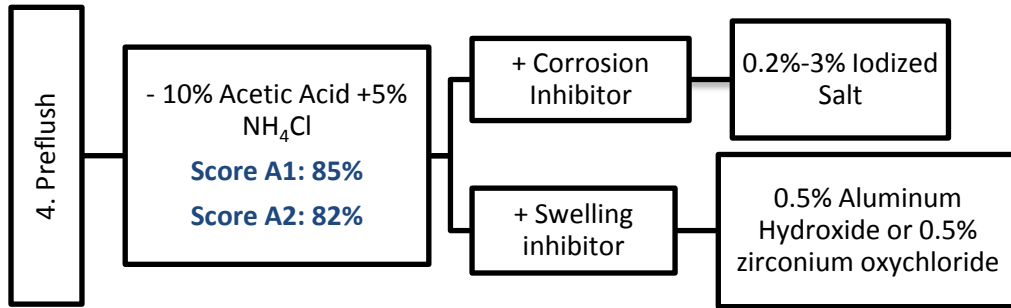
La etapa de desplazamiento de salmuera evita la precipitación de escamas y el hinchamiento de finos como la Illita y la Esmeclita. El software recomienda desplazar cloruro de amonio entre el **2% y el 8%**. Entre los aditivos obligatorios a agregar en esta etapa son: un inhibidor de escamas, un inhibidor de corrosión y un inhibidor de hinchamiento de arcillas. El tratamiento tiene una viabilidad de 82%.



**Diagrama 8.** Resultados etapa desplazamiento de salmuera para pozo A

- **Preflujo:**

El software recomienda la etapa de Preflujo antes de aplicar el tratamiento principal. La etapa de preflujo previene en este caso la tendencia incrustante de escamas y los resultados de los posibles tratamientos se pueden observar en el Diagrama 9.

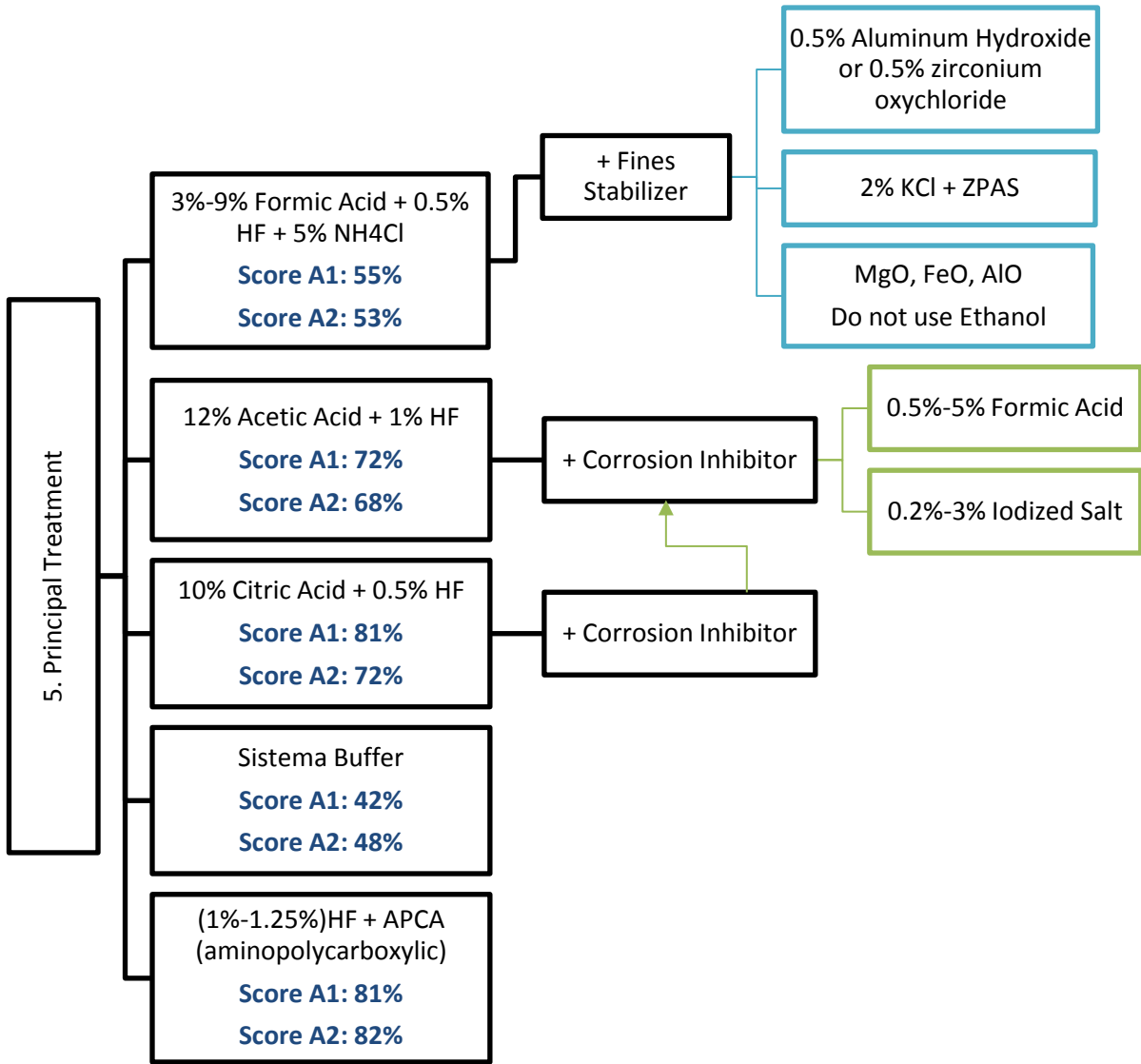


**Diagrama 9.** Resultados etapa Preflujo para pozo A

- **Tratamiento Principal:**

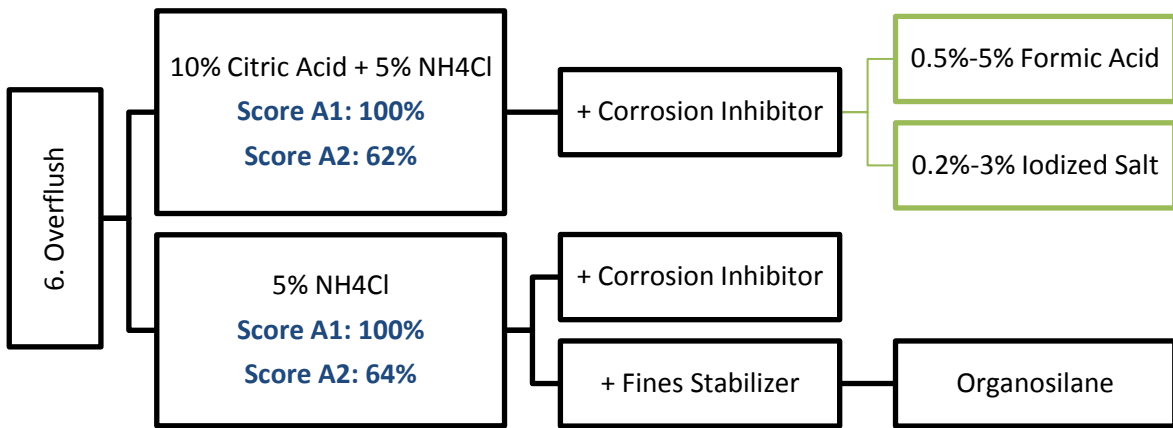
Los resultados de las opciones de tratamiento principal fueron variados. Se recomienda sistemas orgánicos, buffer y Quelantes. Para poder decidir cuál de todas es la mejor opción nos basamos en el puntaje de los Score.

En orden de mayor a menor compatibilidad las opciones de tratamientos para remediar daño de formación por finos en el pozo NW40 son: Sistema Quelante APCA, ácido cítrico, ácido acético, ácido fórmico y sistema buffer. Los puntajes de los Score varían para cada una de las recomendaciones realizadas por el software. El Score A2 es menor al 100% aunque el usuario tenga toda la información a disposición. Pero en todos los casos es igual al puntaje del Score A1, ese comportamiento significa que la información presentada por el usuario no perjudica la respuesta del software, pero advierte que las recomendaciones del uso del respectivo tratamiento no están definidas para ese escenario.



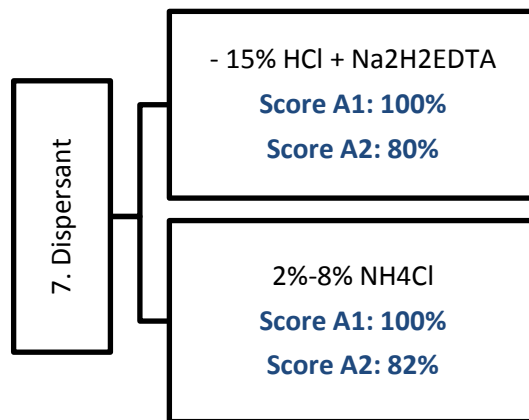
**Diagrama 10.** Resultados tratamiento principal para pozo A

- Overflush:** Para la etapa de *Overflush*, tenemos dos posibles tratamientos: ácido cítrico en combinación con cloruro de amonio y solo cloruro de amonio. Los dos tratamientos tienen puntajes muy parecidos incluyendo el de viabilidad. El usuario puede elegir cualquiera de las dos opciones.



**Diagrama 11.** Resultados de etapa *Overflush* para pozo A

- **Divergente:** Para la etapa de divergente se tienen dos opciones de tratamientos. Un quelante y el desplazamiento de cloruro de amonio sin aditivos. En esta etapa se puede aplicar tratamientos de control de finos que garanticen la perdurabilidad del tratamiento.



**Diagrama 12.** Resultados de la etapa de desplazamiento de divergente para pozo A

Entre los diferentes tipos de tratamientos recomendados para remediar daño de formación por finos para el pozo A se encuentran sistemas orgánicos, buffer y Quelantes. Sin embargo, no se encuentran sistemas convencionales. La razón principal es que se restringe el uso de estos ácidos cuando la temperatura de yacimiento es mayor a 200F ya que **No** es recomendable usarlo por los posibles precipitados insolubles que se puedan generar. La temperatura de yacimiento del pozo A es de 260°F delimitando el escenario de uso de ciertos sistemas ácidos. Por otro lado se presenta cierta cantidad de clorita, Illita y glauconita que obligan al sistema a elegir entre sistemas orgánicos.

Si se toma únicamente las mejores recomendaciones por etapa, el conjunto de tratamientos a usar en el proceso de remediación de daño de formación por finos del pozo A se resume a continuación:

**Tabla 18.** Tratamientos recomendados para remediar daño por finos en pozo A

<b>Etapa</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Aditivo</b>
<b>1.Pickling</b>	5%HCl	+Corrosion Inhibitor +Iron Control +Solvent
<b>2.Solvent</b>	Terpene	
<b>3.Brine</b>	2-8% NH <sub>4</sub> Cl	+Scale Inhibitor +Corrosion Inhibitor +Swelling Inhibitor: 0.5% AIOH
<b>4. Preflush</b>	10% Acetic Acid + 5%NH <sub>4</sub> Cl	+Corrosion Inhibitor +Swelling Inhibitor: 0.5% AIOH
<b>5.Treatment</b>	1%HF+APCA	+Corrosion Inhibitor +Swelling Inhibitor: 0.5% AIOH
<b>6.Overflush</b>	10% Citric Acid+5%NH <sub>4</sub> Cl	+Corrosion Inhibitor +Swelling Inhibitor: 0.5% AIOH
<b>7.Dispersant</b>	2-8%NH <sub>4</sub> Cl	

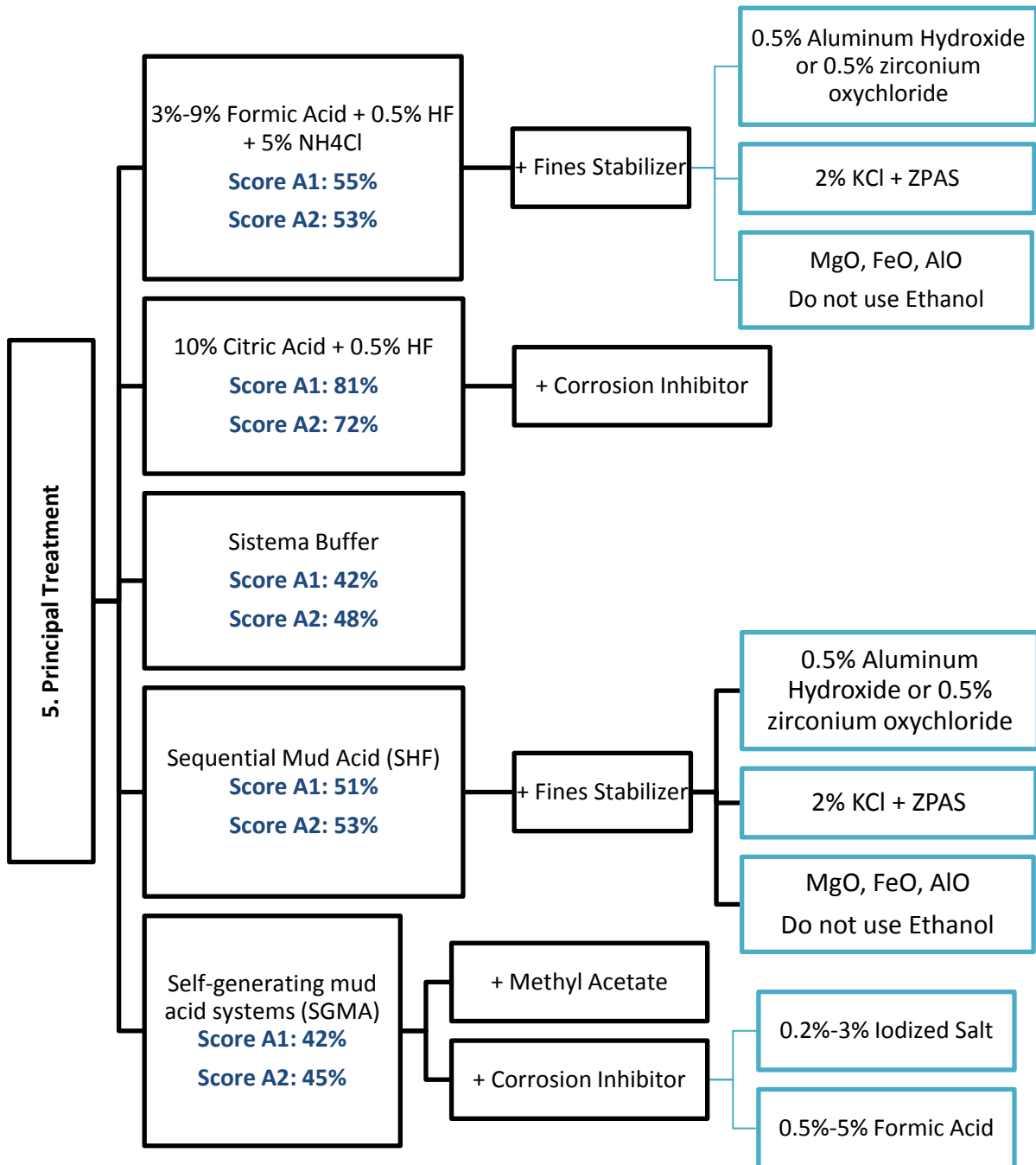
### **5.1.2. Pozo B**

A diferencia del pozo A para el caso B no se cuenta con la información del índice de inestabilidad coloidal ni tampoco de la temperatura de cristalización de parafinas. El objetivo de este ejemplo es observar la variación de resultados cuando la información suministrada por el usuario no está completa. Los datos de mineralogía y propiedades de los fluidos para el pozo B se consignan en la siguiente Tabla 19.

