



# TESIS DOCTORAL

Aseguramiento de flujo  
de crudos de petróleo:

Estudio de compatibilidad de aguas

Gabriel Pastor Lomo

**UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS**

ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES Y TECNOLOGÍA

DEPARTAMENTO DE TECNOLOGÍA QUÍMICA Y ENERGÉTICA, TECNOLOGÍA QUÍMICA Y  
AMBIENTAL TECNOLOGÍA MECÁNICA Y QUÍMICA ANALÍTICA



## *Agradecimientos;*

*Por fin llegó a su fin, han sido muchos años de duro trabajo, de sufrimiento y de alguna alegría, que de todo ha habido.*

*En este momento, en el que ya acabaron los problemas, las correcciones y los agobios, me gustaría acordarme y agradecer, en primer lugar a las personas que han hecho esto posible, que me dieron la oportunidad y tras muchos problemas siguieron confiando en mi, esta tesis no hubiera sido posible sin mis directores de Tesis, Carmen Martos y Baudilio Coto, a ambos gracias, muchas gracias.*

*Especialmente quiero agradeceréselo también a las personas que sobretodo en la etapa final mas se han preocupado por que esto saliera adelante, compañeros y amigos del giga, M<sup>a</sup> Salud, Ana, Maria Linares, Raúl, Antonio, Ana, Belén y otros muchos.*

*Pero principalmente, y la persona que mas se merece mi aprecio, agradecimiento, amistad y respeto es a Rosalía, tanto en lo profesional como en lo personal has sido una verdadera amiga, gracias a tu cabezonería he sacado esta tesis adelante, sin ti me habría rendido hace mucho, muchísimo tiempo, en esto y en otras muchas cosas de corazón  
MUCHAS GRACIAS!!!*

*No puedo olvidarme de mi segunda familia, mis compañeros, profesores y amigos de artes marciales de la Escuela Wudao, sois muchísimos los que habéis pasado por mi vida y a todos os agradezco vuestro apoyo, vuestra amistad, vuestras palabras de animo....principalmente a mi profesor y sin duda gran amigo Carlitos que me tienes que aguantar todos los días, gracias a todos.*

*Por último no puedo olvidar a las personas mas importantes de mi vida, mi familia, mi madre, mi padre.....hermanos y sobrinos, siempre habéis estado allí y siempre estaréis aunque alguno ya este demasiado lejos.*

*Seguro me dejo alguien en el tintero, ruego me perdonéis, a todos*

**MUCHAS GRACIAS**

*A mi familia y amigos*

*“Los propios actos los realiza uno, pero el destino lo otorga el cielo. La relación entre actos y destino es como la sombra que sigue a la forma y el eco que sigue al sonido”*

*Zhang San Feng*



# INDICE

---

<b>1. RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>2. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>6</b>
2.1. Yacimientos de crudo de petróleo.....	7
2.1.1. Composición y constituyentes.....	8
2.1.2. Explotación del crudo de petróleo.....	9
2.2. Aguas de producción.....	12
2.2.1. Aguas subterráneas.....	12

---



2.2.2. Agua de mar .....	17
2.2.3. Representación gráfica de análisis químicos .....	19
2.2.4. Clasificación de las aguas .....	21
2.3. Aseguramiento de flujo en crudos de petróleo .....	22
2.4. Incrustaciones inorgánicas .....	26
2.4.1. Composición, morfología y solubilidad de las incrustaciones .....	28
2.4.2. Origen y formación de las incrustaciones .....	36
2.4.3. Métodos de prevención .....	39
2.4.4. Métodos de eliminación .....	42
2.5. Técnicas de caracterización .....	45
2.5.1. Análisis de aguas .....	45
2.5.2. Análisis de sólidos .....	46
2.6. Predicción, modelización y simulación .....	55
2.6.1. Correlaciones empíricas .....	55
2.6.2. Termodinámica de disoluciones de electrolitos .....	57
2.6.3. Modelos del coeficiente de actividad .....	61
2.7. Objeto y alcance de la presente investigación .....	66
<b>3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS .....</b>	<b>69</b>
3.1. Productos químicos utilizados .....	69
3.2. Determinación de la composición iónica de las aguas de formación .....	71
3.2.1. Preparación de aguas sintéticas .....	71
3.2.2. Procedimiento de análisis .....	74



3.2.2.1. Tratamiento previo .....	74
3.2.2.2. Determinación del valor de pH, conductividad y sólidos totales disueltos .....	75
3.2.2.3. Cuantificación de la concentración de carbonatos y bicarbonatos .....	76
3.2.2.4. Cuantificación de la concentración de cloruros, sulfatos y nitratos .....	77
3.2.2.5. Cuantificación de la concentración de cationes metálicos y azufre total .....	78
3.3. Determinación experimental de la solubilidad de las incrustaciones inorgánicas .....	78
3.4. Esquema de simulación .....	81
3.5. Estudio de inhibidores químicos de formación de incrustaciones inorgánicas .....	83
3.5.1. Determinación de la efectividad de inhibidores mediante “Static Bottle Test” .....	84
3.5.1.1. “Static Bottle Test” para incrustaciones de carbonatos .....	84
3.5.1.2. “Static Bottle Test” para incrustaciones de sulfatos .....	87
3.5.2. Determinación de la efectividad de inhibidores mediante distribuciones de tamaños de partícula (PSD) .....	90
3.5.2.1. Discriminación de inhibidores mediante difracción láser .....	90
3.5.2.2. Técnicas de caracterización de sólidos .....	92
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>93</b>
4.1. Análisis de aguas .....	94
4.1.1. Análisis de cationes metálicos .....	97
4.1.2. Análisis de aniones .....	102



4.1.3. Diagramas de composición iónica y balance de carga.....	106
4.1.4. Ensayos de estabilidad.....	110
4.1.5. Análisis de aguas reales.....	113
4.2. Solubilidad de sales implicadas en la precipitación de “scales”.....	114
4.2.1. Carbonato de calcio.....	115
4.2.1.1. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .....	120
4.2.1.2. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .....	125
4.2.1.3. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	126
4.2.1.4. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	127
4.2.2. Carbonato de bario.....	128
4.2.2.1. Sistema $\text{BaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .....	130
4.2.2.2. Sistema $\text{BaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .....	133
4.2.2.3. Sistema $\text{BaCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	135
4.2.2.4. Sistema $\text{BaCO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	136
4.2.3. Carbonato de estroncio.....	137
4.2.3.1. Sistema $\text{SrCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .....	139
4.2.3.2. Sistema $\text{SrCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .....	142
4.2.3.3. Sistema $\text{SrCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	143
4.2.3.4. Sistema $\text{SrCO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	144
4.2.4. Sulfato de calcio.....	145
4.2.4.1. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	149
4.2.4.2. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .....	152
4.2.4.3. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	154



4.2.4.4. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	155
4.2.5. Sulfato de bario.....	156
4.2.5.1. Sistema $\text{BaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	159
4.2.5.2. Sistema $\text{BaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .....	160
4.2.5.3. Sistema $\text{BaSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	164
4.2.5.4. Sistema $\text{BaSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	165
4.2.6. Sulfato de estroncio.....	167
4.2.6.1. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	170
4.2.6.2. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .....	172
4.2.6.3. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	175
4.2.6.4. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	177
4.3. Modelado y simulación de sistemas iónicos.....	179
4.3.1. Carbonato de calcio.....	179
4.3.1.1. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .....	179
4.3.1.2. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .....	183
4.3.1.3. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	185
4.3.1.4. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	186
4.3.2. Carbonato de bario.....	188
4.3.2.1. Sistema $\text{BaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .....	188
4.3.2.2. Sistema $\text{BaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .....	189
4.3.2.3. Sistema $\text{BaCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	191
4.3.2.4. Sistema $\text{BaCO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	192
4.3.3. Carbonato de estroncio.....	193



4.3.4. Sulfato de calcio .....	193
4.3.4.1. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	193
4.3.4.2. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .....	195
4.3.4.3. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	196
4.3.4.4. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	198
4.3.5. Sulfato de bario .....	199
4.3.5.1. Sistema $\text{BaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	199
4.3.5.2. Sistema $\text{BaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .....	201
4.3.5.3. Sistema $\text{BaSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	202
4.3.5.4. Sistema $\text{BaSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	204
4.3.6. Sulfato de estroncio .....	206
4.3.6.1. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	206
4.3.6.2. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .....	207
4.3.6.3. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .....	209
4.3.6.4. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .....	210
4.3.7. Equilibrio iónico entre sistemas electrolíticos complejos .....	211
4.3.8. Análisis conjunto de los modelos termodinámicos .....	220
4.4. Caracterización de sólidos .....	224
4.4.1. Cristalinidad. Difracción de rayos X .....	224
4.4.2. Microscopia electrónica de barrido .....	228
4.4.3. Análisis de tamaño de partícula .....	230
4.5. Discriminación de aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones .....	251



4.5.1. Determinación de la efectividad de distintos aditivos mediante “static bottle test” .....	253
4.5.1.1. Efecto de aditivos inhibidores de incrustaciones .....	255
4.5.1.2. Efecto de la composición del medio .....	261
4.5.1.3. Efecto de la relación catión/anión .....	268
4.5.1.4. Efecto de la temperatura .....	276
4.5.2. Determinación de la efectividad de distintos aditivos mediante difracción láser .....	283
4.5.2.1. Estudio del tamaño de partícula en medios de baja salinidad (milli Q) .....	284
4.5.2.2. Estudio del tamaño de partícula en medios de alta salinidad .....	311
4.5.3. Comparativa entre el método de la botella y el método de difracción láser .....	335
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>340</b>
<b>6. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>343</b>
<b>7. BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>344</b>







# 1 | RESUMEN

---

El presente trabajo forma parte de una línea de investigación desarrollada en el Departamento de Tecnología Química y Energética, Tecnología Química y Ambiental, Tecnología Mecánica y Química Analítica de la Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología de la Universidad Rey Juan Carlos sobre el Aseguramiento de Flujo de Crudo de Petróleo: Estudio de incompatibilidad de aguas.

Dada la cada vez más exigente demanda de energía y la disminución de recursos energéticos es necesario desarrollar procedimientos que permitan llevar a cabo la extracción de las reservas energéticas que por motivos económicos o tecnológicos no han podido ser explotadas hasta el momento. El desarrollo de estos nuevos métodos de extracción de crudos de petróleo en campos de difícil acceso ha desarrollado un nuevo área de investigación conocida como aseguramiento de flujo en crudos de petróleo. El trabajo principal de estos departamentos es conocer los posibles problemas de obstrucción de las líneas de extracción de crudos de petróleo que se pueden ocasionar en las adversas condiciones a las que se ve sometido este tipo



de procesos. Los principales problemas referentes al aseguramiento de flujo que se estudian es la deposición de parafinas y asfaltenos provenientes del crudo de petróleo debido a cambios de presión y temperatura y las formación de incrustaciones inorgánicas a partir del agua que es extraída de forma conjunta al crudo de petróleo o que se utiliza para mejorar los procesos de recuperación. Todos estos compuestos producen la aparición de deposiciones sólidas difíciles de remover y que disminuyen la sección de paso a través de las tuberías y pueden llegar incluso a bloquear por completo un equipo paralizando el proceso de extracción.

Debido a las elevadas cantidades de dinero que pueden llegar a perderse si uno de estos problemas ocurriese es de gran interés conocer las condiciones en las que aparecen estos compuestos para prevenir de la mejor forma posible la deposición de estos sólidos y los problemas que ellos conllevan. Y como último remedio disponer de las herramientas adecuadas para realizar los procesos de eliminación necesarios en cada caso.

La acumulación de sedimentos minerales es uno de los problemas de aseguramiento de flujo que más preocupa a los ingenieros de producción. Se trata de un conjunto de depósitos que se incrustan en los los revestidores, las válvulas, las tuberías de producción, las bombas, y los equipos de completación del pozo. Las incrustaciones se pueden depositar a lo largo de toda la trayectoria que sigue el agua, desde los pozos inyectores hasta los equipos de superficie, pasando por los yacimientos. La mayor parte de las incrustaciones que se encuentran en los campos petroleros se forman por precipitación de minerales presentes en el agua de formación, o bien como resultado de que el agua producida se sobresatura de componentes minerales cuando dos aguas incompatibles se encuentran en el fondo del pozo. Cada vez que un pozo de gas o de petróleo produce agua, o que se utiliza inyección de agua como método para mejorar la recuperación, surge la posibilidad de que se formen incrustaciones.

Las incrustaciones pueden desarrollarse en los poros de la formación en la cercanía del pozo, con lo cual la porosidad y la permeabilidad de la formación se ven reducidas. Asimismo, pueden llegar a bloquear el flujo normal cuando se obstruyen las tuberías de producción. Pueden además cubrir y deteriorar equipos de completación, como las válvulas de seguridad. Los efectos de las incrustaciones pueden resultar dramáticos e inmediatos. Por debajo de las incrustaciones pueden aparecer signos de corrosión y picaduras sobre el acero, debido a la presencia de bacterias y gas sulfuroso, con lo cual se reduce la integridad del acero.

Las incrustaciones inorgánicas de origen mineral más comunes formadas a partir de las aguas de producción son el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y el sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ). El origen de las incrustaciones de carbonatos se debe a la presencia de iones de calcio y bicarbonatos en las aguas de producción, cuando se produce un descenso de la presión o cambian otras condiciones, puede precipitar la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). El sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) se forma



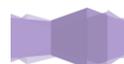
generalmente cuando el agua de formación rica en iones bario se produce de forma conjunta con el agua de mar rica en iones sulfato. Además de este tipo de incrustaciones se pueden generar también sulfato de estroncio y calcio y carbonatos de bario y estroncio aunque en menor medida que las anteriores.

Las técnicas utilizadas para eliminar las incrustaciones deben cumplir ciertas condiciones: ser rápidas, no dañar el pozo, las tuberías ni el ambiente de la formación, y ser efectivas en la prevención de nuevas precipitaciones en el futuro. En los tratamientos de estimulación de la matriz de la formación, por lo general, se emplean disolventes de incrustaciones con el fin de detener la caída de la producción. Para poder decidir cuál es la mejor técnica, es necesario conocer el tipo y la cantidad de incrustaciones y su composición física o su textura, ya que si se elige un método inadecuado se puede llegar, en realidad, a incentivar el depósito de incrustaciones.

El grado de resistencia y la textura de las incrustaciones presentes en las tuberías revisten gran importancia en la elección de la técnica de eliminación. La resistencia y la textura pueden variar desde hilos delicados y quebradizos o cristales de alta microporosidad hasta capas de aspecto rocoso de baja permeabilidad y porosidad. La pureza de las incrustaciones afecta su resistencia a los métodos de limpieza. El sulfato de bario puro es normalmente de baja porosidad y totalmente impenetrable con agentes químicos, y solo se puede eliminar lentamente utilizando alguno de los métodos mecánicos más tradicionales. Las mezclas de sulfato de bario que por lo general contienen sulfato de estroncio, sulfato de calcio o incluso carbonato de calcio, con frecuencia ceden con distintos métodos de limpieza tanto químicos como mecánicos.

El costo directo de eliminar las incrustaciones de un pozo puede alcanzar los 250000 dólares, a lo que hay que agregar el costo de la producción perdida, que resulta aun más elevado. Así, mantener los pozos productores en buen estado constituye, en definitiva, la forma más eficiente de producir hidrocarburos. En la mayoría de los casos, para mantener la productividad de los pozos se prefiere utilizar el método de inhibición química como medio para prevenir la formación de incrustaciones. Las técnicas de inhibición pueden variar desde métodos básicos de dilución, a los más avanzados y efectivos inhibidores que actúan antes de que se inicie el proceso.

Por último un correcto diseño de las líneas de extracción evitaría la aparición de cambios bruscos de las condiciones de extracción y así se minimizaría la aparición de incrustaciones inorgánicas. Cuando existe la sospecha de que se puede producir un problema de formación de incrustaciones minerales, es muy importante que se pueda realizar una estimación de la complejidad y severidad de este problema. Para realizar una predicción de la formación de minerales de forma efectiva es necesario un modelo termodinámico fiable para la predicción de la tendencia de la formación de las incrustaciones y un modelo cinético para la predicción de la tasa



de formación de las incrustaciones. A partir del modelo termodinámico de equilibrio, es posible calcular si es posible o no la precipitación de los minerales y la cantidad máxima de sólidos que se pueden formar bajo unas condiciones determinadas. La cinética de la reacción determina como de rápido se produce la reacción para que un sistema alcance el equilibrio termodinámico y está determinada por un gran número de factores, siendo la temperatura el más importante. [46] Normalmente el operador de campo no tiene control sobre todas las variables que determinan la deposición de incrustaciones, pero la aplicación de los modelos termodinámicos y cinéticos puede ayudar a identificar algunos parámetros de producción que pueden ser controlados.

Con el objetivo de profundizar en el proceso de aparición de incrustaciones inorgánicas durante la realización de esta investigación se han desarrollado una serie de procedimientos experimentales que permiten llevar a cabo un correcto análisis de la composición de las aguas de extracción, la efectividad de aditivos inhibidores y estudiar los distintos modelos termodinámicos disponibles con el objetivo de probar su validez para la predicción de la aparición de incrustaciones.

Los métodos analíticos y procedimientos desarrollados para el análisis de aguas de pozos de extracción proporcionan valores adecuados para la obtención de resultados fiables de este tipo de aguas.

El uso de aditivos comerciales es un método efectivo para la prevención de la formación de incrustaciones. La efectividad de estos aditivos depende de un gran número de factores. Se ha demostrado como a bajas concentraciones de aditivos inhibidores de incrustaciones inorgánicas la efectividad para inhibir la formación de scales alcanza un valor máximo a partir del cual un aumento en la concentración de principio activo de inhibidor utilizado no afecta a los valores de efectividad calculados. Debido a la especial formulación de estos aditivos presentan mejor actividad cuanto mayor es la temperatura del sistema. La efectividad de estos aditivos se ve disminuida por la salinidad del medio, en medios de alta salinidad con concentraciones similares a las de las aguas que acompañan a los crudos de petróleo durante su extracción la efectividad de los aditivos disminuye en la mayoría de los casos estudiados. Para el caso de las incrustaciones de carbonato la concentración de calcio en el medio afecta a la efectividad siendo este el factor dominante en este proceso. Al aumentar la concentración de calcio la efectividad disminuye hasta alcanzar un mínimo a partir del cual comienza a aumentar la efectividad hasta alcanzar valores del 100 % en ausencia de iones carbonatos. De forma similar ocurre con las incrustaciones de sulfato, al aumentar la proporción de agua de mar en el medio se produce una disminución en la efectividad de los aditivos hasta alcanzar un valor mínimo a partir del cual la efectividad comienza a aumentar hasta que desaparece el agua de yacimiento. El método de la botella o “Static bottle test” ha demostrado ser un método eficaz para llevar a cabo la discriminación de aditivos aunque



se trate de un procedimiento que requiere mucho tiempo y espacio para hacer una correcta elección.

Se ha desarrollado un método alternativo basado en la medición del tamaño de partícula y la disminución que la presencia de los aditivos provoca en las partículas de las incrustaciones. Los resultados en todos los casos son similares a los obtenidos mediante el método de la botella y se ha conseguido hallar una correlación entre la disminución del momento de orden 1 de las distribuciones de partículas obtenidas mediante difracción láser y la efectividad de los aditivos obtenida a partir del método de la botella en las mismas condiciones.

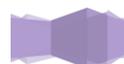
Se ha demostrado que el procedimiento experimental desarrollado para la obtención de datos de solubilidad es viable y proporciona valores similares a los obtenidos experimentalmente por otros investigadores. La solubilidad de las distintas sales depende de muchos factores. Los carbonatos se ven muy influenciados por la cantidad de  $\text{CO}_2$  presente en el medio ya que afecta al pH de la disolución, la temperatura afecta de manera distinta a cada una de las sales y en general un aumento de la fuerza iónica debido a la presencia de otros tipos de compuesto provoca un aumento de la solubilidad de las sales de carbonato debido al efecto salino.

La solubilidad de las sales de sulfato, además de verse afectadas por la temperatura, la presión del sistema y la presencia de otras sales se ve muy afectada por la presencia de iones comunes. Debido al efecto del ión común la solubilidad de estas sales disminuye en un gran porcentaje en presencia de otras sales como el sulfato de sodio.

El comportamiento de la solubilidad de estas sales en aguas reales es diferente ya que en la mayoría de los casos la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura en aguas con composiciones similares a las del mar mientras que en aguas similares a las del yacimiento la solubilidad disminuye.

Se han analizado tres modelos termodinámicos implementados en el software ASPEN a partir de un esquema desarrollado capaz de adaptarse a todas las condiciones deseadas. Estos modelos presentan diferentes resultados en función del sistema estudiado. En general cuanto más sencillo es el medio la predicción realizada por estos modelos es mejor que en presencia de otro tipo de sales.

Se ha demostrado a partir del cálculo de los errores, que el modelo que mejores datos proporciona es el modelo NRTL para electrolitos aunque como valor promedio genera un error de aproximadamente el 20 % respecto a los datos experimentales. Estos errores tan elevados son debido a la falta de parámetros de interacción entre algunas de las especies iónicas que se forman durante el proceso de solubilización.



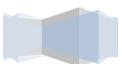




# 2 | INTRODUCCIÓN

La energía es esencial para la actividad económica que sostiene y mejora la calidad de vida. Las proyecciones respecto de las futuras necesidades de energía, por lo general, presuponen una expansión de la economía y de la población, lo que impulsa un crecimiento permanente de la demanda energética, principalmente en los países desarrollados. La eficiencia del uso de la energía ha mejorado gracias a los efectos combinados de los progresos tecnológicos, la educación de los consumidores y las iniciativas en materias de normativas. <sup>[1]</sup>

En la actualidad el mundo emplea una gran variedad de fuentes de energía. Hoy en día el petróleo y el gas natural proveen cerca del 60% de la energía primaria del mundo. Será necesario aumentar la producción de todas las fuentes de energía para cubrir la demanda de forma fiable, incluyendo el carbón, la energía nuclear, los recursos renovables, y el petróleo y gas natural no convencionales. Todas las fuentes de energía conllevan sus propios desafíos, que



deben ser superados para lograr su producción, distribución y uso en una escala cada vez mayor.

[2]

El futuro suministro de petróleo provendrá de diversas fuentes, incluidas las capacidades productivas actuales, la explotación de las reservas existentes, la aplicación de técnicas de recuperación mejorada de petróleo, la expansión de los líquidos no convencionales y el desarrollo de nuevos descubrimientos. [3]

Actualmente, el carbón representa la segunda fuente de energía del mundo, después del petróleo. Las tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> pueden prestar una valiosa contribución porque reducen la emisión de gases de efecto invernadero. La captura y almacenamiento geológico del CO<sub>2</sub> puede convertirse en una tecnología puente mientras surgen y se desarrollan alternativas a la utilización de combustibles fósiles. [1]

La preocupación con respecto a la fiabilidad de los pronósticos de producción y a la estimación de recursos recuperables de petróleo plantean cuestiones con respecto al suministro y capacidad de producción del mismo en el futuro.

Dentro del contexto de mejorar y aumentar la producción de petróleo cobra gran importancia el desarrollo de técnicas para la extracción segura y económica de recursos petrolíferos de difícil acceso, en este campo los ingenieros de aseguramiento de flujo en crudos de petróleo juegan un importante papel. [4]

## 2.1. YACIMIENTOS DE CRUDO DE PETRÓLEO

El petróleo, la materia prima de la industria del refino, es de naturaleza hidrocarbonada y está constituido por una mezcla compleja de diferentes tipos de hidrocarburos. Se compone básicamente de carbono e hidrógeno, con un pequeño porcentaje de otros elementos como azufre, nitrógeno y metales integrados en hidrocarburos de estructuras más o menos complejas. [1]

Entre las diversas teorías existentes sobre su origen, la más aceptada admite su origen orgánico, formado a partir de residuos animales y vegetales sometidos a determinadas condiciones de temperatura y presión, que junto a una acción bacteriana anaeróbica da lugar al crudo de petróleo. Estos fluyen entre varias capas sedimentarias hasta que se concentran en unas formaciones geológicas características, no permeables y porosas que constituyen lo que se denomina yacimiento dentro de un campo petrolífero.



El yacimiento se encuentra estratificado, en la capa superior aparece gas, en una segunda capa el crudo de petróleo y por último el agua de yacimiento. Algunos yacimientos solo contienen gas, compuesto fundamentalmente por metano, que se conoce como Gas Natural. [5]

Los yacimientos pueden localizarse en la placa continental o marina a profundidades que pueden llegar a varios miles de metros. Los procedimientos de extracción varían según el tipo y condiciones del pozo. A pie de pozo es necesario separar el crudo del agua que le acompaña y estabilizarlo para eliminar el gas y poder almacenarlo y transportarlo en condiciones adecuadas. [1]

A continuación se estudiarán los constituyentes, composición de cada una de las capas en las que se encuentra estratificado el yacimiento, principalmente del crudo de petróleo y del agua de yacimiento que lo acompaña.

### 2.1.1. Composición y constituyentes

La composición del petróleo es muy variada, tanto en los elementos presentes como en los compuestos químicos que lo forman. Los elementos fundamentales son el carbono y el hidrógeno, apareciendo también azufre, nitrógeno, oxígeno y en menor cantidad metales. La presencia de níquel y de vanadio es característica de cada crudo de petróleo, pudiendo sobrepasar en su conjunto las 1000 ppm. En la Tabla 2.1 se muestra la composición media aproximada de un crudo.

Tabla 2.1. Composición típica de los crudos [2]

<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>	<i>Elemento</i>	<i>% Peso</i>
Carbono	83-87	Hidrógeno	11-14
Azufre	0-3	Nitrógeno	0-1
Oxígeno	0-0,5	Métales	0-0,2

Como consecuencia de su origen, condiciones de evolución y antigüedad, los crudos tienen diferente composición en cuanto al tipo y cantidad de familias químicas hidrocarbonadas de las que están formadas. Las características físicas varían en función de esta composición. Las principales familias de compuestos hidrocarbonados presentes en los crudos de petróleo son las n- parafinas, las parafinas ramificadas, los naftenos y los compuestos aromáticos. Las parafinas lineales tienen un efecto importante sobre la viscosidad, especialmente las de peso molecular elevado. Precipitan con facilidad incluso a temperaturas superiores a las ambientales formando sólidos que dificultan el flujo normal del crudo de petróleo, se las denomina habitualmente ceras.



Las isoparafinas son parafinas que teniendo el mismo número de átomos de carbono que las parafinas lineales, poseen diferente estructura molecular y propiedades. [3]

Los ciclos (cicloalcanos, naftenos, etc.) pueden tener varios anillos en la molécula y algún doble enlace. Existen multitud de compuestos de este tipo presentes en los crudos de petróleo. Muchos de estos compuestos poseen también cadenas laterales formadas por parafinas lineales e isoparafinas. Los compuestos aromáticos contienen al menos un anillo bencénico. La cantidad de compuestos aromáticos presentes en los crudos es muy variable. [4]

El azufre es el heteroátomo más abundante en los crudos, su concentración puede variar entre el 0,1 y más del 8% en peso; este contenido está relacionado con su densidad, y por tanto, con su calidad (ligero o pesado). El azufre puede estar presente en forma inorgánica: azufre elemental, ácido sulfhídrico, o formando parte de moléculas orgánicas tales como tioles, mercaptanos o tiofenos y sus derivados.

Generalmente los crudos contienen menos oxígeno que azufre y se encuentra en compuestos como los fenoles, furanos y benzofuranos, ácidos carboxílicos y ésteres. El nitrógeno se encuentra principalmente concentrado en las resinas y asfaltenos. El nitrógeno se puede encontrar en forma de amidas tanto saturadas como aromáticas, aminas, carbazoles y piridinas. [4]

En las fracciones más pesadas, tales como resinas y asfaltenos se encuentran también elementos metálicos como el níquel y vanadio. Forman parte de las moléculas de la familia de las porfirinas, cuya base está constituida por un conjunto de cuatro anillos pirrólicos, con el metal en el centro bajo la forma de  $Ni^{2+}$  o  $VO^{+}$ . El resto de compuestos no clasificados en los grupos anteriores suelen estar constituidos por diferentes especies, cuya estructura química es muy difícil de concretar. Las resinas son componentes aromáticos policíclicos no saturados, con menor contenido en hidrógeno que los aceites y ligeramente polares. Por último, los asfaltenos son de estructura compleja, de carácter polar y ricos en azufre, oxígeno y metales. El contenido de asfaltenos es muy variable según el tipo y origen de los crudos petrolíferos. [4]

## 2.1.2. Explotación del crudo de petróleo

El 85% de la producción mundial de crudo se obtiene, actualmente, por métodos de recuperación primaria y secundaria. Con estos métodos de extracción se consigue una recuperación media del 35% del petróleo in situ. Debido a que esta recuperación es todavía baja, para incrementarla se han desarrollado nuevos métodos y técnicas de recuperación mejorada del petróleo, EOR (del inglés Enhanced Oil Recovery), los cuales en su mayoría involucran la inyección de un fluido, gas o líquido, dentro del yacimiento.



Las operaciones de recuperación de petróleo han sido tradicionalmente subdivididas en tres etapas: primaria, secundaria y terciaria. Históricamente, estas etapas describen la producción de un yacimiento como una secuencia cronológica. La etapa primaria, de producción inicial, resulta del desplazamiento por la energía natural existente en el yacimiento. La secundaria se trata en la mayoría de los casos de una inyección de agua, se implementa normalmente después de la disminución de la producción primaria. Entre las operaciones de recuperación secundaria más tradicionales cabe destacar la inyección de agua y la inyección de gas.

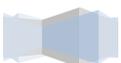
La recuperación secundaria se produce debido al aumento de la presión del sistema, al inyectar agua o gas para desplazar el petróleo hacia los pozos productores. En el caso del gas, se inyecta en la capa del gas para mantener la presión, o dentro de la columna de petróleo en los pozos para el desplazamiento inmisible del petróleo, de acuerdo con las condiciones de permeabilidad y barrido volumétrico. Los procesos de gas basados en otros mecanismos, como hinchamiento de petróleo, reducción de la viscosidad del petróleo, o comportamiento de fases favorable, se consideran procesos EOR. Debido a que un desplazamiento inmisible con gas es, por lo general, menos eficiente que una inyección de agua, hoy en día se usa muy pocas veces como proceso secundario.<sup>[6]</sup>

El método de recuperación por bombeo de agua se realiza por medio de pozos llamados inyectoros. Se pueden encontrar en medio de varios pozos productores o alrededor de ellos con el fin de facilitar el desplazamiento de crudo por el medio poroso hasta el pozo y posteriormente hasta la superficie.

La recuperación terciaria, es la que se realiza después de la inyección de agua (o cualquier otro proceso secundario utilizado). Los procesos terciarios utilizan gases miscibles, productos químicos y/o energía térmica para desplazar el petróleo adicional después de que un proceso secundario se vuelve no rentable.<sup>[7]</sup>

Un aspecto común a todos los mecanismos de agotamiento o de recuperación primaria es el hecho de que para que los mismos actúen debe existir una reducción de presión en el yacimiento. Por esta razón; cuando en algún momento de la vida de un yacimiento se inicia un proceso de inyección de fluidos para mantener la presión promedio del yacimiento, se reemplaza un mecanismo primario por uno de recuperación secundaria o adicional, basado principalmente en el desplazamiento inmisible del fluido en el yacimiento (petróleo) por el fluido inyectado (agua o gas). La efectividad y rentabilidad de este reemplazo en cualquier etapa de la vida de un yacimiento, determina el momento óptimo en que se debe iniciar un proceso de inyección de fluidos.<sup>[8]</sup>

### Mecanismos de recuperación primaria



La recuperación primaria se debe a la utilización de las fuentes de energía natural presentes en los yacimientos para el producir el desplazamiento del petróleo. El origen de la presión natural del yacimiento puede producirse por: el empuje por agua, el empuje por gas en solución, la expansión de la roca y de los fluidos, el empuje por capa de gas y el drenaje por gravedad. En la Figura 2.1 se muestra una representación de los distintos mecanismos de producción primaria. [6]

**Empuje por agua.** El agua en un acuífero está presurizada, pero a medida que la presión del yacimiento se reduce debido a la producción de petróleo, el acuífero se expande y crea una invasión natural de agua en el límite yacimiento-acuífero. En algunos yacimientos de empuje hidráulico se pueden obtener eficiencias de recuperación entre un 30 y un 50% del petróleo original in situ. La geología del yacimiento, la heterogeneidad, y la posición estructural son variables importantes que afectan a la eficiencia de recuperación. [7]

**Expansión de la roca y los fluidos.** Cuando el petróleo es altamente subsaturado, mucha de la energía del yacimiento se almacena por la compresibilidad de la roca y de los fluidos; como consecuencia, la presión disminuye rápidamente a medida que se extraen los fluidos del yacimiento. [7]

**Empuje por capa de gas.** Cuando el yacimiento presenta una capa de gas muy grande, existe una gran cantidad de energía almacenada en forma de gas comprimido, el cual provoca la expansión de la capa de gas a medida que los fluidos se extraen del yacimiento, de modo que el petróleo se desplaza por el empuje del gas ayudado por el drenaje por gravedad. La expansión de la capa de gas está limitada por la producción de gas. [6]

**Empuje por gas en solución.** El crudo de petróleo bajo ciertas condiciones de presión y temperatura en los yacimientos puede contener grandes cantidades de gas disuelto. Cuando la presión del yacimiento disminuye, debido a la extracción de los fluidos, el gas se desorbe, se expande y desplaza el petróleo del yacimiento. [6] La eficiencia de este mecanismo de empuje depende de la cantidad de gas en solución, de las propiedades de la roca, del petróleo y de la estructura geológica del yacimiento. La recuperación que se logra es baja, del orden de un 10 al 30% del petróleo original in situ. A medida que la presión disminuye, el gas fluye con mayor rapidez que el petróleo provocando un rápido agotamiento de la energía del yacimiento. [6]

**Drenaje por gravedad.** El drenaje por gravedad puede ser un método de recuperación primario en yacimientos de gran espesor que tienen una buena comunicación vertical. El drenaje por gravedad es un proceso lento porque el gas debe migrar a la parte más alta de la estructura para llenar el espacio ocupado por el petróleo y crear una capa secundaria de gas. La migración del gas es relativamente rápida comparada con el drenaje del petróleo. [7]



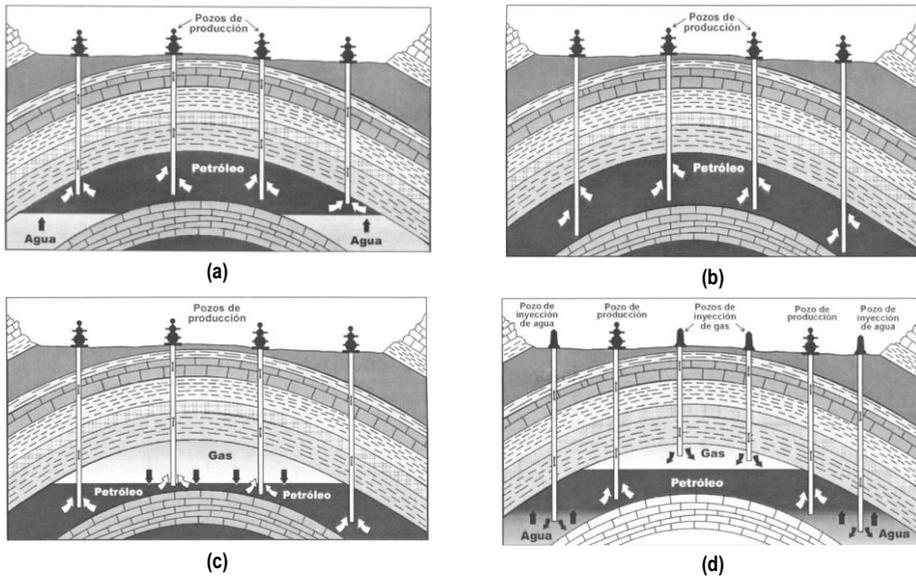


Figura 2.1. Mecanismos de producción primaria de petróleo. (a) Empuje de agua; (b) Empuje por gas en solución; (c) Empuje por capa de gas; (d) Empuje combinado de inyección de agua y gas.<sup>[9]</sup>

## 2.2. Aguas de producción

Como se ha ido comentando a lo largo de esta introducción teórica el crudo de petróleo se localiza en yacimientos en los que generalmente se encuentran presentes diferentes cantidades de agua. El conocimiento del origen de estas aguas y su composición es vital para el aseguramiento de flujo en crudos de petróleo.