**Tabla 19.** Datos de entrada para el pozo B

Dato de Entrada	Valor	Dato de Entrada	Valor
<b>Yacimiento</b>		<b>Agua de formación</b>	
Mineralogía	91.2% Cuarzo	<i>K</i>	113 ppm
	3.78% Pirita	<i>Ca</i>	1335 ppm
	<b>0.24% clorita</b>	<i>Na</i>	5317 ppm
	<b>3.6% caolinita</b>	<i>Ba</i>	2.7 ppm
	<b>0.24% illita</b>	<i>HCO<sub>3</sub></i>	519 ppm
	<b>0.94% finos no arcillosos</b>	<i>SO<sub>4</sub></i>	143 ppm
<i>T<sub>y</sub></i>	<b>225° F</b>	<b>Crudo</b>	
<i>k</i>	1000mD	<i>H<sub>2</sub>S</i>	0 ppm
Humectabilidad	Agua	<i>IIC</i>	---
		<i>Tc</i>	
<i>ISL</i>	0.7	Emulsiones	NO

Entre los sistemas recomendados como tratamiento para el daño de finos del pozo B se encuentran: Sistemas orgánicos, Sistemas retardados y buffer. En esta ocasión se recomiendan sistemas retardados debido a que la temperatura de yacimiento del pozo B es menor que la del pozo A. Sin embargo, el tratamiento principal con mayor compatibilidad con el pozo B fue 10% de ácido cítrico con una adición de 0.5% de HF combinado con aditivos que controlan la inestabilidad de los finos por el HF inyectado. Los resultados de las diferentes recomendaciones de tratamiento se pueden detallar en el siguiente diagrama:



**Diagrama 13.** Resultados tratamiento principal para pozo B

En la siguiente tabla se resume el resto de tratamientos que se eligen en cada una de las etapas. Solo se eligen los tratamientos con mayor compatibilidad con el pozo. Note que en la etapa de desplazamiento de solvente la recomendación por defecto es desplazamiento de Diesel debido a la escasez de información respecto al crudo.

**Tabla 20.** Tratamientos recomendados para remediar daño por finos en pozo B

<b>Etapa</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Aditivos</b>
<b>1.Pickling</b>	5%HCl	+Corrosion Inhibitor +Iron Control + Aromatic Solvent
<b>2.Solvent</b>	Diesel	
<b>3.Brine</b>	2-8% NH <sub>4</sub> Cl	+Scale Inhibitor +Corrosion Inhibitor +Swelling Inhibitor: 0.5%AIOH
<b>4. Preflush</b>	10% Acetic Acid + 5 %NH <sub>4</sub> Cl	+Corrosion Inhibitor +Swelling Inhibitor: 0.5%AIOH
<b>5.Treatment</b>	10% Citric Acid + 0.5% HF	+ Fines Control: - 0.25% MFS+2%NH <sub>4</sub> Cl - 2%KCl + ZPas - MgO, FeO,AIO
<b>6.Overflush</b>	10% Citric Acid+5%NH <sub>4</sub> Cl	Corrosion Inhibitor
<b>7.Dispersant</b>	2-8%NH <sub>4</sub> Cl	

No tener la información relacionada con el crudo de yacimiento perjudica la elección de tratamientos de la etapa de lavado de tubería y desplazamiento de solventes. En la etapa de lavado el Score A2 tiene un valor de 35% por debajo del Score A1, lo que revela posibles incompatibilidades. Las demás etapas mantienen su secuencia sin problema.

### 5.1.3. Pozo C

Los datos de mineralogía y propiedades de los fluidos del pozo C se consignan en la siguiente tabla:

**Tabla 21.** Datos de entrada para el pozo C

Dato de Entrada	Valor	Dato de Entrada	Valor
<b>Yacimiento</b>		<b>Agua de formación</b>	
Mineralogía	87% Cuarzo <b>3% Glaucionita</b> 4% Siderita 1% Ankerita <b>2% Clorita</b> <b>3% Esmectita</b>	<i>K</i>	13.48 ppm
		<i>Ca</i>	103.2 ppm
		<i>Na</i>	1348 ppm
		<i>Ba</i>	2.80 ppm
		<i>HCO<sub>3</sub></i>	619.3 ppm
		<i>SO<sub>4</sub></i>	0 ppm
<i>T<sub>y</sub></i>	<b>150°F</b>	<b>Crudo</b>	
<i>k</i>	56mD	<i>H<sub>2</sub>S</i>	0 ppm
Humectabilidad	Mixta	<i>IIC</i>	2
		Emulsiones	<i>Si</i>

En esta ocasión el software brinda la posibilidad de muchas opciones diferentes de tratamientos en cada etapa. Esta variación se debe a que la temperatura de yacimiento del pozo C es de 150°F con una concentración de Illita igual a cero. Bajo estas condiciones las opciones de tratamiento convencional son viables en un porcentaje de compatibilidad mayor al 50% y se eligen con el objetivo de brindar un ejemplo de tratamiento remedial diferente al ácido orgánico.

A diferencia de los pozos A y B, en el pozo C se necesita aplicar todas las etapas de tratamiento incluyendo la de Preflujo. Esta diferencia se debe a la cantidad de minerales carbonatos presentes que se deben eliminar antes de aplicar el tratamiento principal.

Entre las opciones del tratamiento principal se encuentran ácidos orgánicos, buffer, sistemas retardados y convencionales. Debido a su **temperatura más baja** permite el uso de otros tratamientos con su respectivo control. Para esta ocasión y debido a la compatibilidad con la formación en un 65% se elige la concentración de 4.5%HCl – 0.5%HF para remediar el daño de formación por finos del pozo C. El tratamiento sugiere realizar control de zeolitas por el contenido de 3% de Glaucionita y también de finos presentes en un porcentaje considerable.

**Tabla 22.** Tratamientos recomendados para remediar daño por finos en pozo C

<b>Etapa</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Aditivos</b>
<b>1.Pickling</b>	5%HCl Score A2: 65%	+Corrosion Inhibitor +Iron Control + Aromatic Solvent
<b>2.Solvent</b>	Xylene, Toluene or Heptane Score A2: 78%	+Surfactant +Antisludging +Mutual Solvent
<b>3.Brine</b>	2-8% NH <sub>4</sub> Cl Score A2: 82%	+Scale Inhibitor +Corrosion Inhibitor +Swelling Inhibitor: 0.5%AIOH
<b>4. Preflush</b>	Iron Control 10% HCl Score A2: 85%	+ 10% Acetic Acid + Fines Stabilizer Organosilane + 2% KCl +ZPAS
<b>5.Treatment</b>	4.5% HCl + 0.5% HF Score A2: 55%	+ Zeolites Control: 5% Acetic acid + Fines Stabilizer: Organosilane
<b>6.Overflush</b>	5% NH <sub>4</sub> Cl Score A2: 62%	+Corrosion Inhibitor +Fines Stabilizer: Organosilane
<b>7.Dispersant</b>	N <sub>2</sub>	

## 5.2. Resultados Modelamiento Núcleo

La dificultad de validar el modelo de interacción se resume en conseguir los parámetros cinéticos específicos para las condiciones de temperatura, concentración mineral y velocidad de inyección de ácido. La validación del modelo se realiza con datos tomados de literatura que se consignan en la siguiente tabla:

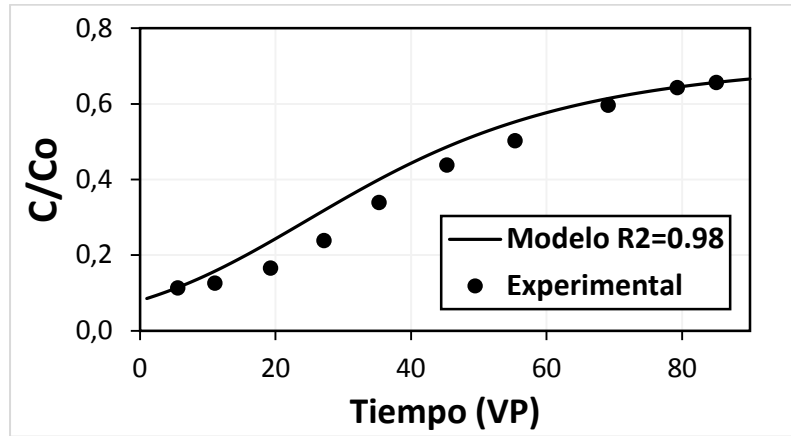
**Tabla 23.** Datos de entrada para modelamiento roca-ácido en núcleo. Tomado de (8,82,118)

Dato del núcleo	Valor	Datos grupos minerales	Valor		
Mineralogía	75% Cuarzo 5% Feldespatos 5% Illita 5% Clorita 5% Siderita 5% Dolomita	Peso molecular M1	374 kg/kmol		
		Peso molecular M2	60 kg/kmol		
		Fracción volumétrica M1	0.15		
		Fracción volumétrica M2	0.75		
		Área superficial específica M1	2.35e5 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>		
Temperatura	325°K	Área superficial específica M2	1.25e5 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>		
$P_{out}$	14.7 psi	Área superficial específica M3	3.3e5 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>		
Longitud	0.1016 m	Densidad M1	2500 kg/m <sup>3</sup>		
Radio	0.0127m	Densidad M2	2650 kg/m <sup>3</sup>		
Porosidad	18.5%	Densidad M3	740 kg/m <sup>3</sup>		
Permeabilidad	40mD	<b>Parámetros cinéticos</b>			
Caudal de inyección	2.48e – 7m <sup>3</sup> /s	$Da_{H11u}$	1.22e – 1 cm/s	$v_1$	27
<b>Datos ácido</b>	<b>Valor</b>	$Da_{H12u}$	1.615e – 2 cm/s	$v_2$	6
Concentración ácido	3%HF-12%HCl	$Da_{H13u}$	4.89e – 4 cm/s	$v_3$	6
Concentración H1	1.6 kmol/m <sup>3</sup>	$Da_{H21u}$	7.83e – 2 cm/s	$v_4$	1
Peso molecular H1	20 kg/kmol	$Ac_{H1,1}$	0,0130	$v_5$	3
Peso molecular H2	144 kg/kmol	$Ac_{H1,2}$	0,0030	$v_6$	1
Viscosidad ácido	0.89 cp	$Ac_{H1,3}$	0,0585	$v_7$	1
		$Ac_{H2,1}$	0.3510	$v_8$	2.5

### 5.2.1. Análisis del Cambio de Concentración Ácida

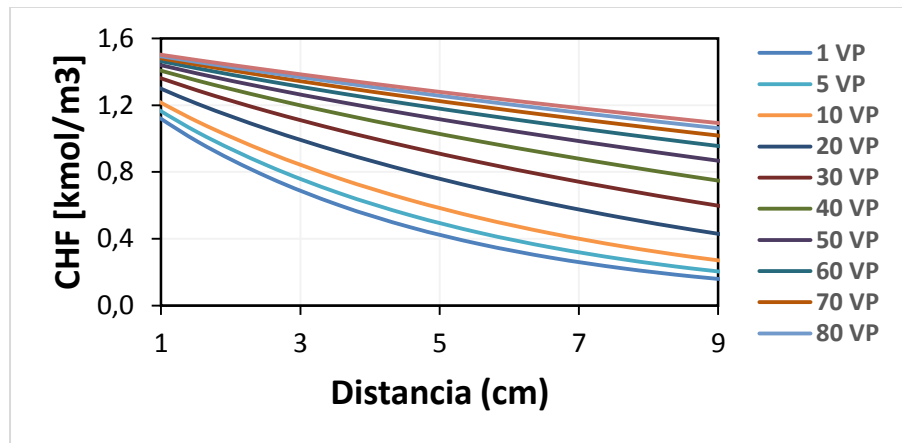
El tiempo para llenar un volumen poroso ( $VP$ ) del núcleo de validación se calcula como la relación entre la porosidad por la longitud dividida entre la velocidad de entrada del ácido. Para el núcleo de validación un volumen poroso es equivalente a 38.4s. Se tienen datos experimentales hasta los 90 volúmenes porosos de ácido inyectado por tal razón la simulación se realizará hasta este límite. El núcleo se divide en 10 bloques para la simulación. Los datos de concentración de ácido HF se reportan normalizados por la concentración inicial del ácido que equivale a 1.6 kmol/m<sup>3</sup>.

Los datos experimentales se obtienen de muestreo de concentración de solución en la salida del núcleo. De ahí que los datos representativos del modelamiento para compararlos con datos experimentales serán aquellos del último bloque. Los resultados se indican en la Figura 11.



**Figura 11.** Cambio de concentración de HF en el tiempo

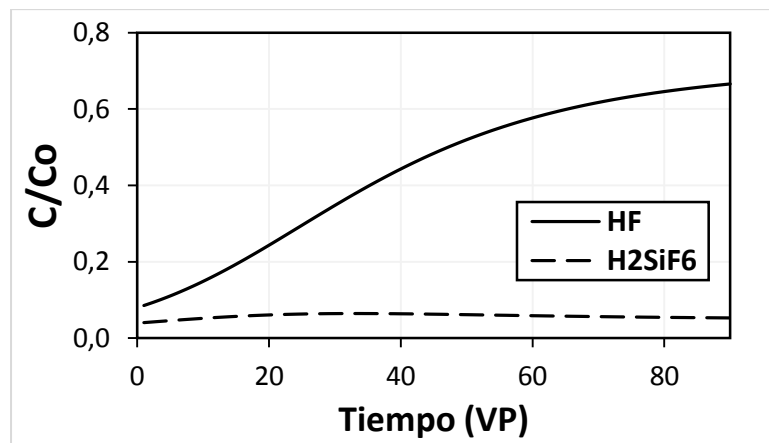
En la Figura 11 se observa el ajuste del modelo a los datos experimentales obtenidos por Bryant et al (8). El coeficiente  $R^2$  es de 0.98 lo que indica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales. De la tendencia de concentración del ácido se puede observar que en los primeros volúmenes porosos la concentración de salida de HF es baja debido al desgaste del ácido en los primeros bloques del núcleo. Con el paso del tiempo el ácido llega a la cara contraria del núcleo con una concentración mayor ya que el mineral disponible se ha disuelto y la concentración de ácido no se desgasta a la misma velocidad. Lo anterior se puede corroborar en la Figura 12, donde se indica el cambio de concentración de HF en el núcleo a diferentes volúmenes porosos. La tendencia de las curvas de la Figura 12 indica un desgaste mayor en los primeros bloques del núcleo. Pero a medida que el núcleo se satura de ácido y disuelve mineral, la concentración aumenta.



**Figura 12.** Concentración de HF vs Distancia a diferentes VP

En la Figura 13 se realiza una comparación entre la concentración de ácido HF y  $H_2SiF_6$ . Se observa que mientras la concentración del el ácido HF aumenta a medida que pasa el tiempo, el ácido hexafluorosilícico se estabiliza. La concentración de HF aumenta debido a la inyección continúa de ácido al núcleo. Mientras que para entender el porqué de la tendencia del segundo ácido se debe recordar la estequiometria de las reacciones asociadas.

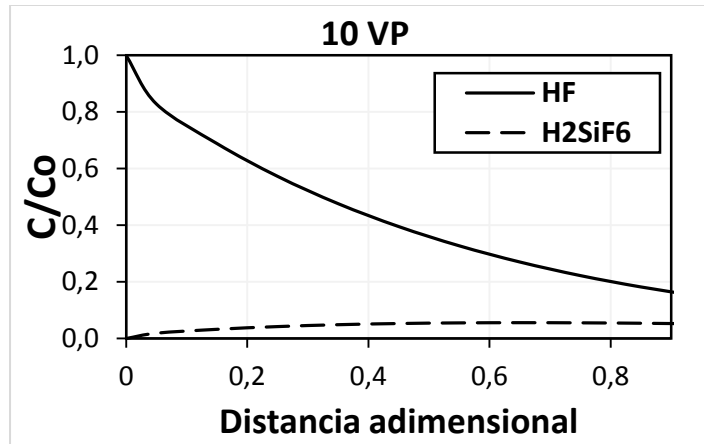
El ácido hexafluorosilícico se genera como producto de reacción entre el HF y los grupos minerales 1,2 y 3. Este evento se puede observar en el pequeño ascenso de la tendencia de la curva del ácido hexafluorosilícico en la Figura 13. De la estequiometria también se sabe que el ácido hexafluorosilícico se desgasta con el mineral 1. La tendencia en aumento se vuelve casi horizontal debido a que la producción y desgaste del ácido se equilibran.



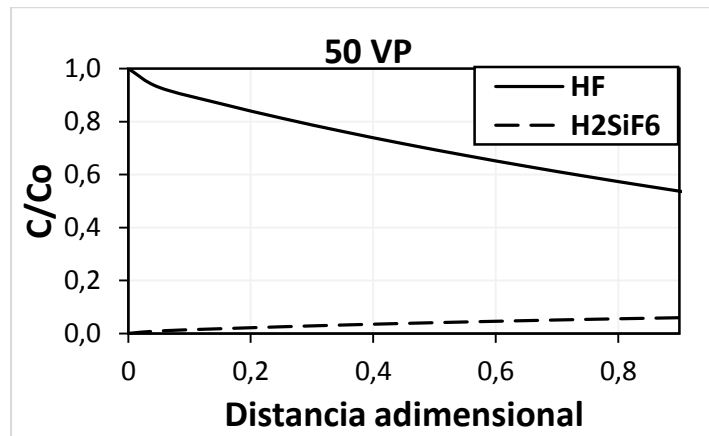
**Figura 13.** Concentración de ácido HF y  $H_2SiF_6$  en el tiempo

Los cambios de concentración ácida también se pueden analizar en el avance espacial del núcleo. A partir de la Figura 14 y Figura 15 se observa que a medida que el HF recorre el núcleo su concentración disminuye, es decir que se desgasta. En cambio el  $H_2SiF_6$  aumenta en los primeros bloques del núcleo y luego se estabiliza. Esto se debe a la generación inicial del segundo ácido cuando el HF entra en contacto con la roca. La tendencia del ácido hexafluorosilícico alcanza un equilibrio casi inmediato, esto indica la estabilidad entre generación y desgaste del ácido.

A cincuenta volúmenes porosos, Figura 15, se observa que la concentración de HF no desciende tan rápido como a los diez volúmenes porosos. Esto se debe a que después de un tiempo de inyección una gran cantidad de mineral se ha disuelto y el desgaste ácido no es tan rápido como en los primeros diez volúmenes porosos. El ácido  $H_2SiF_6$  tiene una tendencia de crecimiento debido a que su desgaste es menor y su generación supera al desgaste.

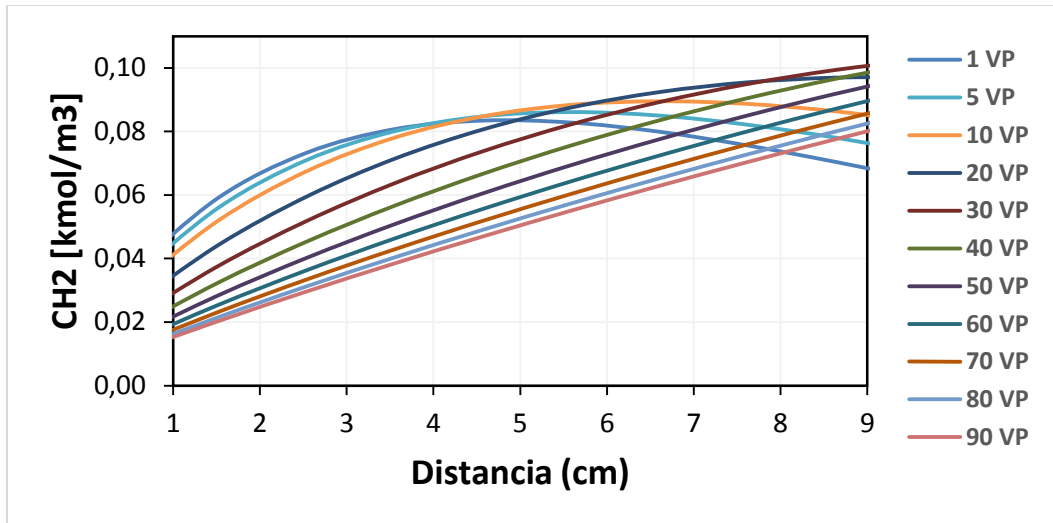


**Figura 14.** Concentración de ácidos HF y H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> vs distancia a 10 VP



**Figura 15.** Concentración de ácidos HF y H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> vs distancia a 50 VP

Al igual que la Figura 12 corrobora la disminución del gasto de HF en el tiempo. La Figura 16 corrobora la disminución del gasto del segundo ácido. En esta se observa una tendencia curva de la concentración de ácido H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> que desaparece con el tiempo. La tendencia se debe a dos razones: la primera es que en los primeros bloques del núcleo, el ácido HF tiene mayor concentración y al reaccionar con los minerales presentes generan H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> en mayor proporción que en los siguientes bloques en los cuales el HF se ha ido desgastando. La segunda razón es por el mismo desgaste del ácido hexafluorosilícico que empieza a reaccionar con el grupo mineral 1. A medida que pasa el tiempo la generación y gasto de H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> se disminuye.



**Figura 16.** Concentración de  $H_2SiF_6$  vs Distancia a diferentes VP

### 5.2.2. Análisis del Cambio de Concentración Mineral

La concentración inicial de mineral 1 es de 15% y del mineral 2 es del 75%. El grupo mineral 1 corresponde a la asociación de feldspatos y arcillas, mientras que el mineral 2 se encuentra representado por el cuarzo. Se debe recordar que la reacción de mineral 1 es rápida, mientras la reacción del ácido con el mineral 2 es lenta. Esto se puede corroborar en la comparación de la Figura 17 con la Figura 18.

En la Figura 17 se encuentran las tendencias de las concentraciones de los grupos minerales 1 y 3 en función del tiempo. En el gráfico se puede observar que entre el volumen poroso uno a sesenta se desgasta la mayoría de mineral 1 pasando de una concentración volumétrica del 15% a una concentración de casi 1%. En cambio, si se observa la Figura 18, que corresponde al gasto del mineral 2, se puede observar que hasta los sesenta volúmenes porosos el ácido disminuye de 75% a un poco más de 73.7%. Después de los 60 VP la concentración de mineral 2 se intensifica y se debe al gasto casi completo del mineral 1.

El mineral 3 o silica gel tiene una tendencia completamente diferente y se debe a que es un producto de reacción y por tanto se genera pero de forma controlada ya que también se desgasta al reaccionar con el HF.

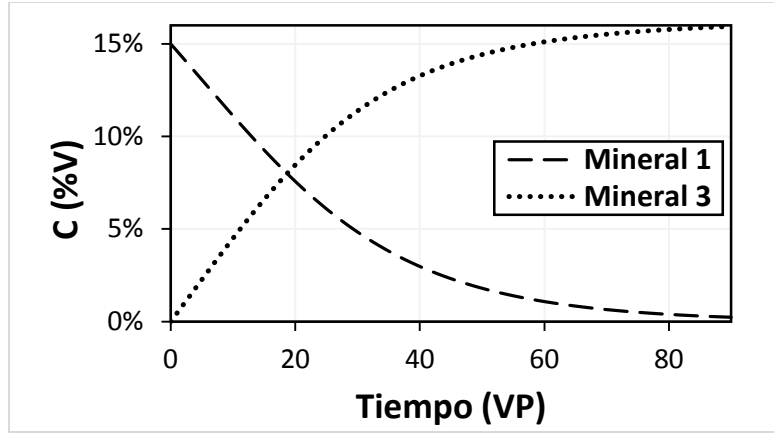


Figura 17. Concentración de mineral 1 y 3 vs tiempo

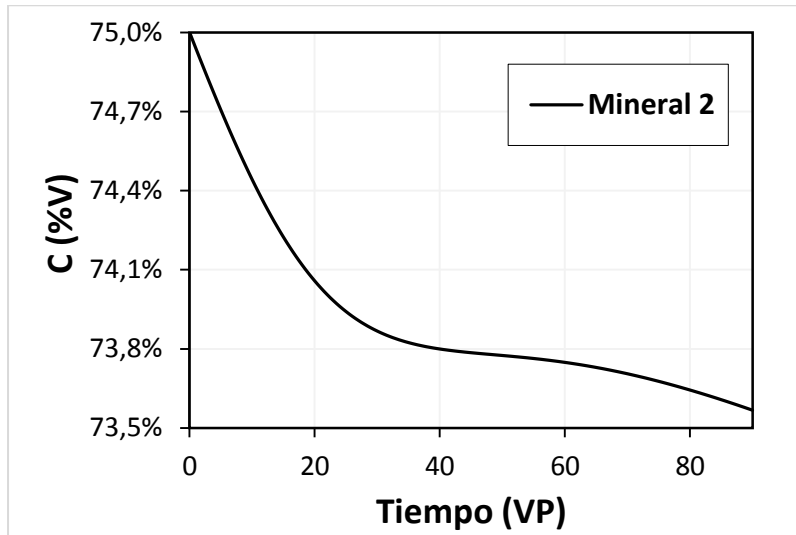


Figura 18. Concentración de mineral 2 vs tiempo

## **6. CONCLUSIONES-RECOMENDACIONES**

1. Se desarrolla una propuesta metodológica y computacional que permite el diseño de tratamientos remediales de daño de formación por finos a partir de la selección de tratamientos compatibles con las características mineralógicas del pozo y sus fluidos de yacimiento en adición a un esquema del modelamiento de la interacción del ácido con la formación.
2. La versatilidad de la estructura computacional permite que la metodología de selección como árbol de decisión se pueda acoplar a cualquier tipo de daño y el modelamiento de la interacción ácido-roca se pueda acoplar a cualquier tipo de tratamiento ácido.
3. A partir del desarrollo de la metodología de selección se presentan escenarios claros de evaluación de compatibilidad y confiabilidad de respuesta del software que ayudan al usuario a elegir un tratamiento y evaluar su viabilidad.
4. Se logró validar a partir de los resultados obtenidos la fenomenología asociada a la interacción roca-ácido. La interacción roca-ácido comprende fenómenos físico-químicos que dificultan su modelamiento. Sin embargo, el desarrollo del modelo a partir de balances de masa permite obtener un sistema de ecuaciones basadas en la estequiometría de la reacción que generan resultados acordes a los esperados.
5. Dentro de la estimulación de yacimientos se pueden realizar etapas de inyección de tratamiento diferente al principal con el objetivo de garantizar la compatibilidad con los fluidos de yacimiento, el agua de formación y la mineralogía. Además, el diseño de toda la estimulación debe garantizar la compatibilidad entre tratamientos de cada etapa y compuestos arcillosos.
6. Si se requiere aplicar la etapa de desplazamiento de salmuera para garantizar la compatibilidad entre los tratamientos principales y el agua de formación en presencia de arcillas hinchables como Illita y Esmectita se debe adicionar un inhibidor de hinchamiento.
7. Si se requiere realizar la etapa de Preflujo por contenido de minerales carbonato o minerales de hierro en presencia de arcillas y temperaturas que superan los 250°F se recomienda hacer uso de ácido acético.
8. El preflujo se debe considerar como obligatorio en el caso de presencia de mineralogía o agua de formación con tendencia incrustante. El parámetro que otorga la decisión de

considerar la etapa de preflujo como obligatoria, en el caso de daño por escamas, es la salinidad.

9. La temperatura de yacimiento y el contenido de arcillas son las variables más importantes para elegir tratamientos de remediación de daño de formación por finos. La temperatura puede generar cambios en la velocidad de reacción de los tratamientos con la formación desencadenando posibles productos de reacción no deseables. Si las temperaturas de yacimiento exceden los 250°F se recomienda sistemas Quelantes para controlar el gasto del tratamiento ácido con minerales aluminosilicatos como las arcillas. Si la temperatura se encuentra por debajo se recomienda sistemas orgánicos y buffer. Solo si la temperatura es menor a 200°F y el contenido arcilloso menor a 5% se recomienda sistemas convencionales HF-HCl.
10. En el modelamiento de la reacción de HF con arenisca se obtiene un sistema de 7 ecuaciones. Dos de las ecuaciones modelan el consumo de ácido HF y  $H_2SiF_6$ , tres ecuaciones modelan la disolución de los grupos minerales rápidos, lentos y la Silica gel. Además el sistema de ecuaciones debe contemplar la ecuación de flujo de ácido en formación y el cambio de porosidad en el tiempo.
11. A altas temperaturas la estequiometría de la reacción entre ácido y formación debe llevarse mínimo hasta las reacciones de segundo orden. Lo anterior debido a que los productos de reacción son imprescindibles en el modelamiento de la interacción del ácido con la formación.
12. Las consideraciones para obtener el sistema de ecuaciones que modela la interacción roca-ácido no sacrifican la confianza de respuesta del software y se logra un ajuste con  $R^2$  de 0.98 con los datos experimentales.
13. Se logró corroborar que la inyección de ácido permite el aumento de la porosidad y permeabilidad a partir de la disolución mineral. Además se corrobora que a medida que se inyecta ácido en el núcleo y la porosidad y permeabilidad aumentan, la presión de inyección de ácido disminuye.

### **Recomendaciones:**

- El modelamiento de la interacción roca-ácido contiene conceptos de fenómenos de transporte, balance de masa y fenómenos físico-químicos que dificultan su planteamiento. Por otro lado, el número de minerales presentes en el medio generan un escenario impredecible respecto a los productos de reacción y por tanto complican el planteamiento de la estequiometría y por ende el modelamiento de la interacción.

Además, a pesar de obtener balances de masa estándar para cualquier tipo de ácido y mineral, estos dependen de parámetros cinéticos que solo se logran obtener con pruebas experimentales. A pesar de todas las variables que constituyen una dificultad en el modelamiento roca-ácido se construye un esquema base que logra una aproximación muy cercana a los datos experimentales. El esquema se podría mejorar a partir de estudios de sensibilidad para correlacionar el comportamiento de los parámetros cinéticos a diferentes temperaturas, caudales de inyección y mineralogía y también incluyendo fenómenos de sorción presentes en la interacción ácido-roca que se omitieron por practicidad.