### 2.2.1. Aguas subterráneas

La composición de un agua puede estudiarse desde diferentes puntos de vista: químico, bacteriológico, isotópico, etc. A continuación se hará referencia exclusiva a la composición química entendiendo por tal al conjunto de sustancias (generalmente inorgánicas) incorporadas al agua por procesos naturales. Las sustancias orgánicas disueltas en agua, aparecen en concentraciones por lo común mucho menores que los constituyentes inorgánicos.<sup>[10]</sup>

Las aguas naturales adquieren sus características químicas por disolución y por reacción química con sólidos, líquidos y gases con los que han tenido contacto durante las partes del ciclo hidrológico. La incorporación de los constituyentes al agua, en variedad y concentraciones diferentes, es posible debido a su elevado poder disolvente. La incorporación de sustancias al agua comienza incluso antes de que se alcance al sistema de flujo subterráneo; gases, aerosoles, polvo y sales diversas presentes en la atmósfera, reaccionan con el agua marcando el primer



esbozo de la química del agua de infiltración. Una vez infiltrada, con unas características químicas, puede sufrir modificaciones drásticas en su composición como consecuencia de un conjunto de interacciones físicas, químicas y biológicas complejas con el medio.

Aunque la composición media del agua subterránea suele considerarse invariable en un acuífero o porción del mismo, las interacciones agua-medio que determinan dicha composición son procesos dinámicos que se desarrollan, tanto en el espacio como en el tiempo. Una composición química concreta, por lo tanto, no queda completamente definida si no se refiere a un lugar y momento determinados. [11]

Como consecuencia de su composición y de acciones naturales externas, el agua presenta una serie de características físico-químicas que junto con sus constituyentes se analizan en los párrafos que siguen.

A pesar de la gran variabilidad de los elementos presentes en el agua subterránea y de sus concentraciones, éstos han sido clasificados por Freeze y Cherry, por su frecuencia de aparición y valor de concentración decrecientes en:

- Constituyentes mayoritarios o fundamentales:
  - Aniones:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$
  - Cationes:  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$
  - Otros:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  o  $\text{SiO}_2$
  
- Constituyentes minoritarios o secundarios:
  - Aniones:  $\text{F}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{BO}_3^-$
  - Cationes:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$
  
- Constituyentes traza:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , etc.

En condiciones particulares un constituyente minoritario puede alcanzar valores de concentración que permitan incluirlo dentro de los mayoritarios. En un agua natural estos constituyentes aparecen por lo general en forma iónica (sales casi totalmente disociadas). Con menor frecuencia se presentan en forma molecular, parcialmente disociadas o como iones complejos de sustancias orgánicas o inorgánicas. [10]



## Incorporación de los constituyentes a las aguas subterráneas

Dentro del ciclo hidrológico pueden distinguirse, a grandes rasgos, tres sistemas o ámbitos en que el agua adquiere y ve modificada su composición química: atmósfera, zona no saturada y zona saturada.

La atmósfera está constituida por gases ( $N_2$ ,  $O_2$ , vapor de agua,  $CO_2$ , etc.), aerosoles, polvo atmosférico y sales de diversa procedencia que reaccionan con el agua de lluvia, principal fuente de recarga de los acuíferos, configurando ya la composición del agua de infiltración.<sup>[9]</sup>

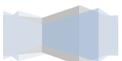
La situación geográfica, clima, actividad biológica, etc. condicionan la composición química del agua de lluvia, tanto en lo que se refiere al tipo de constituyentes como a las concentraciones de éstos. En áreas no contaminadas el agua de lluvia presenta por lo general sólo una débil mineralización y una ligera o moderada acidez (pH entre 5 y 6), carácter oxidante y gran capacidad, en consecuencia, de alterar los materiales con los que entre en contacto.<sup>[10]</sup>

En la zona no saturada, durante el proceso de infiltración hasta alcanzar el nivel freático, la composición química del agua sufre modificaciones radicales como consecuencia de las nuevas condiciones a que el agua está sometida. Entre ellas cabe citar:

- Concentración por evapotranspiración.
- Contacto con materiales de acusada capacidad de cesión de elementos solubles al agua al ser hidrolizados.
- Capacidad del suelo para generar gran cantidad de ácidos ( $H_2CO_3$ , ácidos húmicos, etc.).
- Capacidad de la zona edáfica para consumir el oxígeno disuelto en el agua en la oxidación de la materia orgánica.
- Intercambio de gases entre el aire del suelo y el aire exterior.

La capacidad del suelo para generar ácidos deriva fundamentalmente de la reacción entre el agua y el  $CO_2$ , producido en la oxidación de la materia orgánica, respiración vegetal y microbiana, reacciones anaerobias de reducción de sulfatos o nitratos, etc. La reacción del  $CO_2$  con el agua produce ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ) que es responsable de las reacciones de ataque a diversos minerales: calcita, albita, etc., mientras haya aporte continuo de  $CO_2$ .<sup>[11]</sup>

Una vez alcanzada la zona saturada, el agua subterránea se incorpora al sistema de flujo propio de cada acuífero realizando recorridos muy variables en función de las características de cada uno de ellos. El conjunto de materiales por los que circula el agua y con los que interacciona constituye el tercer sistema en que el agua adquiere o modifica su química.



La composición de la roca, no es la única causa determinante en la mineralización del agua subterránea. Pureza, textura, porosidad, grado de fisuración, así como presión, temperatura, tiempo de contacto agua-roca, secuencia en que el agua atraviesa determinados minerales, fenómenos modificadores, etc. pueden tener una influencia decisiva en la adquisición y evolución de la composición.

Cuando un electrolito se disuelve en agua las moléculas de ésta interacciona con las del compuesto separando los iones de la red cristalina. Se produce una incorporación de iones desde el sólido a la fase líquida y un retorno desde la disolución a la superficie del sólido hasta que se alcanza un equilibrio químico. <sup>[10]</sup>

La incorporación de solutos al agua está ligada estrechamente a la meteorización de los materiales de la corteza terrestre. Esta incorporación puede realizarse de forma inmediata, por disolución de sales directamente solubles, o tras una serie de transformaciones químico-biológicas previas a la solubilización. <sup>[11]</sup>

Entre los procesos de transformación (alteración o meteorización química) los más significativos son:

Hidratación o incorporación del agua a la red cristalina de los minerales para formar hidratos. El ejemplo típico es la transformación de la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ), compacta y relativamente poco soluble, en yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), más soluble. <sup>[10]</sup>

Hidrólisis o descomposición de minerales debido a la acción de  $\text{H}^+$  y  $\text{OH}^-$  procedentes del agua. Un ejemplo característico es la ionización de silicatos, relativamente insolubles, que conduce a la solubilización de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  etc. así como a la formación de minerales de la arcilla. El proceso depende de la disponibilidad de  $\text{H}^+$ , tipo de catión existente en la red, área expuesta al ataque, etc. y es más rápido e intenso a bajo pH y elevada temperatura. Estas variaciones de pH desempeñan un papel importante en procesos de solubilización de diversas sustancias a través de su influencia sobre las condiciones de hidrólisis, procesos redox, fenómenos de adsorción, etc. La disolución de carbonatos y la hidrólisis de silicatos, así como la formación de iones complejos que puede traducirse en marcadas variaciones de solubilidad, están controladas por el rango de pH en que estos procesos se desarrollan. <sup>[10]</sup>

Oxidación-reducción. Numerosos elementos poseen diversos estados de oxidación a los que van ligadas propiedades características de cambios de solubilidad en el momento de formar compuestos. Reacciones en que se producen cambios en el estado de oxidación pueden facilitar, entonces, la solubilización de diferentes elementos. <sup>[10]</sup>



Reacciones de este tipo son las de oxidación de sulfuros, reducción de sulfatos, oxidación-reducción de hierro y manganeso, procesos de nitrificación, etc. Aunque los conocimientos sobre el proceso son escasos, parece fuera de duda que las bacterias son los agentes catalizadores de gran número de reacciones redox. <sup>[10]</sup>

Una vez incorporados los constituyentes al agua subterránea ésta adquiere una configuración composicional determinada que, sin embargo, no se mantiene invariable durante el recorrido del agua. El grado de modificación de la composición depende del tipo e intensidad de los procesos a que el agua esté sometida, de la posible simultaneidad de los mismos y, más frecuentemente, del orden de actuación de aquéllos en el espacio y en el tiempo. <sup>[11]</sup>

Los fenómenos que producen cambios en la composición iónica de las aguas subterráneas más frecuentes se describen brevemente a continuación:

Intercambio iónico o proceso por el que algunas sustancias cambian iones por los existentes en el agua. Está íntimamente relacionado con procesos de adsorción en arcillas, ciertos óxidos, sustancias orgánicas, etc.

En general, los cationes divalentes son más fuertemente adsorbidos que los monovalentes. Los procesos de intercambio pueden coadyuvar al ablandamiento natural de las aguas (disminución de  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ). <sup>[11]</sup>

Concentración. El aumento de concentración puede producirse tanto por disolución como por hidrólisis, hasta que se alcance el producto de solubilidad de la sal correspondiente. Puede producirse también por evapotranspiración o enfriamiento y por ósmosis. El efecto de la evaporación puede ser muy complejo y conducir a composiciones muy diferentes en función de la composición inicial y de las concentraciones relativas de los elementos disueltos,

Reducción. Uno de los fenómenos más típicos es la reducción de sulfatos a  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}$  ó  $\text{S}_2\text{O}_3$  en ambiente reductor bajo acción de bacterias con consumo de  $\text{O}_2$  y producción de  $\text{CO}_2$ . En aguas que han sufrido reducción de sulfatos se produce una acusada disminución del contenido en ión  $\text{SO}_4^{2-}$ . Otro ejemplo típico es la reducción de nitratos a  $\text{N}_2$  o  $\text{NH}_4^+$

Temperatura. La temperatura es un parámetro que afecta notablemente a la solubilidad de diferentes sales. La solubilidad de la mayoría de las sales aumenta al aumentar la temperatura. La calcita y la dolomía, en cambio, presentan mayor solubilidad a menor temperatura, lo que puede tener repercusiones en la composición del agua subterránea por la influencia del gradiente geotérmico en acuíferos en que se producen flujos de largo recorrido a profundidades grandes.



Mezclas y orden secuencial de interacción. Una situación frecuente en la dinámica de las aguas subterráneas es la de mezcla de aguas con diferente contenido iónico. El efecto de ión común puede conducir entonces a la precipitación de ciertas sales como el  $\text{CaCO}_3$  si se mezcla un agua saturada en  $\text{CO}_3^{2-}$  y  $\text{Ca}^{2+}$  con otra que tenga disuelto yeso ( $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ). Las mezclas de aguas en equilibrio con la calcita pero con diferente presión parcial de  $\text{CO}_2$  pueden producir efectos similares. El medio de sedimentación, estructura, geometría, etc. determinan una secuencia de materiales de composición definida con los que el agua entra en contacto. A lo largo del flujo, el agua puede encontrar una secuencia mineralógica completa que da origen a una composición del agua determinada. Si la secuencia fuera la inversa la composición final del agua subterránea sería, posiblemente, muy distinta.

De lo expuesto con anterioridad se deduce claramente que la composición de las aguas subterráneas naturales presenta una situación dinámica cambiante en el espacio y en el tiempo cuya interpretación ha de realizarse teniendo en cuenta la posible interacción de los procesos y fenómenos citados anteriormente sobre una base geológica e hidrogeológica lo más completa posible.<sup>[11]</sup>

### **2.2.2. Agua de mar**

En formas diversas y cantidades variables, el mar contiene casi todos los elementos químicos conocidos, aunque algunos de ellos se encuentran en trazas recibiendo el nombre de oligoelementos. Todas las materias disueltas en el mar proceden, mayoritariamente de los continentes y los fondos oceánicos.

La existencia de diferentes sales disueltas en el agua del mar se debe a que durante miles de millones de años los ríos constantemente han transportado hasta el océano sustancias procedentes de la erosión, causada por las lluvias

La concentración de sales se mantiene más o menos constante a pesar de que las escorrentías aportan anualmente al mar 400 millones de toneladas de sustancias sólidas. Los cambios de concentración que se podrían presentar por estos fenómenos son muy pequeños.

Estos materiales cedidos, por la tierra al mar, provienen de la erosión del fondo marino, la corrosión de materiales, la combustión y la erosión costera; y se ha calculado que casi 50 billones de toneladas de sales se encuentran disueltas en el agua de los océanos. El mar devuelve a la tierra algunos compuestos, principalmente en las pulverizaciones que acompañan a la lluvia costera. También aportan materiales al agua del mar las emanaciones producidas por los volcanes submarinos, como cloruro de hidrógeno, cloruro de sodio, cloruro de potasio, etc.



El agua del mar está formada en un 96,5 por ciento de agua y 3,5 % de sales disueltas como valor medio, aunque esta proporción varía según las zonas del planeta siendo el término medio de 27 a 33 partes por mil. Por ejemplo, en el Mar Báltico, que cuenta con gran cantidad de aportes de agua dulce, su salinidad es de 0,5 a 2 partes por mil, mientras que el Mar Rojo y el Mar Muerto alcanzan más de 40 partes por mil. El Mar Menor, tiene 52 partes por mil, en tanto que el Mediterráneo presenta un valor de 37 a 39 y algunos mares árticos alrededor de 30 a 33 partes por mil.<sup>[12]</sup>

Los principales elementos químicos que se encuentran en el mar son: cloro, sodio, carbono, azufre, calcio, potasio y magnesio. Estos elementos se encuentran asociados entre ellos formando distintas combinaciones: por ejemplo, el carbono forma tanto carbonatos como bicarbonatos, el azufre, principalmente sulfatos, el cloro se presenta en forma de cloruros, etc. Entre todas estas sustancias disueltas en el agua del mar, el cloruro de sodio es el más abundante por representar el 80% de las sales que componen esta agua. En la Tabla 2.2 se muestra la composición media de los principales componentes de las aguas de mar.

Tabla 2.2. Composición media de las aguas de mar <sup>[13]</sup>

<i>Elemento</i>	<i>Concentración (g/L)</i>	<i>Elemento</i>	<i>Concentración (g/L)</i>
Cloro	19,0	Azufre	1,0
Sodio	11,0	Calcio	0,5
Magnesio	1,3	Potasio	0,4

Además de estos compuestos cuya proporción en el agua del mar es constante, existen otros cuyas cantidades varían de acuerdo con las estaciones del año, o con la actividad biológica, como los fosfatos y los nitratos.

Asimismo, están disueltos en el océano todos los gases que se encuentran en la atmósfera como el nitrógeno, el oxígeno, el dióxido de carbono y una pequeña proporción de los gases nobles. Estos se encuentran distribuidos en cantidades variables dependiendo de las características físicas, principalmente la temperatura y la salinidad del agua, que determinan la concentración de ellos en el agua de la superficie al establecer un equilibrio con la atmósfera y al controlar la solubilidad de estos gases.

Se calcula que son 79 los oligoelementos que están presentes en el agua oceánica, algunos de ellos tienen una concentración relativamente constante pero la mayoría varían por dos razones: al ser utilizados por los seres vivos aunque posteriormente vuelven al agua y por la actividad geoquímica del mar. <sup>[13]</sup>



### 2.2.3. Representación gráfica de análisis químicos

Un aspecto importante en los estudios de aguas es la compilación y presentación de los datos de composición y características químicas para obtener una visualización simple y lo más completa posible de las mismas.

Son múltiples los diagramas desarrollados con este fin: diagramas columnares, triangulares, circulares, poligonales, columnares logarítmicos, etc. Cada uno presenta ventajas y limitaciones específicas.

A continuación se describen algunos de ellos <sup>[11]</sup>:

#### A - Diagrama de Piper-Hill-Langelier

Se trata de un diagrama triangular compuesto. Está constituido por dos triángulos equiláteros en los que se representa, respectivamente, la composición aniónica y catiónica del agua de que se trate y un campo central romboidal en que se representa la composición del agua deducida a partir de aniones y cationes.

Es necesario reducir las concentraciones de los iones, expresadas en meq/L a %, y sólo se pueden reunir en cada triángulo tres aniones y/o tres cationes. A cada vértice le corresponde el 100% de un anión o catión.

Como aniones se suelen representar:  $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$ , como cationes:  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ ;  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ .

Se trata de un diagrama triangular estándar en el que a cada composición aniónica o catiónica le corresponde un punto en cada triángulo. Para obtenerlo basta trazar por el punto que representa el porcentaje de cada ión, una paralela al lado opuesto al vértice que representa el 100% de dicho ión.

En este tipo de diagramas no se representan concentraciones absolutas. Si se requiere su valor se puede asociar a cada punto representativo de un análisis una cifra que indique la conductividad, residuo seco, o un círculo de radio proporcional a esas magnitudes o bien un listado adjunto.

Frente a este inconveniente y la imposibilidad de representar más de tres iones por triángulo, estos diagramas permiten reflejar mezclas de aguas, precipitaciones, disoluciones, procesos de intercambio iónico, así como representar varias muestras.<sup>[11]</sup> En la Figura 2.2 se muestra un ejemplo de un diagrama de Piper-Hill-Langelier.



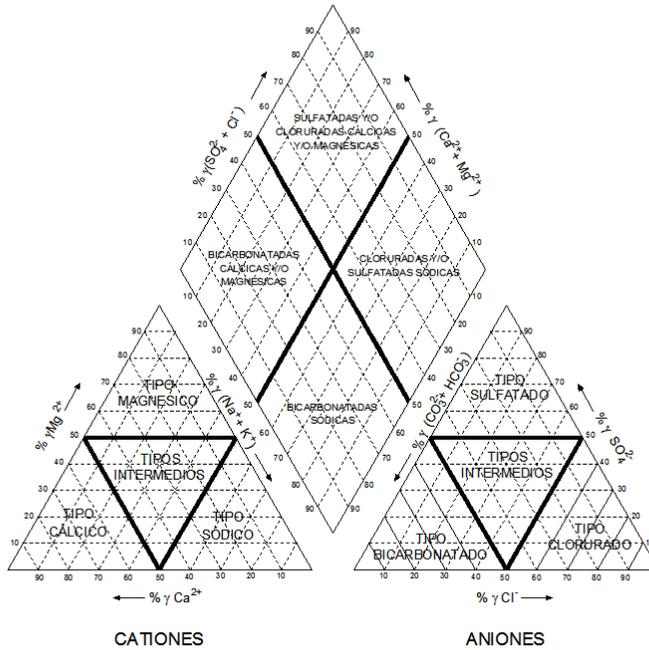
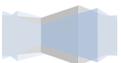


Figura 2.2. Diagrama de Piper-Hill-Langelier <sup>[11]</sup>

### B - Diagrama de Stiff modificado

Consiste en tomar, sobre semirrectas paralelas, segmentos proporcionales a la concentración de cada ión (meq/L) y unir los extremos para formar, así, un polígono. Aunque la disposición de los iones en cada semirrecta es opcional, suele utilizarse la que se presenta en la Figura 2.3. Esta disposición permite apreciar rápidamente los valores de las relaciones iónicas con respecto a la unidad y la variación de las relaciones entre cationes o entre aniones. La forma de cada polígono orienta sobre el tipo de agua y su tamaño da una idea relativa del contenido iónico total del agua e, indirectamente, de la conductividad. <sup>[11]</sup>



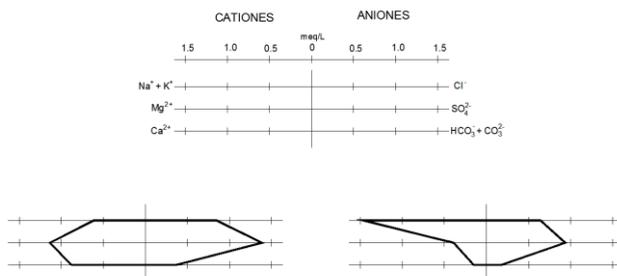


Figura 2.3. Diagrama de Stiff modificado <sup>[11]</sup>

### 2.2.4. Clasificación de las aguas

La gran variedad de componentes y características fisicoquímicas del agua natural exige su clasificación en grupos para tener una información breve y sencilla sobre la composición química del agua de que se trate.

A menudo estas clasificaciones tienen aplicaciones prácticas inmediatas aunque su finalidad es, simplemente, la de agrupación de aguas que presentan características comunes. Por otra parte algunas de las clasificaciones (aguas blandas o duras, por ejemplo) son relativas, especialmente cuando se utilizan con un fin práctico.

Los criterios que se utilizan para la clasificación geoquímica de las aguas son múltiples y a menudo complicados. A continuación se muestran los criterios y valores más típicos mediante los que se clasifican las distintas aguas. <sup>[13]</sup>

#### A – CLASIFICACIÓN POR EL RESIDUO:

1. Agua dulce: 0 – 2000 mg/L (a veces hasta 3000 mg/L)
2. Agua salobre: Hasta 5000 mg/L (a veces hasta 10000 mg/L)
3. Agua salada: Hasta 40000 mg/L (a veces hasta 100000 mg/L)
4. Salmuera: Hasta la saturación

#### B – CLASIFICACIÓN POR LA DUREZA:

1. Agua blanda: 0 – 60 mg/L de CaCO<sub>3</sub>
2. Agua moderadamente dura: 61 – 120 mg/L de CaCO<sub>3</sub>
3. Agua dura: 121 – 180 mg/L de CaCO<sub>3</sub>
4. Agua muy dura: > 180 mg/L de CaCO<sub>3</sub>



## C – CLASIFICACIÓN POR IONES DOMINANTES:

Los criterios en este caso son múltiples y alguna de las clasificaciones resultantes, son engorrosas y de poca aplicabilidad.

En general, suele nombrarse el agua por el anión o catión que sobrepasa el 50% de sus sumas respectivas. En caso de que ninguno supere el 50% se nombran los dos más abundantes. Si conviene se puede añadir el nombre de algún ión menor de interés y que esté en concentración anormalmente alta. Esta clasificación por iones dominantes se adapta bien a su representación en diagramas triangulares.<sup>[13]</sup>

## 2.3. ASEGURAMIENTO DE FLUJO EN CRUDOS DE PETRÓLEO

Los cambios de temperatura y presión a lo largo de la línea de flujo a los que son sometidos el petróleo, el gas y el agua al ser llevados a la superficie durante el proceso de producción pueden provocar la deposición de distintos componentes. Las bajas temperaturas del lecho marino también favorecen la formación de hidratos, parafinas, asfaltenos e incrustaciones, además cuando el petróleo sobrepasa su presión de punto de burbuja, las fracciones de hidrocarburos ligeros son liberadas como fase gaseosa. Esto, a su vez, vuelve al petróleo más viscoso aumentando la presión sobre el sistema y modificando las condiciones de flujo. La comprensión de los comportamientos de las fases que acompañan a estos cambios y la predicción de su secuencia cronológica y su magnitud son clave para el desarrollo de estrategias de diseño y operación.

El área de acción del aseguramiento de flujo se extiende desde el yacimiento hasta el tubo ascendente, lo que ayuda a los operadores a manejar los retos que imponen los cambios de presión y temperatura en el sistema. Los integrantes de los equipos de trabajo se especializan en predicciones y modelado de flujo, análisis de fluidos, métodos extracción, refuerzo de flujo multifásico, medición y asignación de la producción, obtención de mediciones, vigilancia y control. Estos especialistas proveen un enfoque multidisciplinario totalmente integrado para la optimización de la producción de los campos petrolíferos.<sup>[14]</sup>

El aseguramiento de la producción de crudos de petróleo puede dividirse en tres funciones relacionadas entre sí: el aseguramiento del flujo, el refuerzo del flujo y la vigilancia del flujo. El aseguramiento del flujo implica el análisis de muestras de fluidos de yacimiento para caracterizar el comportamiento de fases y anticipar los problemas de flujo asociados con tales comportamientos, de modo que las instalaciones de producción puedan ser diseñadas y operadas con el objetivo de evitar o manejar estos problemas. La función de refuerzo del flujo implica el diseño, ubicación y operación integrados de los sistemas de extracción y las bombas de refuerzo,



que se combinan para vencer la diferencia de presión existente entre el yacimiento y la instalación de producción de superficie. La función de vigilancia del flujo se utiliza en un circuito de realimentación para medir la presión, la temperatura, los caudales y un sin número de otras variables que resultan esenciales en lo que respecta al ajuste de la operación de las bombas, los inyectores químicos y otros componentes, para optimizar el funcionamiento del sistema de producción.

Los operadores deben identificar y manejar cualquier cambio que pudiera afectar a los fluidos del yacimiento durante su desplazamiento por el sistema de producción hasta la instalación de procesamiento. Algunos de estos cambios no son intuitivos y solo se conocen a través del análisis de las muestras de fluidos de yacimiento y del modelado del comportamiento de los fluidos entre el yacimiento y la instalación de procesamiento. La información derivada del análisis y el modelado del comportamiento de los fluidos sirve como base para el desarrollo de una estrategia de producción global. [14]

La acumulación de parafinas, asfaltenos, hidratos, incrustaciones, deben encararse en las primeras etapas de la fase de diseño del sistema de producción. En realidad el proceso de trabajo del aseguramiento de flujo comienza con el muestreo del fluido de formación durante la fase de perforación del programa de exploración y evaluación. En la Figura 2.3 se expone un esquema de las funciones principales del aseguramiento de flujo.

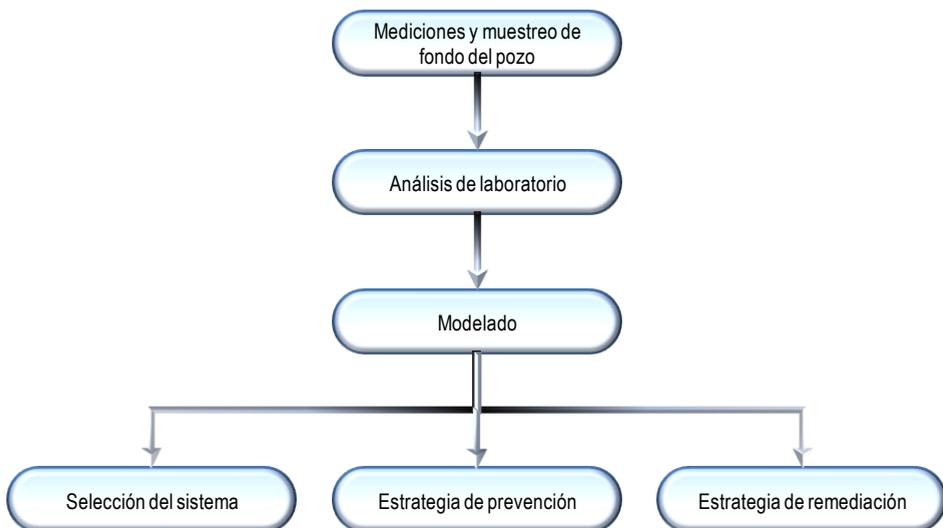


Figura 2.4. Proceso de diseño de la función de Aseguramiento de Flujo. [14]

El análisis de muestras de fluidos de yacimiento es fundamental para la definición de los comportamientos de fases y las propiedades físicas del petróleo, el gas y el agua producidos en



un yacimiento. Más importante aún, este análisis permite identificar y caracterizar el comportamiento de fases de las ceras, los asfaltenos, los hidratos y las incrustaciones que precipitan de los fluidos de yacimiento con los cambios de temperatura y presión. Mediante el análisis de diferentes muestras se puede obtener la composición de otros compuestos importantes.

Las propiedades de los fluidos producidos inciden en el diseño de una instalación de producción; sus componentes, metalurgia, planes operacionales, planes de contingencias y programas de remediación. [14]

### Precipitación de parafinas

La mayor parte de los crudos contienen compuestos parafínicos de alto peso molecular, que a bajas temperaturas pueden dar lugar a una fase sólida llamada cera. La deposición de la cera parafínica es uno de los principales problemas en la industria del petróleo ya que puede afectar al comportamiento reológico del crudo dificultando su flujo a través de las tuberías. Por tanto, habrá dificultades operacionales e incremento en los costes ocasionados por la cristalización y deposición de parafinas en los pozos de producción, líneas de flujo, equipos de separación, bombeo por oleoducto, sistemas de almacenamiento, equipos de procesamiento y transformación [15]

Las ceras derivadas del petróleo son materiales ricos en n-alcanos o n-parafinas que proporcionan unas propiedades muy apreciadas (barrera al agua y, en general a los líquidos y vapores polares). Su morfología es mayoritariamente cristalina, siendo el grado de cristalinidad tanto mayor cuanto menor sea la presencia de otros tipos de hidrocarburos (isoparafinas y naftenos). También el tamaño de los cristales es tanto mayor cuanto mayor sea la linealidad de sus moléculas. La cera de parafina con un alto contenido de n-parafina cristaliza en forma de “agujas”. En los crudos de petróleo aparecen dos tipos de ceras: macrocristalinas y microcristalinas.

Termodinámicamente, la formación de depósitos de parafina podría ocurrir a cualquier temperatura entre el punto de niebla y de vertido. Los aceites sometidos a un descenso gradual de temperatura llegan a un punto en el que comienzan a enturbiarse debido a la formación de microcristales de parafina. A esta temperatura se le denomina punto de niebla. El punto de vertido se define como la temperatura mínima a la que un aceite de petróleo fluirá cuando se enfría, sin perturbaciones a un caudal estándar. Cuando la temperatura de la solución líquida disminuye hasta el punto de niebla, la energía de movimiento molecular se incrementa generándose aproximaciones entre los cristales que han iniciado su formación y consecuente agregación de cadenas adyacentes. Las moléculas de parafina continúan adhiriéndose hasta formar cristales ordenados.



### Precipitación de asfaltenos

La estructura de los asfaltenos es muy variada y depende del crudo del cual provienen. En general se considera que la estructura de los asfaltenos consiste en un núcleo aromático condensado con cadenas alquílicas laterales y heteroátomos incorporados en muchas de las estructuras cíclicas. El sistema aromático condensado puede tener desde 4 hasta 20 anillos bencénicos. [16-19]

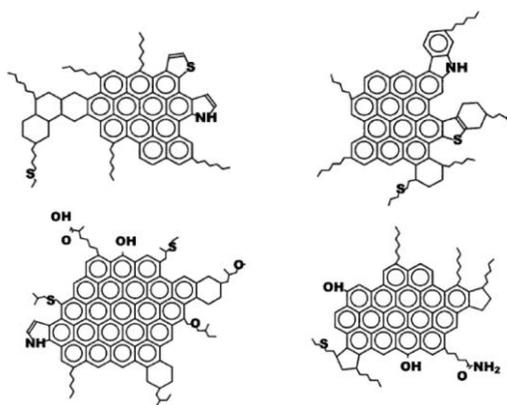


Figura 2.5. Estructura típica de algunos asfaltenos [19]

Los parámetros que controlan la agregación de asfaltenos son la composición del petróleo, la temperatura y la presión a la que se encuentra el crudo. La alteración de alguno de estos parámetros provocará la inestabilidad del sistema, que se traducirá en la agregación de asfaltenos y dará lugar a la formación de un material insoluble en el crudo líquido.

Cuando la temperatura del crudo disminuye el poder de solubilización de los componentes del petróleo, sin considerar a los asfaltenos, también disminuye. Entonces algunas micelas resina-asfalto se desestabilizan y se agregan entre ellas formando grandes cúmulos.

### Precipitación de hidratos de gas

Los hidratos de gas son un grupo de sustancias químicas cristalinas que aparecen de forma natural, a partir de agua y gases de bajo peso molecular, llamados compuestos de inclusión. Tienen una estructura clatrática o de jaula y que en este caso incluyen moléculas de gas metano.



Son sustancias sólidas que se asemejan al hielo, sin embargo, se pueden formar a temperaturas por encima del punto de congelación del agua. Generalmente todos los gases (exceptuando el hidrógeno, helio y neón) forman hidratos, sin embargo, los más conocidos y abundantes en la naturaleza son los hidratos de metano.

Los hidratos comenzaron a ser un problema en la industria del petróleo en la década de los 30 cuando se observó que se formaban en los gasoductos bloqueando el flujo libre del gas. <sup>[20]</sup>

La formación de hidratos de gas está controlada por la temperatura, presión, composición de la mezcla de metano y de otros gases.

#### Otros problemas de aseguramiento de flujo

Entre otros problemas de menor importancia que pueden ocurrir durante la extracción del crudo de petróleo relacionados con el aseguramiento de flujo cabe destacar la presencia de arenas, la aparición de emulsiones, espumas y lodos así como el efecto de distintos gases como el  $\text{SH}_2$  y el  $\text{CO}_2$  que pueden provocar graves problemas de corrosión poniendo en peligro la integridad de las tuberías.

## 2.4. INCRUSTACIONES INORGÁNICAS

La acumulación de sedimentos minerales es uno de los problemas de aseguramiento de flujo que más preocupa a los ingenieros de producción. Se trata de un conjunto de depósitos que se producen en los equipos que componen el pozo de extracción, de manera tal que disminuyen la sección de paso e impiden el flujo normal de los fluidos. Las incrustaciones se pueden depositar a lo largo de toda la trayectoria que sigue el agua, desde los pozos inyectoros hasta los equipos de superficie, pasando por los yacimientos. La mayor parte de las incrustaciones que se encuentran en los campos petrolíferos se forman por precipitación de minerales presentes en el agua de formación, o bien como resultado de que el agua producida se sobresatura de componentes minerales cuando dos aguas incompatibles se encuentran en el fondo del pozo. Cada vez que un pozo de gas o de petróleo produce agua, o que se utiliza inyección de agua como método para mejorar la recuperación, surge la posibilidad de que se formen incrustaciones inorgánicas. <sup>[19]</sup>

Las incrustaciones pueden desarrollarse en los poros de la formación en la cercanía del pozo, con lo cual la porosidad y la permeabilidad de la formación se ven reducidas. Asimismo, pueden llegar a bloquear el flujo normal cuando se obstruyen las tuberías de producción. Pueden además cubrir y deteriorar equipos, como las válvulas de seguridad. <sup>[21]</sup> A menudo se presentan en diversas capas y en algunos casos cubiertas por una capa cerosa o de asfalteno. Por debajo de las incrustaciones pueden aparecer signos de corrosión y picaduras sobre el acero, debido a la presencia de bacterias y gas sulfuroso, con lo cual se reduce la integridad del acero. En la Figura



2.6 se muestra los efectos de las incrustaciones inorgánicas en las tuberías de extracción de un pozo productor de petróleo. [22]



Figura 2.6. Tuberías con incrustaciones inorgánicas [22]

Las incrustaciones inorgánicas de origen mineral más comunes formadas a partir de las aguas de producción son el carbonato de calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) y el sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) [25-26]. El origen de las incrustaciones de carbonatos se debe a la presencia de iones de calcio y bicarbonatos en las aguas de producción, que cuando se produce un descenso de la presión o cambian otras condiciones, pueden dar lugar a la precipitación de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ). El sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) se forma generalmente cuando el agua de formación rica en iones bario se mezcla con el agua de mar rica en iones sulfato. A continuación se presenta una clasificación de las incrustaciones inorgánicas más comunes. [22]

#### (a) Incrustaciones inorgánicas solubles en ácidos

- Carbonato cálcico (calcita,  $\text{CaCO}_3$ ): se forma cuando en el agua de formación se encuentran presentes los iones calcio y bicarbonato, es la incrustación inorgánica de carbonatos más común.
- Carbonato de hierro (siderita,  $\text{FeCO}_3$ ): debido a la presencia de productos de corrosión y bicarbonatos en las aguas de formación.
- Sulfuros de hierro (pirita,  $\text{FeS}$ ): debido a la presencia de productos de corrosión y bacterias reductoras de sulfato.
- Varios tipos de óxidos de hierro (incluyendo ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ): debido a la presencia de productos de corrosión y la inyección de aguas ricas en oxígeno.