- El modelo de interacción roca-ácido a escala de campo no se encuentra validado aún. Para poder realizar una validación se requiere de pruebas experimentales en laboratorio que permitan obtener los parámetros de simulación del modelo. Una vez obtenidos los parámetros se debe realizar validación del escalamiento propuesto y ajustarlo a datos de campo. Se recomienda obtener además el volumen de inyección, tiempo de residencia del ácido y cambios de permeabilidad en formación.
- La metodología de selección de ácidos se alimenta de información de artículos científicos, patentes y recomendaciones de expertos en el tema. Los esfuerzos futuros respecto a la metodología base planteada son la constante actualización de las condiciones de aplicación de tratamientos y la inclusión de nuevas propuestas de remediación. Además, se recomienda realizar estudios de sensibilidad en laboratorio u obtener resultados de los tratamientos aplicados en campo con el objetivo de consolidar las recomendaciones que no se lograron obtener en el presente estudio.
- En campo existen diferentes tipos de daño de formación y en ocasiones un pozo presenta no solo uno sino varios tipos de daño a la vez. Se recomienda que tanto la metodología de selección de ácidos como el modelamiento de la interacción tratamiento-formación se lleve a diferentes escenarios de daño de formación y tratamientos ácidos. Si la metodología de selección de ácidos se completa para diferentes tipos de daño de formación puede ser una herramienta valiosa en la estimulación de cualquier pozo. Por otro lado, crear diferentes escenarios de desgaste ácido y mineral puede ser útil en la elección de tratamientos en yacimientos con daño de formación.

## A. ANEXO: SELECCIÓN TRATAMIENTOS

En el Anexo A se encuentran las condiciones específicas para el uso de tratamientos en un proceso de estimulación ácida. En la Tabla 24 se resume la lista de tratamientos investigados.

**Tabla 24.** Lista de tratamientos para diferentes etapas de acidificación

Etapa	Tratamiento
Pickling	5% HCl
	(<40%)H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10% NaCl
	10% HBF <sub>4</sub> + 15% NaCl
	12% Near Neutral
	5% Ácido Acético
Desplazamiento de Solventes	Xileno, Tolueno
	Terpeno
Desplazamiento de agua de formación <sup>+</sup>	%* NH <sub>4</sub> Cl
	15% HCl + EDTA
Preflujo	% Ácido Acético + 5% NH <sub>4</sub> Cl
	% HCl
	10% Ácido acético
	9% Ácido fórmico + 5% NH <sub>4</sub> Cl
Tratamiento Principal	% HF - % HCl
	15% HCl
	(3-9%)Ácido Fórmico + 0.5% HF
	% Ácido Acético + % HF
	10% Ácido Cítrico + 0.5% HF
	Ácido fluobórico
	Ácido Secuencial (SHF)
	Ácido autogenerado (SGMA)
	Ácido fórmico/formiato de amonio
	Ácido acético/acetato de amonio
	Ácido cítrico/citrato de amonio
	Ácido fosfónico/sal de amonio fosfatada
	HF + Quelante
Overflush	10% Ácido acético + 5% NH <sub>4</sub> Cl
	10% Ácido cítrico +5% NH <sub>4</sub> Cl
	10%EGMBE + 5%NH <sub>4</sub> Cl
	3%-5%HCl +5% NH <sub>4</sub> Cl
Divergente	Salmuera o N <sub>2</sub>

## 1. Pickling

Tratamiento ►		5% HCl + inhibidor de corrosión + Control de hierro*(5)		(<40%)H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Inhibidor de corrosión + 10% NaCl (121)	
Condiciones y unidades ▼					
<i>T<sub>y</sub></i>	[°F]	<250°F	Se puede usar(5)	>100°F <200°F	Se puede usar(121)
<i>Pirrotina o Pirita</i>	[%]	>0%	+ Inhibidor de sulfuro(122)	---	---
<i>H<sub>2</sub>S</i>	[ppm]	≥ 5ppm		---	---
<i>T<sub>c</sub></i> (123)	[°F]	$T_c \leq T_y$	+ Solvente aromático*(5)	---	---
<i>IIC</i> (124,125)	[--]	$IIC \geq 0.9$	+ Solvente aromático(5)	$IIC \geq 0.9$	No requiere Solvente (126)

Diagrama 14. Tratamientos para lavado de tubería: HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Tratamiento ►		10% HBF <sub>4</sub> + 15% NaCl (55)		12% Near Neutral (127)	
Condiciones y unidades ▼					
<i>T<sub>y</sub></i>	[°F]	<175°F	Usar(55)	>70°F <140°F	Se puede usar (122,128)
<i>Pirrotina o Pirita</i>	[%]	---	---	>0%	No requiere inhibidor(127)
<i>H<sub>2</sub>S</i>	[ppm]	---	---	≥ 5ppm	
<i>T<sub>c</sub></i>	[°F]	---	---	$T_c \leq T_{wf}$	+ Solvente aromático(127)
<i>IIC</i>	[--]	---	---	$IIC \geq 0.9$	+ Solvente aromático(127)

Diagrama 15. Tratamientos para lavado de tubería: ácido fluobórico y Near Neutral

Tratamiento ►		5% Ácido Acético + inhibidor de corrosión	
Condiciones y unidades ▼			
<i>T<sub>y</sub></i>	[°F]	<400°F	Se puede usar
<i>Pirrotina o Pirita</i>	[%]	>0%	+ Inhibidor de sulfuro
<i>H<sub>2</sub>S</i>	[ppm]	≥ 5ppm	
<i>T<sub>c</sub></i>	[°F]	$T_c \leq T_y$	+ Solvente aromático*
<i>IIC</i>	[--]	$IIC \geq 0.9$	+ Solvente aromático

Diagrama 16. Tratamientos para lavado de tubería: ácidos orgánicos (129)

\*Las condiciones del agente controlador de hierro se especifican en el anexo C

--- No hay información disponible

Tratamiento ►		Inhibidor de corrosión	
Condiciones y unidades ▼			
$T_y$	[°F]	<200°F	0.1%-1%
		>200°F	0.2%-3% sal yodada 0.5-5% ácido fórmico
<i>Arcillas</i>	[%]	>5%	Control de arcillas (124)

**Diagrama 17.** Inhibidor de corrosión

**Recomendaciones:**

- ❖ Después de los 400°F el exceso de inhibidor de corrosión genera cambios de humectabilidad y la deficiencia causa erosión de tubería (5)
- ❖ Si se aplica ácido clorhídrico en presencia de H<sub>2</sub>S, Pirrotina o Piritita se debe inhibir presencia de sulfuros ya que ocasionan corrosión y genera sulfuro de hidrógeno tóxico (122).
- ❖ Si en el tratamiento se sugiere y si la temperatura de cristalización de parafinas ( $T_c$ ) es menor o igual a la temperatura de yacimiento ( $T_y$ ) o el índice de inestabilidad coloidal es mayor o igual a 0.9 se debe corregir presencia de orgánicos (123,124)
- ❖ La tubería se debe proteger en todo el proceso de estimulación con un inhibidor de corrosión. Se recomienda en etapas de pickling, preflujo, tratamiento principal y *overflow*, Diagrama 17. Si se usa ácido fluobórico no se aplica inhibidor de corrosión en la etapa de pickling.

## 2. Desplazamiento de Solventes

Tratamiento ►		Solvente aromático: Xileno o Tolueno (130)		Solvente aromático: Terpeno	
Condiciones y unidades ▼					
<i>Emulsiones</i>	[SI], [NO]	SI	+ Surfactante* (5)	SI	+ Surfactante (131)
<i>Humectabilidad</i>	[Agua] [Mixta] [Aceite]	Aceite o Mixta	+ Surfactante (5)	Agua Mixta Aceite	Se puede usar(131)
$T_c$	[°F]	$T_c \leq T_y$	+ Antisludging* + Solvente Mutua* (5)	$T_c \leq T_y$	Se puede Usar(131)
<i>ICC</i>	[ad]	$IIC \geq 0.9$	+ Antisludging + Solvente Mutua (5)	$IIC \geq 0.9$	Se puede Usar(131)

**Diagrama 18.** Tratamientos para garantizar compatibilidad crudo- tratamiento

**Recomendaciones:** La presencia de emulsiones o de una humectabilidad mixta o al aceite puede generar problemas de compatibilidad por tanto algunos tratamientos requieren el uso de aditivos como surfactantes (5).

## 1. Desplazamiento de Agua de Formación

Tratamiento		2%-8% NH <sub>4</sub> Cl	
Condiciones y unidades			
<i>Ty</i>	[°F]	<600°F	Se puede usar
<i>K + Ca + Na + Ba</i>	[ppm]	≥1000 ppm	+ inhibidor de escamas + inhibidor de corrosión
<i>HCO<sub>3</sub> + SO<sub>4</sub></i>	[ppm]	≥1000 ppm	
<i>Anhidrita + Halita + Barita + Brucita + Yeso + Hematita + Magnetita + Siderita + Troilita + Celestina</i>	[%]	>5%	
<i>Calcita + Melanterita</i>	[%]	>5%	
<i>Illita + Esmectita</i>	[%]	>0%	+ Control de hinchamiento de arcillas

**Diagrama 19.** Tratamientos para garantizar compatibilidad salmuera-tratamiento. Cloruro de Amonio (5)

Tratamiento		15% HCl	
Condiciones y unidades			
<i>Ty</i>	[°F]	<350°F	+ EDTA
<i>K + Ca + Na + Ba</i>	[ppm]	≥1000 ppm	
<i>HCO<sub>3</sub> + SO<sub>4</sub></i>	[ppm]	≥1000 ppm	
<i>Anhidrita + Halita + Barita + Brucita + Yeso + Hematita + Magnetita + Siderita + Troilita + Celestina</i>	[%]	>5%	+Na <sub>4</sub> EDTA
<i>Calcita + Melanterita</i>	[%]	> 5%	+Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> EDTA
<i>Illita + Esmectita</i>	[%]	> 0%	No usar solo

**Diagrama 20.** Tratamientos para garantizar compatibilidad salmuera-tratamiento. Ácido clorhídrico (5).

## 2. Preflujo Ácido

La Diagrama 22 contiene las modificaciones que Kalfayan realiza a las guías de McLeod en función de porcentaje mineral de arcillas y feldspatos (5). Otras modificaciones se encuentran en el libro Reservoir Stimulation de Economides en función de porcentaje mineral de arcillas y limos (7). La diferencia entre arcillas y limos es el tamaño de partícula. Los limos presentan tamaños menores

a 1/256 mm o alrededor de 4 μm mientras que las arcillas se encuentran entre los 4 μm y 63 μm (37). Dentro del modelo computacional se contemplan datos de entrada de contenido mineral y no una clasificación por tamaño. Por esta razón se toman las recomendaciones de Kalfayan como la base del modelo de programación con algunas recomendaciones de Economides, ver Diagrama 21.

Tratamiento ►		Preflujo		Tratamiento principal
Condiciones y unidades ▼				
<i>Clorita + Glauconita</i>	[%]	(4%,6%]	5% Ácido acético + 5% HCl	4.5 % HCl - 0,5% HF
		(6%,8%]	10% Ácido acético	4.5 % HCl - 0.5% HF + 5% ácido acético
		>8%		<i>mud acid orgánico</i>
<i>Zeolitas</i>	[%]	<2%	10% Ácido acético	+ 5% ácido acético si hay contenido de HCl
		[2%,5%]		<i>mud acid</i> seguido de <i>overflush</i> con 10% ácido acético
		>5%		<i>mud acid orgánico</i> seguido de <i>overflush</i> 10% ácido cítrico + HF

**Diagrama 21.** Preflujo y tratamiento en presencia de clorita/glauconita o zeolitas (6,7)

Tratamiento ►		Preflujo		Tratamiento Principal
Condiciones y unidades ▼				
<i>Carbonatos</i>	[%]	>5%	Evitar uso directo de HF	
<i>Calcita + Dolomita</i>	[%]	>5%	5% NH <sub>4</sub> Cl	15% HCl
<i>Ankerita + Siderita</i>	[%]	>5%	3% Ácido Acético + 5% NH <sub>4</sub> Cl	15% HCl + Control de hierro*
<i>Clorita</i>	[%]	>5%	10% Ácido Acético + 5% NH <sub>4</sub> Cl	10% ácido acético + 0.5% HF
<b>Permeabilidad alta &gt; 100mD</b>				
<i>Cuarzo</i>	[%]	>80%	15% HCl	12% HCl – 3% HF
<i>^ Arcillas</i>	[%]	<5%		
<i>Arcillas</i>	[%]	[5%,10%]	10% HCl	7.5% HCl – 1.5% HF
<i>^Feldespatos</i>	[%]	<10%		
<i>Arcillas</i>	[%]	>10%	5%-10% HCl	6.5% HCl – 1% HF
<i>Feldespatos</i>	[%]	>15%	15% HCl	13.5% HCl – 1.5% HF
<i>Feldespatos</i>	[%]	>15%	10% HCl	9% HCl – 1% HF
<i>^Arcillas</i>	[%]	>10%		
<i>Clorita</i>	[%]	>5%	5% HCl	3% HCl – 0.5% HF

<b>25mD &lt; Permeabilidad media &lt; 100mD</b>				
<i>Arcillas</i>	[%]	[5%,10%]	10% HCl	6% HCl – 1.5% HF
<i>Arcillas</i>	[%]	<5%	10% HCl	9% HCl – 1% HF
<i>Feldespatos</i>	[%]	>10%	10% - 15% HCl	12% HCl – 1.5% HF
<i>Feldespatos</i>	[%]	>10%	10% HCl	9% HCl – 1% HF
<i>^Arcillas</i>	[%]	>10%		
<i>Clorita</i>	[%]	>5%	5% HCl	3% HCl – 0.5% HF
<b>1mD &lt; Permeabilidad baja &lt; 25mD</b>				
<i>Arcillas</i>	[%]	<5%	5% HCl	6% HCl – 1.5% HF
<i>^Solubilidad en HCl</i>	[%]	<10%		
<i>Arcillas</i>	[%]	>8%	5% HCl	3% HCl – 0.5% HF
<i>Feldespatos</i>	[%]	>10%	10% HCl	9% HCl – 1% HF
A permeabilidades menores a 1mD evitar el uso de HF, usar fracturamiento hidráulico				

**Diagrama 22.** Preflujo y tratamiento principal convencional. Modificado de (5)

\*Las condiciones de uso del control de hierro se especifican en el anexo C

**Recomendaciones:**

- ❖ A altas temperaturas la velocidad de reacción del ácido clorhídrico es tan alta que genera acidificación de la cara sin generar canales. Por esa razón, en las etapas de preflujo y desplazamiento del tratamiento principal, si la temperatura de yacimiento excede los 250°F se recomienda hacer uso de ácidos orgánicos. (5)
- ❖ Si la formación presenta un contenido mineral de zeolitas reemplazar HCl por ácidos orgánicos (5,6).
- ❖ Si minerales carbonato y minerales de hierro supera el 5% requiere preflujo con ácido acético seguido de HCl (5).
- ❖ Si minerales carbonato no supera el 5% y minerales de hierro supera el 5% de contenido, aplicar solo ácido acético (5).
- ❖ Si minerales carbonatos supera el 5% y minerales de hierro no supera el 5% de contenido aplicar solo HCl (5).
- ❖ Si tanto carbonatos como minerales de hierro no superan el 5% aplicar preflujo con HCl y Ácido acético combinado (5)
- ❖ Si la formación presenta illita no usar HCl (62,64).

- ❖ Para temperaturas altas si se reemplaza total o parcialmente el HCl con acético hacer uso de 5% de NH<sub>4</sub>Cl para evitar desestabilización de arcillas (62). Es preferible evitar en el preflujo el uso de ácido fórmico.

El uso de ácidos orgánicos en la etapa de preflujo se reporta en la siguiente tabla:

Tratamiento ►		10% Ácido Acético + 5% NH <sub>4</sub> Cl(3,5)		9% Ácido fórmico + 5% NH <sub>4</sub> Cl (5)	
Condiciones y unidades. ▼					
<i>Ty</i>	[°F]	>225°F (5) <300°F (6)	Se puede usar	>225°F (5) <350°F (6)	Se puede usar
<i>Minerales hierro</i>	[%]	>5%	No necesita control de hierro	>5%	No necesita control de hierro
<i>Zeolitas</i>	[%]	>2%(6)	Diagrama 21	>3%(5)	Buena opción
<i>Arcillas</i>	[%]	>5%	No necesita control de finos	>5%	No usar (62)

**Diagrama 23.** Preflujo con ácido acético y ácido fórmico

### 3. Tratamiento Principal

En la Diagrama 22 se encuentra el diseño del tratamiento principal convencional HF-HCl. A continuación se encuentran otras opciones como tratamientos orgánicos, retardados, sistemas buffer y quelantes.

#### 3.1. Ácidos Orgánicos

Tratamiento ►		(3-9%)Ácido Fórmico + HCl (68)		(3-9%)Ácido Fórmico + 0.5% HF (62)	
Condiciones y unidades ▼					
<i>Ty</i>	[°F]	≥230°F	7.5%HCl (68)	>150°F <350°F	+ 5% NH <sub>4</sub> Cl (5,62)
		≥ 220°F	15% HCl (68)		
		≥150°F	28% HCl (68)		
		<275	Se puede usar (68)		
<i>Illita</i>	[%]	>0%	No usar (62,64)	>0%	+ 5% NH <sub>4</sub> Cl (5,62)
<i>Carbonatos</i>	[%]	>10%	Buena opción	>5%	Preflujo (62)
<i>Zeolitas</i>	[%]	>3%	No usar	>2%	Buena opción(74)
<i>Arcillas</i>	[%]	---	---	>5%	+ 5% NH <sub>4</sub> Cl (5,62)

**Diagrama 24.** Tratamiento principal con ácidos orgánicos: ácido fórmico

Tratamiento ►		12%Ácido acético + 1%HF (70)		10% Ácido Cítrico + 0.5% HF (64,74)	
Condiciones y unidades ▼					
<i>Ty</i>	[°F]	>225°F <300°F(6,71)	+ 5% NH <sub>4</sub> Cl (5,62)	cualquiera	+inhibidor de corrosión
<i>Carbonatos</i>	[%]	>10%	Buena opción	>10%	Preflujo (62)
<i>Zeolitas</i>	[%]	>3%	Buena opción	>0%	Se puede usar
<i>Arcillas</i>	[%]	>5%	+ 5% NH <sub>4</sub> Cl (5,62)	>5%	Buena opción

**Diagrama 25.** Tratamiento principal con ácidos orgánicos: ácido acético y ácido cítrico

### 3.2. Ácidos Buffer

Tratamiento ►		(10%) Buffer (6)	
Condiciones y unidades ▼			
<i>Ty</i>	[°F]	<129°F	+ Fluoruro de amonio
		≤360°F	Ácido fórmico/formiato de amonio
			Ácido acético/acetato de amonio
			Ácido cítrico/citrato de amonio
≤550°F	+ Hidróxido de amonio al ácido orgánico		
<i>Arcillas</i>	[%]	>5%	+ Fluoruro de amonio
<i>Arcillas</i>	[%]	>10%	No se recomienda (4)

**Diagrama 26.** Tratamiento principal con sistemas buffer: ácido acético, fórmico y cítrico

Tratamiento ►		(10%) Ácido fosfónico + sal de amonio fosfatada (44)	
Condiciones y unidades ▼			
<i>Ty</i>	[°F]	[80°F,165°F]	Se puede usar
		>165°F	Menos de 4h en remojo
<i>Arcillas</i>	[%]	>10%	Se puede usar

**Diagrama 27.** Tratamiento principal con sistemas buffer: ácido fosfónico

**Recomendaciones:** Usar ácido fosfónico a concentración de arcillas superiores a 10% (44)

### 3.3. Ácidos Retardados

Tratamiento ►		10% Ácido fluobórico (6)		Ácido Secuencial (SHF) (6,59)	
Condiciones y unidades ▼					
<i>Ty</i>	[°F]	<200°F	Se puede usar	>120°F <260°F	Se puede usar(59)
<i>Microclina</i> + <i>Ortoclasa</i> + <i>Huelandita</i> + <i>Moscovita</i> + <i>Biotita</i> + <i>Bentonita</i>	[%]	>0%	Buena opción	---	---
<i>Arcillas</i>	[%]	>5%	Buena opción	>5%	+estabilizador de arcillas(59)

**Diagrama 28.** Tratamiento principal con sistemas ácidos retardados: ácido fluobórico y SHF

Tratamiento ►		Ácido autogenerado (SGMA) (6,47)	
Condiciones y unidades ▼			
<i>Ty</i>	[°F]	[130°F,180°F]	+ Metil formato (HCOOCH3) + fluoruro de amonio (NH4F) + inhibidor de corrosión
		[180°F,215°F]	Sal de amonio (NH4+) + ácido monocloroacético (ClCH2COO-) + inhibidor de corrosión
		[190°F,280°F]	Metil acetato + inhibidor de corrosión
<i>Arcillas</i>	[%]	>5%	+estabilizador de arcillas(6)

**Diagrama 29.** Tratamiento principal con sistemas ácidos retardados: SGMA

### 3.4. HF + Quelantes

Tratamiento ►		(1-1.5%) HF + APCA (aminopolicarboxílico)	
Condiciones y unidades ▼			
<i>Ty</i>	[°F]	(250°F,360°F)	Se puede usar(80)
<i>Carbonatos</i>	[%]	>10%	Se puede usar(80)
<i>Arcillas</i>	[%]	>0%	Se puede usar(80)

**Diagrama 30.** Tratamiento principal con HF más quelantes

**Recomendaciones:**

- ❖ No requiere inhibidor de corrosión.
- ❖ Excelente combinación para yacimientos con salmueras con contenido de K y Na.
- ❖ Perfecto para usarlo a temperaturas mayores a 300°F
- ❖ Mejora la productividad entre el 30 y 50% de barriles de petróleo por día con una perdurabilidad de 12 meses en promedio.

**4. Overflush**

Tratamiento ►		10% Ácido acético + 5% NH <sub>4</sub> Cl + Inhibidor de corrosión		10% Ácido cítrico +5% NH <sub>4</sub> Cl + Inhibidor de corrosión	
Condiciones y unidades ▼					
<i>Ty</i>	[°F]	<300 °F	Se puede usar (6,90)	<300°F	Se puede usar
<i>Zeolitas</i>	[%]	[2%-5%]	Se puede usar (6)	>5	No usar(132)
<i>Arcillas</i>	[%]	>5%	Se puede usar	>5%	No usar(132)

**Diagrama 31.** Overflush con ácido acético y cítrico

Tratamiento ►		10%EGMBE + 5%NH <sub>4</sub> Cl	
Condiciones y unidades ▼			
<i>Ty</i>	[°F]	cualquiera	Se puede usar (6)
<i>Zeolitas</i>	[%]	---	---
<i>Arcillas</i>	[%]	>5%	+estabilizador de arcillas

**Diagrama 32.** Overflush con EGMBE

Tratamiento ►		3%-5%HCl +5% NH <sub>4</sub> Cl +Inhibidor de corrosión		5%NH <sub>4</sub> Cl +inhibidor de corrosión	
Condiciones y unidades ▼					
<i>Ty</i>	[°F]	<300°F	Se puede usar (6,90)	cualquiera	Se puede usar (6,90)
<i>Zeolitas</i>	[%]	>2%	No usar	---	---
<i>Arcillas</i>	[%]	>5%	No usar	>5%	Se puede usar

**Diagrama 33.** Overflush con HCl y NH<sub>4</sub>Cl

**5. Divergente**

Se puede hacer uso de espumas de nitrógeno o salmuera (Desplazamiento de Agua de Formación).

## B. ANEXO: SELECCIÓN ESTABILIZADORES

En el Anexo B se encuentran las condiciones específicas para el uso de estabilizadores de minerales de hierro y finos. La importancia de estos agentes radica en el control de los efectos de migración e hinchamiento de partículas presentes en yacimiento y el control de productos de reacción indeseables. En la Tabla 25 se resume la lista de estabilizadores investigados.

**Tabla 25.** Lista estabilizadores de minerales de hierro y finos.

Estabilizadores	Tratamiento	
Minerales de Hierro	10% Ácido Acético	
	15% HCl	
	15% HCl + Ácido Eritórbico	
	15% HCl + Ácido Láctico	
	10% Ácido Cítrico	
	HCl + quelante	15% HCl + EDTA
		15% HCl + NTA
15% HCl + Na <sub>2</sub> EDTA		
Finos	Iones metálicos hidrolizables	
	Polímeros orgánicos catiónicos (COPs): Estabilizador de minerales finos (MSF)	
	Organosilane	
	Proceso de polimerización adsorbido (SAP)	
	Nanopartículas	
	Modificadores de potencial Zeta	

### 1. Control de Minerales de Hierro

Los agentes controladores de minerales de hierro tienen propiedades quelantes, es decir, funcionan como secuestrantes de minerales. El efecto quelante consiste en la unión de un par de iones metálicos para generar una estructura de anillo (39). Al generar dicha estructura los iones metálicos se estabilizan y evitan la precipitación de los compuestos que generan daño de formación. Los agentes quelantes también se usan para retirar agentes espesantes en fluidos ya que permiten la solubilidad de estos en agua. Entre sus propiedades se encuentran: biodegradables, alta solubilidad en agua, resistencia a la biotransformación, llegan a sitios específicos donde los minerales metálicos se acumulan, controlan metales tóxicos, controlan disolución durante procesos de estimulación ácida, tienen alta estabilidad a altas temperaturas y alto pH (77).

Tratamiento ►		10% Ácido Acético (5,6)		15% HCl	
Condiciones y unidades ▼					
<i>Ty</i>	[°F]	>225°F (5) <300°F (6)	Se puede usar	<350°F	Se puede usar
+ <i>pirita</i> + <i>siderita</i> + <i>magnetita</i> + <i>pirrotina</i>	[%]	>0%	Se puede usar	<1%	+Ácido Eritórbico <sup>5</sup> (132)
+ <i>hematita</i> + <i>magnetita</i>	[%]	<5%	Se puede usar	<1%	+Ácido Láctico(73)
				>1%	+EDTA(132)
				[5%,10%]	+NTA(132)
				>1%	+Na <sub>2</sub> EDTA(133)
<i>Zeolitas</i>	[%]	>2%	Tabla 17	>2%	+Ácido Eritórbico(132)
				>2%	+Ácido Eritórbico(132)
<i>Arcillas</i>	[%]	>5%	+ 5% NH <sub>4</sub> Cl	>5%	+Ácido Eritórbico(132)

Diagrama 34. Aditivos para el control de minerales de hierro: Ácido Acético y HCl

Tratamiento ►		10% Ácido Cítrico	
Condiciones y unidades ▼			
<i>Ty</i>	[°F]	cualquiera	Se puede usar
+ <i>hematita</i> + <i>magnetita</i>	[%]	<1%	Se puede usar (132)
<i>Zeolitas</i>	[%]	>2%	No usar(132)
<i>Arcillas</i>	[%]	>5%	No usar(132)

Diagrama 35. Aditivos para el control de minerales de hierro: Ácido Cítrico

#### Recomendaciones:

- ❖ Usar en las etapas de preflujo, tratamiento principal y *Overflush*.
- ❖ Si no se controlan minerales de hierro se generan problemas de precipitados insolubles

## 2. Estabilizador de Finos

Los estabilizadores de finos son químicos que se usan para evitar hinchamiento y migración de finos. Estos agentes protegen y evitan que fluidos acuosos afecten las cargas eléctricas de las partículas. Deben considerarse las siguientes recomendaciones para el diseño de estabilizadores de finos en yacimiento (134):

- ❖ Que sea durable
- ❖ Que disminuya tendencia de migración de finos

<sup>5</sup> El ácido eritórbico se puede reemplazar en cualquier caso por el complejo de hidróxilamina

- ❖ Que no reduzca la permeabilidad de la formación
- ❖ Que no genere cambios de humectabilidad en la roca
- ❖ Que se pueda usar como aditivo en diferentes operaciones como terminación, reacondicionamiento y tratamientos de estimulación
- ❖ Que establezca arcillas hinchables

Entre los estabilizadores de finos propuestos por diferentes autores se encuentran: el proceso de polimerización adsorbido (SAP), Estabilizador de minerales finos (MSF), Organosilane, Iones metálicos hidrolizables, nanopartículas y modificadores de potencial Z. A continuación se describen los diferentes mecanismos que usa cada tratamiento para inhibir el efecto de migración o hinchamiento de partículas.

### 2.1. Iones Metálicos Hidrolizables:

Los iones metálicos hidrolizables se conocen como polímeros inorgánicos catiónicos (1). Su mecanismo se basa en la teoría de migración de finos. Esta afirma que la exposición de arcillas a cationes monovalentes incrementa su inestabilidad iónica mientras que la exposición a cationes divalentes y trivalentes disminuye la sensibilidad al agua (135). La estructura química de las arcillas se compone de tetraedros de sílice y octaedros de aluminio. La sustitución de  $Si^{+4}$  por  $Al^{+3}$  en la capa tetraédrica y el reemplazo  $Al^{+3}$  por  $Mg^{+2}$  o  $Fe^{+2}$  en la capa octaédrica produce carga negativa. Al quedar la superficie de la arcilla negativa esta busca balancear la carga atrayendo cationes (135). Los cationes en la superficie de la arcilla son intercambiables y se pueden reemplazar por otros con mayor poder de sustitución. La sustitución o intercambio iónico se da en función de dos fuerzas presentes: atracción electrostática; que dependen de la carga que presenta la partícula y el catión y fuerzas repulsivas; que dependen de la solución electrolítica. La dinámica de intercambio genera inestabilidad en la medida en que los cationes sean más susceptibles a hidratarse y presenten mayor área superficial (135).

Los iones metálicos hidrolizables como el zirconio ( $Zr^{+4}$ ) y el aluminio ( $Al^{+3}$ ) decrece la sensibilidad de las arcillas y se inyectan como hidróxido de aluminio ( $Al(OH)_3$ ) y oxiclورو de zirconio ( $Cl_2OZr$ ). En yacimiento forman oligómeros con alta carga positiva que se intercambian de forma permanente con los cationes de las arcillas y las estabiliza. Así, la formación deja de ser sensitiva al agua.