#### (b) Incrustaciones inorgánicas insolubles en ácidos



- Sulfato de bario (barita,  $\text{BaSO}_4$ ): debido a la presencia de bario en las aguas de formación y sulfatos normalmente procedente del agua de mar inyectada.
- Sulfato de estroncio (celestita,  $\text{SrSO}_4$ ): debido a la presencia de estroncio en las aguas de formación y sulfatos normalmente procedente del agua de mar inyectada.
- Sulfato de calcio (a temperaturas superiores a  $110^\circ\text{C}$  se forma la anhidrita,  $\text{CaSO}_4$  y a temperaturas inferiores a  $110^\circ\text{C}$  se forma yeso,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ): debido a la presencia de calcio en las aguas de formación y sulfatos normalmente procedente del agua de mar inyectada.
- Sulfatos mixtos de bario y estroncio ( $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ): debido a la presencia de bario y estroncio en las aguas de formación y sulfatos normalmente procedente del agua de mar inyectada.

Pueden aparecer otro tipo de incrustaciones inorgánicas como carbonato de bario, carbonato de estroncio, fluoruro de calcio, cloruro de sodio e hidróxido de magnesio, sin embargo la aparición de estas incrustaciones es muy poco usual y siempre están relacionadas con reservas de alta temperatura y presión (HT/HP). [22]

#### **2.4.1. Composición, morfología y solubilidad de las incrustaciones**

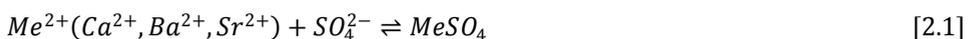
La capacidad de los sólidos para disolverse en los líquidos varía enormemente; en algunos casos un soluto sólido puede formar una disolución muy concentrada en un disolvente (por ejemplo, cloruro de calcio en agua) y, en otros, la solubilidad puede ser apenas detectable.

La solubilidad depende mucho de las fuerzas intermoleculares entre el soluto y el disolvente, y en ausencia de efectos químicos específicos las fuerzas intermoleculares entre especies químicamente similares conducen a una entalpía de disolución endotérmica de menor magnitud que la correspondiente a especies no similares. Puesto que la disolución debe ir acompañada de un descenso de la energía de Gibbs, una entalpía endotérmica pequeña es más favorable que una grande. Pero hay otros factores, además de las fuerzas intermoleculares entre soluto y disolvente que juegan un importante papel en la solubilidad de un sólido. [27]

A continuación se describirá de forma más detallada cada una de las incrustaciones.

#### **Incrustaciones de sulfato**

La precipitación de los minerales de sulfato está controlada por el siguiente equilibrio:



La formación de los precipitados de las sales de sulfato se produce principalmente por la sobresaturación de la disolución de los iones que forman el precipitado. Las principales sales de sulfato que pueden formarse por la mezcla de aguas incompatibles durante la extracción del crudo de petróleo son el sulfato de calcio, sulfato de bario (baritina) y sulfato de estroncio (celestita).

En general el sulfato de estroncio co-precipita con el sulfato de bario. De manera similar el sulfato de calcio también puede precipitar en sistemas mixtos de sulfato.

El sulfato de calcio se trata de un depósito cristalino muy adherente a un gran número de superficies. Está compuesto principalmente por iones calcio y sulfato, pero si se produce la deposición a partir de disoluciones iónicas complejas puede contener trazas de otros muchos metales. El sulfato de calcio normalmente coprecipita con el sulfato de estroncio, con el que puede formar una solución sólida.

En las condiciones del fondo del pozo la deposición, sea anhidrita o yeso está causada principalmente por la caída de presión, cuyo efecto es mayor al de la temperatura. La deposición del sulfato de calcio, que es importante en la geoquímica de la desalinización y en procesos de ingeniería de petróleo, se complica debido al hecho de que puede cristalizar a partir de una solución acuosa en tres formas distintas: yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hemihidratada ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) y anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). Estos compuestos pueden ser estables en función de la temperatura y la fuerza iónica y se produce un descenso de la solubilidad cuando aumenta la temperatura por encima de los 40°C. Nancollas y col (1978) [28] y otros muchos investigadores (Dickson y col., 1963, Vetter y col., 1983)<sup>[30-31]</sup> han estudiado la morfología del sulfato de calcio.

Efecto de la temperatura y la presión: Landolt – Bornstein (1985) [32] muestran el efecto de la temperatura en la solubilidad del sulfato de calcio. La solubilidad del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) aumenta con la temperatura hasta aproximadamente los 40 °C, a partir de este valor la solubilidad desciende con la temperatura. Se debe tener en cuenta que por encima de los 40°C, la forma anhidra tiene una solubilidad menor que el yeso, por lo que sería razonable esperar que la anhidrita fuese la forma cristalina preferente que apareciese en los pozos de elevada temperatura. En realidad, la temperatura a la cual la forma cristalina de la incrustación cambia de yeso a anhidrita o forma hemihidratada es función de muchos factores, incluyendo la presión, la concentración de sólidos disueltos, las condiciones de flujo, y la velocidad a la que las diferentes formas del sulfato de calcio pueden precipitar a partir de una disolución. La predicción de cuál de las formas del sulfato de calcio va a precipitar bajo unas condiciones determinadas es muy complicada. Incluso que por encima de los 40 °C se debería esperar la precipitación de la forma anhidra debido a su baja solubilidad puede encontrarse yeso hasta temperaturas de 100°C. A menudo es difícil conseguir la precipitación de la anhidrita directamente de la disolución, pero con



el paso del tiempo, el yeso puede deshidratarse para formar anhidrita. La transformación de la forma hemihidratada a la forma anhidra se podría producir con el paso del tiempo.

Dickson y col., 1963 [29] mostraron el efecto de la presión y la temperatura en la solubilidad de la anhidrita. La solubilidad del sulfato de calcio en agua aumenta con la presión. Este aumento en la solubilidad es debido a la disminución del volumen total del sistema que se produce cuando el sulfato de calcio se disuelve en agua.



La caída de presión puede ser la causa principal de la aparición de incrustaciones de sulfato de calcio en los pozos de producción y en las proximidades de la boca del pozo pueden aparecer incrustaciones en las zonas posteriores del yacimiento como en los sistemas de extracción.

Efecto de la fuerza iónica: La solubilidad del sulfato de calcio está fuertemente influenciada por la presencia y concentración de otros iones en el sistema. El efecto de la fuerza iónica se muestra en la Figura 2.7.

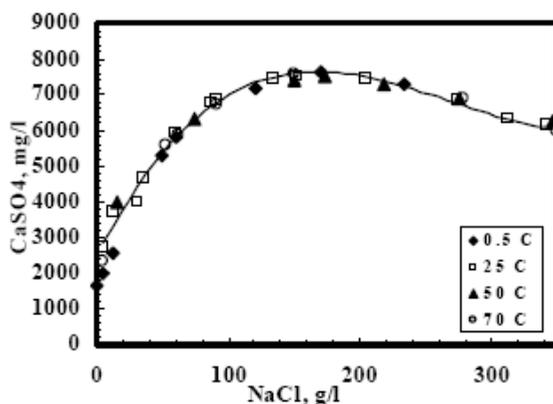


Figura 2.7. Solubilidad del yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) en disoluciones de NaCl a temperaturas entre 0 y 70 °C [32]

En la Figura 2.7 se puede apreciar como la solubilidad del sulfato de calcio aumenta al aumentar la fuerza iónica del medio alcanzándose un máximo en valores de 150 g/L de NaCl en disolución lo que proporcionaría una fuerza iónica al medio de aproximadamente 2,5 M. A partir de este valor se aprecia un ligero descenso de la solubilidad.

La precipitación del sulfato de bario es un problema particularmente difícil debido principalmente a dos razones. En primer lugar, el sulfato de bario presenta una solubilidad extremadamente baja en disolución acuosa. El segundo problema asociado con la formación del



sulfato de bario está relacionado con su extremadamente alta estabilidad termodinámica y su dureza una vez formado. A pesar de la baja solubilidad del sulfato de bario, ésta aumenta cuando se produce un aumento de la temperatura, presión y la salinidad de un sistema particular. [33]

El sulfato de estroncio generalmente sigue una tendencia similar a la del sulfato de bario, pero tiende a ser un problema menor debido a su mayor solubilidad. Sin embargo la solubilidad del sulfato de estroncio es menor a temperaturas más bajas. [33]

### **Incrustaciones de carbonato**

Al contrario que para la mayoría de las incrustaciones de sulfato, la predicción de la aparición de incrustaciones de carbonato requiere no solo tener en cuenta las condiciones de presión, temperatura y composición del agua, sino que también se debe tener un conocimiento sobre las reacciones del CO<sub>2</sub> en fase gas y líquida. La mayoría de los yacimientos petrolíferos contienen minerales de carbonato y dióxido de carbono; por lo tanto el agua de formación normalmente se encuentra saturada en carbonato cálcico en las condiciones del yacimiento, donde la temperatura puede ser de 200 °C y presiones de hasta 30 MPa. Cuando el CO<sub>2</sub> entra en contacto con el agua, este se disuelve y forma ácido carbónico según las ecuaciones 2.3. y 2.4.



La condición de equilibrio entre las fases se cuantifica mediante la *solubilidad molar*  $K_0$  (ley de Henry):

$$K_0 = \frac{C_{H_2CO_3}}{P_{CO_2}} \quad [2.5]$$

donde la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la fase gas,  $P_{CO_2}$ , se expresa en atm,  $K_0$  es la solubilidad en mol·L<sup>-1</sup>·atm<sup>-1</sup> y  $C_{H_2CO_3}$  es la concentración de CO<sub>2</sub> disuelto expresado en mol/Kg de agua.

El H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se disocia en el agua según los siguientes equilibrios:



donde las condiciones de equilibrio se cuantifican mediante las *constantes de disociación o acidez*:



$$K_1 = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} \quad [2.8]$$

$$K_2 = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}} \quad [2.9]$$

Por último, la disociación del agua obedece la condición de equilibrio.

$$K_W = C_{H_3O^+} \cdot C_{OH^-} \quad [2.10]$$

La concentración de  $H_3O^+$  se expresa generalmente mediante un valor de pH, definido como:

$$pH = -\log C_{H_3O^+} \quad [2.11]$$

Todos los valores de las solubilidades y las constantes de disociación dependen básicamente de la temperatura, aunque los valores de K también dependen de las concentraciones del soluto, porque la formación de complejos entre los iones carbónicos y las moléculas e iones de la solución dificulta la participación de las moléculas carbónicas disueltas y de los iones en las reacciones de equilibrio termodinámico. Por consiguiente, en la ecuación termodinámica se ha de reemplazar las concentraciones por las actividades, que son menores que las concentraciones. La constante de solubilidad termodinámica quedaría:

$$K_0 = \frac{a_{H_2CO_3}}{P_{CO_2}} = \frac{\gamma_a \cdot C_{H_2CO_3}}{P_{CO_2}} \quad [2.12]$$

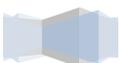
donde, los coeficientes de actividad  $\gamma < 1$  ( $\gamma = 1$  para una solución ideal, con concentraciones nulas de soluto o fuerza iónica nula).

En las soluciones no ideales de agua de mar o agua salobre es más práctico describir la relación entre las concentraciones reales medibles mediante la constante de solubilidad aparente:

$$K_0' = \frac{C_{H_2CO_3}}{P_{CO_2}} = \frac{K_0}{\gamma_a} \quad [2.13]$$

Las constantes termodinámicas y la acidez aparente (disociación) de la primera y segunda disociación del ácido carbónico se relacionan las siguientes expresiones mediante:

$$K_1 = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{HCO_3^-}}{a_{H_2CO_3}} = \frac{\gamma_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+} \cdot \gamma_b \cdot C_{HCO_3^-}}{\gamma_a \cdot C_{H_2CO_3}} \quad [2.14]$$



$$K_1' = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{HCO_3^-}}{C_{H_2CO_3}} = \frac{\gamma_a}{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_b} \cdot K_1 \quad [2.15]$$

$$K_2 = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{CO_3^{2-}}}{a_{HCO_3^-}} = \frac{\gamma_{H_3O^+} \cdot C_{H_3O^+} \cdot \gamma_c \cdot C_{CO_3^{2-}}}{\gamma_b \cdot C_{HCO_3^-}} \quad [2.16]$$

$$K_2' = \frac{C_{H_3O^+} \cdot C_{CO_3^{2-}}}{C_{HCO_3^-}} = \frac{\gamma_b}{\gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_c} \cdot K_2 \quad [2.17]$$

Se puede suponer que la mayoría de las aguas dulces son soluciones ideales (la fuerza iónica se extrapola a cero). Los datos clásicos de Harned y col. sobre agua dulce son prácticamente iguales a los que publicaron Millero y Roy (1997) <sup>[31]</sup> (a S = 0‰):

$$pK_0 = -\frac{2622,38}{T} - 0,0178471 \cdot T + 15,5873 \quad [2.18]^{[32]}$$

$$pK_1 = \frac{3404,71}{T} + 0,032786 \cdot T - 14,8435 \quad [2.19]^{[32]}$$

$$pK_2 = \frac{2902,39}{T} + 0,02379 \cdot T - 6,4980 \quad [2.20]^{[33]}$$

$$\ln K_W = 148,9802 - \frac{13847,26}{T} - 23,6521 \cdot \ln T \quad [2.21]^{[34]}$$

La salinidad es la concentración de sales disueltas en un fluido, que se expresa en g/kg de agua salada, o en ‰. Millero y Roy (1997)<sup>[31]</sup> fueron muy probablemente los que han publicado los mejores datos. Los valores de agua salada (a S = 35‰) son prácticamente iguales a los valores publicados por Weiss (1974)<sup>[35]</sup> y por Mehrbach y col. (1973)<sup>[36]</sup> anteriormente y a los publicados por Dickson y Millero (1987)<sup>[37]</sup>:

$$\begin{aligned} \ln K_0' = & -60,2409 + \frac{9345,17}{T} + 23,3585 \cdot \ln(0,01 \cdot T) + S \\ & \cdot [0,023517 - 0,023656 \cdot (0,01 \cdot T) + 0,0047036 \\ & \cdot (0,01 \cdot T)^2] \end{aligned} \quad [2.22]$$

$$pK_1' = \frac{3670,7}{T} - 62,008 - 9,7944 \cdot \ln T - 0,0118 \cdot S + 0,000116 \cdot S^2 \quad [2.23]$$

$$pK_2' = \frac{1394,7}{T} + 4,777 - 0,0184 \cdot S + 0,000118 \cdot S^2 \quad [2.24]$$

(K<sub>0</sub>': Weiss, 1974), (K<sub>1</sub>', K<sub>2</sub>': Mehrbach et al. (1973)<sup>[36]</sup>, publicado por Dickson y Millero (1987)<sup>[37]</sup>.



Los valores de salinidad  $S$  están relacionados con el concepto original de clorinidad, es decir, la concentración de cloruro (Cl)(+bromuro + ioduro, también expresados en g/kg o ‰), mediante:

$$S = 1,80655 \cdot Cl \quad [2.25]$$

El carbonato de calcio o las incrustaciones de calcita aparecen frecuentemente en las operaciones de extracción del crudo de petróleo. La aragonita y la vaterita son las otras formas cristalinas del carbonato cálcico, pero la calcita tiene la mayor estabilidad en las condiciones de campo, así es la forma más común de carbonato cálcico que puede aparecer durante las operaciones de producción en los campos petrolíferos. Los cristales de carbonato cálcico son grandes, pero cuando el carbonato de calcio precipita en presencia de impurezas, los cristales que forman la incrustación aparecen finamente divididos de forma uniforme. La deposición de carbonato cálcico se produce de acuerdo a la siguiente ecuación



Como se verá a continuación, el carbonato de calcio también puede formarse por la combinación de iones calcio e iones bicarbonato, y esta reacción es la causa principal de la deposición de incrustaciones de carbonato de calcio. Esto se debe a que solo un pequeño porcentaje de los iones bicarbonato están disociados en los valores de pH (alrededor de 8) que se dan en la mayoría de los pozos de inyección de agua, para formar  $H^+$  y  $CO_3^{2-}$ , como se muestra en la figura 2.8:



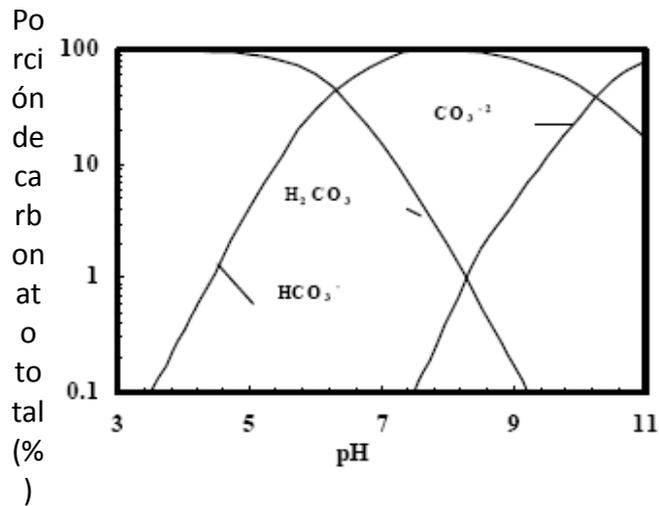
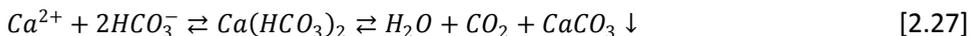


Figura 2.8. Ionización del ácido carbónico a distintos valores de pH <sup>[35]</sup>

A partir de las ecuaciones 2.3, 2.4, 2.6 y 2.7 se puede observar que el dióxido de carbono gaseoso se disuelve en el agua y forma ácido carbónico. El ácido carbónico se ioniza para formar protones e iones bicarbonatos. Ya que la segunda constante de ionización del ácido carbónico es mucho más pequeña que la primera constante de ionización, la cantidad de iones bicarbonato es mucho mayor a los iones carbonato presentes en circunstancias normales. La disolución del carbonato de calcio genera iones bicarbonato.

Así la precipitación del carbonato de calcio puede expresarse mediante la siguiente ecuación:



Por el principio de LeChatelier, se observa que al aumentar la concentración de dióxido de carbono, se forma más bicarbonato de calcio. Un descenso en el contenido del dióxido de carbono puede provocar la formación del carbonato cálcico. Por lo tanto se puede observar que la solubilidad del carbonato cálcico está muy influenciada por el contenido de dióxido de carbono disuelto en el agua. La cantidad de CO<sub>2</sub> que puede disolverse en el agua es proporcional a la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el gas, la cual es producto entre la fracción molar de CO<sub>2</sub> y la presión total del sistema. Por lo tanto, si la presión del sistema o el porcentaje de CO<sub>2</sub> en la fase gas aumentasen, la cantidad de CO<sub>2</sub> disuelto en el agua podría también aumentar. Las Figura 2.9(a) y Figura 2.9(b) ilustran el efecto de la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el pH del agua y en la solubilidad del CaCO<sub>3</sub> en agua pura.<sup>[27]</sup>



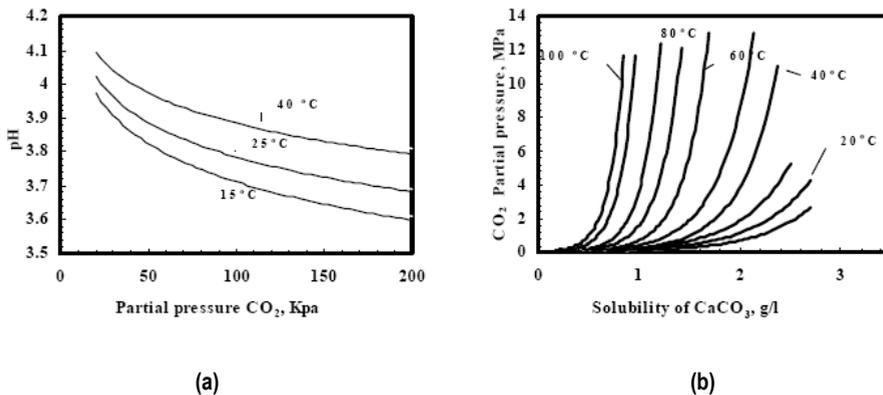


Figura 2.9. (a) Efecto de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en el pH del agua. (b) Efecto de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  [27]

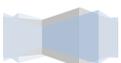
Estos datos ilustran que la solubilidad del carbonato cálcico aumenta con el aumento de la presión parcial de  $\text{CO}_2$ . Este efecto se aprecia menos cuanto menor es la temperatura. Esta es una de las causas principales de la deposición de carbonato cálcico. Si en cualquier punto del sistema se produce una caída de presión, la presión parcial de  $\text{CO}_2$  en la fase gas disminuye, el dióxido de carbono se desorbe de la disolución, y el pH del agua aumenta, esto desplaza el equilibrio (ecuación 2.25) hacia la derecha pudiendo causar la precipitación del  $\text{CaCO}_3$ .

La solubilidad del carbonato cálcico en un sistema bifásico aumenta al aumentar la presión debido a que un aumento en la presión del sistema produce un aumento en la presión parcial del  $\text{CO}_2$  y un aumento en la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  en el agua como se ha explicado anteriormente. La cantidad de  $\text{CO}_2$  presente en el agua afecta al pH del agua y a la solubilidad del carbonato cálcico. Sin embargo realmente no importa cuál es la causa de la acidez o alcalinidad del agua. Cuanto menor es el pH menos favorable es la precipitación de carbonato de calcio.

En contraposición a lo que ocurre con la mayoría de las sales, el carbonato de calcio se vuelve menos soluble a mayores temperaturas. Por lo tanto un agua que no presenta tendencia a la formación de incrustaciones en la superficie, puede provocar la deposición de carbonato cálcico en la inyección del pozo si la temperatura es suficientemente elevada. Plummer y Busenber (1982) [38] muestra la tendencia general de la solubilidad del carbonato cálcico en función de la temperatura.

La solubilidad del carbonato de calcio también aumenta cuando mayor es la cantidad de sales disueltas en el agua. [27]

#### 2.4.2. Origen y formación de las incrustaciones



En las incrustaciones minerales que se producen en los campos de extracción de petróleo, al agua juega un papel fundamental, dado que el problema se presenta solo cuando existe producción de agua. El agua es un buen disolvente para muchos materiales y puede transportar grandes cantidades de minerales. Todas las aguas naturales disuelven distintos componentes cuando entran en contacto con fases minerales en su estado natural. Esto da lugar a fluidos complejos, ricos en iones, algunos de los cuales se encuentran en su límite de saturación para ciertas fases minerales. El agua de mar tiende a ser rica en iones, que son un subproducto de la vida marina y la evaporación del agua. El agua del suelo y el agua del ambiente cercano a la superficie, por lo general, es más diluida y su composición química es diferente con respecto al agua de zonas profundas del subsuelo asociada con acumulaciones de gas y petróleo.

El agua subterránea de ambientes profundos se enriquece con iones mediante la alteración de los minerales sedimentarios. El agua que se encuentra en los yacimientos de carbonatos y areniscas cementadas con calcita por lo general contiene una gran cantidad de cationes bivalentes de calcio y magnesio. Con frecuencia, los fluidos que se encuentran en una formación de areniscas contienen cationes de bario y estroncio. En los fluidos de los yacimientos, la composición exacta tiene una compleja dependencia de la diagénesis de los minerales y de otro tipo de alteraciones que se producen a medida que los fluidos de la formación fluyen y se mezclan en el transcurso del tiempo geológico, como se ha explicado en apartados anteriores.

La formación de las incrustaciones comienza cuando se perturba el estado de cualquier fluido natural de forma tal que se excede el límite de solubilidad de uno o más de sus componentes. Las solubilidades de los minerales en sí mismas tienen una complicada dependencia respecto de la temperatura y la presión. Por lo general, un incremento de la temperatura provoca el aumento de la solubilidad de un mineral en el agua. En forma similar, al descender la presión, la solubilidad tiende a disminuir. <sup>[21]</sup>

Si bien el punto de partida para la formación de incrustaciones puede ser un cambio de temperatura o de presión, la liberación de gas, una modificación del pH o el contacto con agua incompatible, existen aguas de formación que, a pesar de encontrarse sobresaturadas y ser proclives a las incrustaciones minerales, no presentan problema alguno. Las incrustaciones se desarrollan a partir de una solución, desarrolladas mediante una nucleación homogénea. El primer desarrollo dentro de un fluido saturado es la formación de grupos de átomos inestables, proceso denominado nucleación homogénea. Los grupos de átomos forman pequeños cristales (semillero de cristales) provocados por fluctuaciones locales en el equilibrio de la concentración de iones en las soluciones sobresaturadas. A continuación, los cristales crecen por adsorción de iones sobre las imperfecciones de las superficies de los cristales, con lo cual aumenta el tamaño de cristal. La energía necesaria para que el cristal crezca proviene de una reducción de la energía libre superficial del cristal, que disminuye rápidamente a medida que aumenta el radio, una vez



superado un cierto radio crítico. Esto implica que los cristales grandes tienden al continuo crecimiento de los mismos, y además que los cristales pequeños se pueden redisolverse [39]. Por lo tanto dado un cierto grado de sobresaturación, la formación de cualquier semillero de cristales va a favorecer el aumento del crecimiento de incrustaciones minerales. El semillero de cristales, de hecho, actúa como un catalizador de la formación de incrustaciones.

El crecimiento de cristales también tiende a iniciarse sobre una superficie, proceso denominado nucleación heterogénea. Los sitios en que se produce la nucleación heterogénea incluyen los defectos en la superficie, como la rugosidad en la superficie de los tubos y en las tuberías cortas de producción, o incluso en las juntas y las uniones de las tuberías de producción y en los tubos de conducción. Un alto grado de turbulencia también puede hacer las veces de catalizador para el depósito de sedimentos. [39]

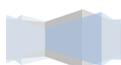
Existen cuatro hechos, que ocurren normalmente en la producción de hidrocarburos, y que dan lugar a la aparición de incrustaciones.

**Mezclas incompatibles.** La mezcla de aguas incompatibles provenientes de la inyección y la formación puede provocar el desarrollo de incrustaciones. Con frecuencia se inyecta agua de mar en los yacimientos durante las operaciones de recuperación secundaria y mejorada por inundación de agua. El agua de mar es rica en  $\text{SO}_4^{2-}$  con concentraciones que en muchos casos supera los 2000 mg/L, mientras que el agua de formación contiene cationes bivalentes de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  y  $\text{Sr}^{2+}$ . La mezcla de estos fluidos en la matriz cercana al pozo generalmente produce nuevos fluidos con concentraciones combinadas de iones que superan los límites de solubilidad de los sulfatos.

El sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) se desarrolla en formaciones calcáreas, mientras que el sulfato de bario ( $\text{BaSO}_4$ ) y el sulfato de estroncio ( $\text{SrSO}_4$ ) se encuentra en formaciones de areniscas. En la tabla 2.3. se muestra las composiciones típicas de las aguas producidas de forma conjunta con el crudo del petróleo y que pueden ocasionar precipitación de incrustaciones inorgánicas debido a mezcla de aguas incompatibles.

Tabla 2.3. Composición de la salmuera de dos aguas diferentes [21]

<i>Especies iónicas</i>	<i>Agua de formación (ppm)</i>	<i>Agua de mar (ppm)</i>
Sodio	31275	10890
Potasio	654	460
Magnesio	379	1368
Bario	269	0
Estroncio	771	0
Sulfato	0	2960
Cloruro	60412	19766



---

---

Calcio	5038	428
--------	------	-----

---

---

**Autosedimentación.** El fluido de un yacimiento experimenta cambios de temperatura y presión durante la producción. Si estos cambios modifican la composición del fluido de modo tal que se supere el límite de solubilidad de una sal, éste precipita en forma de incrustaciones minerales: este fenómeno recibe el nombre de autosedimentación. Las incrustaciones de sulfatos y carbonatos pueden precipitar como resultado de cambios de presión ocurridos dentro del pozo o en cualquier restricción en el fondo. Los sedimentos de cloruro de sodio (halitas) se forman de una manera similar a partir de salmueras de alta salinidad que sufren descenso de temperatura pronunciados.

En el caso de incrustaciones de carbonatos los efectos de la temperatura a menudo se contraponen a los efectos de la presión. Por ejemplo, la reducción de la presión en el punto de entrada al pozo puede llevar a la formación de incrustaciones en la matriz. A medida que el fluido avanza por la tubería hacia las temperaturas de superficie y la presión del cabezal del pozo, la caída de temperatura resultante puede anular el efecto de la presión, con lo cual se reduce la formación de incrustaciones en la tubería de producción. Por el contrario la caída subsiguiente de presión desde el cabezal del pozo a la superficie puede producir la formación de grandes depósitos de sales en los equipamientos de superficie y en las tuberías de producción.

**Incrustaciones inducidas por la evaporación.** La formación de residuos minerales también está relacionada con la producción simultánea de gas de hidrocarburo y salmuera de la producción (gas húmedo). A medida que disminuye la presión hidrostática en las tuberías de producción, el volumen de gas de hidrocarburo se expande y la fase de salmuera que todavía se encuentra caliente se evapora. Como resultado, se produce una concentración de iones disueltos que supera la solubilidad del mineral en el agua remanente. Esta es una causa habitual de incrustaciones de halita en pozos con alta presión y alta temperatura (HT/HP), si bien otros tipos de incrustaciones también se pueden formar de esta misma forma.

**Inundación con gas.** Cuando se inunda una formación con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para recuperación secundaria, se puede provocar la formación de residuos minerales. El agua que contiene CO<sub>2</sub> se vuelve ácida y disuelve la calcita que se encuentra en la formación. Las subsiguientes caídas de presión que se producen en la formación alrededor de un pozo en producción, puede provocar que el CO<sub>2</sub> se separe de la solución y se precipiten sales de carbonatos en los cañoneos y en los poros de la formación próximos al pozo. La formación de incrustaciones minerales en el ambiente que rodea al pozo provoca una caída adicional de la presión y aún más precipitaciones. Como ocurre en el caso de la autosedimentación, este proceso



de autogeneración puede llegar a sellar totalmente las tuberías o crear una pared impermeable entre el pozo y la formación en unos pocos días, deteniendo la producción por completo.

### **2.4.3. Métodos de prevención**

El coste directo de eliminar las incrustaciones de un pozo puede alcanzar los 250000 \$, a lo que hay que agregar el costo de la producción perdida, que resulta aún más elevado. Así, mantener los pozos productores en buen estado constituye, en definitiva, la forma más eficiente de producir hidrocarburos. En la mayoría de los casos, para mantener la productividad de los pozos se prefiere utilizar el método de inhibición química como medio para prevenir la formación de incrustaciones. Las técnicas de inhibición pueden variar desde métodos básicos de dilución, a los más avanzados y efectivos inhibidores que actúan antes de que se inicie el proceso. A continuación se explicarán de manera detallada los distintos métodos de prevención más utilizados.

La dilución, se utiliza, por lo general, para controlar la precipitación de halita en pozos con alto grado de salinidad. La dilución reduce la saturación en el pozo enviando agua dulce de forma continua a la formación, y constituye la técnica más simple para prevenir la formación de incrustaciones en la tubería de producción.

Además de la dilución existen miles de inhibidores de incrustaciones para distintas aplicaciones, que abarcan desde los termotanques hasta los pozos de petróleo. La mayoría de estos agentes químicos bloquean el desarrollo de las partículas minerales atacando el crecimiento de los núcleos de incrustaciones. Algunos agentes químicos quelatan o paralizan los reactivos que se encuentran en forma soluble. Ambos enfoques pueden resultar efectivos, si bien cada uno de ellos requiere una aplicación cuidadosa dado que los tratamientos son poco tolerantes a los cambios en el sistema de producción. Los inhibidores quelatizantes bloquean la precipitación o el desarrollo de residuos minerales solo para un cierto y limitado nivel de sobresaturación. Se producen perturbaciones en el equilibrio, aun en sistemas protegidos, lo cual produce la precipitación de las sales. Dado que los agentes quelatizantes consumen los iones de sales en proporciones estequiométricas, el uso de los quelatizantes como inhibidores resulta poco adecuado, desde el punto de vista de su eficiencia.

Por el contrario los inhibidores de iniciación interactúan químicamente con los sitios de nucleación de cristales y reducen de manera sustancial velocidad de desarrollo de los cristales.

La mayoría de los inhibidores son compuestos de fosfato: polifosfatos inorgánicos ésteres de fosfato orgánico, fosfonatos orgánicos, aminofosfatos orgánicos y polímeros orgánicos. Estos agentes químicos minimizan las incrustaciones de minerales, mediante una combinación de dispersión de cristales y estabilización de los residuos.



### Tratamientos “Squeeze”

Los tratamientos “squeeze” mediante inhibidores químicos proporcionan uno de los métodos más comunes y eficientes para prevenir la formación de incrustaciones de carbonato y sulfato en los pozos de producción. [45-49] El producto elegido debe presentar las siguientes características:

- Prevenir o retrasar la formación de incrustaciones de sulfato que se producen cuando el agua de mar inyectada (que contiene los iones sulfato) se mezcla con el agua de formación (que contiene el calcio, el bario y el estroncio) en la zona cercana al pozo de producción para un campo particular. El inhibidor de incrustaciones apropiado debe ser capaz de llevar a cabo esta tarea en concentraciones muy bajas – a veces referida a la concentración umbral, o a la concentración de inhibidor mínima (MIC).
- Prevenir o retrasar la formación de incrustaciones de carbonato que pueden aparecer en distintas zonas incluidas las tuberías de producción, equipos, en las proximidades de la formación del yacimiento como resultado de los gradientes de presión durante los procesos. El inhibidor de incrustaciones apropiado debe ser capaz de llevar a cabo esta tarea en concentraciones muy bajas.
- Interaccionar con el sustrato de la formación con el objetivo de proporcionar perfiles de retorno del inhibidor de larga duración con concentraciones cercanas al valor umbral o al MIC.

Por lo tanto no es suficiente con que un producto inhiba la formación de incrustaciones de forma eficiente si no que este debe interaccionar adecuadamente con la formación con fin de proporcionar una vida útil del tratamiento larga. Además de estas propiedades el inhibidor químico elegido debe presentar una buena estabilidad ante la degradación térmica bajo las condiciones del pozo y ser compatible con el agua del sistema en particular. La compatibilidad entre el inhibidor y el agua de formación es uno de las preocupaciones más importantes ya que se puede producir la precipitación sólidos formados por complejos del inhibidor durante la inyección y provocar la formación de pseudo-incrustaciones. [51-52]

Existen dos tipos de tratamientos “squeeze” con inhibidores que se utilizan de forma rutinaria, en los que el objetivo es:

- adsorber el inhibidor mediante un proceso físico-químico en la matriz del pozo productor; o



- aumentar la vida útil del tratamiento por precipitación (o separación de fases) que se suele llevar a cabo mediante el ajuste de parámetros químicos de la disolución de los inhibidores poliméricos o de naturaleza fosfonada ( $[\text{Ca}^{2+}]$ , pH, temperatura).

En la Figura 2.10 se muestra un esquema del tratamiento "squeeze" que se suele realizar en campos petrolíferos.

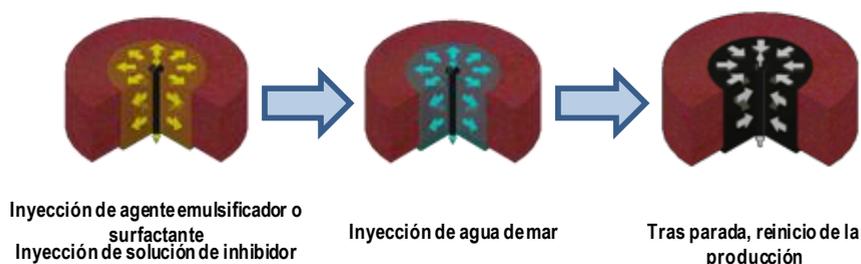
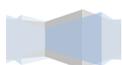


Figura 2.10. Esquema de un tratamiento "squeeze" típico [22]

El procedimiento para aplicar tratamientos "squeeze" normalmente implica las siguientes seis etapas:

1. Se inyecta un agente emulsificador o surfactante con el objetivo de aumentar la mojabilidad de la roca del yacimiento y así mejorar la inyección.
2. Una disolución diluida del agente inhibidor se aplica para desplazar el agente emulsificador o surfactante dentro de la formación y en algunos casos para enfriar la zona cercana a la entrada del pozo.
3. Se inyecta la disolución de inhibidor principal, la cual contiene el inhibidor químico normalmente en un rango de concentraciones entre 2,5% y 20%.
4. Se inyecta agua de mar con el objetivo de impulsar la disolución de inhibidor a la profundidad deseada.
5. Se detiene la producción durante un periodo entre 6 y 24 h. En este tiempo la disolución de inhibidor queda adsorbida en la roca de la formación o se forma el precipitado
6. Por último, el pozo se vuelve a poner en funcionamiento y se reinicia la producción.<sup>[53]</sup>



Con este tipo de tratamientos se consigue prevenir la formación de incrustaciones desde la formación hasta la cabeza de los pozos productores siempre y cuando la concentración de inhibidor no descienda por debajo del valor umbral o el MIC.