Tratamiento ▶		Iones metálicos hidrolizables	
Condiciones y unidades ▼		y/o combinaciones	
<i>Ty</i>	[°F]	≤ 300°F	Se puede usar(66,136)
<i>Arcillas</i>	[%]	>0%	Se puede usar

**Diagrama 36.** Estabilizador de finos: Iones metálicos hidrolizables

**Recomendaciones:**

- ❖ Aplicar en cantidad de 0,5% wt (66)
- ❖ Se puede usar en combinación de HCl (66)
- ❖ Si el pozo produce por encima de la velocidad crítica NO usar (137)
- ❖ Puede generar depositación de arcillas si se deja por mucho tiempo en formación (135)
- ❖ Importante realizar *overflush* (135)
- ❖ No son buenos estabilizando finos no arcillosos (32)

**2.2. Polímeros Orgánicos Catiónicos (COPs):**

Actúan bajo el mecanismo de adherirse a las partículas finas negativas, alterando sus propiedades superficiales, con el fin de reducir la susceptibilidad a las fuerzas de arrastre que los fluidos ejercen sobre estas (134). Dentro de esta categoría se encuentran los tratamientos: Cloruro de potasio, cloruro de sodio y cloruro de amonio que no se recomiendan debido a la dificultad del manejo en campo. La preparación de estos productos requiere grandes cantidades de sales en sus mezclas y facilidades de superficie para el tratamiento y disposición de las soluciones salinas producidas (66).

Dentro de la categoría COPs se encuentra el tratamiento estabilizador de finos minerales (MFS) que se caracteriza por mantener propiedades catiónicas en medios básicos y ácidos, ácidos fuertes y débiles, medios acuosos, salmueras, soluciones salinas y metanol (134). El MFS no tiene preferencia por un tamaño de partícula en específico pero si por una mineralogía. Controla en mayor medida minerales como: Magnetita, Siderita, Hematita, Esmectita, Feldespato, Calcita, Kaolinita y Sílice.

Tratamiento ▶		Estabilizador de finos minerales (MFS)	
Condiciones y unidades ▼			
<i>Ty</i>	[°F]	≤ 560°F	Se puede usar (134)
<i>k</i>	[mD]	<i>k</i> > 30mD	Se puede usar(49)
<i>Arcillas</i>	[%]	>0%	Se puede usar

**Diagrama 37.** Estabilizador de finos: Estabilizador de finos minerales (MFS)

**Recomendaciones:**

- ❖ Usar a 0.25% wt de MFS con 2% de cloruro de amonio (134)
- ❖ Usar en etapas de preflujo y tratamiento (134,138)
- ❖ No usar en pozos no completados (138)

### 2.3. Organosilane:

El organosilane consiste en un polímero con estructura química compuesta por grupos orgánicos hidrolizables (R y R'). Su mecanismo de control consiste en generar un revestimiento in-situ de las arcillas con una capa condensada polimerizable que las inmoviliza en las paredes del poro (32). El proceso se presenta en el siguiente orden: se inyecta organosilane a la formación el cual se hidroliza y forma silanol (Si-OH). Los silanoles reaccionan entre sí y generan siloxano covalente (Si-O-Si) seguido de polisiloxano no humectable al petróleo. El polisiloxano recubre las partículas finas y bloquea los sitios intercambiables de iones. Esto disminuye la magnitud de repulsión, estabiliza a las partículas, las mantienen agregadas y atadas a la formación por fuerzas atractivas (139).



Figura 19. Estructura química del organosilane y silanol

Las ventajas de usar organosilane como tratamiento aditivo consisten en: controla finos arcillosos hinchables y migrables, controla finos no arcillosos de baja capacidad intercambiable como cuarzos y feldespatos, previene la disolución excesiva de la formación en estimulaciones ácidas, disminuye los efectos negativos de usar altas concentraciones de HF y no genera problemas de incompatibilidad con la mayoría de fluidos. Se puede aplicar como aditivo de un tratamiento ácido convencional y orgánico (139).

Tratamiento ▶		Organosilane	
Condiciones y unidades ▼			
<i>Ty</i>	[°F]	≤ 150°F	Se puede usar (139)
<i>Arcillas</i>	[%]	>0%	Se puede usar

Diagrama 38. Estabilizador de finos: Organosilane

#### Recomendaciones:

- ❖ Se recomienda para controlar disolución de formación a concentraciones de HF mayores a 1.5% (139).
- ❖ Se usa como aditivo de tratamiento convencional y ácidos orgánicos. Se recomienda en la mezcla de 10%HCl-10% Ácido acético (139).
- ❖ Se usa como aditivo en la etapa de *overflow* en concentraciones de 0.5% Organosilane con 8% NH<sub>4</sub>Cl (32).
- ❖ Si dentro de la estimulación se aplica solventes aromáticos, en especial xileno, se debe desplazar una sal espaciadora para separar el organosilane que no es compatible (32).

## 2.4. Proceso de Polimerización Adsorbido (SAP)

El proceso de polimerización adsorbido que se conoce como SAP por sus siglas en inglés presenta un mecanismo parecido al agente estabilizador organosilane. La diferencia con los polímeros COPs y organosilane consiste en una menor pérdida de permeabilidad por la formación de la cadena polimérica. El proceso de polimerización adsorbido se puede utilizar para generar una capa delgada de polímero que recubra las partículas y las estabilice (138).

Para generar un proceso de polimerización SAP in-situ se requiere de una inyección secuencial de surfactante, seguido de monómero y un iniciador. El surfactante iónico se adsorbe por un sustrato sólido, en este caso el medio poroso. Luego, el monómero se inyecta y este reside en la capa del surfactante iónico antes de adsorberse en el medio. Al final, el iniciador polimeriza el monómero presente en la capa del surfactante y forma una película sólida ultra delgada<sup>6</sup>. La película mantiene las partículas finas unidas a la superficie del poro (137).

Entre las ventajas que se numeran del proceso SAP se encuentran: Cubre largas superficies porosas irregulares, presentan estabilidad química para la degradación, fácil aplicación, bajo costo y buena resistencia física y mecánica (138).

Tratamiento ▶		SAP	
Condiciones y unidades ▼			
$T_y$	[°F]	$T_y \approx 190^\circ F$	Se puede usar
$k$	[mD]	[1000mD-5000mD]	Se puede usar
<i>Arcillas</i>	[%]	>0%	Se puede usar

Diagrama 39. Estabilizador de finos: Proceso de Polimerización Adsorbido (SAP)

### Recomendaciones:

- ❖ Para pozos con altos cortes de agua 90-98%, altas tasas de producción 10000-30000 BPD, porosidades entre 25% y 30%, profundidades de 3200ft a 3700ft y presión de yacimiento de 1300 psi (138).
- ❖ Para yacimientos con consolidación moderada y tendencia a la producción de arenas.
- ❖ Para pozos que presentan Bombas Electro Sumergibles (ESP).

<sup>6</sup> Otro mecanismo de polimerización que genera películas delgadas para la estabilización de finos se conoce como UTTA por sus siglas en inglés: Ultra-Thin Tackifying Agent (48). El polímero tiene desventajas medioambientales y se considera tóxico, aunque es fácil de aplicar y duradero. Funciona como una cadena polimérica que se adhiere a los silicatos, se extiende y crea una red que aumenta el área superficial de la partícula y la estabiliza. El sistema UTTA se usa en fracturamiento hidráulico para recubrimiento del propano.

## 2.5. Nanopartículas

Los nanofluidos contienen nanopartículas con buena capacidad de adsorción y tamaños suficientemente pequeños para no causar pérdida de permeabilidad. El mecanismo de las nanopartículas consiste en adherirse a la superficie de los finos y evitar que migren pegándolos a la superficie de los poros (140).

Las fuerzas presentes entre los finos y la superficie del poro pueden ser repulsivas o atractivas. Entre las fuerzas repulsivas se encuentran: eléctricas de doble capa, Born, y Potencial hidrodinámico. Entre las fuerzas atractivas se encuentran: London Van der Waals e Interacción ácido-base. Las nanopartículas afectan el potencial Zeta del medio, este aumenta y provoca la reducción de las fuerzas de repulsión de doble capa. Al reducir las fuerzas de repulsión la energía de interacción de la superficie hacia el fino se vuelve más atractiva y estabiliza a las partículas (140).

Las investigaciones en nanomateriales se han incrementado en los últimos **cinco** años. Entre los nanomateriales que se encontraron se encuentran: el óxido de magnesio (MgO) (140,141), óxido de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) (142), óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (143,144), óxido de zirconio (ZrO<sub>2</sub>), óxido de níquel (NiO<sub>2</sub>) y otros no tan recomendados como óxido de estaño y óxido de zinc.

Tratamiento ▶		Nanopartículas	
Condiciones y unidades ▼			
$T_y$	[°F]	$T_y \approx 260^\circ F(142)$ Otras T° depende de la nano	MgO
$k$	[mD]	cualquiera	Se puede usar
<i>Arcillas</i>	[%]	>0%	Se puede usar

**Diagrama 40.** Estabilizador de finos: Nanopartículas (NPs)

### Recomendaciones:

- ❖ Se recomienda diseño de la nanopartícula para el pozo o campo en particular
- ❖ La presencia de crudo disminuye el efecto de la nanopartícula.
- ❖ Cuidar las combinaciones del nanofluido. No se recomienda combinar: óxido de magnesio, u óxido de zinc con salmueras. Tampoco combinar óxido de magnesio u óxido de aluminio con etanol.

## 2.6. Modificadores de Potencial Zeta

El potencial electrostático del medio cambia debido a la diferencia de flujo de aniones y cationes que se produce en un medio. Civan define el potencial Zeta como la medida de ese cambio de

potencial en la superficie de un medio (1). Singh et al explica que el potencial Zeta es el potencial electro cinético entre la superficie de una partícula y la fase bulto del líquido suspendido (145).

Partículas de arena como los finos y el fluido en el cual se encuentran se pueden asemejar a una suspensión coloidal. Cada coloide lleva una especie de carga eléctrica que puede producir una fuerza de repulsión electrostática mutua entre partículas adyacentes, Figura 20. Si la carga es alta; los coloides mantienen dispersos y suspendidos. Si la carga es baja, las fuerzas atractivas entre partículas aumentan y los coloides se aglomeran, sedimentan o se unen a la superficie del poro (145).

Cuando se inyecta un tratamiento modificador de potencial Zeta se busca reducir el potencial presente en el medio. Al bajar el potencial Zeta, los finos suspendidos empiezan a atraerse los unos a los otros y también con la superficie del poro. La pérdida de permeabilidad es mínima y evita la migración de finos que taponan las gargantas del poro (145).

Entre los tratamientos recomendados se encuentra el Sistema de alteración de potencial Zeta (ZPAS) que comprende una sal de polímero de bajo peso molecular (146).

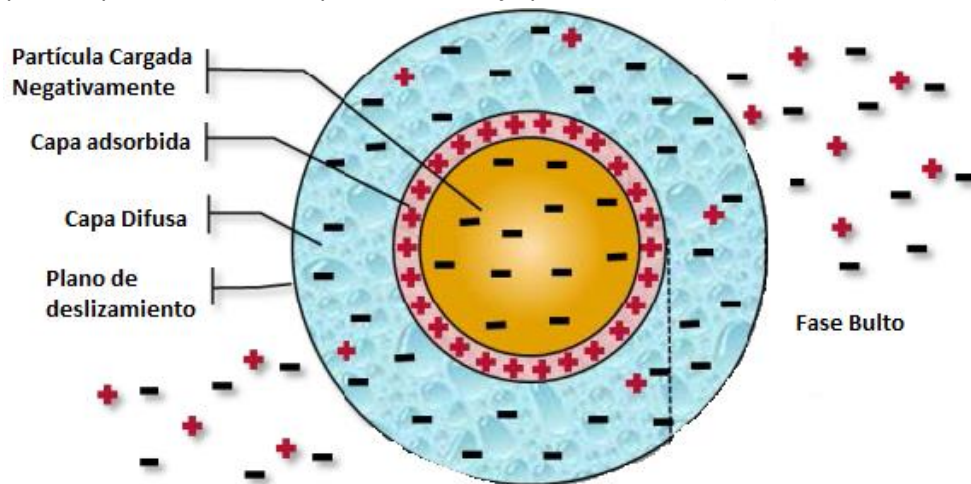


Figura 20. Ejemplo de cargas en una partícula y alrededor de ella. Modificado de (145)

Tratamiento ▶		2% KCl + ZPAS	
Condiciones y unidades ▼			
$T_y$	[°F]	$T_y \approx 350°F$ (145)	Se puede usar
Arcillas	[%]	>0%	Se puede usar

Diagrama 41. Estabilizadores de finos: Modificadores de potencial Zeta

Al ser un tratamiento relativamente nuevo no se tiene mayor información sobre las restricciones de su uso. Autores consideran que no presenta ningún límite respecto a la porosidad o permeabilidad de una formación (145).

# **BIBLIOGRAFÍA**

1. Civan F. Reservoir Formation Damage. 1st ed. Houston, Texas: Gulf Publishing Company; 2000. 740 p.
2. Tiab D, Donaldson EC. Fluid – rock interactions. In: ELSEVIER, editor. Petrophysics:theory and practice of measuring reservoir rock and fluid transport properties. 4th ed. Kidlington, Oxford: Gulf Professional; 2012. p. 715–801.
3. Shafiq MU, Shuker MT. Finding Suitable Acid for Acidizing of Low Permeable Sandstone Formation : A Research. SPE 169641. 2013;(1965):1–10.
4. Hill a D, Schechter RS. Fundamentals of Acid Stimulation. In: Economides MJ, Nolte KG, editors. Reservoir Stimulation. 3rd ed. Texas, Austin; 2000. p. 1–28.
5. Kalfayan L. Production enhancement with acid stimulation. 2nd ed. Quinn T, editor. PennWell Corporation. Tulsa, Oklahoma: PennWell Corporation; 2008. 1-62 p.
6. Mcleod HO, Norman WD, Dowell S. Sandstone Acidizing. In: Economides MJ, Nolte KG, editors. Reservoir Stimulation. 3rd ed. Chichester; 2000. p. 1–28.
7. Economides MJ, Nolte KG. Reservoir Stimulation. 3rd ed. Kapitan E, editor. Sugar Land, Texas: John Wiley & Sons Ltd; 2000.
8. Bryant SL. An Improved Model of Mud Acid/Sandstone Chemistry. SPE 22855. Proc SPE Annu Tech Conf Exhib. 1991;385–95.
9. Bedrikovetsky P, Zeinijahromi A, Siqueira FD, Furtado CA, de Souza ALS. Particle Detachment Under Velocity Alternation During Suspension Transport in Porous Media. Transp Porous Media. 2011;91(1):173–97.
10. Binsha J, Fan T, Wang X. A novel 3D Field-Scale Reservoir Numerical Simulator for predicting the fines Migration and production performance. SPE99797. Soc Pet Eng. 2006;1–10.
11. Crowe C, Masmonteil J, Touboul E, Thomas R. Trends in Matrix Acidizing. Oilf Rev. 1992;24–40.
12. Al-Shaalan T, Nasr-El-Din H. Mathematical Modeling of Sandstone Stimulation: A Critical Review of Available Models. Corros 2000. 2000;(443):1–27.
13. Hibbeler J, Garcia T, Chavez N. An Integrated Long-Term Solution for Migratory Fines Damage, SPE 81017. SPE Lat Am Caribb Pet Eng Conf. 2003;(April):1–11.
14. Colmenares FJ, Padron A, Bennaceur K. Evaluation of Treatments for Control of Fines Migration in the Ceuta Field in Venezuela, SPE 38596. Soc Pet Eng J. 1997;(October):317–25.
15. Chavez N, Colmenares O, Pena AA, Fuenmayor A, de Sousa V, Miquilena E, et al. Optimal Practices to Remediate and Control Fines Migration in Inland-Water Wells in the Maracaibo Basin, West Venezuela. SPE 108728. Int Oil Conf Exhib Mex. 2007;(June):1–8.
16. Dean GD, Nelson CA, Metcalf S, Harris R, Barber T. New Acid System Minimizes Post Acid Stimulation Decline Rate in the Wilmington Field, Los Angeles County, California. SPE 46201. Soc Pet Eng. 1998;1–11.
17. Huang TT, Evans B a, Crews JB, Belcher CK. Field Case Study on Formation Fines Control With Nanoparticles in Offshore Wells, SPE 135088. SPE Tech Conf Exhib. 2010;(1991):1–8.
18. Sopngwi JS, Gauthreaux A, Kiburz DE, Kashib T, Reyes EA, Beuterbaugh A, et al. Successful Application of a Differentiated Chelant-Based Hydrofluoric Acid for the Removal of