#### **2.4.4. Métodos de eliminación**

Las técnicas utilizadas para eliminar las incrustaciones deben cumplir ciertas condiciones: ser rápidas, no dañar el pozo, las tuberías ni el ambiente de la formación, y ser efectivas en la prevención de nuevas precipitaciones en el futuro. Para poder decidir cuál es la mejor técnica, es necesario conocer el tipo y la cantidad de incrustaciones y su composición física o su textura, ya que si se elige un método inadecuado se puede llegar, en realidad, a incentivar el depósito de incrustaciones.

El grado de resistencia y la textura de las incrustaciones presentes en las tuberías revisten gran importancia en la elección de la técnica de eliminación. La resistencia y la textura pueden variar desde hilos delicados y quebradizos o cristales de alta microporosidad hasta capas de aspecto rocoso de baja permeabilidad y porosidad. La pureza de las incrustaciones afecta su resistencia a los métodos de limpieza. Puede ocurrir que se trate de fases de un solo mineral, si bien, por lo general, son una mezcla de compuestos similares y compatibles. El sulfato de bario puro es normalmente de baja porosidad y totalmente impenetrable con agentes químicos, y solo se puede eliminar lentamente utilizando alguno de los métodos mecánicos más tradicionales. Las mezclas de sulfato de bario que por lo general contienen sulfato de estroncio, sulfato de calcio o incluso carbonato de calcio, con frecuencia ceden con distintos métodos de limpieza tanto químicos como mecánicos.<sup>[21]</sup>

#### Técnicas químicas

La eliminación de incrustaciones con productos químicos es, por lo general, el primer sistema que se utiliza y el más económico, en especial cuando las incrustaciones no son de fácil acceso o se encuentran en lugares donde los métodos mecánicos de limpieza convencionales resultan poco efectivos o es muy costoso transportarlos. Por ejemplo, los carbonatos son muy solubles en ácido clorhídrico y, por lo tanto, se pueden disolver con facilidad. Las incrustaciones duras de sulfatos son más difíciles de eliminar porque tienen un grado muy bajo de solubilidad ácida. En la matriz de la formación se pueden tratar con agentes quelantes fuertes; compuestos que rompen las incrustaciones resistentes a los ácidos aislando y bloqueando los iones metálicos dentro de su estructura cerrada en forma de anillo.



La mayor parte de los tratamientos químicos se controlan según la capacidad de llegada de los reactivos a la superficie de las incrustaciones. En consecuencia, la relación entre el área de la superficie y el volumen, la relación entre el área de la superficie y su masa constituyen un parámetro importante entre la velocidad y la eficiencia del proceso de eliminación. Las grandes áreas de superficies reactivas reaccionan de forma inmediata puesto que existe un gran volumen del ácido o del reactivo alrededor de la superficie. Cuando la relación entre el área de la superficie y el volumen es menor, por ejemplo en capas de incrustaciones gruesas y poco porosas, la reacción es más lenta y solo responden a los reactivos químicos más fuertes. Los depósitos minerales que se encuentran en las tuberías de producción presentan una superficie tan pequeña en relación con la masa depositada que, por lo general, la reactividad de los sistemas químicos resulta muy lenta, por lo que se convierte en un sistema de eliminación poco práctico.

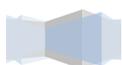
Las zonas de alta permeabilidad dentro de la formación – que ofrecen una trayectoria de menor resistencia – desvían los fluidos del tratamiento y obstaculizan la capacidad de los disolventes para penetrar en los intervalos dañados.

Si bien el ácido clorhídrico es, por lo general, la primera opción como tratamiento de las incrustaciones de carbonato cálcico, la reacción rápida del ácido puede esconder un problema: las soluciones de ácido de subproductos de las incrustaciones constituyen excelentes agentes iniciadores para la formación de nuevos depósitos minerales. Los agentes químicos que disuelven y quelatan el carbonato de calcio son capaces de romper este ciclo de reprecipitación. El ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) fue uno de los primeros agentes utilizados para mejorar la eliminación química de las incrustaciones y hoy en día se continúa utilizando en diversas formas.

Si bien los tratamientos con EDTA son más costosos y más lentos comparados con el ácido clorhídrico, funcionan bien en incrustaciones que requieren un remedio químico. El EDTA, y sus distintas variantes en estructura química, también resultan efectivos en la eliminación de incrustaciones distintas a los carbonatos y han mostrado resultados prometedores en la eliminación de sedimentos de sulfato de calcio y compuestos de calcio y sulfato de bario.<sup>[21]</sup>

### Métodos mecánicos convencionales

Las soluciones mecánicas para eliminar depósitos minerales ofrecen una amplia variedad de herramientas y técnicas aplicables en las tuberías de pozos y en la formación. Como ocurre en el caso de los tratamientos químicos, la mayor parte de los tratamientos mecánicos presenta un rango limitado de aplicabilidad, de manera tal que la selección del método correcto depende del pozo y del tipo de incrustación. Los métodos mecánicos, si bien variados, se encuentran entre los más eficientes para la eliminación de incrustaciones de minerales en las tuberías.



Uno de los primeros métodos utilizados fue una derivación del uso de explosivos para hacer vibrar los tubos y desprender las incrustaciones más quebradizas. Los explosivos proporcionaban cargas de alto impacto que podían eliminar las incrustaciones, pero a menudo dañaban las tuberías y el cemento.

Las incrustaciones gruesas, en especial las que se encuentran dentro de las tuberías, por lo general son demasiado resistentes para utilizar este sistema. Para la eliminación de este tipo de incrustaciones es necesario recurrir a las técnicas utilizadas para perforar rocas y triturar acero. Las mechas de impacto y la tecnología de fresado han sido desarrolladas para funcionar con tuberías flexibles dentro de las tuberías de producción y utilizando distintas mechas cinceladoras y variadas configuraciones de fresado.

### Métodos mecánicos con chorros de fluidos

Desde hace varios años se encuentran disponibles algunos sistemas de chorros de fluidos que se utilizan para eliminar incrustaciones en tuberías de producción. Estas herramientas cuentan con varios orificios de expulsión, o bien con una cabeza de expulsión que tiene un mecanismo que le permite cubrir todo el diámetro del pozo. Se puede utilizar con productos químicos para atacar los depósitos solubles, en aquellos lugares donde la colocación es crítica para prevenir la pérdida de agentes reactivos. El chorro de agua puede resultar efectivo para remover incrustaciones blandas, como halita, pero la experiencia demuestra que es menos efectivo en ciertos tipos de incrustaciones de mayor resistencia, como calcita y sulfato de bario.

El chorro de agua elimina las incrustaciones por cavitación mediante pequeñas burbujas que aparecen en el chorro del fluido. Estas burbujas se forman por la gran liberación de presión que ocurre cuando el fluido pasa a través de una boquilla. Las burbujas colapsan al chocar contra las incrustaciones, lo cual produce un fuerte efecto erosivo. [21]

## 2.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Con el objetivo de poder realizar un estudio completo de las distintas circunstancias en las que se puede desarrollar un problema de deposición de incrustación inorgánicas durante la extracción conjunta de crudo de petróleo y agua, es necesario disponer de técnicas de caracterización tanto de las aguas que se extraen con el petróleo como de los posibles sólidos que se pueden formar para así conocer las posibles fuentes de aparición de sólidos y la forma más eficaz para su prevención o eliminación.

### 2.5.1. Análisis de aguas



Para realizar un análisis adecuado de las aguas de producción es necesario determinar de forma cuantitativa la concentración de cada uno de los componentes principales que pueden estar presentes en dichas aguas.

### Análisis de metales

Los dos métodos analíticos más utilizados en los laboratorios para la determinación de la concentración de la mayoría de los metales disueltos en aguas de producción son la espectroscopia de absorción atómica (AAS) y la espectroscopia de emisión atómica mediante plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

En la espectroscopia de absorción atómica la muestra líquida es aspirada y atomizada dentro de la llama. Un haz de luz atraviesa directamente la llama, hacia un monocromador, posteriormente llega a un detector que mide la cantidad de luz absorbida por el elemento atomizado. Debido a que cada metal tiene su propia longitud de onda de absorción, la cantidad de luz absorbida a la longitud de onda de la llama es proporcional a la concentración de cada elemento en la muestra dentro de un rango de concentraciones conocido.

La espectroscopia de emisión atómica mediante plasma acoplado inductivamente es una técnica analítica utilizada para la determinación de metales traza. Es un tipo de espectroscopia de emisión atómica que utiliza el plasma acoplado inductivamente para producir átomos excitados e iones que emiten radiación electromagnética a longitudes de onda características de un elemento en particular. La intensidad de esta emisión es proporcional a la concentración del elemento en la muestra.

El ICP-AES está compuesto por dos partes: el ICP y el espectrómetro óptico. La antorcha del ICP está formada por tres tubos concéntricos de cuarzo y está rodeada por una bobina de radiofrecuencia. El gas argón se ioniza dentro del campo electromagnético creado por la bobina de radiofrecuencia y fluye en un patrón particular de rotación simétrico al campo magnético, como resultado de las colisiones entre los átomos neutros de argón y las partículas cargadas se genera un plasma estable de alta temperatura (aproximadamente 7000 K).

Una bomba peristáltica se encarga de aspirar la muestra líquida e introducirla en un nebulizador donde se convierte en vapor y se introduce directamente en el interior de la llama en donde sus componentes se ionizan inmediatamente. Las moléculas se rompen en sus respectivos átomos que luego pierden electrones y se recombinan en varias ocasiones en el plasma, emitiendo radiación en las longitudes de onda características de los elementos involucrados. Esta radiación se conduce a un fotodetector en el que la intensidad de cada línea se compara entonces con las intensidades previamente medidas de concentraciones conocidas de los elementos, y sus concentraciones se calculan entonces por interpolación a lo largo de las líneas de calibración.



### Análisis de aniones

Para el análisis de aniones tales como el ion cloruro, sulfato o nitrato el método analítico más utilizado y que proporciona resultados más fiables es la cromatografía iónica.

La cromatografía iónica es una variante de la Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC). Es un método eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Cuando una muestra iónica atraviesa estas columnas, los iones presentes sufren una separación debido a las diferentes retenciones que sufren al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector (conductimétrico, amperométrico, UV...) donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. El resultado son unos cromatogramas donde la posición de los máximos nos indica el ión presente (carácter cualitativo) y su área nos indica qué cantidad existe de dicho ión (carácter cuantitativo).

### **2.5.2. Análisis de sólidos**

El conocimiento de la morfología, cristalinidad y tamaño de las partículas de los sólidos inorgánicos que pueden aparecer durante la extracción del crudo de petróleo es vital a la hora de seleccionar un método de eliminación o de prevención mediante el uso de aditivos químicos. Por lo tanto la disponibilidad y conocimiento de las distintas técnicas que permiten el análisis de este tipo de sólidos es imprescindible para realizar un correcto análisis de los distintos problemas causados por la precipitación de incrustaciones.

### Análisis de la cristalinidad y morfología

La cristalografía de rayos X es una técnica experimental para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino.

Los rayos X interactúan con los electrones que rodean los átomos por ser su longitud de onda del mismo orden de magnitud que el radio atómico. El haz de rayos X emergente tras esta interacción contiene información sobre la posición y tipo de átomos encontrados en su camino. En un cristal, donde la disposición de los átomos o moléculas se repite periódicamente, los haces de rayos X dispersados elásticamente por los átomos en ciertas direcciones resultan amplificados gracias al fenómeno de interferencia constructiva, dando lugar a un patrón de difracción. Los rayos X difractados son interceptados por detectores y su intensidad y posición analizadas por medios matemáticos para obtener una representación de las moléculas del material estudiado a escala atómica.



Es posible trabajar con monocristales o con polvo microcristalino, consiguiéndose diferentes datos en ambos casos. Para las aplicaciones que requieren solo una caracterización precisa de los parámetros de la red cristalina, puede ser suficiente la difracción de rayos X en polvo. Para una dilucidación precisa de las posiciones atómicas se debe trabajar con monocristales.

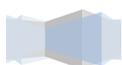
El Microscopio Electrónico de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), es aquél que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que estas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos.

#### Análisis de tamaño de partícula

Cuando se determina el tamaño de un sólido relativamente grande, lo habitual es medir tres dimensiones, pero si este mismo sólido se rompe y sus fragmentos se trituran, las finas partículas resultantes serán irregulares, con distinto número de caras y resultará difícil o poco práctico determinar más de una sola dimensión. Por ello suele considerarse que una partícula de un sólido es aproximadamente esférica, lo que permite caracterizarla midiendo solo su diámetro. Como en este caso la medición se refiere a una esfera hipotética que solo representa una aproximación a la forma verdadera de la partícula, la dimensión considerada se conoce como diámetro equivalente de la partícula.

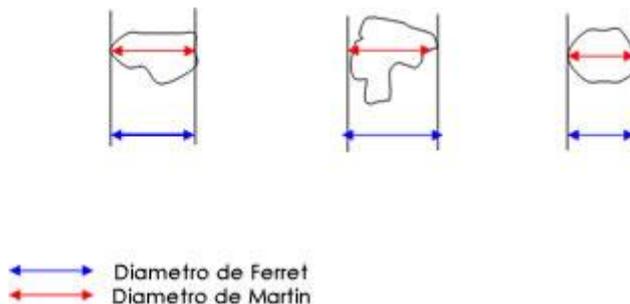
Es posible generar más de una esfera que sea equivalente a una forma concreta de una partícula irregular. La Figura 2.11 muestra la proyección bidimensional de una partícula con dos diámetros diferentes construidos a su alrededor.





**Figura 2.11. Proyección bidimensional de una partícula con dos diámetros diferentes**

El diámetro del área proyectada tiene su base en un círculo de área equivalente al de una imagen proyectada de una partícula sólida. A menos que las partículas sean asimétricas en sus tres dimensiones, estas dos dimensiones serán independientes de la orientación de la partícula, lo que no es cierto para los diámetros de *Feret* y *Martin* (Figura 2.12), cuyos valores dependen tanto de la orientación como de la forma de las partículas. Estos diámetros son estadísticos y se calculan promediando muchas orientaciones distintas para obtener un valor medio de cada diámetro concreto. El diámetro de Feret se determina a partir de la distancia media entre dos tangentes al perímetro proyectado de la partícula. El diámetro de Martin es la media de la longitud de la cuerda del perímetro proyectado de la partícula y puede considerarse como la frontera que separa áreas iguales de partículas.



**Figura 2.12. Diámetros de Feret y Martin en una partícula**

También es posible determinar el tamaño de las partículas a partir de esferas de, por ejemplo, volumen equivalente, volumen de sedimentación, masa o masa de cribado de una partícula determinada. En general, el método usado para determinar el tamaño de la partícula impone el tipo de diámetro equivalente que debe medirse, aunque siempre es posible la interconversión, en ocasiones se hace de manera automática como parte del análisis del tamaño.<sup>[54]</sup>

En general, los diámetros pueden ser especificados para una partícula equidimensional, por ejemplo, si son más largas en una dirección que en otra, son caracterizadas con frecuencia



por la segunda dimensión mayor, así el diámetro de partícula podría referirse al grosor de una partícula y no a su longitud. Por convención, las dimensiones de las partículas son expresadas en diferentes unidades en dependencia del rango de tamaños involucrados. Las partículas gruesas se miden en pulgadas o milímetros, las partículas finas en términos del tamaño de la malla, las partículas muy finas se miden en micrómetros. Las partículas ultrafinas son algunas veces descritas en términos del área por unidad de masa, usualmente en  $m^2/g$ .

El volumen es fácil de medir. Si una partícula es lo suficientemente grande, puede desplazar un volumen de agua que sería igual al volumen de dicha partícula y el volumen de la partícula es equivalente al volumen de una esfera.

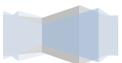
La forma de las partículas sólidas está descrita con frecuencia por la esfericidad. El valor de la esfericidad para las esferas es de 1 y para las partículas no esféricas está definida como:

$$\Phi_s = \frac{\text{Área de la esfera de volumen igual al de la partícula}}{\text{Área de la partícula}}$$

Una población de partículas formada por esferas o esferas equivalentes de dimensiones uniformes es monodimensional y sus características pueden describirse mediante un solo diámetro o diámetro equivalente.

Sin embargo es poco habitual que las partículas sean monodimensionales: casi todos los polvos contienen partículas con un gran número de diámetros equivalentes distintos. Para poder definir la distribución de los tamaños o comparar las características de dos o más polvos formados por partículas de muchos diámetros distintos, la distribución del tamaño se separa en distintos intervalos que a su vez se representan en forma de histograma. Este tipo de histogramas representa una interpretación de la distribución del tamaño de las partículas y permite determinar el porcentaje de aquellas que tienen un diámetro equivalente dado. La representación mediante histograma hace posible comparar las distribuciones de las partículas de distintos tamaños; por ejemplo la distribución del tamaño mostrada en la Figura 2.13(b) contiene una proporción de partículas finas mayor que el polvo representado en la Figura 2.13(a), en el que las partículas muestran una distribución normal.

Las poblaciones de partículas no se caracterizan por una distribución normal simétrica de sus tamaños y las frecuencias de las distribuciones de estas poblaciones muestran desviaciones. Una curva de frecuencia con una cola alargada hacia los intervalos de tamaños mayores muestra una asimetría positiva (Figura 2.13(b)), mientras que en el caso inverso se trata de una asimetría negativa. A veces, las distribuciones desviadas pueden normalizarse volviendo a representar los diámetros equivalentes de las partículas mediante una escala logarítmica, a lo que se le llama habitualmente distribución normal logarítmica.



En algunas distribuciones de tamaño se produce más de una moda: la Figura 2.13(c) muestra una distribución de frecuencia bimodal de un polvo sometido a trituración. Algunas de las partículas más gruesas de la población no triturada permanecen intactas y producen una moda hacia las partículas de mayor tamaño, mientras que las partículas fracturadas tienen una nueva moda que aparece en la posición inferior en el intervalo de tamaños.<sup>[54]</sup>

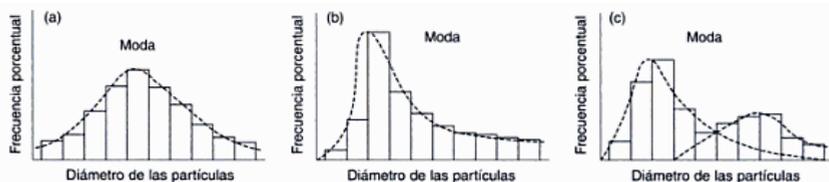


Figura 2.13. Curvas de distribución de tamaños de partícula

Una alternativa a la representación mediante histograma de la distribución del tamaño de las partículas es la que se obtiene de forma sucesiva añadiendo los valores de los porcentajes de frecuencia. Si la secuencia de adición comienza por las partículas más gruesas, los valores obtenidos serán la frecuencia porcentual acumulativa de tamaños más pequeños; lo contrario producirá un porcentaje acumulativo de valores mayores. La Figura 2.14 muestra dos distribuciones de frecuencia porcentual acumulativa. Con este sistema de representación de la distribución acumulativa también se pueden comparar dos o más poblaciones de partículas. Por ejemplo, la distribución de tamaño de la Figura 2.14(a) revela que este polvo tiene un intervalo o distribución mayor de diámetros equivalentes que el polvo representado en la Figura 2.13(b).

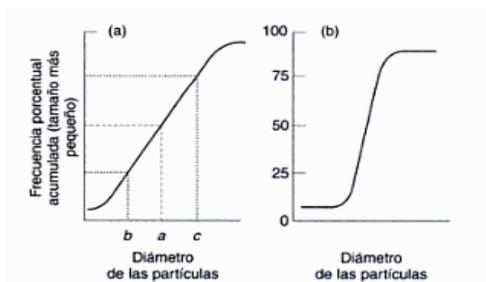


Figura 2.14. Distribuciones de frecuencia porcentual acumulativa

El análisis del tamaño de partícula se puede realizar por distintos métodos analíticos.

**Métodos de tamizado:** Esta es la técnica más antigua empleada, cuya principal ventaja es la de ser muy barata y de mayor uso para partículas grandes.



El cribado es un proceso mecánico que separa los materiales de acuerdo a su tamaño de partícula individual. Esto se cumple proporcionando un movimiento en particular al medio de cribado, el cual es generalmente una malla o una placa perforada, esto provoca que las partículas más pequeñas que el tamaño de las aberturas (del medio de cribado) pasen a través de ellas como finos y que las partículas más grandes sean retenidas como residuos.

**Métodos de microscopía:** El análisis del tamaño con microscopio óptico se hace a partir de las imágenes bidimensionales de las partículas que, en general, se suponen orientadas aleatoriamente en las tres dimensiones del espacio. Esta presunción es válida en muchos casos, pero en lo que se refiere a dendritas, fibras o escamas, es muy improbable que las partículas se orienten con su diámetro menor en el plano de la medición. En estas condiciones, el análisis del tamaño se efectúa aceptando que las partículas se observan en su orientación más estable, lo que conduce a una sobrevaloración del tamaño, puesto que las dimensiones observadas serán mayores. El intervalo de análisis se muestra en la Figura 2.15.

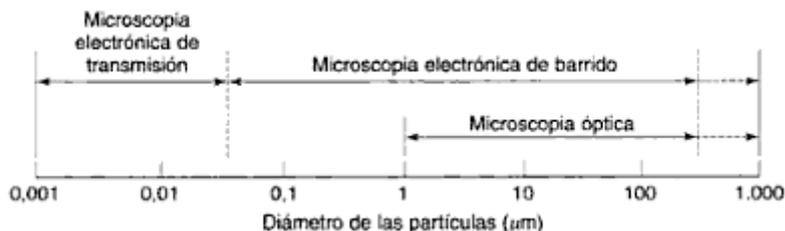


Figura 2.15. Intervalo de análisis de tamaño de partícula mediante microscopía

**Método eléctricos (contador Coulter):** Se hace pasar una suspensión de las partículas a través de un agujero de una dimensión exacta que se practica con un conjunto de cristales de zafiro en la pared de un tubo de vidrio hueco. Los electrodos, situados a cada lado del agujero y rodeados por una disolución electrolítica, monitorizan el cambio de la señal eléctrica que ocurre cuando una partícula ocupa momentáneamente el orificio y desplaza un volumen de electrolito idéntico al suyo. El volumen de suspensión que se hace llegar al orificio se determina a partir del potencial de aspiración creado por un hilo de mercurio que se reequilibra en tubo contorneado en forma de U (Figura 2.16). El volumen del líquido electrolítico desplazado del agujero por la presencia de una partícula produce un cambio de la resistencia eléctrica entre los electrodos que es proporcional al volumen de la partícula. El cambio de la resistencia se convierte en un pulso de voltaje que se amplifica y procesa electrónicamente. Las pulsaciones que entran dentro de los límites o umbrales preestablecidos se utilizan para separar la distribución del tamaño de las partículas en muchos intervalos de tamaños distintos.<sup>[54]</sup>



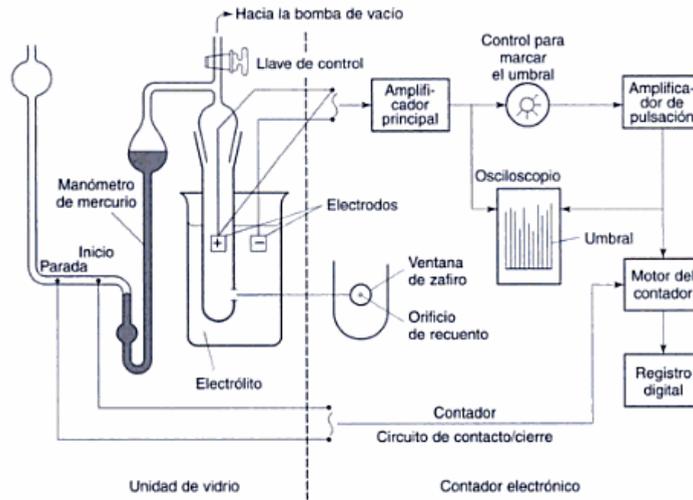


Figura 2.16. Esquema del contador Coulter

**Métodos de dispersión de luz:** La base de estos analizadores, tanto de partículas grandes como de partículas pequeñas, es la interacción de la luz láser con ellas.

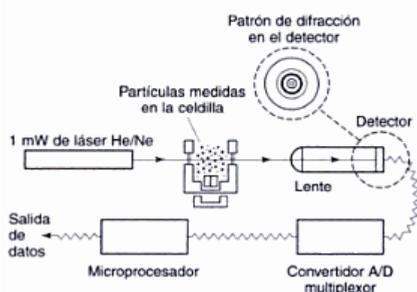
*Difracción Fraunhofer:* Cuando el tamaño de las partículas es mucho mayor que la longitud de onda de la luz, cualquier interacción entre las partículas y el haz luminoso hará que éste se disperse anterógrada, con un cambio pequeño de ángulo. Este fenómeno se conoce como difracción Fraunhofer y produce patrones de intensidad de luz que ocurren a intervalos angulares regulares y que son proporcionales al diámetro de la partícula que provoca la dispersión. Puede considerarse que el patrón de difracción compuesto producido por partículas de diámetros diferentes es la suma de todos los patrones individuales debidos a cada partícula en la distribución de tamaño.

Las partículas de pequeño tamaño pueden analizarse mediante la difracción de luz o con espectroscopia de correlación de fotones.

En el primer caso, la teoría de difracción de Fraunhofer sigue siendo válida para la fracción de las partículas que es significativamente mayor que la longitud de onda del láser. Cuando el tamaño de las partículas se aproxima al de la longitud de onda, una parte de la luz sigue dispersándose en dirección anterógrada según la teoría de la dispersión de Mie, pero también ocurre una dispersión lateral a distintas longitudes de onda y polarizaciones. Si se utiliza la teoría de Mie será necesario conocer el índice de refracción del material de la muestra para poder calcular la distribución del tamaño de partículas.<sup>[55]</sup>

La teoría Mie resuelve exactamente la interacción electromagnética con la materia y predice los máximos y mínimos de intensidad de la dispersión de la luz producidos por las partículas cuando éstas son bombardeadas por una radiación láser y permite transformar los datos de medida de las distribuciones de intensidad a medidas de volumen, la teoría Mie asume que:

- La partícula es una esfera uniforme homogéneamente óptica cuyos índices de refracción real e imaginario (absorción) son conocidos.
- La partícula esférica es iluminada por una onda plana de extensión infinita y de longitud de onda conocida.
- Los índices de refracción real e imaginario del medio que rodea a la partícula también son conocidos.<sup>[62]</sup>



**Figura 2.17. Esquema del equipo de difracción láser**

*Espectroscopia de correlación de fotones:* En el caso de la espectroscopia de correlación de fotones (ECF) se utiliza el principio del movimiento browniano para medir el tamaño de las partículas. El movimiento browniano es el movimiento aleatorio de una partícula pequeña o una macromolécula causado por las colisiones con moléculas más pequeñas presentes en el líquido de la suspensión. Es independiente de las variaciones externas, salvo de la viscosidad y de la temperatura del líquido y, como hace que las orientaciones de las partículas sean aleatorias, minimiza cualquier posible efecto de su forma. El movimiento browniano es independiente del medio de suspensión y si bien disminuye cuando aumenta la viscosidad, su amplitud no se altera. Como las partículas pequeñas suspendidas están siempre en movimiento, difunden. La difusión está dirigida por la distancia libre media de una molécula o una partícula, que es la distancia media que atraviesa antes de desviarse por una colisión con otra molécula. La ECF analiza los patrones de cambio constante de la luz láser dispersada o difractada por las partículas en movimientos brownianos y monitoriza la velocidad de cambio de la luz dispersada durante la difusión.<sup>[54]</sup>



**Métodos de sedimentación:** Se basa en el estudio de la velocidad terminal adquirida por las partículas suspendidas en un líquido viscoso. El principio de medida está basado en la ecuación de la ley de Stokes:

$$V_s = \frac{2 \cdot r^2 \cdot g \cdot (\rho_p - \rho_f)}{9\eta} \quad [2.30]$$

donde  $r$  se define como el radió de la partícula,  $\rho_p$  y  $\rho_f$  son la densidad de las partículas y del fluido respectivamente y  $\eta$  la viscosidad del fluido.

El uso de la ecuación de Stokes para determinar el diámetro de las partículas depende de las siguientes consideraciones: partículas casi esféricas, movimiento equivalente al que se produce en un líquido de longitud infinita, condiciones de velocidad terminal, escasa velocidad de asentamiento (por lo que la inercia es despreciable), gran tamaño de las partículas en relación con el tamaño molecular del líquido de forma que la difusión sea despreciable, ausencia de agregación de las partículas y condiciones de flujo laminar caracterizadas por números de Reynolds de las partículas inferiores a 0,2.

Examinando la ecuación, observamos uno o dos peligros potenciales. La densidad del material es necesaria, por tanto el método no es adecuado para emulsiones donde el material no sedimenta, o para materiales muy densos donde sedimentan muy rápidamente. El resultado final es el diámetro de Stokes, que representa una comparación de la velocidad de caída de las partículas a una esfera que cae a la misma velocidad.

El término de viscosidad del denominador indica que se necesitará un control de la temperatura con mucha precisión. Cambios de 1 °C en la temperatura produce un cambio del 2 % en la viscosidad.

Las medidas son lentas y tediosas de repetir. Por ello, se tiende a incrementar “g” mediante centrifugación para reducir el tiempo de muestreo.

La Ley de Stokes es sólo válida para esferas. Por tanto, partículas con formas más irregulares a la normal, poseerán más área superficial que la esfera, con lo que caerán más lentamente y ofrecerán más resistencia a su propio movimiento.

Además, con partículas pequeñas hay dos procesos en competencia: la sedimentación gravitacional y el movimiento Browniano. La Ley de Stokes sólo aplica la sedimentación gravitacional.

El equipo puede ser sencillo como la pipeta de Andreassen, o más complicado cuando entra a formar parte el uso de centrifugas o rayos X. <sup>[54]</sup>



## 2.6. PREDICCIÓN, MODELIZACIÓN Y SIMULACIÓN

Cuando existe la sospecha de que se puede producir un problema de formación de incrustaciones minerales, es muy importante que se pueda realizar una estimación de la complejidad y severidad de este problema. Para realizar una predicción de la formación de minerales de forma efectiva es necesario un modelo termodinámico fiable para la predicción de la formación de las incrustaciones y un modelo cinético para la predicción de la velocidad de formación de las incrustaciones <sup>[40]</sup>. A partir del modelo termodinámico de equilibrio, es posible calcular si es posible o no la precipitación de sales y la cantidad máxima de sólidos que se pueden formar bajo unas condiciones determinadas. La cinética de la reacción determina cómo de rápido se produce la reacción para que un sistema alcance el equilibrio termodinámico y está determinada por un gran número de factores, siendo la temperatura el más importante.<sup>[41]</sup> Normalmente el operador de campo no tiene control sobre todas las variables que determinan la deposición de incrustaciones, pero la aplicación de los modelos termodinámicos y cinéticos puede ayudar a identificar algunos parámetros de producción que pueden ser controlados.<sup>[40]</sup>

### 2.6.1. Correlaciones empíricas

Estos modelos son capaces de predecir la supersaturación y la cantidad de sólidos formados y están basados en la termodinámica química. Modelos bien conocidos son los desarrollados por Yuan y Todd (1991 y 1994) <sup>[42-43]</sup> para las incrustaciones de sulfato y por Zhang y col. (2001)<sup>[40]</sup> para las incrustaciones de carbonato.

Para la predicción de la formación de calcita se han utilizado métodos de predicción simple como el método de Stiff y Davis y el método de Skillman McDonald Stiff se ha usado para la predicción de yeso y barita. El modelo de Oddo y Tomson<sup>[44]</sup> es más complejo pero más exacto para la predicción de la formación de las incrustaciones en un campo petrolífero.

#### Método de Stiff y Davis

El método de Stiff-Davis es una de las formas más sencillas para predecir la tendencia a la formación de incrustaciones de los minerales de carbonato cálcico. Tiene en cuenta la influencia de elevadas cantidades de sólidos disueltos en la solubilidad del carbonato cálcico a una temperatura dada. Stiff y Davis crearon este método en 1952 para predecir la tendencia de formación de carbonato cálcico en distintas aguas naturales. Este método proporciona resultados del índice de saturación de la calcita y es válido para un rango de temperaturas entre 0 y 100 °C y para fuerzas iónicas entre 0 y 4. EL índice de Stiff-Davis viene definido por:

$$S\&DSI = pH - (pCa + pAlk + K) \quad [2.28]$$



Donde  $S\&SDSI$  es el coeficiente de incrustaciones de Stiff y Davis,  $pCa$  es el  $-\log$  de la concentración de calcio,  $pAlk$  el  $-\log$  de el valor de la alcalinidad del agua y  $K$  es una constante en función de la salinidad.

Este método requiere como entrada el pH, la alcalinidad, la concentración de calcio y la fuerza iónica. Es un método muy sencillo pero no es preciso si el pH no es medido inmediatamente durante la toma de muestra. Además no tiene en cuenta la presión total o la cantidad total de dióxido de carbono disuelto.

#### Método de Skillman McDonald Stiff

El método de Skillman McDonald Stiff es uno de los más usados para llevar a cabo la predicción de la formación de yeso en aguas de campos petrolíferos y es válido para temperaturas entre 10 y 80 °C y para fuerzas iónicas entre 0 y 6. Los datos de partida necesarios son la fuerza iónica y la concentración de iones calcio y sulfato. No tiene en cuenta la presión ni la concentración de iones bario o estroncio, los cuales pueden provocar la precipitación de barita ( $BaSO_4$ ) o celestita ( $SrSO_4$ ) reduciendo la concentración de iones sulfato. La constante de solubilidad,  $K_{PS}$ , se calcula mediante el gráfico de  $K_{PS}$  frente a la temperatura y la fuerza iónica. Este método se puede utilizar para la predicción de la formación de barita o celestita si se conoce la variación de  $K_{PS}$  con la temperatura y la fuerza iónica. La solubilidad de las incrustaciones de sulfato, incluyendo el yeso ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), la barita ( $BaSO_4$ ) y la celestita ( $SrSO_4$ ) se puede predecir usando la siguiente ecuación:

$$S = 1000[(X^2 + 4K_{PS})^{1/2} - X] \quad [2.29]$$

donde  $S$  se define como la solubilidad en meq/L,  $K_{PS}$  es la constante de solubilidad y  $X$  es la concentración de exceso de los iones en molaridad.

La concentración de sulfato de calcio es igual a la concentración de iones más baja bien de calcio o de sulfato en meq/L. Para determinar si es probable la formación de incrustaciones, la concentración de  $CaSO_4$  ( $A$ ) se compara con la solubilidad ( $S$ ), con tres posibles escenarios:

- (1) Si  $S = A$ , el agua se encuentra saturada en  $CaSO_4$ .
- (2) Si  $S > A$ , el agua se encuentra subsaturada y la formación de incrustaciones es improbable.
- (3) Si  $S < A$ , el agua se encuentra supersaturada y la formación de incrustaciones es probable.

#### Método de Oddo y Tompson



El método de Oddo – Tompson es otra forma para llevar a cabo la predicción de la formación de incrustaciones de carbonato cálcico y varias incrustaciones de sulfato mediante el cálculo de los índices de saturación. Es válido para temperaturas entre 0 y 200 °C, fuerzas iónicas entre 0 y 4 m y presiones entre 1 – 1380 bar.

Se calculan los índices de saturación para los diferentes tipos de minerales de sulfato de calcio, yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), hemihidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ) y anhídrido ( $\text{CaSO}_4$ ), siendo el yeso la forma más común que aparece en las incrustaciones inorgánicas ya que se da a temperaturas relativamente bajas. En torno a los 100 °C la forma anhídrida es la forma estable; sin embargo, la forma hemihidratada puede aparecer en un rango de temperaturas entre 90 y 120 °C [44]. El método Oddo-Tompson también puede predecir la formación de incrustaciones de sulfato de bario y estroncio.

Los datos que se deben conocer son el análisis químico (incluyendo la concentración de iones calcio, bario, estroncio, bicarbonato, carbonato y sulfato), la temperatura en °F, la presión en psia y el porcentaje molar de dióxido de carbono en la fase gas, o si no existe fase gas, la cantidad de dióxido de carbono disuelto en el agua. Si no se conoce la cantidad de dióxido de carbono pero sí se tiene una medida precisa del pH, el método usa el pH para calcular los índices de saturación.

El método de Oddo y Tompson es más exacto que el método de Stiff Davis ya que éste tiene en cuenta tanto la presión como la temperatura y la fuerza iónica. Además no necesita medidas de pH, pero calcula el valor de pH en función de la cantidad de dióxido de carbono gas y la concentración de bicarbonato en el agua.

## 2.6.2. Termodinámica de disoluciones de electrolitos

Los métodos descritos en el apartado anterior son insuficientes para llevar a cabo predicciones correctas de la precipitación de sales, debido principalmente a la falta de uso de parámetros termodinámicos, datos de composición específica de las aguas, así como condiciones de presión, pH y temperatura, en la mayoría de los casos.

Muchos procesos industriales y naturales requieren información sobre el equilibrio de fase de disoluciones de electrolitos. Algunos ejemplos pueden ser: procesos de distribución en sistemas bioquímicos, procesos de precipitación y cristalización en sistemas de energía geotérmica o lodos de perforaciones, desalinización del agua, producción de gas natural a partir de acuíferos a alta presión donde el gas natural está en equilibrio con salmueras, manufacturado de alimentos, producción de fertilizantes, etc.

Abundan en la bibliografía los estudios de disoluciones de electrolitos experimentales y teóricos. Desafortunadamente muchos de ellos son difíciles de comparar principalmente porque



los autores no definen claramente las funciones termodinámicas y porque no hay una solución estándar universalmente aceptada. Una fuente de error son los estados estándar pero otra que suele ignorarse es la elección de las variables. En mezclas de no electrolitos se utiliza la ley de Lewis-Randall en la que las variables son la temperatura, la presión, la concentración de todas las especies disueltas y la presión osmótica. Se utilizan distintas unidades para las concentraciones de los solutos: una muy común es la *molalidad* definida como moles de soluto por kilogramo de disolvente. Esta unidad es aplicable para disoluciones diluidas, pero no para disoluciones muy concentradas porque tiende a infinito cuando la relación disolvente/soluto tiende a cero. [57]

Un electrolito en disolución se disocia en cationes y aniones. La cantidad de cationes y aniones no son independientes por la condición de electroneutralidad. Por ejemplo cuando un mol de un electrolito fuerte como NaCl esta disuelto en 1 litro de agua tendremos una disolución 1 m que está totalmente disociado en una disolución 1 m de los cationes sodio y una disolución 1 m de los aniones cloruros.

Las medidas termodinámicas habituales no proporcionan las propiedades de una especie iónica sino la de los electrolitos neutros formados por cationes y aniones. En una disolución de electrolito la *electroneutralidad* impone la condición de no poder variar independientemente la cantidad de sustancia de las especies iónicas.

Cuando esta disuelto en un disolvente de alta constante dieléctrica como el agua un electrolito eléctricamente neutro  $M_{v_+}X_{v_-}$  se disocia en  $v_+$  iones positivos (cationes) cada uno con una carga  $z^+$  y  $v_-$  iones negativos (aniones) de carga  $z^-$  (en el presente trabajo se denotará esta especie como MX por conveniencia). Las cargas se expresan en unidades normalizadas en donde  $z^+ = 1$  para un protón. La disociación se representa por el equilibrio:



La electroneutralidad requiere que

$$v_+z^+ + v_-z^- = v_+z^+ - v_-|z^-| \quad [2.32]$$

La ecuación 2.31 representa un equilibrio químico, el criterio para que se dé dicho equilibrio es:

$$\mu_{M_{v_+}X_{v_-}} = v_+\mu_{M^{z^+}} + v_-\mu_{X^{z^-}} \quad [2.33]$$

Teniendo en cuenta la definición del potencial químico de un soluto en disolución en unidades de molalidad y sustituyendo en la ecuación 2.33 se obtiene el potencial químico del electrolito:



$$\mu_{M_{v_+}X_{v_-}} = \mu_{M_{v_+}X_{v_-}}^0 + v_+RT\ln(m_+\gamma^+) + v_-RT\ln(m_-\gamma^-) \quad [2.34]$$

donde:

$$\mu_{M_{v_+}X_{v_-}}^0 = v_+\mu_{M^{z^+}}^0 + v_-\mu_{X^{z^-}}^0 \quad [2.35]$$

En la ecuación 2.35,  $\mu_i^0(M^{z^+})$  es el potencial químico del ión M (con carga  $z^+$ ) en una disolución ideal hipotética donde la molalidad del ion M es la unidad. Una definición similar se enuncia para  $\mu_i^0(X^{z^-})$ .

La ecuación 2.34 se puede escribir de forma más eficiente:

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + RT\ln(m_+^{v_+}m_-^{v_-}) + RT\ln(\gamma_+^{v_+}\gamma_-^{v_-}) = \mu_{MX}^0 + RT\ln(a_+^{v_+}a_-^{v_-}) \quad [2.36]$$

La molalidad iónica media,  $m_{\pm}$ , y el coeficiente de actividad iónico medio  $\gamma_{\pm}$  se definen como:

$$m_{\pm} = (m_+^{v_+}m_-^{v_-})^{1/\nu} \quad [2.37]$$

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^{v_+}\gamma_-^{v_-})^{1/\nu} \quad [2.38]$$

donde  $\nu = v_+ + v_-$ . Sustituyendo en la ecuación 2.36 se obtiene

$$\mu_{MX} = \mu_{MX}^0 + RT\ln(m_{\pm}\gamma_{\pm}) = \mu_{MX}^0 + \nu RT\ln(a_{\pm}) \quad [2.39]$$

con

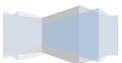
$$a_{\pm} = [(a_+)^{v_+}(a_-)^{v_-}]^{1/\nu} = m_{\pm}\gamma_{\pm} \quad [2.40]$$

donde  $a_{\pm}$  es la actividad iónica media.

Para electrolitos fuertes, donde la ionización es prácticamente completa  $m_+ = v_+m_{MX}$  y  $m_- = v_-m_{MX}$  el coeficiente de actividad iónico medio viene dado por

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{MX}(v_+^{v_+}v_-^{v_-})^{1/\nu}} \quad [2.41]$$

La ecuación 2.41 indica que la cantidad medible  $\gamma_{\pm}$  está determinada por los coeficientes de actividad de los iones individuales  $\gamma_+$  y  $\gamma_-$  que, normalmente no son medibles por separado.



Los datos de actividad para electrolitos se obtienen a partir de medidas de potenciales de células electroquímicas, o a partir de medidas de solubilidad y propiedades coligativas. Una importante fuente de datos experimentales son las medidas de presión de vapor. El método más preciso es el de presiones de vapor relativas o *método isopiéstico* descrito en la bibliografía por Bousfield en 1917.

Casi todos los coeficientes de actividad para disoluciones de electrolitos están medidos a la temperatura de 25°C y a 1 atm. Pero algunas aplicaciones importantes requieren datos en amplios intervalos de temperatura y presión. Por ejemplo las disoluciones geotérmicas pueden existir a temperaturas de hasta 600 °C y a presiones de varios kilobares.

La dependencia con la temperatura del coeficiente de actividad para un electrolito MX viene descrita por la siguiente expresión

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial T}\right)_{P,m} = -\frac{\bar{h}_{MX}^E}{\nu RT^2} \quad [2.42]$$

donde  $\nu$  es el número de iones formados a partir de una molécula del electrolito y

$$\bar{h}_{MX}^E = \bar{h}_{MX} - \bar{h}_{MX}^{\infty} \quad [2.43]$$

En esta expresión,  $\bar{h}_{MX}^E$  es la entalpía de exceso molar parcial del electrolito disuelto, relativa a la entalpía molar parcial a dilución infinita. En la ecuación 2.43,  $\bar{h}_{MX}^{\infty}$  es la entalpía molar parcial del soluto  $i$  en una disolución infinitamente diluida. La entalpía molar parcial en el estado estándar es la misma que a dilución infinita.

A temperatura y composición constantes, el efecto de la presión sobre el coeficiente de actividad iónico medio de un electrolito MX viene dado por

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial P}\right)_{T,m} = -\frac{\bar{v}_{MX}^E}{\nu RT} \quad [2.44]$$

donde

$$\bar{v}_{MX}^E = \bar{v}_{MX} - \bar{v}_{MX}^{\infty} \quad [2.44a]$$

En la ecuación 2.44a,  $\bar{v}_{MX}$  es el volumen molar parcial del electrolito a la concentración de la disolución y  $\bar{v}_{MX}^{\infty}$  es el volumen molar parcial del electrolito a dilución infinita, igual al del estado estándar.



Desafortunadamente, las ecuaciones 2.41 y 2.44 son de poco interés práctico porque rara vez se conocen las entalpías molares parciales y los volúmenes molares parciales experimentales. Además, estas cantidades dependen no sólo de la composición, sino también de la temperatura y, en menor grado, de la presión.

Para algunas disoluciones de electrolitos se han desarrollado métodos semiempíricos para estimar el efecto de la temperatura y la presión sobre los coeficientes de actividad iónicos medios. [58]

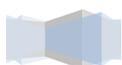
### 2.6.3. Modelos del coeficiente de actividad

Cuando las concentraciones iónicas son pequeñas, la distancia media entre los iones es grande y sólo son importantes las fuerzas electrostáticas de largo alcance. Cuando la concentración iónica aumenta empiezan a ser importantes, los efectos de volumen excluido y las fuerzas atractivas de corto alcance (Van der Waals).

Aunque se han hecho muchos esfuerzos para encontrar una teoría para las disoluciones concentradas de electrolitos, en la mayor parte de las aplicaciones es necesario recurrir a modelos semiempíricos [59]. Se han desarrollado modelos basados en diferentes hipótesis, siendo los más comunes los basados en la teoría de perturbaciones [60], en ecuaciones de estado [61-63], o en el concepto de solvatación de las teorías químicas. [64-65]

Los modelos de coeficientes de actividad en disoluciones acuosas de electrolito pueden dividirse en tres amplias categorías:

- *Modelos físicos.* Las desviaciones con respecto a la ley límite de Debye-Hückel se atribuyen a interacciones físicas entre los iones, como, por ejemplo, el modelo de Pitzer [66-68]. En este caso, las interacciones físicas se describen mediante el volumen excluido y los efectos atractivos de Van der Waals.
- *Modelos químicos.* El comportamiento no ideal de una disolución de electrolito se atribuye a reacciones químicas que conducen a la formación de especies químicas poco estables, en particular, iones solvatados: el modelo de solvatación de Robinson y Stokes (1973) [64] es un ejemplo típico de este tipo de modelos.
- *Modelos de composición local.* El concepto de composición local se utiliza para explicar la no aleatoriedad de la disolución. Estos modelos son casos especiales de los modelos físicos. El efecto de las interacciones de Van der Waals entre iones se expresa no en función de la composición de la mezcla como un todo, sino en función de la composición local. Estos modelos utilizan



las ecuaciones NRTL, Wilson o UNIQUAC para el cálculo del coeficiente de actividad que es debida a las fuerzas de corto alcance. Ejemplos de este tipo son los modelos de Chen y col. (1982, 1986) [69-70], Mock y col. (1986) [71], Liu y col. (1989) [72], Sander y col. (1986) [73], Macedo y col. (1990) [74] y Vera y col. (1980). [75]

Estos modelos son semiempíricos puesto que los parámetros ajustables claves para la obtención de la energía Gibbs de exceso se determinan por correlación de datos experimentales de la mezcla binaria.

La teoría de Debye-Hückel es solo válida para concentraciones de electrolito muy bajas. Para extender este modelo a concentraciones mayores hay que añadir los términos adecuados para tener en cuenta las fuerzas de corto alcance y mejorar así su ajuste con los datos experimentales. Una forma frecuente de la ecuación de Debye-Hückel generalizada proporciona los coeficientes de actividad iónicos medios,  $\gamma_{\pm}$ , como una suma de un término electrostático (tipo Debye-Hückel) y una serie de virial en la concentración del electrolito. Estas ecuaciones de Debye-Hückel son útiles para reproducir los datos experimentales. [66-68]

Se han desarrollado numerosos modelos semiempíricos para describir las propiedades de equilibrio de disoluciones de electrolito. Estos modelos corrigen la teoría de Debye-Hückel a través de términos adicionales que tienen en cuenta las interacciones ion-ion y la disociación incompleta a altas concentraciones que se denomina *asociación de iones*.

De entre todos los modelos disponibles en bibliografía los más estudiados y utilizados son el modelo de Pitzer y el modelo NRTL para electrolitos, a continuación se realiza una breve descripción de estos modelos.

### **Modelo de PITZER**

El modelo de interacciones iónicas de Pitzer ha alcanzado amplia aceptación desde 1973. Se ha aplicado con éxito a diversos sistemas geoquímicos (por ejemplo equilibrio de salmueras multicomponentes con fases sólidas, solubilidad de los gases atmosféricos en el agua de mar) y a sistemas de interés en la industria química. Aunque la ecuación de Pitzer tiene una base teórica, su ecuación final es semiempírica.

Pitzer presentó una serie de virial que representa muy bien las propiedades de las disoluciones de electrolitos.



Para una disolución de electrolito formada por  $p_s$  kilogramos de disolvente y molalidades  $m_i, m_j, \dots$  de los solutos  $i, j, \dots$  Pitzer supuso que la energía de Gibbs de exceso se puede expresar

$$\frac{G^E}{RTp_s} = f(I) + \sum_i \sum_j m_i m_j \lambda_{ij}(I) + \sum_i \sum_j \sum_k m_i m_j m_k \Lambda_{ijk} + \dots \quad [2.45]$$

La función  $f(I)$  depende de la fuerza iónica  $I$  de la temperatura y de las propiedades del disolvente: representa las fuerzas electrostáticas de largo alcance e incluye la ley límite de Debye-Hückel.

El parámetro  $\lambda_{ij}(I)$  representa las interacciones de corto alcance entre dos partículas de soluto en el disolvente; la dependencia de  $\lambda_{ij}$  con la fuerza iónica facilita la rápida convergencia en la serie de virial.

Los términos  $\Lambda_{ijk}$  tienen en cuenta las interacciones iónicas de tres cuerpos; solo son importantes a concentraciones salinas altas. Los coeficientes  $\lambda(I)$  y  $\Lambda$  son análogos al segundo y tercer coeficientes del virial porque representan los efectos de las fuerzas de corto alcance entre dos y tres iones, respectivamente. Para disoluciones muy concentradas pueden necesitarse las interacciones de cuarto orden o incluso superiores.

Mediante un correcto tratamiento de las ecuaciones que describen el coeficiente de actividad y el coeficiente osmótico y sustituyendo en la ecuación 2.45 se obtienen las expresiones del coeficiente de actividad y coeficiente osmótico para una disolución binaria, es decir de un solo electrolito.

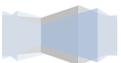
$$\ln \gamma_{\pm}^{(m)} = |z_+ z_-| f^\gamma + m \left( \frac{2v_+ v_-}{v} \right) B_{MX}^\gamma + m^2 \left[ \frac{2(v_+ v_-)^{3/2}}{v} \right] C_{MX}^\gamma \quad [2.46]$$

$$\phi - 1 = |z_+ z_-| f^\phi + m \left( \frac{2v_+ v_-}{v} \right) B_{MX}^\phi + m^2 \left[ \frac{2(v_+ v_-)^{3/2}}{v} \right] C_{MX}^\phi \quad [2.47]$$

Tras un análisis sistemático y utilizando datos experimentales precisos de coeficientes osmóticos y de actividad, para electrolitos 1-1, 2-1, 3-1 y 4-1 Pitzer encontró que los mejores resultados se obtienen cuando los términos  $f, B_{MX}$  y  $C_{MX}$  tienen la forma

$$f^\gamma = -A_\phi \left[ \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1+bI^{1/2}) \right] \quad [2.48]$$

$$B_{MX}^\gamma = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha^2 I} \left[ 1 - \left( 1 + \alpha I^{1/2} - \frac{\alpha^2 I}{2} \right) \exp(-\alpha I^{1/2}) \right] \quad [2.49]$$



$$C_{MX}^{\gamma} = \frac{3}{2} C_{MX}^{\phi} \quad [2.50]$$

$$f^{\phi} = -A_{\phi} \frac{I^{1/2}}{1+bI^{1/2}} \quad [2.51]$$

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \exp(-\alpha I^{1/2}) \quad [2.52]$$

$$C_{MX}^{\phi} = \frac{3}{(v_+v_-)^{1/2}} (v_+ \Lambda_{MMX} + v_- \Lambda_{MXX}) \quad [2.53]$$

En las ecuaciones 2.48 y 2.51,  $A_{\phi}$  es la constante de Debye-Hückel para el coeficiente osmótico (para el agua a 25°C,  $A_{\phi} = 0,392 \text{ Kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ ),  $b$  es un parámetro universal igual a  $1,2 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ ; y  $\alpha$  es otro parámetro universal igual a  $2,0 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$  para la mayor parte de los electrolitos. [66-68]

Los parámetros binarios ajustables  $\beta_{MX}^{(0)}$ ,  $\beta_{MX}^{(1)}$  y  $C_{MX}^{\phi}$  son específicos para cada sal; se obtienen a partir de un ajuste por mínimos cuadrados de datos experimentales de coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos para los electrolitos a la temperatura ambiente. En la bibliografía pueden encontrarse tablas con estos parámetros [76-78]. Los parámetros  $C_{MX}^{\phi}$  dependen de las interacciones de tres iones y solo son importantes a altas concentraciones (normalmente mayores que  $2 \text{ mol Kg}^{-1}$ ). Todos los parámetros (excepto  $\alpha$  y  $\beta$ ) dependen de la temperatura.

Las ecuaciones 2.46 y 2.47 proporcionan buena concordancia con los datos experimentales hasta concentraciones de sal de aproximadamente  $6 \text{ mol kg}^{-1}$ . Por tanto a no ser que se añadan más términos, el modelo de Pitzer no se puede aplicar a disoluciones muy concentradas, es decir, hasta el límite de saturación de una sal muy soluble.

La ecuación de Pitzer se ha aplicado a muchas disoluciones acuosas de electrolitos, incluyendo disoluciones acuosas de varios electrolitos. Para mezclas de electrolitos Pitzer utiliza términos adicionales en la ecuación 2.46 que requieren parámetros de interacción adicionales,  $\Theta_{ij}$  y  $\psi_{ijk}$  obtenidos a partir de datos experimentales para disoluciones acuosas de mezclas de electrolitos con un ion común.

Una característica importante del modelo de Pitzer, que dificulta su utilización, es que todos sus parámetros se pueden evaluar a partir de medidas para electrolitos simples y disoluciones de dos sales con un ion común. No aparecen parámetros nuevos para las mezclas más complejas. Por tanto con los parámetros del modelo de Pitzer y los productos de solubilidad de las sales determinados a partir de la solubilidad experimental en disoluciones de una sola sal, el modelo de Pitzer se puede utilizar para predecir la solubilidad de sólidos en sistemas electrolíticos múltiples. [78-79]



## Modelo NRTL para electrolitos

En estos modelos semiempíricos, se suele suponer que la energía Gibbs molar de exceso de las disoluciones de electrolito es la suma de dos contribuciones, una procedente de las fuerzas coulombianas de largo alcance (LA) representadas por la teoría de Debye-Hückel o su generalización y otro de la fuerza de corto alcance (CA):

$$g^E = g_{LA}^E + g_{CA}^E \quad [2.54]$$

Aunque casi todos los modelos semiempíricos utilizan un término del tipo Debye-Hückel para la contribución de largo alcance, hay diversas opciones para las contribuciones de corto alcance. Las posibles opciones incluyen expresiones de composición local (UNIQUAC, NRTL, Wilson) y las ecuaciones de Van Laar y Margules. La mayor parte de los modelos suponen la disociación completa de los electrolitos. Utilizando, al menos, dos parámetros binarios ajustables, estos modelos tienen un éxito razonable para disoluciones diluidas y moderadamente concentradas, hasta 6 molal aproximadamente. [69]

Las fuerzas de largo alcance entre iones dominan a concentraciones diluidas de electrolito, mientras que las fuerzas de corto alcance entre todas las especies dominan a concentraciones altas de electrolito. Los modelos de Cruz y Renon (1978)<sup>[60]</sup> y Chen<sup>[69-70]</sup> utilizan una expresión para la energía Gibbs de exceso que incluye una contribución deducida a partir de la ecuación NRTL, mientras que el modelo Liu y col. (1989)<sup>[72]</sup> utiliza la ecuación de Wilson.

Cruz y Renon y Chen y col., postularon que la composición local de cationes alrededor de un catión es cero y que, de la misma forma, la composición local de aniones alrededor de un anión es cero. Sin embargo Cruz y Renon también supusieron que para un electrolito completamente disociado, los iones están siempre solvatados por moléculas del disolvente. En el modelo de composición local de Chen, que es más realista, solo en disoluciones diluidas de electrolito, están todos los iones rodeados por moléculas de disolvente. A concentraciones más altas, los iones están rodeados en parte por moléculas del disolvente y en parte por otros iones de carga opuesta. Cruz y Renon utilizaron una expresión derivada de la teoría de Debye-Hückel para la contribución de largo alcance. Para la de corto alcance, utilizaron el modelo NRTL. Cruz y Renon demostraron que su modelo puede representar con mucha precisión los coeficientes



osmóticos de electrolitos parcial o totalmente disociados, empleando cuatro parámetros binarios ajustables.

El modelo NRTL de Chen y col. utiliza la ecuación 2.52 con un término de interacciones de largo alcance tipo Debye-Hückel y otro de corto alcance de la forma NRTL.

Chen hace dos hipótesis para definir la composición local:

- *Hipótesis sobre las repulsiones entre iones de misma carga.* Debido a las intensas fuerzas repulsivas entre iones con cargas del mismo signo, la región inmediatamente alrededor de un catión no contiene otros cationes; de la misma forma, la región alrededor de un anión no contiene otros aniones.
- *Hipótesis de electroneutralidad local.* La distribución de cationes y aniones alrededor de una molécula central de disolvente es tal que la carga iónica neta local es cero.<sup>[69-70]</sup>

Con estas dos hipótesis, Chen dedujo una expresión para la contribución de corto alcance a la energía Gibbs de exceso que incluye dos parámetros ajustables  $\tau_{MX,d}$  y  $\tau_{d,MX}$ , que son los parámetros de interacción sal-disolvente y disolvente-sal, respectivamente, para un par binario en una disolución de un solo electrolito completamente disociado. El modelo de Chen reproduce bien los coeficientes de actividad iónicos medios de un solo electrolito en disolución acuosa, hasta 6 molal. Para sistemas multialinos, este modelo requiere parámetros binarios para los pares disolvente-sal ( $\tau_{MX,s}$ ), obtenidos a partir de correlaciones de datos (por ejemplo, a partir de coeficientes osmóticos o de actividad iónicos medios) de los correspondientes sistemas binarios disolvente-sal. Sin embargo los parámetros energéticos binarios sal-sal (que tienen un efecto importante sobre la no idealidad de los sistemas ternarios) se estiman utilizando datos binarios de las solubilidades de las sales en agua o datos de coeficientes de actividad ternarios disolvente/sal(1)/sal(2).

De modo similar el modelo de Chen, Haghtalab y Vera (1988) <sup>[81]</sup> utiliza la ecuación NRTL (modificada por Panayiotou y Vera (1980) <sup>[82]</sup>) para las interacciones de corto alcance, mientras que las interacciones coulombianas de largo alcance se obtienen a partir de la teoría de Debye Hückel. Este modelo proporciona una buena representación de los datos experimentales para el intervalo completo de concentraciones de electrolito, desde la región diluida hasta la saturación, utilizando dos parámetros ajustables. Sin embargo los intentos de aplicarlo a disoluciones multialinas no han tenido éxito.

## 2.7. OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACIÓN



Como se ha expuesto en los apartados anteriores la precipitación de sólidos inorgánicos durante el proceso de extracción de crudos de petróleos es uno de los problemas fundamentales a los que debe enfrentarse la industria petrolífera. La importante reducción de diámetro que sufren las tuberías de extracción así como la obstrucción de válvulas y equipos debido a la formación de incrustaciones inorgánicas supone una pérdida económica muy importante. Además se debe tener en cuenta el elevado coste asociado a las labores de eliminación de estas incrustaciones que en la mayoría de los casos suponen la parada de la producción. De ahí que surja la necesidad de predecir de forma correcta la formación de las incrustaciones inorgánicas, así como la necesidad de estudiar las distintas opciones para la prevención del crecimiento de incrustaciones inorgánicas mediante el uso de aditivos.

La formación de las incrustaciones inorgánicas está controlada por la solubilidad de estas sales inorgánicas en distintas condiciones de temperatura, presión, fuerza iónica, etc. Sin embargo hay otros aspectos importantes a considerar como la estructura cristalina, morfología y tamaño de la fase sólida formada. Por ello este estudio se plantea desde distintos puntos de vista y pretende llevar a cabo la determinación experimental de los datos de solubilidad de las principales sales implicadas en la formación de precipitados de sales en distintas condiciones de temperatura, fuerza iónica, pH y presencia de distintos iones. Una vez obtenidos los valores experimentales se pretende comprobar la validez de distintos modelos termodinámicos mediante un programa de simulación.

Por otro lado, se estudiará el tamaño de las partículas formadas en distintas condiciones. Estudiando los distintos sistemas de análisis de tamaños de partículas y se decidirá cuál es el método más adecuado el análisis del diámetro de partícula. Una vez seleccionado el método de análisis más apropiado se observará el efecto de la clasificación de distintos aditivos, inhibidores del tamaño de partícula o inhibidores de la formación de incrustaciones.

Para ello se realiza un trabajo cuyos puntos fundamentales se exponen a continuación:

### **1. Obtención de datos experimentales de solubilidad.**

Se realizará el estudio de la solubilidad experimental de las principales sales inorgánicas implicadas en la precipitación de incrustaciones inorgánicas, carbonato cálcico, sulfato de calcio, sulfato de bario y sulfato de estroncio en agua ultra pura, en presencia de disoluciones de cloruro de sodio, sulfato de sodio y cloruro de magnesio con distintas fuerzas iónicas y en distintas condiciones de temperatura. También se determinará la solubilidad experimental en función del pH de la disolución.



También se determinará la solubilidad de estas sales en disoluciones de composición similar a la composición de las aguas de producción, tanto de mar como de yacimiento.

Una vez obtenidos los resultados de solubilidad de las distintas sales inorgánicas se va a proceder a verificar algunos de los modelos termodinámicos utilizados para sistemas electrolíticos existentes en literatura con la finalidad de poder llevar a cabo la predicción de la precipitación de las incrustaciones inorgánicas en distintas condiciones.

## **2. Verificación de la validez de los distintos modelos termodinámicos para electrolitos.**

Se desarrollará un esquema de simulación con el que se podrá comprobar la validez de los distintos modelos termodinámicos válidos para disoluciones electrolíticas disponibles en el software comercial ASPEN PLUS. Los principales modelos a estudiar serán el modelo NRTL para electrolitos y el modelo de Pitzer así como distintas modificaciones de los mismos.

Se procederá a simular los datos obtenidos en las condiciones experimentales así como distintos datos bibliográficos en distintas condiciones de presión, temperatura, pH y fuerza iónica.

## **3. Caracterización de partículas**

Se determinará el tamaño de una serie de partículas conocidas mediante distintas técnicas con el objetivo de seleccionar y desarrollar la técnica más adecuada para un correcto análisis del tamaño de partícula.

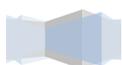
Además se analizarán otro tipo de factores como la morfología y cristalinidad de las partículas formadas en distintas condiciones de salinidad, composición y tiempo de cristalización para obtener partículas con tamaños y formas diferentes entre sí y que permitan la elección del sistema de medida correcto.

## **4. Estudio de aditivos**

Con el objetivo de desarrollar un procedimiento más rápido para determinar la efectividad de distintos aditivos de tamaño de partícula que el método tradicional ("static bottle test") se va a estudiar el efecto de distintas variables en el crecimiento de las partículas, prestando mayor atención al efecto de distintos inhibidores del crecimiento de partículas en distintas concentraciones y a distintas temperaturas.



Además del estudio de las distintas variables que afectan al crecimiento de las partículas se desarrolla un procedimiento mediante la determinación de la distribución de tamaños de partícula mediante difracción laser para realizar la elección de aditivos. Este procedimiento se validara con los datos obtenidos por el método tradicional.







# 3 MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS

## 3.1. PRODUCTOS QUÍMICOS UTILIZADOS

Los productos y reactivos químicos utilizados durante el desarrollo de la presente investigación se clasifican a continuación:

### Sólidos

- Acetato de sodio trihidratado,  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , SCHARLAB.
- Ácido ascórbico L(+),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , grado reactivo, SCHARLAB.
- Acido etilendiamino tetracético (sal disódica) dihidratado (EDTA),  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , grado síntesis, SCHARLAB.
- Carbonato de bario,  $\text{BaCO}_3$ , extra puro, SIGMA-ALDRICH.
- Carbonato de calcio,  $\text{CaCO}_3$ , extra puro, SCHARLAB.
- Carbonato de estroncio,  $\text{SrCO}_3$ , >98%- SIGMA-ALDRICH.
- Carbonato de sodio,  $\text{NaCO}_3$ , extra puro, SCHARLAB.



- Cloruro de bario dihidratado,  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , grado reactivo, SCHARLAB.
- Cloruro de calcio dihidratado,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , extra puro, SCHARLAB.
- Cloruro de estroncio hexahidratado,  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%, PANREAC.
- Cloruro de magnesio hexahidratado,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , grado reactivo, SCHARLAB.
- Cloruro de sodio,  $\text{NaCl}$ , grado reactivo, SCHARLAB.
- Cloruro potásico,  $\text{KCl}$ , grado reactivo, SCHARLAB.
- Cromato de potasio,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , 99%, SIGMA-ALDRICH.
- Hidrogenocarbonato de sodio,  $\text{NaHCO}_3$ , extra puro, SCHARLAB.
- Hidróxido de sodio,  $\text{NaOH}$ , extra puro, SCHARLAB.
- Ioduro potásico,  $\text{KI}$ , >99%, FLUKA.
- Nitrato de plata,  $\text{AgNO}_3$ , extra puro, SCHARLAB.
- Nitrato de sodio,  $\text{NaNO}_3$ , extra puro, SCHARLAB.
- Sulfato de bario,  $\text{BaSO}_4$ , extra puro, SCHARLAB.
- Sulfato de calcio anhidro,  $\text{CaSO}_4$ , 99%, ACROS ORGANICS.
- Sulfato de estroncio,  $\text{SrSO}_4$ , 99%, SIGMA-ALDRICH.
- Sulfato de sodio anhidro,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , extra puro, SCHARLAB.

### Líquidos

- Ácido acético,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 99%, SCHARLAB.
- Ácido clorhídrico,  $\text{HCl}$ , disolución acuosa al 35%, SCHARLAB.
- Ácido fórmico,  $\text{CH}_2\text{O}_2$ , 98 – 100%, SCHARLAB.
- Ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , disolución acuosa al 65%, SCHARLAB.
- Ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , disolución acuosa al 95-97%, SCHARLAB.
- Aditivos inhibidores de corrosión, REPSOL.
- Aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones, REPSOL.
- Agua milli Q, 18,2 mS, MILLIPORE.
- Patrón para cromatografía iónica de bromuros, 1000 ppm en agua, SIGMA-ALDRICH.
- Patrón para cromatografía iónica de cloruros, 1000 ppm en agua, SIGMA-ALDRICH.
- Patrón para cromatografía iónica de fosfatos, 1000 ppm en agua, SIGMA-ALDRICH.
- Patrón para cromatografía iónica de nitratos, 1000 ppm en agua, SIGMA-ALDRICH.
- Patrón para cromatografía iónica de sulfatos, 1000 ppm en agua, SIGMA-ALDRICH.
- Patrón para ICP de Aluminio, 1000 ppm en disolución de  $\text{HNO}_3$  al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de azufre, 1000 ppm en disolución de  $\text{HNO}_3$  al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de bario, 1000 ppm en disolución de  $\text{HNO}_3$  al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de calcio, 1000 ppm en disolución de  $\text{HNO}_3$  al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de Cinc, 1000 ppm en disolución de  $\text{HNO}_3$  al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de cobre, 1000 ppm en disolución de  $\text{HNO}_3$  al 2%, SCHARLAB.



- Patrón para ICP de estroncio, 1000 ppm en disolución de HNO<sub>3</sub> al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de fósforo, 1000 ppm en disolución de HNO<sub>3</sub> al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de hierro, 1000 ppm en disolución de HNO<sub>3</sub> al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de litio, 1000 ppm en disolución de HNO<sub>3</sub> al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de magnesio, 1000 ppm en disolución de HNO<sub>3</sub> al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de manganeso, 1000 ppm en disolución de HNO<sub>3</sub> al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de potasio, 1000 ppm en disolución de HNO<sub>3</sub> al 2%, SCHARLAB.
- Patrón para ICP de sodio, 1000 ppm en disolución de HNO<sub>3</sub> al 2%, SCHARLAB.
- Trietanolamina (TEA), C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>, grado síntesis, SCHARLAB.

### Gases

- Dióxido de carbono, CO<sub>2</sub>, envasado en botellas de acero a una presión de 200 bar y con una pureza superior al 99,99%, PRAXAIR.

## 3.2. DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN IÓNICA DE AGUAS DE FORMACIÓN

Debido a las distintas composiciones de las aguas que pueden ser extraídas de forma conjunta con el crudo de petróleo es necesario el desarrollo de técnicas de análisis que permitan llevar a cabo una determinación apropiada de la concentración de las distintas especies iónicas que pueden estar presentes en este tipo de agua.

El conocimiento exhaustivo de esta composición es necesaria para los posteriores análisis que se van a desarrollar en el presente trabajo, ya que puede presentar una influencia muy importante tanto en la solubilidad de las distintas sales estudiadas y en el efecto de los distintos inhibidores analizados.

### 3.2.1. Preparación de aguas sintéticas

Para la puesta a punto de las distintas técnicas de análisis de la composición iónica de las aguas de producción es necesario llevar a cabo la preparación de distintas aguas sintéticas de composición conocida y similar a las que posteriormente se analizarán.

La preparación de estas aguas sintéticas se realiza mediante la disolución de las cantidad adecuada de las distintas sales en agua desionizada Milli Q. En este capítulo se presenta el procedimiento establecido para llevar a cabo la preparación de aguas sintéticas a partir de la concentración conocida.