- Aluminosilicates , Fines , and Scale in Offshore Reservoirs of the Gulf of Mexico. SPE 168171. Soc Pet Eng. 2014;1–12.
19. Svendsen OB, Kleven R, Ais S, Hartley IPR, Schlumberger D. Stimulation of High-Rate Gravel-Packed Oil Wells Damaged by Clay and Fines Migration: A Case Study, Gullfaks Field, North Sea. SPE 24991. Soc Pet Eng J. 1992;(November):294–307.
  20. Qiu K, Gherryo Y, Shatwan M, Fuller J, Martin W. Fines Migration Evaluation in a Mature Field in Libya. SPE 116063. Proc SPE Asia Pacific Oil Gas Conf Exhib. 2008;1–10.
  21. Bedrikovetsky P, Zeinijahromi A, Badalyan A, Ahmetgareev V, Khisamov R. Fines-Migration-Assisted Low-Salinity Waterflooding: Field Case Analysis, SPE 176721. SPE Russ Pet Technol Conf. 2015;1–14.
  22. Stanley FO, Troncoso JC, Martin AN, Jamil OA. An Economic , Field-Proven Method For Removing Fines Damage From Gravel Packs, SPE 58790. Soc Pet Eng J. 2000;1–10.
  23. Maya G, Jimenez R, Castro R, Mantilla J, Vargas J, Cardenas F, et al. Design and Implementation of the First Polymer Flooding Project in Colombia : Yariguí-Cantagallo Field. SPE 177245. Soc Pet Eng. 2015;1–13.
  24. Rodríguez E, Duarte C, Martínez W, León J, Ortega A, Lastre M, et al. Selective Stimulation and Water Control in High-Water-Cut Wells: Case Histories From Upper Magdalena Valley Basin in Colombia. SPE 144803. 9Th Spe Eur Form Damage Conf (Noordwijk, Netherlands, 6/7-10/2011) Proc. 2011;1–17.
  25. Trujillo H, Tengono AJ, Rubiano J, Castaño R, Beltran A, Ortiz E, et al. How to Constantly Deliver 100 % Packing Efficiency in Openhole Gravel Packs : A Field Study in Colombia. SPE 146447. Soc Pet Eng. 2011;1–7.
  26. Mercado O, Velez J, Fipke S. Multilateral Wells in the Castilla Field of Eastern Colombia: A Case History of the Guadalupe Reservoir. SPE 119458. Soc Pet Eng. 2009;(Conference Paper):1–8.
  27. Rivero RT, Domínguez JG, Slater JA, Hearn CL. Caño Limón field, Colombia: the latest giant oil reservoir in South America. SPE 15566. J Pet Technol. 1988;40(7):874–80.
  28. Prada A, Lazaro GE, Gonzalez FA, Carrillo LF, Osorio AM. Ternary Diagram To Visualize Well Intervention Opportunities for Production Improvement - A Case History in Cusiana Field, Colombia. SPE 68805. SPE West Reg Meet. 2001;1–13.
  29. Roza R, Paez J, Mendoza A, Milne A, Abuseif H. An Alternative Solution to Sandstone Acidizing Using a Nonacid - Based Fluid System With Fines-Migration Control. SPE 109911. SPE Tech Conf Exhib. 2007;1–9.
  30. Torres F, Reinoso W, Tierra G, Chapman M, Han X, Ceramics C, et al. Field Application of New Proppant-Detection Technology — A Case History in the Putumayo Basin of Colombia. SPE 152251. 2012;1–14.
  31. Franco CA, García CC, Henao WA, Zapata JF, Ortiz JC, Gonzales JG. Formation Damage Modeling Improves Well Candidate Selection and Stimulation Treatment Design in Western Area of Putumayo Basin, Colombia. SPE 152400. Soc Pet Eng. 2012;1–15.
  32. Stanley FO, Ali SA, Boles JL. Laboratory and Field Evaluation of Organosilane as a Formation Fines Stabilizer. SPE 29530. Soc Pet Eng J. 1995;795–809.
  33. Reinoso W, Torres F, Aldana M, Campo P, Alvarez E. Removing Formation Damage From Fines Migration in the Putumayo Basin in Colombia : Challenges , Results , Lessons Learned , and New Opportunities after More Than 100 Sandstone Acidizing Treatments. SPE 178996. Soc Pet Eng. 2016;1–17.
  34. Zabala R. Un Modelo de Base Fenomenológica Para Escalar a Nivel de Yacimiento el Impacto Sobre la Producción de Fluidos del Daño de Formación por Migración de Finos. Universidad Nacional de Colombia-Medellín; 2015.

35. Muecke TW. Formation Fines and Factors Controlling Their Movement in Porous Media. SPE 7007 PA. J Pet Technol. 1979;31(2):1979.
36. Muecke T. Principles of Acid Stimulation. SPE 10038. Int Pet Exhib Tech Symp 17-24 March 1982, Beijing, China. 1982;291–303.
37. Tarbuck EJ, Lutgens FK, Tasa D. Ciencias de la Tierra: Una introducción a la geología física. 8th ed. Romo MM, editor. Madrid, España; 2005. 736 p.
38. Real Academia Española. Diccionario de la lengua española [Internet]. [cited 2016 Jun 10]. Available from: <http://dle.rae.es/?w=diccionario>
39. Schlumber. Schlumberger Oilfield Glossary [Internet]. [cited 2016 Jun 10]. Available from: <http://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/i/inhibition.aspx>
40. Feng P, Wang D, Liu G, Wang H, Limited S, Economides MJ. Sandstone Reservoir Stimulation Using High-Temperature Deep- Penetrating Acid. 2011;1–11.
41. Hill AD, Lindsay DM, Silberberg IH, Schechter RS. Theoretical and Experimental Studies of Sandstone Acidizing. Soc Pet Eng J. 2013;21(1):30–42.
42. Hughes R V. The Application of Modern Clay Concepts to Oilfield Development. Soc Pet Eng. 1950;151–67.
43. Ezzat AM. Completion Fluids Design Criteria and Current Technology Weaknesses. SPE 19434. Soc Pet Eng. 1990;255–66.
44. Al-Dahlan MN, Nasr-El-Din HA, Al-Qahtani AA. Evaluation of Retarded HF Acid Systems. SPE 65032. Soc Pet Eng. 2001;(1):1–20.
45. Lerczak M, Bajer K. Chlorite weathering kinetics as a function of pH and grain size [Internet]. 2003 [cited 2016 Jun 28]. Available from: <http://www.igf.fuw.edu.pl/KB/KAROL/ChloriteProject/>
46. Amaefule J, Kersey D, Norman D, Shannon P. Advances in Formation Damage Assessment and Control Strategies. CIM HELD. 1988;(88-39–65):1–37.
47. Abrams A, Scheuerman R, Templeton C, Richardson E a. Higher-pH Acid Stimulation Systems. SPE 7892. J Pet Technol. 1983;35(12).
48. Nguyen P, Weaver J, Rickman R, Dusterhoft R, Parker M. Controlling Formation Fines at Their Sources To Maintain Well Productivity. SPE 97659. SPE Prod Oper. 2007;22(2):19.
49. Himes RE, Vinson EF, Simon DE. Clay Stabilization in Low-Permeability Formations. SPE 18881. Spe. 1989;507–16.
50. Bryant S, Buller D. Formation Damage From Acid Treatments. SPE 17597. SPE Prod Eng. 1990;5(4):455–60.
51. Thomas RL, Saxon A, Milne AW. The Use of Coiled Tubing During Matrix Acidizing of Carbonate Reservoirs Completed in Horizontal, Deviated, and Vertical Wells. SPE 50964. SPE Prod Facil. 1998;13(3):147–62.
52. Ali S, Ermel E, Clarke J, Fuller MJ, Xiao Z, Malone B. Stimulation of High-Temperature Sandstone Formations From West Africa With Chelating Agent-Based Fluids. SPE 93805. Soc Pet Eng J. 2008;(February):1–38.
53. Huang T, Mcelfresh PM, Gabrysch A. High Temperature Acidization to Prevent Fines Migration. SPE 73745. SPE Intl Symp Form Damage Control. 2002;1–6.
54. Gadiyar BA, Civan F, Oklahoma U. Acidization-Induced Formation Damage : Experimental and Modeling Studies. SPE 27400. 1994;1–9.
55. Na KH, Pyun SI, Park JJ, Ryu JH, Jin YS. Effects of chloride ion addition on the pickling of hot-rolled steels in fluoboric acid solution. Corrosion. 2003;59(2):146–54.
56. McBride JR, Rathbone M, Thomas RL. Evaluation of fluoboric acid treatment in the Grand Isle offshore area using multiple rate flow test. SPE 8399. J Chem Inf Model. 1979;53(9):1689–99.

57. Kunze KR, Shaughnessy CM. Acidizing Sandstone Formations With Fluoboric Acid. SPE 9387. Soc Pet Eng. 1983;23(1):8.
58. Marino AW, Underwood PJ. Long-Term Production Response of Sequential HF Acid and Conventional HF Acid in the NCL Field. SPE 20072. Proc SPE Calif Reg Meet. 1990;513–22.
59. Holden III WW, Prihoda CH, Hall BE. Successful Stimulation of Fordoche Field With a Retarded HF Acid. SPE 9389. J Pet Technol. 1981;33(August):1485–90.
60. Hall B, Tinnemeyer A, Underwood P. Stimulation of the North Coles Levee Field with a Retarded HF-Acid. SPE 9934. Proc SPE Calif Reg Meet. 1981;(December 1979).
61. Templeton CC, Richardson EA, Karnes GT, Lybarger JH. Self-Generating Mud Acid. SPE 5153. J Pet Technol. 1975;1199–203.
62. Yang F, Nasr-El-Din HA, Al-Harbi B. Acidizing sandstone reservoirs using HF and formic acids. SPE 150899. Proc - SPE Int Symp Form Damage Control. 2012;1(February):178–200.
63. Adenuga OO, Sayed MA, Nasr-El-Din HA. Reactions of Simple Organic Acids and Chelating Agents with Dolomite. SPE 164480. Soc Pet Eng J. 2013;(March):1–15.
64. Abadi AK, Aramco S. Evaluation of Organic-Hydrofluoric Acid Mixtures for Sandstone Acidizing. IPTC 16967. Int Pet Technol Conf. 2013;(March):26–8.
65. Dill WR. Reaction Times of Hydrochloric-Acetic Acid Solutions on Limestone. SPE 211 MS. Am Chem Soc. 1961;1–47.
66. Texas A, Harper TL, Rosen R, Chemicals MO. A New Environmentally Friendly Clay Stabilizer. SPE 136061. SPE Prod Oper Conf Exhib Tunis, Tunis. 2013;8–10.
67. Yang F, Texas A, Aramco S, Members SPE. Acidizing Sandstone Reservoirs Using HF and Organic Acids. SPE 157250. Soc Pet Eng. 2012;14–6.
68. Cassidy JM, McNeil RI, Kiser CE. Understanding formic acid decomposition as a corrosion inhibitor intensifier in strong acid environments. SPE 106185. SPE Int Symp Oilf Chem 2007. 2007;422–30.
69. Harris FN. Applications of Acetic Acid to Well Completion , Stimulation and Reconditioning. SPE 63. J Pet Technol. 1961;637–9.
70. Simon DE, Anderson MS. Stability of clay minerals in acid. SPE 19422. Proc West Reg Meet. 1991;7–18.
71. Wang B, Jiang W, Branch L, Liu X, Feng P. Acidizing High-Pressure Water Injection Wells Using a New Low-Damage Acetic / HF Acid System. SPE 64776. Soc Pet Eng. 2000;6.
72. Motta EP, Petrobras SPE, Miranda CR, Anjos SMC, Ribeiro JA, Jr E. Acidizing Wells With Acetic/HF Acid Mixtures to Minimize Cement Dissolution. SPE 31080 . Soc Pet Eng. 1996;1–12.
73. Smith CF, Crowe CW, Nolan III TJ. Secondary Deposition of Iron Compounds Following Acidizing Treatments. SPE 2358. Spe 2358. 1969;1–5.
74. Rogers BA, Burk MK, Stonecipher SA. Designing a remedial acid treatment for Gulf of Mexico deepwater turbidite sands containing zeolite cement. SPE 39595. Proceedings; Int Symp Form damage Control. 1998;1998:693–702.
75. Bank E, Bulminella PA, A- W. REMEDIAL ACID TREATMENT FOR DEEPWATER TURBIDITE SANDS. SPE 03980051. J Pet Technol. 1998;51–3.
76. Al-Khaldi M, Nasr-El-Din H, Blauch M, Funkhouser G. New Findings on Damage Potential, Geochemical Reaction Mechanisms, and Production Enhancement Applications for Citric Acid. SPE 82218. SPE J. 2005;10(3):13–4.
77. Reyes E a, Smith AL, Beuterbaugh A. Properties and Applications of an Alternative Aminopolycarboxylic Acid for Acidizing of Sandstones and Carbonates. SPE 165142. Soc Pet Eng J. 2013;(June):1–18.
78. Brezinski M. Chelating Agents in Sour Well Acidizing: Methodology or Mythology. SPE