Como se ha presentado en el capítulo 2 de la introducción teórica los principales iones presentes en las aguas de explotación son los que se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Principales iones presentes en las aguas de explotación

<b>Cationes</b>	<b>Aniones</b>
Sodio ( $Na^+$ )	Cloruros ( $Cl^-$ )
Potasio ( $K^+$ )	Sulfatos ( $SO_4^{2-}$ )
Magnesio ( $Mg^{2+}$ )	Nitratos ( $NO_3^-$ )
Calcio ( $Ca^{2+}$ )	Carbonatos ( $CO_3^{2-}$ )
Bario ( $Ba^{2+}$ )	Bicarbonatos ( $HCO_3^-$ )
Estroncio ( $Sr^{2+}$ )	

Teniendo en cuenta los iones presentes en las aguas las sales elegidas para llevar a cabo la preparación de las aguas sintéticas son las siguientes:

- Cloruro de sodio (NaCl), grado reactivo, SCHARLAB.
- Bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub>), extra puro, SCHARLAB.
- Nitrato de sodio (NaNO<sub>3</sub>), extra puro, SCHARLAB.
- Sulfato de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), extra puro, SCHARLAB.
- Cloruro de potasio (KCl), grado reactivo, SCHARLAB.
- Cloruro de magnesio hexahidratado (MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O), grado reactivo, SCHARLAB.
- Cloruro de calcio dihidratado (CaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O), extra puro, SCHARLAB.
- Cloruro de estroncio hexahidratado (SrCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O), 98%, PANREAC.
- Cloruro de bario dihidratado (BaCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O), grado reactivo, SCHARLAB.

Para conocer la cantidad que se debe añadir de cada sal para obtener una composición similar a la inicial se debe solucionar el siguiente sistema de ecuaciones:

$$m_{NaHC O_3} (g/L) = (M_{CO_3^{2-}} + M_{HCO_3^-}) \cdot PM_{NaHC O_3}$$

$$m_{Na_2SO_4} (g/L) = M_{SO_4^{2-}} \cdot PM_{Na_2SO_4}$$

$$m_{NaNO_3} (g/L) = M_{NO_3^-} \cdot PM_{NaNO_3}$$

$$m_{KCl} (g/L) = M_{K^+} \cdot PM_{KCl}$$

$$m_{MgCl_2 \cdot 6H_2O} (g/L) = M_{Mg^{2+}} \cdot PM_{MgCl_2 \cdot 6H_2O}$$



$$m_{CaCl_2 \cdot 2H_2O} (g/L) = M_{Ca^{2+}} \cdot PM_{CaCl_2 \cdot 2H_2O}$$

$$m_{SrCl_2 \cdot 6H_2O} (g/L) = M_{Sr^{2+}} \cdot PM_{SrCl_2 \cdot 6H_2O}$$

$$m_{BaCl_2 \cdot 2H_2O} (g/L) = M_{Ba^{2+}} \cdot PM_{BaCl_2 \cdot 2H_2O}$$

$$m_{NaCl} (g/L) = \left[ M_{Na^+} - \left( 2 \cdot \frac{m_{Na_2SO_4}}{PM_{Na_2SO_4}} \right) - \frac{m_{NaHCO_3}}{PM_{NaHCO_3}} - \frac{m_{NaNO_3}}{PM_{NaNO_3}} \right] \cdot PM_{NaCl}$$

Una vez conocidas las cantidades necesarias de cada una de las sales utilizadas el procedimiento para llevar a cabo la síntesis de las distintas aguas es el siguiente.

Para la preparación de 1 L de agua sintética en primer se pesa la cantidad necesaria de cada sal por separado y se disuelven aproximadamente en 500 mL de agua desionizada milli Q. Cada contenedor se debe enjuagar adecuadamente con agua desionizada para asegurarse que se ha añadido la cantidad deseada de cada sal, mantener la disolución con agitación durante 60 minutos para asegurarse la disolución total de los sólidos. Una vez disueltos los sólidos se añade la cantidad necesaria de agua desionizada para completar un litro de disolución.

Una vez preparada la disolución esta se mantiene en agitación durante 4 o 5 horas para asegurarse que el proceso de mezcla ha sido adecuado.

Antes de ajustar el pH de la disolución preparada el agua preparada debe ser filtrada a través de un filtro de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$  y desgasificada para eliminar el oxígeno y el dióxido de carbono disuelto. La desgasificación de las salmueras se realiza mediante el uso de una bomba de vacío manteniendo la disolución en agitación durante 2 h por cada litro de disolución.

Una vez que se ha llevado a cabo la desgasificación, el pH de la salmuera debe ser ajustado con ácido clorhídrico 1 M o NaOH 0,1 N hasta alcanzar el pH deseado.

Antes de llevar a cabo el análisis de las aguas sintetizadas o su utilización en otros experimentos esta debe ser filtrada a través de un filtro de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$ .

En la figura 3.1. se muestra un esquema del proceso llevado a cabo para la síntesis de las distintas salmueras utilizadas en el presente trabajo.



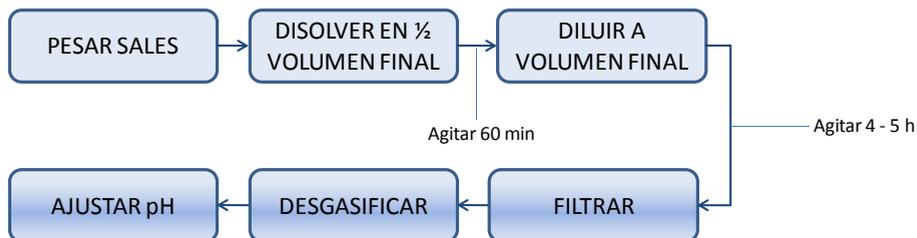


Figura 3.1. Resumen esquemático para la preparación de aguas sintéticas

En la tabla A1 de los anexos se muestran las cantidades empleadas de cada sal para la preparación de las distintas aguas sintetizadas para posteriormente ser analizadas y/o empleadas durante el desarrollo de esta investigación.

## 3.2.2. Procedimiento de análisis

Las técnicas, equipos y procedimientos que se han utilizado para llevar a cabo la determinación y cuantificación analítica de las distintas especies iónicas presentes en las aguas de explotación se detallan a continuación.

### 3.2.2.1. Tratamiento previo

Con el fin de que los resultados de los análisis sean correctos se debe aplicar un tratamiento previo a las muestras de aguas a analizar.

Las muestras deben ser filtradas previamente a su análisis a través de un filtro de nylon de 0,45  $\mu\text{m}$  para eliminar los posibles sólidos no disueltos que pueden estar presentes y podrían dañar los equipos en los análisis posteriores.

Debido a la inestabilidad de determinados compuestos estos deben ser analizados en primer lugar de forma inmediata, este es el caso de la determinación de carbonatos y bicarbonatos presentes, así como el valor de pH, conductividad y sólidos disueltos totales (TDS), ya que su valor puede variar en poco tiempo.

A continuación las muestras se separaran en dos fracciones de volumen similar, a una de ellas se debe acidificar con una disolución de  $\text{HNO}_3$  al 10% hasta alcanzar un pH de 2 para estabilizar los cationes metálicos. La segunda fracción no sufre ningún tratamiento en especial. Ambas fracciones se deben almacenar en una nevera a 4°C evitando su exposición a la luz.



### 3.2.2.2. Determinación del valor del pH, conductividad y sólidos totales disueltos (TDS)

La determinación del valor de pH, conductividad y TDS de las aguas de yacimiento se realiza con un multímetro CRISON MM40 con multisensor 50 59 y compensación de temperatura mediante un sensor integrado en la sonda de medida. El multisensor 50 59 puede trabajar como electrodo de pH utilizando como elemento de referencia alambre de plata recubierto con AgCl, diafragma cerámico y gel como electrolito, o como célula de conductividad con electrodos de titanio.

Para llevar a cabo la determinación del pH, conductividad y TDS en primer lugar el multímetro debe ser calibrado, para ello se utilizan los patrones de pH y conductividad proporcionados por el suministrador.

A continuación se introduce el multisensor en las muestras a analizar, manteniendo una agitación constante mediante un agitador magnético y una placa agitadora. El valor de pH, conductividad y TDS aparecerá en la pantalla. Se debe esperar hasta que estos valores se estabilicen. Entre cada medida el electrodo debe ser enjuagado con agua milli Q y se debe secar con un papel limpio antes de ser introducido en la siguiente muestra.

En la figura 3.2. se muestra de forma esquemática el montaje experimental para la determinación del valor del pH, conductividad y TDS. El montaje experimental está compuesto por un multímetro con una sonda que permite la determinación del pH y la conductividad y una placa de agitación para mantener la muestra con agitación permanente durante la medida.

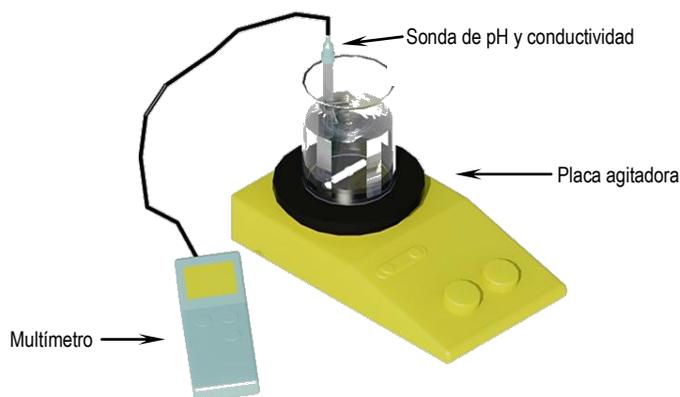


Figura 3.2. Montaje experimental para la determinación de pH, conductividad y TDS.



### 3.2.2.3. Cuantificación de la concentración de carbonatos y bicarbonatos

La determinación analítica de la concentración de carbonatos y bicarbonatos en las muestras de agua se realiza mediante una valoración ácido-base con ácido clorhídrico. El equipo empleado para llevar a cabo el análisis se trata de un titrador automático Methrom Titrando 836. El valor de pH se registra a través de un electrodo Ecotrode plus que permite la medida del pH de disoluciones acuosas en el rango deseado. En la figura 3.3. se muestra de forma esquemática el equipo utilizado.

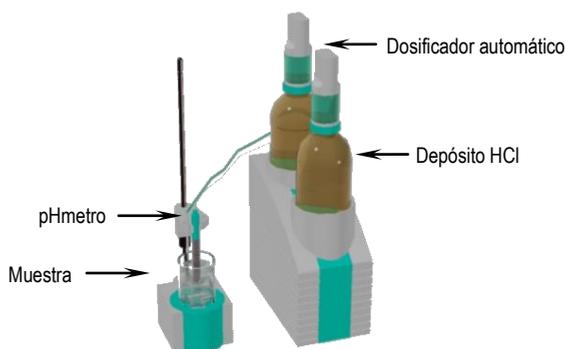


Figura 3.3. Esquema del titrador automático utilizado para la determinación de carbonatos y bicarbonatos.

En primer lugar se debe realizar el calibrado del electrodo de pH mediante patrones proporcionados por el suministrador con un valor de pH de 4 y 7. Una vez que el calibrado del electrodo se ha realizado de forma correcta el siguiente paso consiste en determinar la concentración real del ácido clorhídrico. Para ello se carga el depósito con una disolución comercial de HCl 0,1 M (SIGMA-ALDRICH). La valoración del ácido comercial se realiza utilizando reactivo TRIS como patrón primario, se debe pesar 0,5 g de TRIS en un vaso de precipitados y disolver con agua milli Q y realizar la valoración con el ácido clorhídrico hasta obtener el valor de la concentración real de HCl.

Por último para llevar a cabo la determinación de los carbonatos y bicarbonatos se deben pesar 20 g de muestra previamente filtrada y se registra la variación del pH a medida que se añade un volumen conocido de HCl 0,1 M. La determinación se lleva a cabo mediante dos puntos de equivalencia sucesivos, con el primer punto de equivalencia se determinan los carbonatos y con el segundo la concentración de bicarbonatos. La determinación se realiza por triplicado.



### 3.2.2.4. Cuantificación de la concentración de cloruros, sulfatos y nitratos

Los cloruros, nitratos y sulfatos fueron separados entre ellos y de otras interferencias mediante cromatografía iónica con columna supresora. El equipo empleado se trata de un cromatógrafo iónico compuesto por los siguientes módulos:

- Bomba de impulsión de fase móvil (709-IC Pump): Dicha bomba impulsa la fase móvil hacia la columna. En la línea de la bomba a la columna se encuentra un filtro “peek” y un amortiguador de impulso. Antes de enviarse a la columna la fase móvil se hace pasar por el bucle de muestra. Dicho bucle tiene un volumen de 20  $\mu\text{L}$ . Tras pasar por el bucle, y junto con la muestra analito, se hace pasar a la columna para su análisis. El caudal de trabajo en el cual la bomba puede trabajar se sitúa entre 0,05 y 50 mL/min (caudal de trabajo 0,7mL/min). La fase móvil utilizada se trata de una disolución de carbonato sódico (1 mmol/L) y bicarbonato sódico (3,2 mmol/L).
- 732-IC-Detector: El “732-IC-Detector” es un equipo detector con características conductivas especialmente desarrollado para la cromatografía de iones con una amplia gama operativa y alta sensibilidad para el registro de cromatogramas con supresión química
- 733-IC Separation Center: El “733-IC-Separation Center” es un componente húmedo térmica y electrónicamente aislado que aloja los inyectores, columna, detector, modulo supresor y amortiguador de impulsos controlado y mandado por el 732-IC-Detector. En su interior aloja actualmente la columna siguiente:
  - o COLUMNA: Metrosep A Supp 5 – 250: La columna que se dispone en el laboratorio es una columna de Metrohm ANIÓNICA, es decir, únicamente es capaz de detectar y cuantificar aniones, y está situada en el interior del 733-IC-Separation Center. El modelo concreto es “Metrosep A Supp 5 – 250”: La versión de 250 mm está caracterizada por sus excepcionales propiedades de separación. Un elevado número de platos y excelente simetría de picos hace que sea posible trabajar a bajas concentraciones (ppb) de forma sencilla. La fase estacionaria de la columna se trata de alcohol polivinílico con grupos amonio cuaternario con tamaño de partícula de 5  $\mu\text{m}$ .
- Bomba impulsión soluciones regeneradoras del módulo supresor: 752-Pump Unit: Se trata de una bomba peristáltica bicanal con la que pueden transportarse simultáneamente dos soluciones. Es idónea para el módulo supresor instalado, donde bombea las soluciones de



regeneración y de lavado. El caudal que bombea es entre 0.5 y 0.6 mL/min y trabaja en un máximo de 4 bares. La primera bombea una disolución de ácido sulfúrico 50  $\mu\text{M}$  (para regenerar la resina) y la segunda agua desionizada para lavar los restos de ácido sulfúrico.

La cuantificación se realiza usando como referencia una serie de estándares externos, teniendo en cuenta la contribución del blanco (agua milli Q, usada para las diluciones y la preparación de los patrones). Para llevar a cabo el análisis es necesario realizar diluciones de las muestras con agua milli Q con el objetivo de que la señal proporcionada por el cromatógrafo iónico se encuentre en el intervalo del calibrado realizado para cada anión.

### **3.2.2.5. Cuantificación de la concentración de cationes metálicos y azufre total.**

La determinación cuantitativa de la concentración de cationes metálicos en las aguas de producción se realiza mediante espectroscopía de emisión atómica mediante plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). Para ello se utiliza un equipo ICP VARIAN OES-720.

Los cationes metálicos que se determinan son sodio, calcio, magnesio, potasio, bario, estroncio, cobre, aluminio, zinc, hierro, manganeso y litio. Debido a la gran variabilidad en la concentración de estas especies es necesario realizar calibrados para cada elemento en distintos rangos de concentración así como llevar a cabo diluciones de las muestras para que la señal de emisión atómica se encuentre dentro del intervalo de calibrado preparado para cada elemento.

Además se determina la concentración de azufre total en las muestras mediante ICP-AES. Del mismo modo se realiza los calibrados y diluciones necesarias.

## **3.3. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA SOLUBILIDAD DE INCRUSTACIONES INORGANICAS**

En este apartado se describe el procedimiento experimental desarrollado para la obtención de los datos de solubilidad de las sales más importantes que pueden producir la aparición de incrustaciones inorgánicas durante el proceso de extracción de crudos de petróleo. Se determinará el efecto sobre la solubilidad de distintas variables, como la temperatura, la fuerza iónica y la presencia de iones de distinta naturaleza.

El equipo para llevar a cabo la determinación experimental de la solubilidad de sales inorgánicas se trata de un multirreactor, que permite trabajar hasta con seis experimentos en las mismas condiciones de temperatura, presión y agitación. Cada experimento se lleva a cabo en un matraz esférico de vidrio con un volumen de 250 mL al que se acopla un refrigerante cerrado por la parte superior.



El equipo dispone de un termopar para controlar la temperatura de los experimentos con un intervalo comprendido entre -10 y 450 °C con un error de  $\pm 0,1$  °C.

Previamente a iniciar un nuevo experimento de solubilidad los matraces esféricos y los refrigerantes se deben limpiar con una disolución de ácido nítrico al 10% (p/p), posteriormente se enjuagan con agua Milli Q y se secan en una estufa a 110 °C.

En la tabla A2. de los anexos se muestra un resumen de los distintos sistemas experimentales realizados y las condiciones utilizadas en cada caso, el intervalo de temperaturas estudiado, el entorno iónico y fuerza iónica utilizada.

Se prepara la disolución con el entorno iónico y concentración deseada en matraces aforados de 250 mL. A continuación se pesa en el matraz esférico 2 g de la sal de la que se desea determinar la solubilidad de forma que el sistema se encuentre en condiciones de sobresaturación, se introduce un núcleo de agitación y se enrosca el refrigerante en el matraz. El sistema matraz-refrigerante se coloca en una de las posiciones del multirreactor enroscando la parte superior al tapón roscado, asegurándonos que el sistema queda herméticamente cerrado. Por último se asegura el sistema con la pieza metálica del multirreactor apretándola por presión.

Se repite el mismo procedimiento para el resto de posiciones del equipo.

Se conecta el criostato conectado al multirreactor configurando la temperatura del líquido a 10 °C que actuara a modo de refrigerante de los matraces.

Una vez que se han montados todos los matraces en el multirreactor y el criostato está funcionando de forma correcta, se conecta el multirreactor mediante el botón de conexión, se elige la temperatura deseada en el termopar mediante las flechas de selección. Se conecta la calefacción y la agitación colocando el selector de temperaturas a 150 °C y el selector de agitación a 650 rpm.

En la figura 3.4. se muestra un esquema del equipo utilizado para la determinación experimental de la solubilidad.



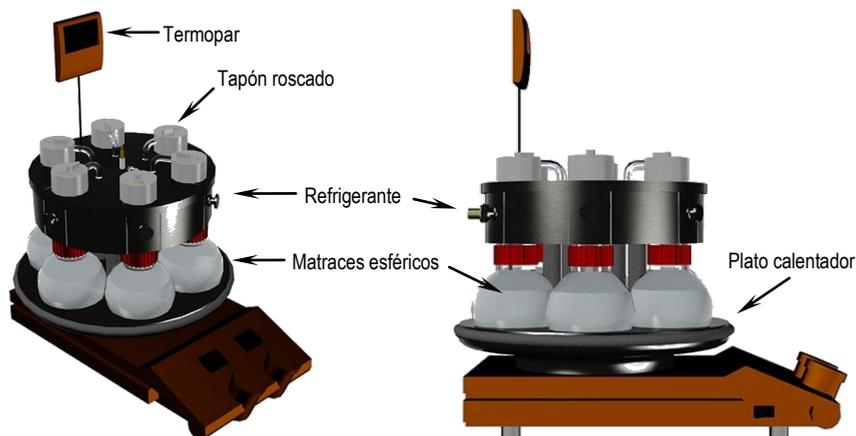


Figura 3.4. Esquema del multireactor.

En primer lugar es necesario determinar el tiempo requerido por cada sal para alcanzar el equilibrio de solubilidad, para ello se fija la temperatura más elevada que se desee estudiar ( $95^{\circ}\text{C}$ ) y cada cierto tiempo se mide el pH, conductividad y se toma muestra para analizar el contenido en calcio, bario o estroncio mediante ICP-AES.

### **Toma de muestra**

La muestra se toma en matraces de 10 mL previamente limpiados con una disolución de  $\text{HNO}_3$  al 10% (p/p), aclarados con agua milli Q y secados en estufa a  $110^{\circ}\text{C}$ . De cada matraz esférico se toman tres muestras para llevar a cabo un análisis de desviación de las medidas.

La toma de muestra se realiza con ayuda de una aguja larga que previamente se ha limpiado con una disolución de  $\text{HCl}$  0,1 N y enjuagada con agua milli Q, jeringas de 1 o 5 mL y filtros de  $0,45\ \mu\text{m}$  luz de malla.

En primer lugar se pesará en una balanza analítica el matraz con su tapón vacío apuntando su peso, sin tarar la balanza, se pincha el septum del matraz del cual se va a tomar la muestra con ayuda de la aguja previamente limpia y con la una de las jeringas se toma una muestra de aproximadamente 1 ó 5 mL. Una vez tomada la muestra se acopla a la jeringa un filtro de  $0,45\ \mu\text{m}$  y se filtra la suspensión directamente en el matraz aforado, se tapa y se pesa en balanza analítica la muestra tomada, anotando su peso, a continuación el matraz se enrasa a 10 mL con agua milli Q y se pesa el enrase añadido. El procedimiento se repite en cada uno de los matraces.



Una vez que se ha alcanzado el equilibrio y se han tomado todas las muestras necesarias se programa la siguiente temperatura deseada y se reanuda la agitación. Se vuelve a esperar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio y se repite el procedimiento de toma de muestra.

Las muestras se analizan mediante espectroscopía de emisión atómica mediante plasma acoplado inductivamente (ICP-AES) en busca de calcio, bario o estroncio en función del sistema estudiado. Para ello se utiliza un equipo ICP VARIAN OES-720; es necesario realizar un calibrado correcto para cada elemento de manera que la señal de intensidad proporcionada por el equipo de emisión atómica se encuentre dentro del intervalo de calibrado realizado.

En la figura 3.5 se muestra un esquema del procedimiento llevado a cabo para la determinación de la solubilidad de las distintas sales inorgánicas.

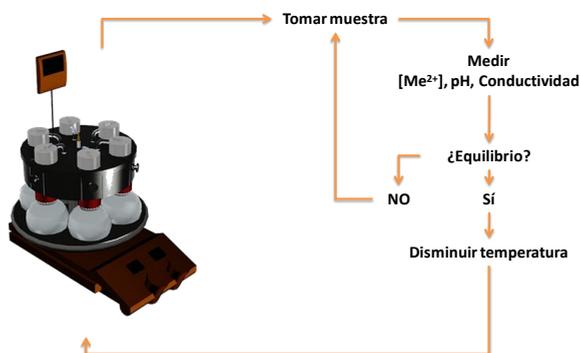


Figura 3.5. Resumen esquemático del procedimiento llevado a cabo para el estudio de solubilidad.

### 3.4. ESQUEMA DE SIMULACIÓN

Una vez obtenidas las diferentes curvas de solubilidad de cada una de las sales implicadas en la precipitación de incrustaciones según el procedimiento descrito en el apartado anterior, se procede a validar los distintos modelos termodinámicos para disoluciones electrolíticas disponibles en el software comercial ASPEN PLUS v7.1.

Para poder llevar a cabo la simulación de forma correcta en las distintas condiciones experimentales se ha desarrollado un esquema de simulación robusto y flexible para que sea capaz de adaptarse a todos los casos estudiados. En la figura 3.6 se muestra el esquema utilizado.



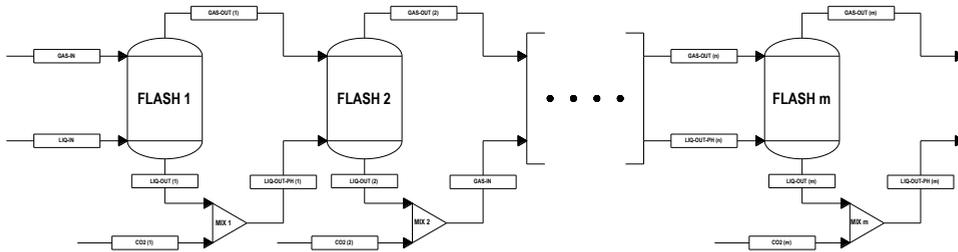


Figura 3.6. Esquema de simulación

En el esquema mostrado anteriormente en la Figura 3.6 se representan distintas etapas del proceso necesario para llevar a cabo la simulación de la solubilidad de las distintas sales estudiadas en las distintas condiciones analizadas. Con el objetivo de que el sistema acuoso alcance el equilibrio termodinámico con la fase gas y la fase sólida presente se utiliza un sistema FLASH en las condiciones de temperatura y presión deseadas. A este primer equipo FLASH se le introducen dos corrientes, la primera de ellas GAS-IN se trata de la fase gaseosa a 25 °C y 1 bar de presión y con el volumen medido experimentalmente en cada caso, esta fase puede estar formada por aire, CO<sub>2</sub> o cualquier mezcla gaseosa que se desee.

Por la parte inferior del FLASH se introduce la corriente líquida, LIQ-IN, a 25 °C y 1 bar y con un volumen de 250 mL, esta corriente está formada por la disolución con la composición iónica deseada y la sal cuya solubilidad se desea estudiar en fase sólida.

Una vez que ambas corrientes se ponen en contacto en el FLASH estas alcanzan el equilibrio termodinámico calculado por el modelo termodinámico elegido, NRTL para electrolitos, Pitzer o Bromley-Pitzer; la salida del FLASH está formada por dos corrientes una de ellas gaseosa GAS-OUT (1) a la temperatura y presión fijadas en el FLASH y formada principalmente por la fase gaseosa introducida cuya composición se puede ver modificada en función de si esta fase influye o no en la disolución de la sal o no y vapor de agua proveniente de la vaporización de la fase líquida. Una segunda corriente abandona el FLASH por la parte inferior (LIQ-OUT (2)), en este caso se trata de una mezcla de fases sólida y líquida en equilibrio a la temperatura y presión fijada en el separador FLASH, será, por lo tanto, en esta fase líquida en la que se determinará la solubilidad de cada uno de las sales en cada una de las condiciones estudiadas. Si fuese necesario realizar un ajuste de pH de esta disolución con el objetivo de que tenga valores



similares al experimental, se introduce una cantidad variable de CO<sub>2</sub> puro y se mezcla mediante un mezclador (MIX 1) con la corriente líquida que abandona el FLASH hasta que el pH de esta disolución alcanza el valor deseado, siendo la corriente que abandona este mezclador en la que se determina el valor de solubilidad (LIQ-OUT-PH (1)).

Al tratarse de un proceso en serie, las corrientes de salida del FLASH 1 o el MIX 1 se introducen en un segundo equipo FLASH (FLASH 2) con las condiciones de temperatura y presión de la siguiente etapa. El proceso se repite hasta alcanzar las condiciones experimentales finales en el FLASH m.

### 3.5. ESTUDIO DE INHIBIDORES QUÍMICOS DE FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES INORGÁNICAS

Uno de los métodos más utilizados para prevenir y evitar la formación de incrustaciones es el uso de aditivos inhibidores de la aparición de scales. Todos los mecanismos de inhibición química involucrados en el control efectivo de la deposición de incrustaciones requieren la incorporación de un grupo ligando activo en coordinarse con los metales de la incrustación y formar complejos. Esta necesidad frecuentemente, pero no siempre, exige que el inhibidor químico reemplace el grupo ligando aniónico de la sal que forma la incrustación.

La sustitución de los ligandos aniónicos se puede lograr mediante la introducción de químicos con aniones más fuertes, como sulfatos o fosfonatos para el caso de incrustaciones de carbonatos. La sustitución puede ser llevada a cabo mediante dianiones concertados geoméricamente, por ejemplo, diglicolatos o diacetatos para sales de carbonatos, y combinando efectos no iónicos de aniones, por ejemplo compuestos quelantes de EDTA para carbonatos y sulfatos. La sustitución de ligandos no iónicos puede también alterar la morfología de las incrustaciones sin la sustitución de grupos aniónicos.

El método utilizado más común para determinar la efectividad de un inhibidor químico de la formación de incrustaciones se conoce como "*Static bottle test*", este método se basa en juntar una disolución en la que está presente el catión metálico con una segunda disolución en la que está presente al grupo aniónico que forma la incrustación en presencia de distintas concentraciones de inhibidor. A continuación se debe calentar la mezcla a la temperatura de estudio deseada durante un tiempo determinado, normalmente 24 horas.

Debido a la elevada duración que implica la realización de este método, en el presente trabajo se ha desarrollado un método alternativo para llevar a cabo la discriminación de distintos aditivos inhibidores de la formación de scales.



El mecanismo principal por el que actúan la mayoría de los aditivos es el bloqueo del crecimiento de cristal evitando así la sedimentación de los depósitos formados, se ha desarrollado un procedimiento basado en la medición del tamaño de partículas que aparecen al mezclar dos disoluciones saturadas de los distintos metales y grupos aniónicos que forman la incrustación en presencia de los aditivos determinando su efectividad en función del desplazamiento que se produce en las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas respecto a un blanco en el que no está presente los aditivos.

Para validar el nuevo método se ha determinado la efectividad obtenida para cinco aditivos comerciales proporcionados por REPSOL mediante el método tradicional y se ha comparado con la efectividad obtenida por el método de la determinación del tamaño de partícula.

En primer lugar se analizarán los aditivos comerciales para determinar su concentración de principio activo, presencia y concentración de fósforo y naturaleza del inhibidor.

### **3.5.1. Determinación de la efectividad de inhibidores mediante "Static Bottle Test"**

En este apartado se va a describir los procedimientos llevados a cabo para determinar la efectividad de distintos inhibidores de formación de incrustaciones mediante "Static Bottle Test". El procedimiento seguido es distinto para el caso del estudio de incrustaciones de carbonatos o si se analizan los aditivos para el caso de incrustaciones de sulfatos debido a que su formación se debe a causas diferentes.

#### **3.5.1.1. "Static Bottle Test" para incrustaciones de carbonatos**

La determinación de la efectividad de los inhibidores para incrustaciones de carbonatos según el método "Static Bottle Test" se realiza según la norma NACE INTERNACIONAL TM0374-2007 *"Laboratory screening test to determine the ability of scale inhibitors to prevent the precipitation of calcium sulfate and calcium carbonate from solution (for oil and gas production systems)"*

El procedimiento descrito en esta norma es el siguiente:

En primer lugar es necesario preparar dos disoluciones con agua milli Q con las siguientes composiciones:

- Disolución de calcio: Disolver 12,50 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 3,68 g de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y 33,00 g de NaCl en un litro de agua milli Q.



- Disolución de bicarbonato: Disolver 7,36 g de  $\text{NaHCO}_3$  y 33,00 g de  $\text{NaCl}$  en un litro de agua milli Q.

Las dos disoluciones deben ser filtradas a vacío a través de un filtro de nylon de  $0,45 \mu\text{m}$  para eliminar las posibles partículas de materiales insolubles que hayan podido quedar en suspensión tras la disolución completa de los distintos reactivos y así obtener resultados consistentes.

A continuación ambas disoluciones se saturan con  $\text{CO}_2$  inmediatamente antes de usar. La saturación se lleva a cabo a temperatura ambiente burbujando  $\text{CO}_2$  a través de un difusor de vidrio sumergido en el fondo del contenedor. Un caudal de 250 mL/min de  $\text{CO}_2$  durante 30 min es suficiente para saturar más de un litro de disolución simultáneamente.

Además de estas disoluciones es necesario preparar disoluciones madre de los aditivos que se desean estudiar. Se preparan dos disoluciones, la primera de ellas se prepara con una concentración de 0,1% en peso de principio activo, y la segunda con una concentración del 1% en peso de principio activo. Para ello se pesa la cantidad necesaria del producto comercial y se diluye con la cantidad necesaria de agua milli Q. Para evitar la existencia de partículas insolubles estas disoluciones se filtran a través de un filtro de nylon de  $0,45 \mu\text{m}$ .

Una vez preparadas todas las disoluciones necesarias para llevar a cabo el test se pipetea la cantidad deseada de inhibidor en botellas de 125 mL utilizando las disoluciones del 0,1% y del 1% de inhibidor según sea necesario. La dilución del 0,1% en peso debe ser usada en aquellos casos en los que la concentración de inhibidor deseada sea menor a 10 mg/L. Cada test se realiza por duplicado.

Añadir 50 mL de la disolución de bicarbonato a las botellas. A continuación añadir 50 mL de la disolución de calcio, consiguiendo una relación de mezcla  $R = \text{DON}_{\text{Ca}}/\text{DON}_{\text{HCO}_3} = 1$ . Cerrar las botellas inmediatamente y agitar enérgicamente para conseguir una mezcla adecuada de las dos disoluciones y del aditivo.

Las botellas se colocan en una estufa a  $70^\circ\text{C}$  durante 24 h. Una vez pasado este tiempo se retiran las botellas de la estufa evitando agitar las botellas. Las botellas se dejan enfriar hasta alcanzar una temperatura de  $25^\circ\text{C}$  durante un tiempo no superior a dos horas.

Tomar 1 mL de la disolución evitando la transferencia de cristales de carbonato de calcio y diluyéndolos en una disolución de 10000 ppm de  $\text{Na}^+$ . A continuación medir la concentración de calcio en cada una de las muestras mediante ICP-AES.

El porcentaje de inhibición se calcula según la siguiente ecuación:



$$\% \text{ Inhibición} = \frac{C_I - C_B}{C_0 - C_B} \cdot 100$$

$C_0$  = Concentración de calcio inicial ( $t = 0$ ).

$C_I$  = Concentración de calcio tras 24 h a  $70^\circ\text{C}$ .

$C_B$  = Concentración de calcio del blanco (0 mg/L de inhibidor)

En el presente trabajo además de las condiciones establecidas en la norma se han estudiado otros valores de temperatura (25 y  $50^\circ\text{C}$ ) y otras relaciones de mezcla distintas ( $R = 0,33$  y  $R = 3$ ). Se han estudiado cinco aditivos comerciales en un intervalo de concentraciones de principio activo de inhibidor comprendido entre 2 y 100 mg/L.

En la Figura 3.7. se muestra un esquema del procedimiento realizado:

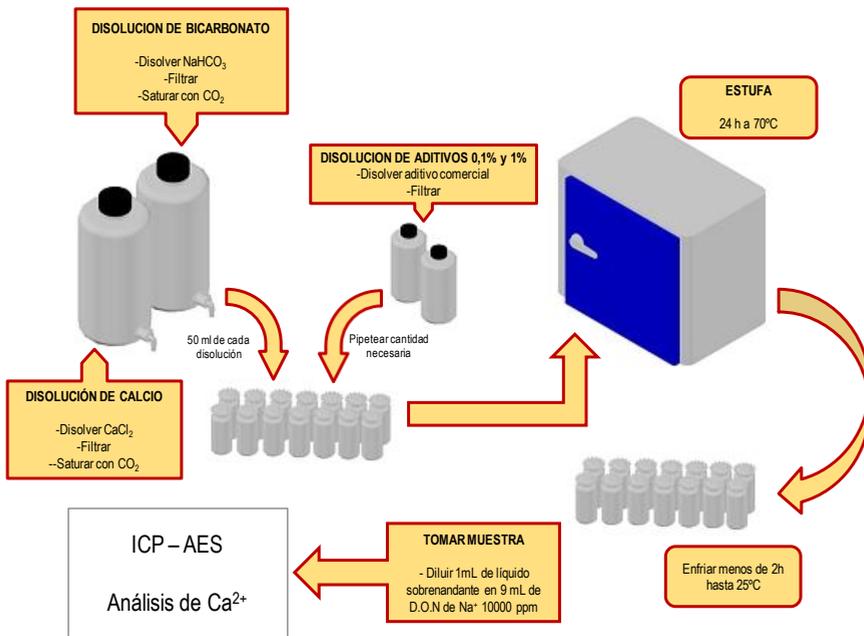


Figura 3.7. Resumen esquemático del procedimiento "Static Bottle Test" para carbonato de calcio.



### 3.5.1.2. "Static Bottle Test" para incrustaciones de sulfatos

El procedimiento realizado para llevar a cabo la determinación de la efectividad de los distintos aditivos inhibidores del desarrollo de incrustaciones de sulfatos se basa en el procedimiento desarrollado por Sorbie y col., 2006.

Debido a que las incrustaciones de sulfatos aparecen debido a la mezcla incompatible de aguas de distinta naturaleza y composición en este procedimiento se determina la efectividad de los aditivos utilizando aguas con composiciones iónicas similares a las de agua de mar y a las de agua de yacimiento.

En primer lugar es necesario llevar a cabo la síntesis de las dos aguas que formaran las incrustaciones de sulfato de calcio, bario o estroncio. Para ello se utiliza la composición de unas aguas modelos de mar (SW) y agua de formación (FW). A continuación en las tablas 3.2. y 3.3. se muestra la composición de las aguas utilizadas.

**Tabla 3.2. Composición del agua de mar sintética (SW) utilizada en la determinación de efectividad de inhibidores para sulfato de calcio, bario y estroncio.**

<b>Cationes</b>	<b>Aniones</b>
Sodio ( $Na^+$ ) - 10890 mg/L	Cloruros ( $Cl^-$ ) - 19766 mg/L
Potasio ( $K^+$ ) - 460 mg/L	Sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) - 2960 mg/L
Magnesio ( $Mg^{2+}$ ) - 1368 mg/L	Nitratos ( $NO_3^-$ ) - 0 mg/L
Calcio ( $Ca^{2+}$ ) - 428 mg/L	Carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) - 0 mg/L
Bario ( $Ba^{2+}$ ) - 0 mg/L	Bicarbonatos ( $HCO_3^-$ ) - 0 mg/L
Estroncio ( $Sr^{2+}$ ) - 0 mg/L	

**Tabla 3.3. Composición del agua de formación sintética (FW) utilizada en la determinación de efectividad de inhibidores para sulfato de calcio, bario y estroncio.**

<b>Cationes</b>	<b>Aniones</b>
Sodio ( $Na^+$ ) - 29370 mg/L	Cloruros ( $Cl^-$ ) - 52360 mg/L
Potasio ( $K^+$ ) - 372 mg/L	Sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) - 11 mg/L
Magnesio ( $Mg^{2+}$ ) - 504 mg/L	Nitratos ( $NO_3^-$ ) - 0 mg/L
Calcio ( $Ca^{2+}$ ) - 2809 mg/L	Carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) - 0 mg/L
Bario ( $Ba^{2+}$ ) - 252 mg/L	Bicarbonatos ( $HCO_3^-$ ) - 720 mg/L
Estroncio ( $Sr^{2+}$ ) - 574 mg/L	

La síntesis de las dos aguas utilizadas se realiza de forma análoga al procedimiento descrito en el apartado 3.2.1. del presente apartado de materiales y procedimientos. A continuación, en la Figura 3.8., se muestra un esquema a modo de resumen de los pasos que se deben seguir para llevar a cabo la correcta preparación de las distintas aguas sintéticas.



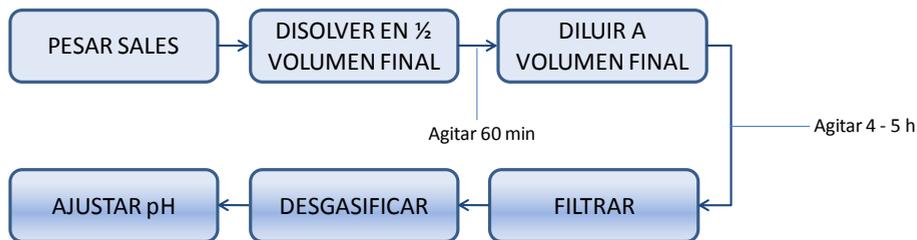


Figura 3.8. Resumen esquemático para la preparación de aguas sintéticas.

Una vez que las dos aguas están preparadas, a continuación se prepara una disolución madre de 1000 ppm del principio activo del aditivo que se desea estudiar, utilizando agua de mar como diluyente. Para ello se pesa en una balanza analítica la cantidad necesaria del producto comercial y se enrasa hasta el volumen final deseado con el agua de mar sintética preparada anteriormente; a partir de esta disolución madre de aditivo se preparan disoluciones del mismo aditivo con las concentraciones deseadas.

Con la ayuda de una probeta graduada se trasvasa el volumen deseado de la mezcla SW-SI a botellas de plástico.

Se debe preparar una disolución tampón disolviendo en 100 mL de agua milli Q 13,60 g de acetato de sodio trihidrato y 0,5 g de ácido acético, esta disolución permitirá mantener el pH constante en valores aproximados de 5,5 y así evitar la precipitación de carbonatos durante todo el desarrollo del experimento.

Añadir a las botellas de plástico que contienen la mezcla SW-SI 1 mL de disolución tampón por cada 100 mL de volumen final de la mezcla.

A continuación añadir la cantidad necesaria de agua de formación sintética (FW), cerrar las botellas de plástico y agitar enérgicamente para conseguir una correcta mezcla de las dos aguas y el inhibidor.

Antes de someter la muestra a temperatura se debe tomar 1 mL del líquido para conocer la concentración de calcio, bario, estroncio y fósforo antes de que se produzca la precipitación.

A continuación las botellas se introducen en una estufa a la temperatura deseada durante 24 h. Pasado este tiempo se pipetea 1 mL de la disolución sobrenadante y se disuelve en 9 mL de una disolución de 10000 ppm de  $\text{Na}^+$ . Estas muestras se analizan mediante espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES), para conocer su concentración en calcio, bario, estroncio y fósforo y calcular la efectividad de los aditivos para evitar la precipitación de sulfato de calcio, bario o estroncio según la siguiente ecuación:



$$\% \text{ Inhibición} = \frac{C_I - C_B}{C_0 - C_B} \cdot 100$$

$C_0$  = Concentración de calcio, bario o estroncio inicial ( $t = 0$ ).

$C_I$  = Concentración de calcio, bario o estroncio tras calentamiento durante 24 h a la temperatura deseada.

$C_B$  = Concentración de calcio, bario o estroncio del blanco (0 mg/L de inhibidor)

En esta investigación se ha analizado la efectividad de cinco aditivos inhibidores comerciales proporcionados por REPSOL a tres temperaturas distintas (25, 50 y 75°C) con tres relaciones de mezcla de agua de mar y agua de formación ( $R = \text{SW/SF}$ ),  $R = 0,33$ ;  $R = 1$  y  $R = 3$  y en un intervalo de concentraciones comprendido entre 2 y 100 ppm realizando cada ensayo por duplicado.

A continuación en la Figura 3.9. se muestra un resumen esquemático del procedimiento desarrollado.

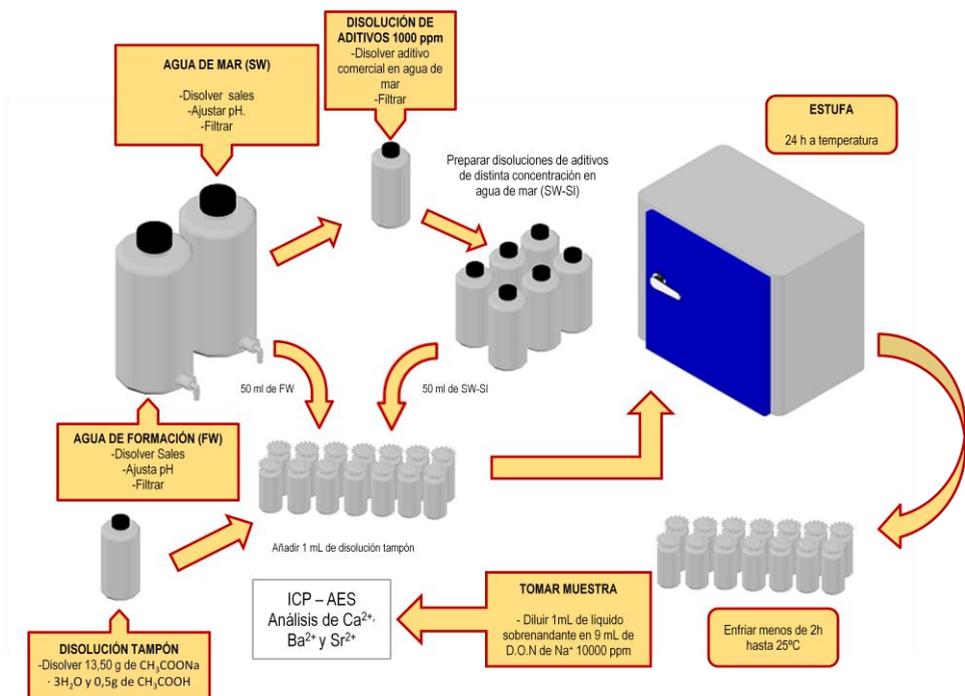


Figura 3.9. Resumen esquemático del procedimiento "Static Bottle Test" para incrustaciones de sulfato.



### 3.5.2. Determinación de la efectividad de inhibidores mediante distribuciones de tamaños de partícula (PSD)

Debido a que el principal mecanismo por el que actúan los aditivos inhibidores de incrustaciones e impedir o bloquear el crecimiento del cristal, se ha desarrollado un procedimiento para llevar a cabo la determinación de la efectividad de los distintos inhibidores comerciales proporcionados por REPSOL para evitar la formación de carbonato de calcio y de sulfato de calcio, bario o estroncio mediante el análisis de las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas en presencia de estos aditivos, comparándolas con la distribución de tamaño de partícula de los sólidos obtenidos en ausencia de aditivos (blanco).

En este apartado se describirá de forma detallada el procedimiento experimental desarrollado para llevar a cabo el análisis del tamaño de partícula y así poder discriminar cual de los aditivos proporcionaría mejores resultados en campo de un método más rápido que en el caso del "Static Bottle Test".

#### 3.5.2.1. Discriminación de inhibidores mediante difracción láser (LD)

El procedimiento se basa en obtener un precipitado sólido de la sal que se desea estudiar mediante la unión de dos disoluciones, una de ellas conteniendo el catión metálico ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  o  $\text{Sr}^{2+}$ ) y una segunda disolución que contenga el grupo aniónico ( $\text{CO}_3^{2-}$  o  $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Al unir ambas disoluciones se obtiene una disolución sobresaturada produciéndose así la precipitación del sólido deseado. La presencia de inhibidores en el medio de precipitación provoca la formación de cristales de mayor o menor tamaño en función de la efectividad de cada uno de los inhibidores estudiados. En función de la sal que se desee estudiar las disoluciones de partida tendrán composiciones distintas. A continuación en la tabla 3.4. se muestra un resumen de la composición de las distintas disoluciones que son necesarias preparar.

Tabla 3.4. Cantidad de cada sal para preparar las disoluciones de partida.

	<b>Disolución 1</b> <b>(<math>\text{Ca}^{2+}</math>)</b>	<b>Disolución 2</b> <b>(<math>\text{Ba}^{2+}</math>)</b>	<b>Disolución 3</b> <b>(<math>\text{Sr}^{2+}</math>)</b>	<b>Disolución 4</b> <b>(<math>\text{CO}_3^{2-}</math>)</b>	<b>Disolución 5</b> <b>(<math>\text{SO}_4^{2-}</math>)</b>
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	29,40 g/L	0,00 g/L	0,00 g/L	0,00 g/L	0,00 g/L
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,00 g/L	48,86 g/L	0,00 g/L	0,00 g/L	0,00 g/L
$\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,00 g/L	0,00 g/L	53,32 g/L	0,00 g/L	0,00 g/L
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0,00 g/L	0,00 g/L	0,00 g/L	15,90 g/L	0,00 g/L
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0,00 g/L	0,00 g/L	0,00 g/L	0,00 g/L	21,31 g/L
$\text{NaCl}$	33,00 g/L	33,00 g/L	33,00 g/L	33,00 g/L	33,00 g/L
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,68 g/L	3,68 g/L	3,68 g/L	0,00 g/L	0,00 g/L

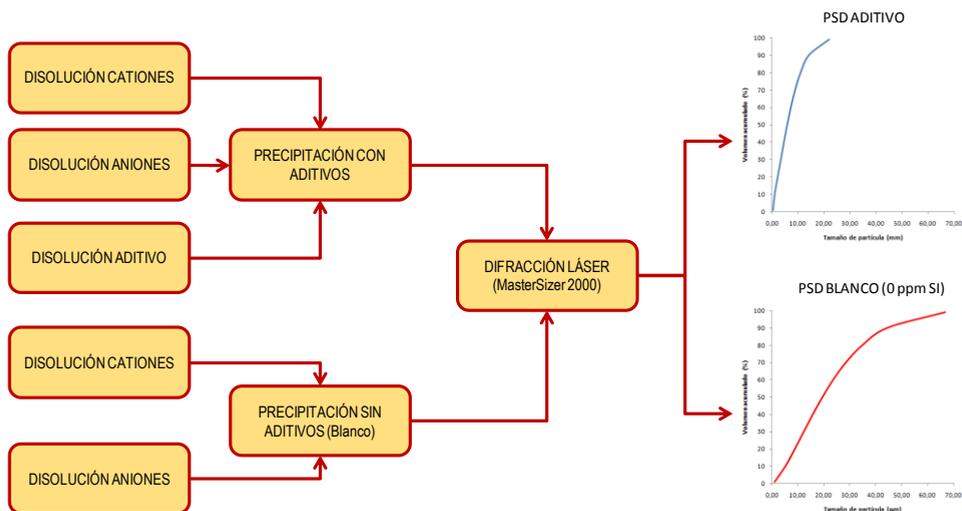


La presencia de cloruro de sodio y cloruro de magnesio es necesaria para que el medio en el que se forma el precipitado tenga una fuerza iónica y composición similar al agua de mar, de formación o a la mezcla, ya que es en este tipo de medios donde se produce la formación de incrustaciones. Todas las disoluciones deben ser filtradas previamente a ser utilizadas a través de un filtro de 0,45 mm de nylon para eliminar la presencia de partículas sólidas que puedan actuar como semillas para el crecimiento de los cristales.

Una vez preparadas las disoluciones deseadas en cada caso se mezcla en presencia de una determinada cantidad de inhibidor comercial de tal forma que se obtenga en la mezcla la concentración de principio activo necesaria en cada caso.

Al unirse las disoluciones se produce un precipitado, este precipitado se debe analizar mediante difracción láser de forma inmediata para determinar la distribución del tamaño de las partículas formadas. La medición del tamaño de partículas se realiza en un difractor láser MASTERSIZER 2000 de la casa Malvern Instruments.

En la Figura 3.10. se muestra un esquema del proceso necesario para la obtención de las distintas distribuciones de tamaño de partícula.



**Figura 3.10. Resumen esquemático del procedimiento para la determinación del porcentaje de inhibición de aditivos mediante difracción láser.**

Una vez obtenidas las distintas distribuciones de tamaño de partícula, la efectividad de cada uno de los aditivos utilizados se calculará en función del desplazamiento obtenido de estas curvas de distribución respecto a un blanco (en ausencia de aditivo inhibidor).



Para ello se realiza el cálculo del momento de orden 1 de cada una de las distribuciones de tamaño de partícula obtenida y se calcula el porcentaje de reducción en función del momento de orden uno obtenido para el blanco mediante la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Reducción} = \frac{T_{\text{BLANCO}} - T_{\text{ADITIVO}}}{T_{\text{BLANCO}}} \cdot 100$$

Por último es necesario llevar un análisis cristalográfico de los distintos sólidos obtenidos para determinar si se ha producido cambio en la estructura cristalina de los sólidos debido a la presencia de los aditivos. El análisis cristalográfico se realiza mediante las siguientes técnicas de caracterización de sólidos:

### 3.5.2.2. Técnicas de caracterización de sólidos

#### *Difracción de rayos X (DRX)*

La aplicación de esta técnica proporciona información sobre la estructura cristalina de los sólidos precipitados en cada uno de los experimentos debido a la elevada cristalinidad que estos sólidos poseen.

Los difractogramas de Rayos X de los sólidos se realizaron en un equipo PHILIPS X'PERT MPD empleando radiación  $K\alpha$  del Cu con una intensidad de 40 mA y un potencial de 450 kV, junto con un monocromador secundario de grafito. Los análisis para los sólidos cristalinos sintetizados se realizaron con un tamaño de paso de  $0,02^\circ$  en el intervalo  $2^\circ < 2\theta < 50^\circ$ . La realización de medidas a alto ángulo permite tiempos de contaje de 1 segundo, que son suficientes para obtener una buena relación señal/ruido.

#### *Microscopía electrónica de barrido (SEM)*

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para determinar la morfología de los sólidos preparados. Utilizando la microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtiene información acerca del tamaño y la morfología de las partículas de los materiales obtenidos.

Las microfotografías SEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido ambiental (ESEM) tipo PHILIPS XL30 ESEM.FEI, dotado de un filamento de wolframio que proporciona una corriente de 250  $\mu\text{A}$  y un potencial acelerador de 20 kV.





# 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

---



Como se ha explicado en la presente memoria, el principal objetivo de este trabajo es el estudio de la precipitación de incrustaciones inorgánicas cuando se extraen de forma conjunta el crudo de petróleo y agua del yacimiento.

El principal estudio que se realizará será la validación de diversos modelos termodinámicos para sistemas electrolíticos con aplicaciones en la formación de incrustaciones inorgánicas durante la extracción conjunta de crudo de petróleo con el agua de producción.

Para poder llevar a cabo la consecución de este objetivo es necesario conocer con gran exactitud la composición iónica de las distintas aguas de producción que pueden acompañar al crudo de petróleo, por lo que en primer lugar se presentan los resultados más relevantes de los distintos análisis realizados en la URJC de distintas aguas de composiciones conocidas sintetizadas en el laboratorio y de aguas de formación y de mar proporcionadas por REPSOL.



Para poder validar los modelos termodinámicos disponibles en los softwares de simulación es imprescindible tener un conocimiento preciso de la solubilidad de las diferentes sales que forman las incrustaciones inorgánicas. Se realizará un estudio de las variables más importantes que pueden influir en la solubilidad de las principales incrustaciones inorgánicas (T, pH, fuerza iónica, etc.), así como la solubilidad de distintas sales inorgánicas de forma conjunta.

A partir de los datos de solubilidad obtenidos se pondrá a punto un esquema de simulación con el que poder comprobar la validez de los distintos modelos termodinámicos para sistemas electrolíticos disponibles. Además de realizar la validación de los distintos modelos termodinámicos mediante los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, se realizarán distintas simulaciones de datos bibliográficos en condiciones distintas a las estudiadas en el laboratorio.

Un segundo objetivo de la presente investigación es el estudio de la prevención de la aparición de incrustaciones inorgánicas mediante la adición de aditivos químicos.

El procedimiento tradicional para discernir entre el uso de distintos aditivos comerciales se trata de un procedimiento lento y costoso, durante la presente investigación se estudiarán métodos alternativos al método tradicional, que proporcionen resultados similares y reduzcan, principalmente el tiempo necesario para llevar a cabo la discriminación. Debido a que la mayoría de estos aditivos actúan provocando una disminución del tamaño partículas formadas durante la precipitación de incrustaciones inorgánicas de diferentes formas se estudiará el tamaño de partículas obtenido en la precipitación de las distintas sales inorgánicas en distintas condiciones de temperatura, fuerza iónica, presencia de aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones, etc.

## **4.1. ANÁLISIS DE AGUAS**

El primero de los objetivos de este trabajo, es la implantación de un procedimiento para llevar a cabo la determinación de la composición iónica del agua que acompaña al crudo de petróleo durante el proceso de extracción con el fin de conocer las condiciones de fuerza iónica, presencia de otros iones metálicos, etc., que influyen en la precipitación de las distintas sales inorgánicas.

Las técnicas utilizadas para la determinación cuantitativa de las especies más relevantes presentes en aguas de producción se han descrito en el apartado 3.1 de la sección de Materiales y procedimientos.



A continuación se presentan los resultados obtenidos de los distintos análisis realizados a varias aguas de composición conocida, aguas reales de formación y de mar de distintos pozos petrolíferos proporcionadas por REPSOL.

Debido a las distintas condiciones en las que se han formado las aguas subterráneas que acompañan al crudo en el yacimiento, la composición de las aguas de formación presenta una gran variabilidad.

Además se debe tener en cuenta que en muchas ocasiones para incrementar y mejorar la extracción del crudo remanente en los yacimientos se utiliza la inyección de agua de mar para mantener la presión del yacimiento y permitir la continuidad de la extracción del crudo de petróleo, por lo que con el crudo de petróleo se puede extraer de forma conjunto tanto el agua de formación, agua de mar o una mezcla de los dos tipos de agua.

El conocimiento de la composición de este tipo de agua es vital para el estudio de la formación de incrustaciones inorgánicas, ya que todas ellas se forman por cambios en las condiciones de presión, temperatura o composición de estas aguas.

Con el objetivo de poner a punto una serie de técnicas para llevar a cabo un correcto análisis de aguas, se han sintetizado aguas con composiciones similares a partir de datos bibliográficos y de análisis de aguas proporcionados por Repsol según el procedimiento descrito en el apartado de materiales y procedimientos.

En la Tabla 4.1 se muestra la composición iónica de las distintas aguas sintetizada.

**Tabla 4.1. Composición iónica teórica de las aguas analizadas.**

AGUA	NATURALEZA	[Na <sup>+</sup> ] ppm	[Ca <sup>2+</sup> ] ppm	[K <sup>+</sup> ] ppm	[Mg <sup>2+</sup> ] ppm	[Ba <sup>2+</sup> ] ppm	[Sr <sup>2+</sup> ] ppm	[Cl <sup>-</sup> ] ppm	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] ppm	[HCO <sub>3</sub> ] ppm
1	Mar	10890	428	460	1368	0	0	19766	2960	1125
2	Mar	10560	437	544	1507	0	6,8	19800	2356	141
3	Mar	11470	400	395	1340	0	8	20511	2790	155
4	Formación	31275	5038	654	379	269	771	60412	0	145
5	Formación	15000	1900	470	185	2,6	95	27100	401	401
6	Formación	19175	1131	44425	83	0	20	60000	11510	1234
7	Formación	72055	8226	3802	1822	38	2557	140141	53	1098
8	Formación	24056,5	1022,75	369,25	163,25	151	218,25	38083	17,5	820
9	Mezcla	18780	815	435	410	17	110	31480	760	780
10	Mezcla	17760	695	310	480	14	90	28750	985	685

Como se puede apreciar en la tabla mostrada anteriormente la composición de las aguas estudiadas durante la presente investigación presenta una gran variabilidad en cuanto a la concentración y número de especies presentes en función de su origen.

Los principales iones presentes en todos los tipos son los aniones cloruros y los cationes sodio representando en la mayoría de los casos en torno al 90% de la composición iónica total.



Sin embargo se observan diferencias en cuanto a las concentraciones de estos iones en función de la naturaleza de cada agua. Para el caso de las aguas de mar la concentración de iones sodio está cercana a 10000 mg/L mientras que para el caso de las aguas de formación esta concentración puede llegar a superar los 72000 mg/L. De manera análoga ocurre con la concentración de iones cloruro ya que en aguas de mar presenta valores de aproximadamente 20000 mg/L mientras que en aguas cuya naturaleza son pozos de petróleo su concentración puede llegar a alcanzar los 140000 mg/L.

Además cabe destacar la mayor presencia de iones sulfato en las aguas de mar (en torno a 2500 mg/L) mientras que, salvo casos excepcionales, la concentración de este grupo aniónico en aguas de formación es muy baja o incluso nula. Si se analiza la presencia de los cationes estroncio y bario se observa que en el agua de mar su concentración es cero o muy baja, mientras que en las aguas de formación se pueden alcanzar valores relativamente altos. Cabe destacar el agua número 6 que presenta una elevada concentración de potasio y sulfato respecto al resto de aguas. Este agua es un caso especial, de elevada salinidad y es interesante llevar a cabo su estudio para cubrir el mayor número de casos posibles.

Estudiando el resto de cationes y aniones se puede concluir que la concentración de iones calcio, potasio y bicarbonato es menor en las aguas de mar que en las de formación mientras que la concentración de cationes magnesio en el agua de mar es mayor que en el agua de formación.

Como se ha comentado anteriormente el conocimiento exhaustivo de estas concentraciones es vital para el estudio de la formación de scales, ya que por ejemplo la concentración de sulfatos en el agua de mar va a determinar la cantidad de sulfato de estroncio y la de sulfato de bario que se puede formar cuando se juntan aguas de mar y de formación en el fondo del pozo como tratamiento de recuperación mejorada del petróleo, así como el conocimiento de la concentración de bicarbonatos y calcio en el agua de formación es necesaria para conocer bajo qué condiciones de presión y temperatura estos iones alcanzarán el nivel de sobresaturación y por lo tanto precipitará el carbonato de calcio.

En primer lugar se sintetizaron las distintas aguas mostradas en la Tabla 4.1 siguiendo la metodología mostrada en el capítulo 3 de materiales y procedimientos. En este punto es importante analizar la existencia de sólidos sin disolver o que hayan podido precipitar al unirse las distintas sales. En la Tabla 4.2 se muestra el estado de cada una de las aguas sintetizadas.



Tabla 4.2. Estado de las distintas aguas sintéticas antes y después de filtrar.

AGUA	NATURALEZA	ESTADO	ESTADO
		(Antes de filtrar)	(Después de filtrar)
1	Mar	CLARA	CLARA
2	Mar	CLARA	CLARA
3	Mar	CLARA	CLARA
4	Formación	CLARA	CLARA
5	Formación	CLARA	CLARA
6	Formación	TURBIA	CLARA
7	Formación	TURBIA	CLARA
8	Formación	CLARA	CLARA
9	Mezcla	CLARA	CLARA
10	Mezcla	CLARA	CLARA

La mayoría de las aguas sintetizadas no presentan sólidos en suspensión tras llevar a cabo su síntesis, solo existen dos aguas que en las condiciones en las que han sido preparadas no son estables y forman precipitados. Es importante tener en cuenta la formación de estos sólidos en las aguas 6 y 7 ya que el posterior análisis se realizó sobre el líquido por lo que la composición analizada no debería ser igual a la composición de partida ya que parte de los iones se han eliminado de la disolución en los sólidos filtrados.

Una vez las distintas aguas han sido sintetizadas se procede a realizar la determinación del valor del pH, sólidos totales en disolución (TDS), carbonatos y bicarbonatos, aniones y cationes según el procedimiento descrito en el capítulo anterior.

Además de mostrar los resultados obtenidos para las distintas especies y parámetros analizados para cada una de las aguas sintetizadas se mostrarán los resultados más representativos sobre el tratamiento previo realizado para conseguir un correcto mantenimiento de las muestras de tal forma que los análisis puedan ser repetidos si son necesarios durante un periodo de tiempo no superior a seis meses. En este caso es importante cerciorarse de que la presencia de  $\text{HNO}_3$  no afecta a la medida correcta de los cationes y que este tratamiento es efectivo para conservar la muestra de agua durante el tiempo establecido.

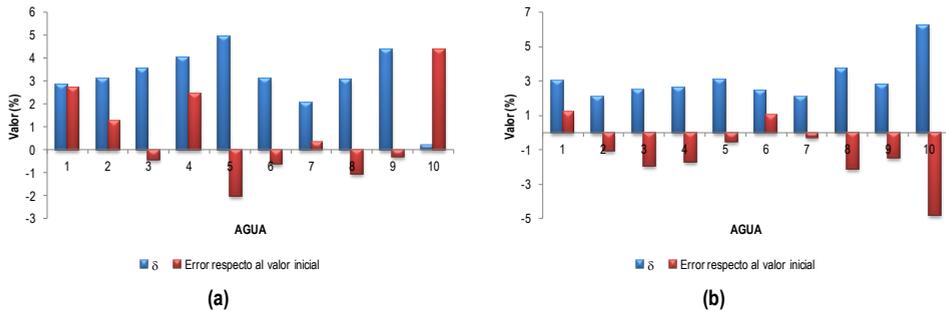
#### 4.1.1. Análisis de cationes metálicos

En primer lugar se ha determinado la concentración de las especies catiónicas presentes en las aguas sintetizadas. Con el objetivo de determinar si la adición de  $\text{HNO}_3$  para conseguir un mantenimiento adecuado de las muestras no afecta a la concentración medida, las aguas se separaron en dos fracciones de volúmenes similares. Una de las fracciones se le añadió la cantidad necesaria de  $\text{HNO}_3$  al 10% hasta alcanzar un valor de pH inferior a 2 y la segunda fracción no se somete a ningún tratamiento en especial.

Ambas fracciones son analizadas de forma simultánea mediante ICP-AES por triplicado, en la Figura 4.1.a y b se muestran los resultados de los análisis realizados para llevar a cabo la



determinación de la concentración de iones sodio en las muestras de agua sintética representando la desviación estándar y desviación respecto al valor inicial para cada una de las muestras sin añadirle  $\text{HNO}_3$  y añadiéndole  $\text{HNO}_3$  para su conservación. Debido al elevado valor de la concentración de sodio en las aguas analizadas, en todos los casos ha sido necesario llevar a cabo diluciones 1/1000 para conseguir que los valores medidos mediante ICP-AES se encontrasen en el rango de la recta de calibrado preparada para este metal y evitar que el detector del equipo se pudiese llegar a saturar.



**Figura 4.1. Desviación estándar y desviación respecto al valor inicial para el análisis de sodio para las 10 aguas analizadas sin tratar (a) y tratadas (b).**

Como se puede apreciar en las figuras anteriormente expuestas, en todos los casos el análisis de sodio en las aguas sintéticas ha proporcionado valores muy próximos entre sí con desviaciones estándar inferiores al 5% demostrando una elevada precisión del método elegido y desviaciones respecto al valor inicial también inferiores al 5% lo que implica que los resultados obtenidos para el sodio mediante el procedimiento descrito poseen una elevada exactitud.

Además es importante destacar que la presencia de ácido nítrico en las muestras no afecta a la concentración real medida ya que los resultados obtenidos para la muestra sin tratar y los obtenidos en las muestras tratadas con  $\text{HNO}_3$  son similares difiriendo como máximo en un 3%

A continuación en la Figura 4.2.a y 4.2.b se representa la desviación estándar de tres análisis independientes y el error respecto al valor inicial para la determinación cuantitativa del calcio en disolución de las distintas muestras disponibles cuando la muestra no se ha tratado y cuando la muestra ha sido sometida a un tratamiento con  $\text{HNO}_3$ . Al igual que en el caso anterior, debido a la elevada concentración de este metal en las aguas ha sido necesario llevar a cabo diluciones para que los valores de intensidad proporcionados mediante ICP-AES se encuentren en el rango lineal de la recta de calibrado preparada y evitar que el detector se sature. En este caso se han utilizado dos diluciones distintas para aquellos valores en los que la concentración inicial



de calcio es inferior a 1000 ppm se utiliza una dilución 1/10, mientras que para los casos en los que la concentración inicial de calcio es superior a 1000 ppm la dilución utilizada es de 1/100.

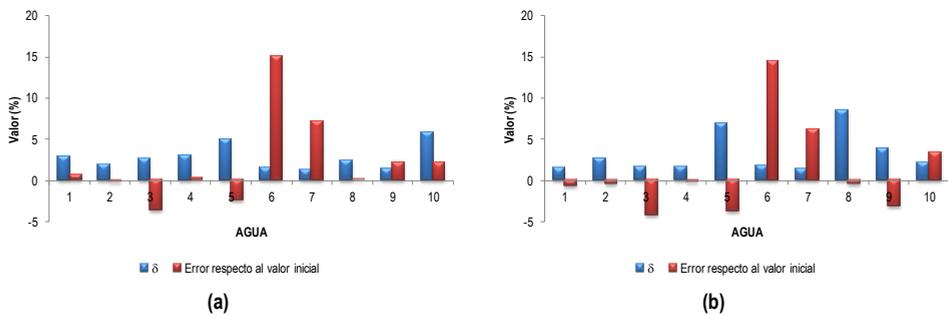


Figura 4.2. Desviación estándar y desviación respecto al valor inicial para el análisis de calcio para las 10 aguas analizadas sin tratar (a) y tratadas (b).

Al igual que para el sodio el método seleccionado proporciona una elevada precisión y exactitud en la medida del calcio en la mayoría de los casos, con desviaciones estándar y desviaciones respecto al valor inicial inferiores al 5%.

Cabe destacar el caso especial de las aguas 6 y 7 en los que se aprecian desviaciones respecto al valor inicial altas. La causa de estas desviaciones se debe a que como se ha mostrado en la Tabla 4.2 estas aguas presentaban sólidos antes de ser filtradas, por lo que es posible que se haya producido la formación de alguna sal insoluble de calcio durante el proceso de síntesis disminuyendo así el valor del calcio en disolución para estas dos aguas y alejándose por tanto del valor inicial de calcio.

Por último, al igual que en el caso anterior se observa en la Figura 4.2 que la presencia de ácido nítrico no afecta a los resultados proporcionados con diferencias inferiores al 4%.

Los resultados de los análisis realizados para la determinación cuantitativa de la concentración de potasio y de magnesio en las distintas aguas sintetizadas se muestran en la Figura 4.3 y 4.4.a y b respectivamente. Para llevar a cabo los análisis de estos cationes, para el potasio ha sido necesaria la realización de diluciones 1/10 en la mayoría de los casos, a excepción de las aguas 6 y 7 en las que, debido a su elevada concentración ha sido necesario realizar diluciones 1/1000 en el agua número 6 y 1/100 en el agua número 7.



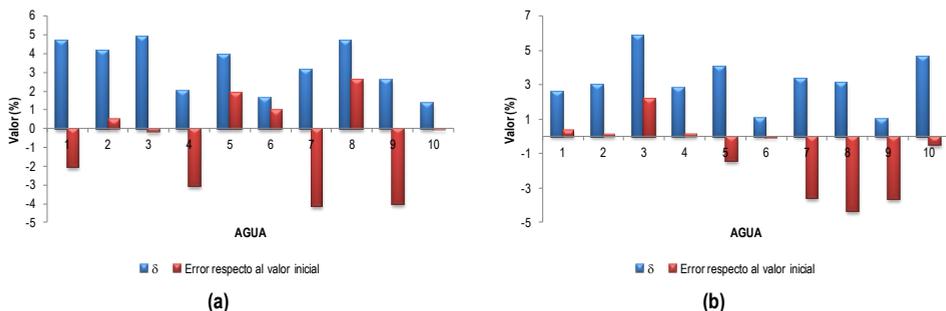


Figura 4.3. Desviación estándar y desviación respecto al valor inicial para el análisis de potasio para las 10 aguas analizadas sin tratar (a) y tratadas (b).

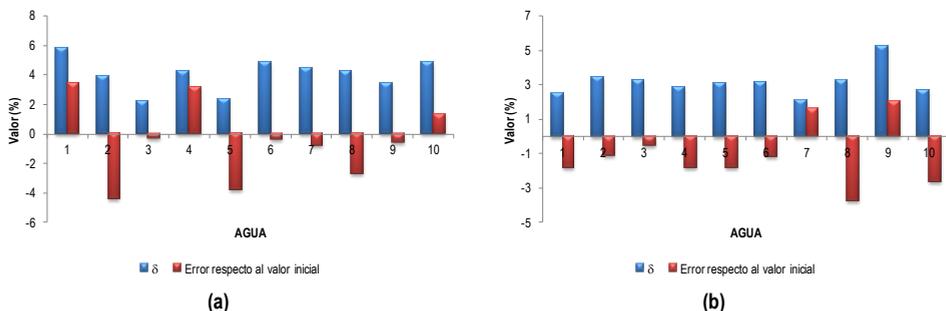


Figura 4.4. Desviación estándar y desviación respecto al valor inicial para el análisis de magnesio para las 10 aguas analizadas sin tratar (a) y tratadas (b).

Las distintas medidas realizadas muestran que la medida del potasio y el magnesio mediante ICP-AES proporcionan valores muy próximos a los iniciales con errores inferiores o muy cercanos al 5%. La repetibilidad de la medida del potasio y el magnesio en aguas de producción mediante este método es muy buena, como se observa en las Figuras 4.3 y 4.4 en la que se muestran desviaciones estándar inferiores al 5%.

Al igual que en los casos anteriores no se observan diferencias importantes cuando la medida se realiza en presencia de ácido nítrico para estabilizar los cationes en disolución ya que tanto para el potasio como para el magnesio la diferencia entre las medidas realizadas con  $\text{HNO}_3$  y agua milli Q no difiere en más de un 5% en el peor de los casos.