54721. 1999 SPE Eur Form Damage Conf. 1999;127–31.
79. Sokhanvarian K, Nasr-el-din H a, Texas A, Wolf C a De, Company A. Thermal Decomposition of Chelating Agents and a New Mechanism of Formation Damage. SPE 165153 . Soc Pet Eng. 2013;1–13.
  80. Reyes EA, Smith AL, Beuterbaugh A, Calabrese T. Sandstone HF Acidizing up to 360°F Compatible with Na or K Brines and Carbonate-Laden Mineralogy. SPE 178999. Soc Pet Eng. 2015;13.
  81. Husen A, Ali A, Frenier WW, Xiao Z, Ziauddin M. Chelating Agent-Based Fluids for Optimal Stimulation of High-Temperature Wells. SPE 77366. Proc - SPE Annu Tech Conf Exhib. 2002;345–59.
  82. Li C. Fine Scale Sandstone Acidizing Coreflood Simulation. 2004;138. Available from: <https://repositories.lib.utexas.edu/bitstream/handle/2152/1235/lic42152.pdf>
  83. Lake LW. Enhanced Oil Recovery. 1st ed. University of Texas, editor. Austin: Prentice-Hall, Inc; 1989. 550 p.
  84. Farley JT, Oil C, Re F. Design Criteria for Matrix Stimulation With Hydrochloric-Hydrofluoric Acid. SPE 2621. J Pet Technol. 1970;433–40.
  85. McLeod HO, Ledlow LB, Till M V. Planning, Execution, and Evaluation of Acid Treatments in Sandstone Formations. SPE 11931. Soc Pet Eng AIME, SPE. 1983;1–20.
  86. McLeod H. Matrix acidizing. SPE 13752. J Pet Technol. 1984;(December):2055–69.
  87. Cram RS, Hendrickson AR. An Investigation Into the Application of Expert Systems to Matrix Treatment Design. SPE 15602. Soc Pet Eng. 1986;1–5.
  88. McLeod HO. Significant Factors for Successful Matrix Acidizing. SPE 20155. Matrix. 1990;1–21.
  89. Chavanne C, Perthuis HG. A Fluid Selection Expert System for Matrix Treatments. SPE 24995. Soc Pet Eng. 1992;347–58.
  90. Domelen V, Ford WGF, Chiu TJ. An Expert System for Matrix Acidizing Treatment Design. SPE 24779. Soc Pet Eng. 1992;145–60.
  91. Chiu TJ, Caudell EA, Wu FL. Development an Expert System To Assist With Complex Fluid Design. SPE 24416. SPE Comput Appl. 1993;91(level I):347–55.
  92. Sumotarto U, Hill a D, Sepehrnoori K. An Integrated Sandstone Acidizing Fluid Selection and Simulation to Optimize Treatment Design. SPE 30520. SPE Annu Tech Conf Exhib. 1995;717–24.
  93. Kalfayan LJ, Metcalf AS. Successful Sandstone Acid Design Case Histories : Exceptions to Conventional Wisdom. SPE 63178. Soc Pet Eng. 2000;1–8.
  94. Gossen RG, Hardisty PE, Benoit JR, Dabbs DL, Dabrowski TL. Site Remediation Technology Advances. WPC 28265. Proc 15th Wold Pet Congr. 1998;4:343–54.
  95. Nitters G, Roodhart L, Jongma H, Yeager V, Buijse M, Fulton D, et al. Structured Approach to Advanced Candidate Selection and Treatment Design of Stimulation Treatments. SPE 63179. SPE Annu Tech Conf Exhib. 2013;
  96. Ali S, Frenier WW, Lecerf B, Ziauddin M, Kotlar HK, Nasr-El-Din HA, et al. Pruebas virtuales : La clave de un proceso de estimulación. Oilf Rev. 2004;62–73.
  97. Bolaño J, Miguel J. DESARROLLO DE UNA METODOLOGÍA PARA LA SELECCIÓN DE FLUIDOS DE ACIDIFICACIÓN MATRICIAL DE ARENISCAS. Universidad Nacional de Santander. Universidad Industrial de Santander; 2009.
  98. Ahmed YA, Abu El Ela M, El Tayeb ES, Osman AA. Development of an Advisor Auditor Computer Program for the Acidizing Operation Design. JPSR 10134. J Pet Sci Res. 2014;3(1):24.
  99. Ruiz M. Un modelo de depositación de partículas en medios porosos. Universidad Nacional

- de Colombia-Medellín; 2009.
100. Al-Mutairi S, Hill A, Nasr-El-Din H. Modeling of Tubing Pickling in Conjunction With Acidizing Treatments. *SPE J.* 2010;15(3):2–4.
  101. Al-Mutairi S, Nasr-El-Din H. Tube Pickling Procedures : Case Studies. *SPE 95004. Soc Pet Eng Eng.* 2005;1–12.
  102. Rodríguez L, Castañeda M. Estudio de los fenómenos de cristalización de parafinas en el comportamiento fluidodinámico de crudos parafínicos-Fase1. *CT F - Ciencia, Tecnol y Futur.* 2001;2(2):65–79.
  103. Univesidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa M. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62060109>. *Rev Mex Ing Química [Internet].* 2007;64–74. Available from: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62060109>
  104. FLOWMEET. Tecnologías para medición de ácido sulfhídrico H<sub>2</sub>S [Internet]. [cited 2017 Feb 15]. Available from: <https://www.flowmeet.com/articulos-de-interes/medicion-de-acido-sulfhidrico>
  105. Herrera CD. Cristian david herrera pérez [Internet]. Universidad Nacional de Colombia, Medellín; 2015. Available from: <http://www.bdigital.unal.edu.co/51067/1/92549000.2015.pdf>
  106. Buckley JS, Edwards J, Fordham E. Los fundamentos de la mojabilidad. *Oilf Rev [Internet].* 2007;48–67. Available from: [file:///C:/Users/Modificar/Downloads/p44\\_61.pdf](file:///C:/Users/Modificar/Downloads/p44_61.pdf)
  107. Lund K, Fogler HS. Acidization-V. The prediction of the movement of acid and permeability fronts in sandstone. *Chem Eng Sci.* 1976;31(5):381–92.
  108. Per z Clavijo JG, S arez Rivera JC. Simulación de una acidificación en una matriz de arenisca. Universidad Nacional de Colombia; 1990.
  109. Fogler H, McCune C. On the extension of the model of matrix acid stimulation to different sandstones. *AIChE J.* 1976;22(4):799–805.
  110. Fogler HS, Lund K, McCune CC. Predicting the Flow and Reaction of HCl/HF Acid Mixtures in Porous Sandstone Cores. *SPE 5646. Soc Pet Eng J.* 1976;16(5).
  111. Hekim Y, Fogler HS, McCune CC. The Radial Movement of Permeability Fronts and Multiple Reaction Zones in Porous Media *SPE 9495. Soc Pet Eng J.* 1982;22(1):99–107.
  112. Hekim Y, Fogler HS, McCune CC. *SPEJ* 22. 1982;99.
  113. Perthuis H, Touboul E, Piot B. Acid Reactions and Damage Removal in Sandstones: A Model for Selecting the Acid Formulation. *SPE Int Symp Oilf Chem SPE Pap 18469.* 1989;
  114. Lea C-M, Hill AK, Sepehrnoori K. Simulation of Sandstone Acidizing of a Damaged Perforation. *SPE 19419. SPE Prod Eng.* 1992;7(2):212–8.
  115. Walsh MP, Lake LW, Schechter RS. A Description of Chemical Precipitation Mechanisms and Their Role in Formation Damage During Stimulation by Hydrofluoric Acid. *SPE 10625. J Pet Technol.* 1982;34(9):16.
  116. Sevougian SD, Lake LW, Schechter RS. A New Geochemical Simulator to Design More Effective Sandstone Acidizing Treatment. 67th Annu Tech Conf Exhib SPE, *SPE Pap 24780.* 1992;
  117. Li C, Xie T, Pournik M, Zhu D, Hill AD. Fine-Scale Simulation of Sandstone Acidizing. *Proc SPE Annu Tech Conf Exhib.* 2004;1–10.
  118. Motta EP, Plavnik B, Schechter RS, Hill AD. Accounting for Silica Precipitation in the Design of Sandstone Acidizing. *SPE 23802. SPE Prod Facil.* 1993;8(2):138–44.
  119. McCune CC, Fogler HS, Lund K, Cunningham JR. A New Model of the Physical and Chemical Changes in Sandstone During Acidizing. *Soc Pet Eng J.* 1975;15(5):361–70.
  120. Backus J. Fortran. *Visual Studio* 2013. 1957.
  121. Gaur B, Singh TB, Singh DDN. Beneficial Role of Chloride Ions during Pickling of Steel in

- Sulfuric Acid. *Corros.* 1996;52(2):154–9.
122. Curtis J, Kalfayan L. Improving Wellbore And Formation Cleaning Efficiencies With Environmental Solvents And Pickling Solutions. *Soc Pet Eng.* 2003;11.
  123. Patiño JD. Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento Un Modelo de Daño de Formación por Precipitación de Componentes Parafínicos de un Fluido de Yacimiento [Internet]. Universidad Nacional de Colombia, Medellín; 2015. Available from: <http://www.bdigital.unal.edu.co/51357/1/1128437578.2015.pdf>
  124. Yen A, Yin Y, Asomaning S. Evaluating Asphaltene Inhibitors: Laboratory Tests and Field Studies. SPE 65376. *SPE Int Symp Oilf Chem.* 2001;(Cii):1–7.
  125. Al-Taq AA, Muhaish SA, Nakhli MM, Alrustum AA. Organic/Inorganic Deposition in Oil Producing Wells from Carbonate Reservoirs: Mechanisms, Removal and Mitigation. SPE 177447. *Abu Dhabi Int Pet Exhib Conf.* 2015;1–15.
  126. Broughton DB, Asseling GF. Production of High Purity Aromatics by the Sulfolane Process. *New Concepts Tech Hydrocarb Sep.* 1962;10.
  127. Mofunlewi SS, Uchendu U. Evaluating the Efficiency of Near Neutral Pickling Fluids. SPE 111883. *Soc Pet Eng.* 2007;8.
  128. Quaker Chemical Corporation. QUAKERCLEAN NEUTRAL DE-RUSTER. 2011. p. 1.
  129. Technologies C, Building WSW, Drive P. Impact of Acetic Acid on Weld Corrosion and Its Mitigation. 2009;(9562):1–25.
  130. Salgaonkar L, Danait A. Environmentally acceptable emulsion system: An effective approach for removal of asphaltene deposits. SPE 160877. *Soc Pet Eng - SPE Saudi Arab Sect Tech Symp Exhib 2012.* 2012;(Mansoori 1997):285–90.
  131. James C. Environmentally Favorable Terpene Solvents Find Diverse Applications in Stimulation, Sand Control and Cementing Operations. SPE 84124. *Proc SPE Annu Tech Conf Exhib.* 2003;1–8.
  132. Hall BE, Dill WR. Iron Control Additives for Limestone and Sandstone Acidizing of Sweet and Sour Wells. SPE 17157. *Proc SPE Form Damage Control Symp.* 1988;1–6.
  133. Walker ML, Drill WR, Besler MR. Iron Control Provides Sustained Production Increase in Wells Containing Sour Gas. *J Can Pet Technol.* 1990;29(6):46–50.
  134. Borchardt JK, Roll DL, Rayne LM. Use of a Mineral Fines Stabilizer in Well Completions. SPE 12757. *Spe Aime Calif Reg Mtg.* 1984;(198429):297–310.
  135. Thomas RL, Crowe CW, Simpson BE. Effect Reveal of Chemical Treatment Upon Formation Clays Is ed by Improved SEM Technique. SPE 6007. *Soc Pet Eng AIME.* 1976;1–12.
  136. El-Monier A, Nasr-El-Din HA. Mitigation of Fines Migration Using a New Clay Stabilizer : A Mechanistic Study. SPE 144180. *SPE Eur Form Damage Conf.* 2011;(1983):1–12.
  137. Sharma BG, Sharma MM. Polymerizable Ultra-Thin Films : A New Technique for Fines Stabilization. SPE 27345. *Soc Pet Eng.* 1994;63–74.
  138. Arboleda O. Estabilización química de finos. Universidad Nacional de Colombia-Medellín; 2005.
  139. Kalfayan LJ, Watkins DR. A New Method for Stabilizing Fines and Controlling Dissolution During Sandstone Acidizing. SPE 20076. *Soc Pet Eng.* 1990;1–4.
  140. Habibi A, Ahmadi M, Pourafshary P, Ayatollahi S. Reduction of Fines Migration by Nanofluids Injection, An Experimental Study. SPE 144196. *Soc Pet Eng.* 2011;(April):1–16.
  141. Ogolo NC, Olafuyi O a, Onyekonwu M. Effect of Nanoparticles on Migrating Fines in Formations. SPE 155213. *Int Oilf Nanotechnol Conf.* 2012;8.
  142. Céspedes C. Desarrollo de un Nanofluido para la Estabilización de Finos en la Formación Barco del Campo Cupiagua. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín.; 2015.

143. Ogolo NA, Olafuyi OA, Onyekonwu MO. Impact of Hydrocarbon on the Performance of Nanoparticles in Control of Fines Migration. SPE 167503. Soc Pet Eng J. 2013;(August):1–9.
144. Ogolo NA, Ezenworo EJ, Ogri E, Wali SM, Nnanna EC, Onyekonwu MO. Study of Fines Mobilization by Flow Rate in the Presence of Aluminium Oxide Nanoparticles. SPE 184239. Soc Pet Eng. 2016;8.
145. Singh P, Ludanova N, Petegem R Van. Advancing Chemical Sand and Fines Control Using Zeta Potential Altering Chemistry by Using Advanced Fluid Placement Techniques. SPE 168143. Int Symp Exhib Form Damage Control. 2014;1–13.
146. Singh P, Smith K, Rao B. An Advanced Placement Approach for Chemical Sand and Fines Control Using Zeta Potential Altering Chemistry. OTC-24690-MS. 2014;11.
147. Gruesbeck C, Collins RE. Entrainment and Deposition of Fines Particles in Porous Media. SPE 8439. Soc Pet Eng. 1982;(December):847–56.

# GLOSARIO

**Fino:** partículas pequeñas del tamaño de  $37\mu m$  capaces de atravesar la malla 400 (35).

**Remediación:** técnicas y estrategias de corrección del daño (38)

**Control:** ejercer dominio sobre algo. Prevenir el daño (39)

**Inhibición:** impedir, reprimir, prohibir, suspender transitoriamente una actividad del organismo mediante la acción de un estímulo adecuado (39).

**Daño de formación:** deterioro de la permeabilidad de una formación productora de hidrocarburos en las inmediaciones de menos de un metro respecto a la cara del pozo (1,36).

**Agujero de gusano:** Canal grande y vacío que puede penetrar varios pies en una formación de carbonatos. El propósito de la estimulación matricial en carbonatos es crear agujeros de gusano altamente conductores para eludir los daños (39).

**Velocidad crítica:** velocidad a la cual las fuerzas hidrodinámicas exceden las fuerzas de superficie y las partículas comienzan a moverse. Por debajo de la velocidad crítica no ocurre un daño de formación apreciable debido a que no existe la remoción de finos. Por encima del valor de velocidad crítica, la velocidad de remoción se incrementa con la tasa de flujo (147).

**Sobredesplazamiento:** Fluido preparado para desplazar tratamientos ácidos matriciales fuera del pozo al concluir un tratamiento de estimulación (39).

**Monovalente:** que forma un solo enlace químico

**Árbol de decisión:** conjunto de diagramas en secuencia lógica que condensa la información sobre la elección de tratamientos para remediación.

**Cinética de reacción:** descripción de la tasa en la cual la reacción química toma lugar una vez las especies reactantes están en contacto (4).

**Velocidad de reacción:** velocidad de aparición de las especies de interés en la solución en unidades de moles por segundo (mol/s) (4).

**Poder de disolución ( $\beta$ ):** cantidad de mineral que puede ser consumido por una cantidad dada de ácido en una masa o volumen base (4).

**Número de Damköhler ( $Da$ ):** Relación entre la tasa de consumo de ácido respecto a la tasa de convección de ácido (4,82).

**Número de capacidad ácida ( $Ac$ ):** Relación entre cantidad de mineral disuelto por el ácido ocupando una unidad de volumen de espacio poroso de la roca respecto a la cantidad de mineral presente en una unidad de volumen de roca (4,82).