Por último en la Figura 4.5 y Figura 4.6 se muestran los resultados relativos a las medidas del bario y del estroncio para las distintas aguas analizadas. Para la determinación del bario la dilución necesaria ha sido de 1/10 y en las aguas números 1, 2, 3, 5, 6, 9 y 10 no ha sido necesaria llevar a cabo ninguna dilución. Para el caso del estroncio ha sido necesario llevar a



cabo tres diluciones distintas debido a la gran variabilidad que se aprecia en la concentración de estroncio en las distintas aguas, para las aguas número 1, 2 y 3 (aguas de mar) no ha sido necesario llevar a cabo ninguna dilución para realizar la medida, para las aguas 5, 6, 8, 9 y 10 la dilución necesaria ha sido de 1/10 y para el agua número 7 la dilución necesaria ha sido una dilución 1/100.

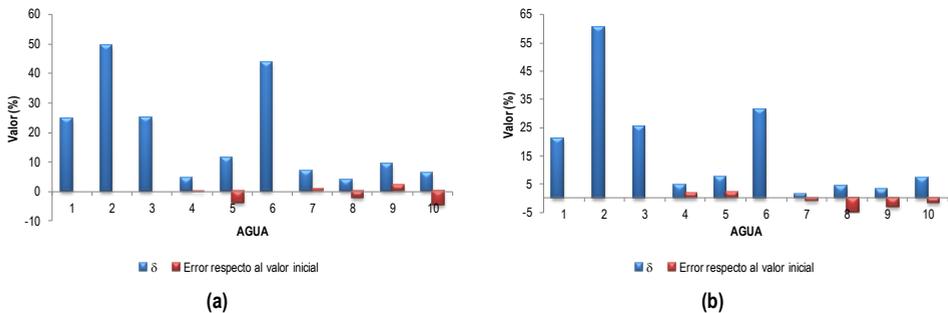


Figura 4.5. Desviación estándar y desviación respecto al valor inicial para el análisis de bario para las 10 aguas analizadas sin tratar (a) y tratadas (b).

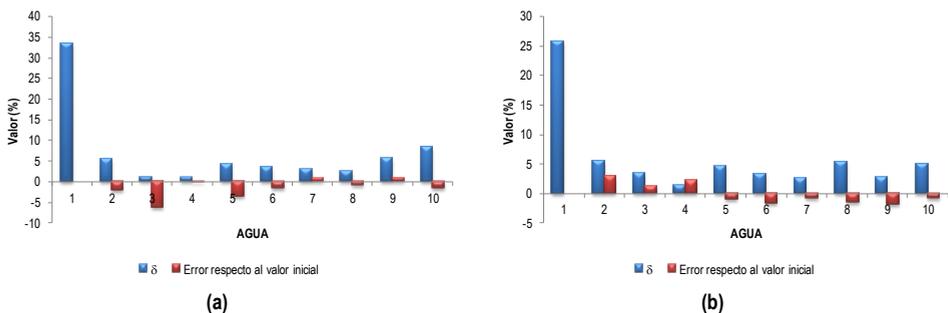


Figura 4.6. Desviación estándar y desviación respecto al valor inicial para el análisis de estroncio para las 10 aguas analizadas sin tratar (a) y tratadas (b).

Analizando los resultados aportados por las distintas medidas se observa que para el bario las medidas realizadas proporcionan valores correctos en cuanto al valor inicial. Sin embargo la dispersión entre las distintas medidas realizadas es mayor cuanto menor es la concentración inicial. Sin embargo, a excepción de aquellas aguas en las que no hay presencia de bario, y en las que la desviación estándar proporcionada es muy elevada, debido a que la medida que está proporcionando se encuentra muy por debajo del límite de cuantificación para este elemento con valores muy cercanos a cero, en el resto de los casos la desviación estándar no suele superar valores del 10%.



En el caso del estroncio tanto la desviación estándar como la desviación respecto al valor inicial no supera el 5% en la mayoría de las aguas analizadas. Al igual que para el caso del bario la mayor desviación estándar se obtiene cuando la concentración inicial de estroncio en las aguas es cero, por lo que la medida posterior proporciona valores por debajo del límite de cuantificación del equipo.

Como en los casos anteriores la presencia de ácido nítrico no afecta a la medida de estos cationes ya que la diferencia entre ambas medidas es inferior al 5%.

Como se ha podido apreciar en los análisis de los resultados anteriormente mostrados sobre la determinación cuantitativa de la concentración de los principales cationes metálicos presentes en las aguas de producción sintéticas, los resultados obtenidos proporcionan datos correctos en todos los casos con desviaciones estándar inferiores al 5% en la mayoría de los casos.

Además se ha observado como la presencia de ácido nítrico no produce ningún tipo de interferencia significativa para realizar de forma correcta los distintos análisis.

#### **4.1.2. Análisis de aniones**

Como se ha mostrado en la Tabla 4.1 del presente apartado los principales grupos aniónicos presentes en las aguas de producción son los cloruros, sulfatos y bicarbonatos. La determinación de cloruros y sulfatos se ha realizado mediante cromatografía iónica, mientras que la determinación de los bicarbonatos se ha realizado mediante valoraciones ácido base con ácido clorhídrico.

A continuación se muestran los análisis realizados para la determinación de cloruros y sulfatos mediante cromatografía iónica.

En primer lugar es necesario determinar el tiempo de retención de estas especies en las condiciones en las que se realiza el análisis. Para ello se analizaron patrones puros de cloruro y de sulfato para determinar los tiempos de retención. En la Figura 4.7 se muestra el cromatograma obtenido en el que se aprecia el tiempo de retención de cada uno de los compuestos que se desean analizar.



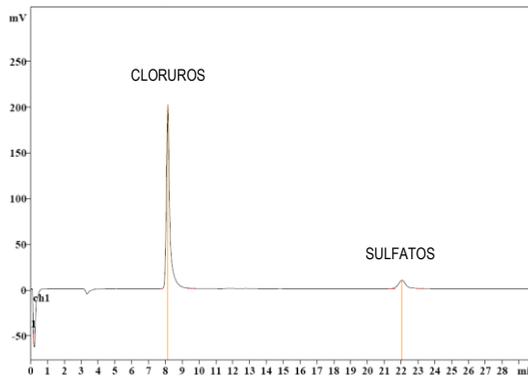


Figura 4.7. Cromatograma de cloruros y sulfatos.

El tiempo de retención de los cloruros en la columna utilizada y en las condiciones descritas en el apartado 3 de materiales y procedimientos corresponde aproximadamente a 8 minutos, mientras que para el caso de los sulfatos el tiempo de retención es de 22 minutos.

Una vez determinado el tiempo de retención de los cloruros y los sulfatos, se realizó el calibrado a partir de patrones comerciales de cloruro y sulfato.

Debido a la elevada concentración de cloruros en todos los casos ha sido necesario llevar a cabo diluciones con un factor de dilución 1/1000 de las muestras originales en agua milli Q, mientras que para el caso de la determinación de los sulfatos las diluciones preparadas se realizaron utilizando un factor de dilución 1/100.

En las Figuras 4.8 y 4.9 se muestran los resultados de los análisis realizados en la cuantificación de la concentración de cloruros y sulfatos de las distintas aguas respectivamente.

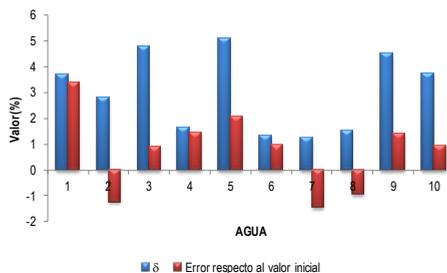
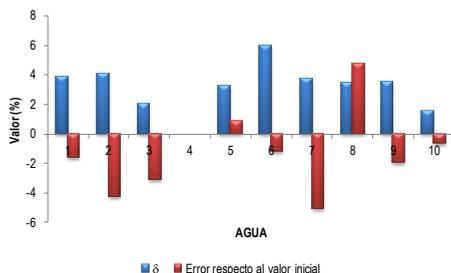


Figura 4.8. Desviación estándar y desviación respecto al valor inicial para el análisis de cloruro para las 10 aguas analizadas.





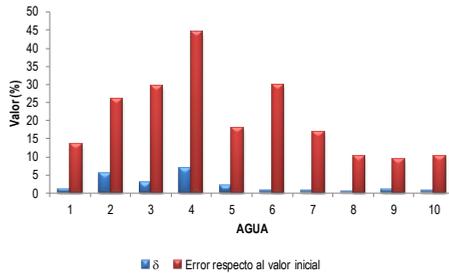
**Figura 4.9. Desviación estándar y desviación respecto al valor inicial para el análisis de sulfato para las 10 aguas analizadas.**

Como se puede observar en los gráficos mostrados anteriormente en la determinación de la concentración de cloruros y de sulfatos mediante cromatografía iónica se obtienen valores muy próximos a los valores reales esperados con desviaciones respecto al valor inicial en torno al 5%. Además en ambos casos se aprecia una dispersión de los datos muy baja ya que las desviaciones estándar obtenidas de realizar la misma determinación en las mismas condiciones un mínimo de tres veces por cada agua son inferiores o muy próximas al 5%.

Estos resultados muestran que la cromatografía iónica permite llevar a cabo la cuantificación de forma correcta de la concentración de cloruros y sulfatos en un amplio intervalo de concentraciones con una elevada exactitud y precisión.

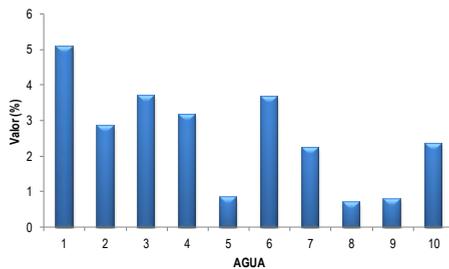
Por último se determina la concentración de iones bicarbonatos mediante valoración ácido base siguiendo el procedimiento mostrado en el capítulo 3. Según la norma API 45 estos iones se deben analizar de forma inmediata a la recepción de las muestras de aguas por el laboratorio ya que su concentración puede modificarse debido a la baja estabilidad de este compuesto y la facilidad con la que pueden convertirse en iones carbonatos o  $\text{CO}_2$  por pequeños cambios de presión, temperatura, pH, etc., Por lo tanto esta determinación se realiza de forma inmediatamente posterior a la síntesis de las distintas aguas. En la Figura 4.10 se muestran los resultados de las distintas valoraciones realizadas de las distintas aguas sintéticas para la determinación de bicarbonato con  $\text{HCl}$  0,1 M.





**Figura 4.10. Desviación estándar y desviación respecto al valor inicial para el análisis de bicarbonato para las 10 aguas analizadas.**

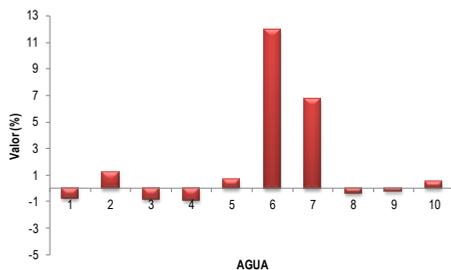
La Figura 4.10 muestra desviaciones estándar inferiores en la mayoría de los casos al 5%. Sin embargo las desviaciones respecto al valor inicial son muy elevadas con valores que alcanzan el 30%. Esto se debe a que los bicarbonatos presentes en disolución se disocian formando tres especies distintas, iones bicarbonatos, iones carbonatos y dióxido de carbono disuelto en agua. El método propuesto además de permitir analizar la concentración de iones bicarbonatos permite llevar a cabo la determinación de la concentración de carbonatos. En la Figura 4.11 se muestra la concentración de carbonatos analizados.



**Figura 4.11. Desviación estándar para el análisis de carbonato para las 10 aguas analizadas.**

Al igual que en el caso anterior se obtienen desviaciones estándar muy bajas, los distintos análisis muestran que parte de los bicarbonatos añadidos inicialmente se han transformado en carbonatos. En la Figura 4.12 se muestra el resultado de sumar la concentración de carbonato y bicarbonatos analizados y se comparan con el valor inicial de bicarbonatos añadidos.





**Figura 4.12.** Desviación respecto al valor inicial para la suma de análisis de bicarbonatos y carbonato para las 10 aguas analizadas.

Como se aprecia en la Figura 4.12 sumando las concentraciones de carbonatos y bicarbonatos determinados mediante la valoración ácido-base con HCl se obtienen resultados de mayor exactitud que los mostrados en la Figura 4.11 con desviaciones respecto al valor inicial muy bajas con valores inferiores al 2% en la mayoría de los casos a excepción de las aguas número 6 y número 7 en las que se obtiene una desviación del 12% y del 7% respectivamente. Al igual que para el análisis del calcio mostrado en la Figura 4.2 para ambas aguas se ha obtenido un defecto en la concentración de bicarbonatos y de calcio, esto se debe a que como se ha comentado anteriormente y se ha mostrado en la Tabla 4.2 en la que se expone el estado de las distintas aguas sintetizadas antes y después de filtrar, estas dos aguas presentaban una fase sólida antes de filtrar que fue eliminada en el posterior proceso de filtración y los distintos análisis se realizaron sobre la fase líquida.

Con estos análisis se demuestra que el método seleccionado para la determinación de los iones bicarbonato es correcto proporcionando análisis con una elevada precisión y exactitud. Además este método presenta la ventaja de proporcionar la concentración por separado de iones carbonatos y de iones bicarbonatos en disolución.

#### **4.1.3. Diagramas de composición iónica y balance de carga**

Una vez que se han obtenido los resultados de los distintos análisis con el objetivo de presentar de forma agrupada los datos de composición y características químicas de las distintas aguas se realizan los distintos diagramas de Piper-Hill-Langelier y el diagrama de Stiff modificado descritos en el capítulo 2. Gracias a estas representaciones graficas se podrán clasificar las aguas en función de su composición.

Además de realizar los distintos diagramas de las aguas sintetizadas se calcula el balance neto de carga global para determinar si el análisis se ha realizado correctamente.



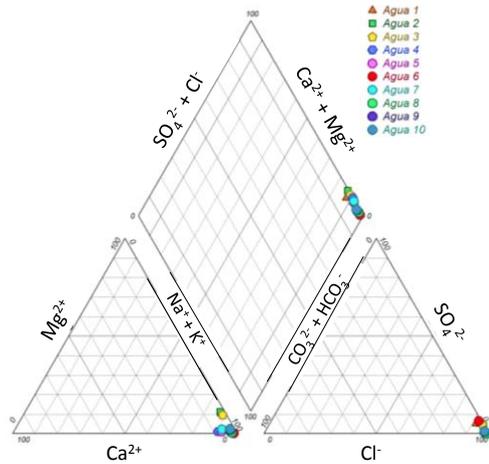


Figura 4.13. Diagramas de Piper-Hill-Langelier.

Como se puede observar en el diagrama triangular de Piper-Hill-Langelier mostrado en la Figura 4.13 todas las aguas se encuentran agrupadas en una misma zona. Esta zona, en función de la clasificación mostrada en la Figura 2.2 del capítulo de introducción, corresponde a aguas tipo cloruradas sódicas características de salmueras de elevada salinidad o aguas de mar como es el caso de los análisis realizados.

En las Figura 4.14 a Figura 4.23 se muestran los distintos diagramas de Stiff obtenidos para cada una de las aguas por separado representando las concentraciones promedio obtenido para cada caso.

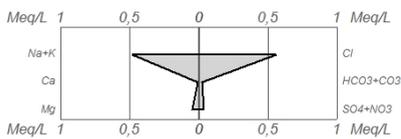


Figura 4.14. Diagramas de Stiff - Agua 1.

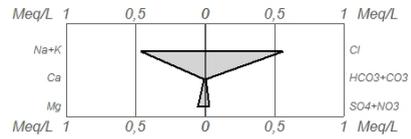


Figura 4.15. Diagramas de Stiff - Agua 2.

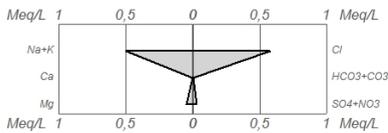


Figura 4.16. Diagramas de Stiff - Agua 3.

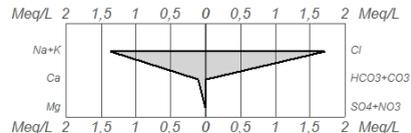


Figura 4.17. Diagramas de Stiff - Agua 4.



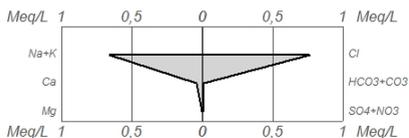


Figura 4.18. Diagramas de Stiff - Agua 5.

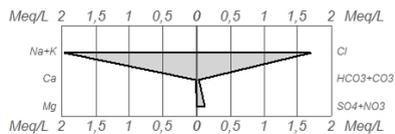


Figura 4.19. Diagramas de Stiff - Agua 6.

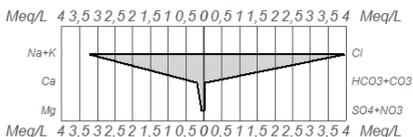


Figura 4.20. Diagramas de Stiff - Agua 7.

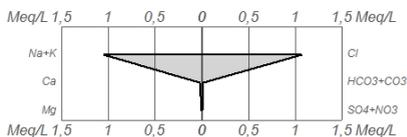


Figura 4.21. Diagramas de Stiff - Agua 8.

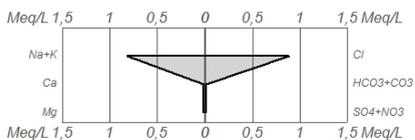


Figura 4.22. Diagramas de Stiff - Agua 9.

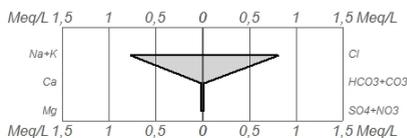


Figura 4.23. Diagramas de Stiff - Agua 10.

En los diagramas de Stiff mostrados anteriormente se observa como en todos los casos este diagrama tiene una forma de T característica de salmueras de elevada salinidad o agua de mar. Entre las distintas gráficas se observan diferencias en cuanto a la anchura de la gráfica. La anchura de las gráficas permite dar una idea del grado de mineralización por lo que las aguas que presentan mayor mineralización son las aguas 4, 6 y 7.

Además de diferencias en la anchura del gráfico se aprecian diferencias en la base del diagrama. Esta zona representa la concentración de sulfatos y magnesio. Se observa como en las aguas 1, 2 y 3 esta base es más ancha, por lo que su concentración en sulfatos y magnesio será superior, estas diferencias son típicas de agua de mar frente a aguas subterráneas o de formación como son el resto.

Por último en la Tabla 4.3 se muestra el balance de carga obtenido para cada agua. Como se ha comentado anteriormente este balance proporciona una idea global de la efectividad de los análisis llevados a cabo.



Tabla 4.3. Balances de carga.

AGUA	$\Sigma$ CATIONES	$\Sigma$ ANIONES	$\Sigma$ ANIONES / $\Sigma$ CATIONES (%)	Desviación (%)
1	0,616	-0,623	101,071	-1,07
2	0,626	-0,619	99,026	0,97
3	0,650	-0,637	97,890	2,11
4	1,705	-1,683	98,704	1,29
5	0,784	-0,765	97,515	2,48
6	2,032	-1,940	95,483	4,51
7	3,816	-4,030	105,592	-5,59
8	1,140	-1,099	96,424	3,57
9	0,909	-0,906	99,638	0,36
10	0,823	-0,836	101,623	-1,62

Donde:

$$\begin{aligned} \sum \text{CATIONES} = & C_{Na^+} \left( \frac{meq}{L} \right) + C_{K^+} \left( \frac{meq}{L} \right) + C_{Mg^{2+}} \left( \frac{meq}{L} \right) + C_{Ca^{2+}} \left( \frac{meq}{L} \right) \\ & + C_{Ba^{2+}} \left( \frac{meq}{L} \right) + C_{Sr^{2+}} \left( \frac{meq}{L} \right) \end{aligned}$$

$$\sum \text{ANIONES} = C_{Cl^-} \left( \frac{meq}{L} \right) + C_{SO_4^{2-}} \left( \frac{meq}{L} \right) + C_{HCO_3^-} \left( \frac{meq}{L} \right)$$

El valor obtenido de los distintos balances de carga calculados tras analizar los distintos componentes presentes en las aguas de producción analizados es muy próximo al 100% en todos los casos. Estos valores nos indican que los análisis de las aguas se han realizado de forma correcta de forma global, al menos en los componentes mayoritarios.

Sin embargo una de las limitaciones que se encuentran a la hora de tomar como referencia de la validez de los análisis que el balance de carga cuadre correctamente, es que en la mayoría de los casos este balance se cumple teniendo en cuenta únicamente la concentración de cloro y de sodio, debido a que por lo general son las especies mayoritarias en el agua de producción. En la Tabla 4.4. se muestra el balance de carga de cada una de las aguas teniendo en cuenta únicamente el valor del sodio y del cloro en disolución.



Tabla 4.4. Balances de carga teniendo en cuenta solo el sodio y el cloro.

AGUA	Cl <sup>-</sup> (ppm)	Na <sup>+</sup> (ppm)	Cl <sup>-</sup> /Na <sup>+</sup> (%)	Desviación (%)
1	19099	10762	115,131	-15,13
2	20046	10672	121,859	-21,85
3	20327	11693	112,777	-12,77
4	59538	31804	121,447	-21,44
5	26547	15082	114,191	-14,19
6	59430	18975	203,188	-103,18
7	142167	72266	127,626	-27,62
8	38428	24567	101,478	-1,47
9	31036	19053	105,676	-5,67
10	28482	18621	99,230	0,77

Como se aprecia en esta tabla el balance de carga se cierra de forma adecuada en la mayoría de las aguas únicamente teniendo en cuenta la concentración de sodio y cloro a excepción de aquellas aguas en las que como se ha comentado anteriormente presentan elevadas concentraciones de otras especies como es el caso de las aguas 6 y 7.

#### 4.1.4. Ensayos de estabilidad

Según se ha comentado anteriormente en el capítulo 3 de materiales y procedimientos, el análisis de aguas se realiza siguiendo la norma API 45, en esta norma se indica la necesidad de estabilizar las muestras para su posterior análisis y obtener resultados representativos. A continuación se analiza la necesidad real de llevar a cabo esta estabilización y cuáles de los iones y parámetros se ven más afectados si no se realiza la estabilización con ácido nítrico.

Una vez que se han realizado todos los análisis pertinentes a las aguas de producción sintetizadas, con el objetivo de analizar la validez del proceso de almacenamiento, se ha elegido una muestra representativa y se ha almacenado a oscuridad a temperaturas inferiores de 4°C y a continuación se han vuelto a analizar tanto las fracciones tratadas con HNO<sub>3</sub> como las fracciones no tratadas pasado 2, 4 y 6 meses desde el primer análisis. La muestra de agua elegida ha sido la muestra 1. En las Tablas 4.5 y 4.6 se muestran los resultados de los análisis de este agua en ausencia o presencia de HNO<sub>3</sub> respectivamente a distintos intervalos de tiempo.



Tabla 4.5. Análisis de la muestra 1 a distintos intervalos de tiempo en ausencia de HNO<sub>3</sub>.

	Inmediato	2 meses	4 meses	6 meses
[Na <sup>+</sup> ] (ppm)	10596	10455	10215	10101
[Ca <sup>2+</sup> ] (ppm)	425	415	408	401
[K <sup>+</sup> ] (ppm)	470	448	429	420
[Mg <sup>2+</sup> ] (ppm)	1321	1299	1187	1065
[Ba <sup>2+</sup> ] (ppm)	0	0	0	0
[Sr <sup>2+</sup> ] (ppm)	0	0	0	0
[Cl <sup>-</sup> ] (ppm)	19099	20511	18651	19100
[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ] (ppm)	3007	3100	3056	2988
[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] (ppm)	974	841	722	610
[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] (ppm)	159	100	63	32

Tabla 4.6. Análisis de la muestra 1 a distintos intervalos de tiempo en presencia de HNO<sub>3</sub> a pH<2.

	Inmediato	2 meses	4 meses	6 meses
[Na <sup>+</sup> ]	10762	10721	10632	10765
[Ca <sup>2+</sup> ]	431	430	426	435
[K <sup>+</sup> ]	458	470	456	463
[Mg <sup>2+</sup> ]	1393	1298	1366	1502
[Ba <sup>2+</sup> ]	0	0	0	0
[Sr <sup>2+</sup> ]	0	0	0	0
[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	0	0	0	0
[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	0	0	0	0

La representación gráfica de estos datos en función del tiempo se muestra en las Figuras 4.24 y 4.25.

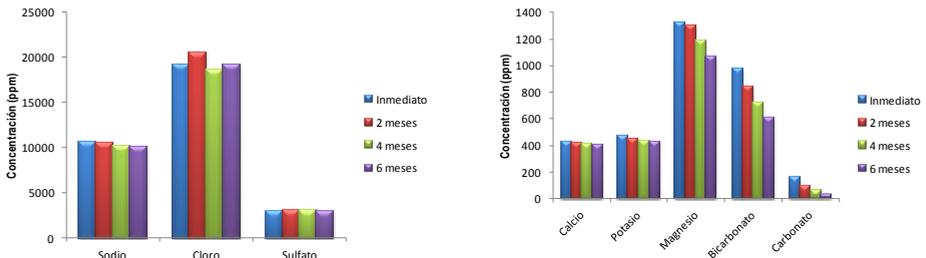


Figura 4.24. Evolución de la concentración de las distintas especies con el tiempo en ausencia de HNO<sub>3</sub>



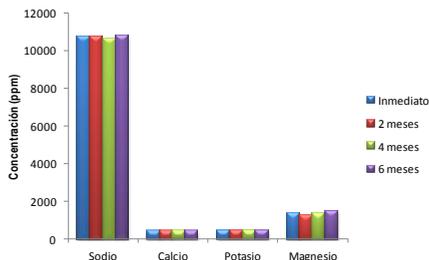


Figura 4.25. Evolución de la concentración de las distintas especies con el tiempo en presencia de  $\text{HNO}_3$  a  $\text{pH} < 2$ .

Como puede observarse tanto en las tablas como en las representaciones gráficas mostradas anteriormente la evolución de la concentración de los cationes metálicos en ausencia de  $\text{HNO}_3$  disminuye al aumentar el tiempo de almacenamiento de las muestras, por lo que si no se realiza un tratamiento que asegure su estabilidad los análisis deberían llevarse a cabo de forma inmediata. Sin embargo al adicionar el  $\text{HNO}_3$  no se observa ninguna variación representativa en función del tiempo, esto hace pensar que la estabilización de las muestras con  $\text{HNO}_3$  es un método efectivo para asegurar la repetibilidad de los resultados de los análisis de los distintos cationes metálicos en distintos intervalos de tiempo.

En cuanto a la determinación de cloruros y sulfatos no se aprecia variaciones importantes de la concentración al variar el tiempo en las muestras sin tratar por lo que no es necesario llevar a cabo un tratamiento previo de estabilización.

El caso de los iones bicarbonato y carbonato es especial ya que en los primeros análisis en los que no se trata la muestra con ácido nítrico la concentración de estos iones varía en gran medida a lo largo del tiempo, esto es debido a los equilibrios que se dan entre estas especies y el  $\text{CO}_2$  gaseoso provocando la eliminación de estas especies en forma de dióxido de carbono. Sin embargo al añadir ácido nítrico hasta  $\text{pH}$  inferiores a 2, debido al desplazamiento del valor del  $\text{pH}$  de la disolución a valores ácidos, todos los carbonatos y bicarbonatos presentes en disolución pasan a estado gaseoso en forma de  $\text{CO}_2$  por lo que no es posible llevar a cabo la determinación de la concentración de estas especies en presencia de  $\text{HNO}_3$  como se aprecia en la tabla 4.6 en los que la concentración de bicarbonatos y carbonatos es igual a cero durante todo el intervalo de tiempo analizado. Por lo tanto, para llevar a cabo la correcta determinación de iones carbonatos y bicarbonatos en las aguas de producción es necesario que éstos sean analizados de forma inmediata a la recepción de las muestras.

Debido a que el valor de  $\text{pH}$  de las muestras depende en gran medida de la concentración de carbonatos y bicarbonatos en disolución, la determinación del valor de  $\text{pH}$  de las muestras también debe realizarse de forma inmediata a la recepción de las muestras.



Tras llevar a cabo los distintos análisis y determinaciones mostradas anteriormente se puede decir que en muestras sintéticas los métodos de determinación analítica de la concentración iónica de aguas de producción con concentraciones similares a las reales proporcionan resultados muy buenos en cuanto a precisión y exactitud de las distintas especies implicadas. Además se ha demostrado que añadir ácido nítrico hasta alcanzar un pH inferior a 2 no interfiere en los análisis de los cationes metálicos y permite mantener estable las muestras en un periodo de tiempo de al menos 6 meses.

#### 4.1.5. Análisis de aguas reales

Una vez puestos a punto los distintos métodos de análisis mostrados anteriormente, se ha llevado a cabo el análisis de distintas aguas reales proporcionadas por REPSOL del mismo tipo que las utilizadas para poner a punto los métodos de análisis para determinar de forma cuantitativa la composición iónica de aguas de distinta naturaleza y origen de modo que se pueda ilustrar con claridad la aplicación del método. En total se han analizado cerca de 65 muestras de aguas.

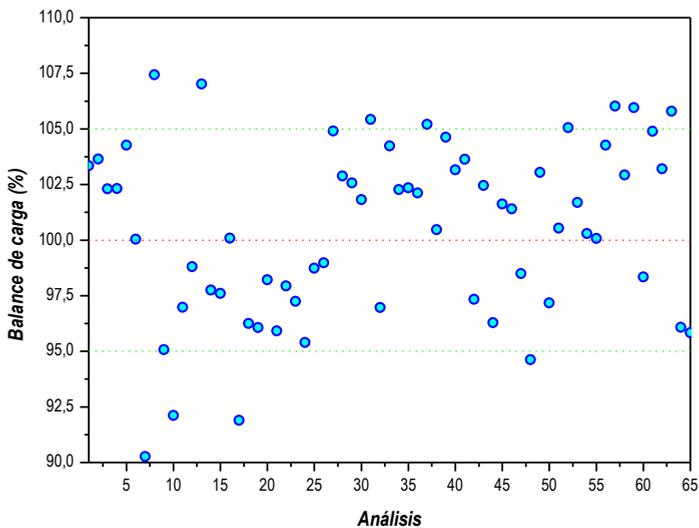


Figura 4.26. Balance de carga de los análisis de aguas reales.

Como puede verse en esta figura la mayor parte de las aguas analizadas proporcionan valores de balances de carga muy próximos al 100% y solo en algunos casos se desvían de los límites de error permitidos.



Como conclusión se puede observar que se han desarrollado una serie de métodos fiables para la determinación correcta de la composición iónica de diferentes aguas.

## 4.2. SOLUBILIDAD DE SALES IMPLICADAS EN LA PRECIPITACIÓN DE "SCALES"

Como se ha demostrado anteriormente, el uso de los aditivos inhibidores de incrustaciones es un opción muy efectiva para evitar la aparición de "scales" durante los procesos de extracción de crudos de petróleo en distintas condiciones de salinidad, presión y temperatura. Sin embargo se puede evitar el uso de estos inhibidores llevando a cabo un correcto diseño de los distintos procesos que se pueden dar durante la extracción de crudos de petróleo. Para realizar estos procesos de forma que se minimice de forma eficiente la aparición de incrustaciones inorgánicas es necesario conocer una serie de parámetros como la composición iónica de las aguas presentes durante la producción de crudos de petróleo, los cambios de presión y temperatura que se pueden originar a lo largo de las líneas de flujo, etc. Estos cambios implican que las aguas que inicialmente se encontraban en equilibrio, de forma que no se produce ningún tipo de precipitado, sobrepase el límite de solubilidad de las sales inorgánicas menos solubles y precipiten.

Por lo tanto el conocimiento de la solubilidad de las distintas sales inorgánicas que pueden dar origen a la aparición de incrustaciones durante el proceso de extracción de crudos de petróleo así como entender cómo se modifica al variar las condiciones de operación es necesario para realizar un diseño adecuado en cada caso.

A continuación se muestra de forma esquemática los distintos sistemas que se han analizado, en cada uno de ellos inicialmente se muestra un resumen de los datos experimentales obtenidos durante la realización de este trabajo y a continuación se comentarán y compararán con los datos experimentales más relevantes encontrados en bibliografía. En primer lugar se analizarán los sistemas formados por sales de carbonato, tanto de calcio, bario y estroncio, en distintas condiciones de temperatura y en disoluciones de distinta composición y complejidad. Y a continuación del mismo modo se determina la solubilidad de las incrustaciones de sulfato de calcio, bario y estroncio.

La bibliografía contiene poca información sobre la mayoría de los sistemas estudiados en este capítulo a temperaturas y presiones diferentes de 25°C y 1 bar. Algunos de estos datos que se presentan son, además, altamente sospechosos de ser erróneos y realizando comparaciones entre los resultados publicados por diferentes autores se observa una gran variación en muchos casos. Por lo tanto es necesaria la medida de datos de solubilidad precisos y



fiabiles cubriendo un amplio intervalo de condiciones termodinámicas para determinar de forma exacta la formación de incrustaciones, si no, se pueden producir predicciones erróneas, como sobre o subestimar la formación de incrustaciones o incluso negar la misma (Vetter y col. 1983)<sup>[101]</sup>.

### 4.2.1. Carbonato de calcio

Como se ha ido comentando a lo largo de la presente investigación una de las incrustaciones principales de carbonato que puede aparecer en los pozos de extracción de crudo de petróleo es el carbonato de calcio debido a que muchos de los yacimientos están formados por piedras calizas y el agua subterránea se encuentra saturada en iones calcio y bicarbonato que al sufrir las variaciones en la presión y la temperatura provoca modificaciones en el valor del pH y esto implica la precipitación de carbonato cálcico en las tuberías.

Existen otras sales de carbonato que pueden aparecer en menor medida como son el carbonato de magnesio cuya precipitación se debe principalmente a la presencia de magnesio en los yacimientos y a la elevada concentración de este metal en las aguas de mar empleadas para mejorar la producción. Los carbonatos de bario y estroncio son muy poco comunes y se producen únicamente por la unión de aguas de mar con elevadas concentraciones de bario o estroncio con aguas de yacimiento en las que la concentración de iones bicarbonato sea elevada y no hay presencia de iones calcio o magnesio en el medio.

En primer lugar en la Tabla 4.7 se muestran de forma resumida los datos experimentales de solubilidad de carbonato de calcio en los distintos sistemas iónicos analizados durante la realización de este trabajo. Junto al valor de solubilidad mostrado en la tabla aparece recogido el valor de la desviación estándar calculado para cada caso, obtenido a partir de la realización independiente de seis experimentos diferentes como mínimo.



Tabla 4.7. Resultados experimentales de solubilidad para el CaCO<sub>3</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na2SO4</sub> / M	C <sub>MgCl2</sub> / M	S · 10 <sup>-4</sup> / M	σ · 10 <sup>-6</sup> / M
25	1	-	-	-	0,5	64,8
35	1	-	-	-	0,5	64,6
45	1	-	-	-	0,4	56,5
55	1	-	-	-	0,3	41,3
65	1	-	-	-	0,3	18,9
75	1	-	-	-	0,2	20,6
85	1	-	-	-	0,2	26,8
95	1	-	-	-	0,2	12,9
25	1	0,6	-	-	0,9	36,9
35	1	0,6	-	-	0,9	21,4
45	1	0,6	-	-	0,9	9,6
55	1	0,6	-	-	0,8	17,9
65	1	0,6	-	-	0,8	2,1
75	1	0,6	-	-	0,8	15,5
85	1	0,6	-	-	0,8	9,8
95	1	0,6	-	-	0,8	39,6



Continuación Tabla 4.7. Resultados experimentales de solubilidad para el  $\text{CaCO}_3$ .

T / °C	P / bar	$C_{\text{NaCl}}$ / M	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ / M	$C_{\text{MgCl}_2}$ / M	$S \cdot 10^{-4}$ / M	$\sigma \cdot 10^{-6}$ / M
25	1	1,2	-	-	1,1	7,6
35	1	1,2	-	-	1,1	24,4
45	1	1,2	-	-	1,0	8,9
55	1	1,2	-	-	1,0	7,9
65	1	1,2	-	-	1,0	7,4
75	1	1,2	-	-	0,9	45,1
85	1	1,2	-	-	0,9	76,8
95	1	1,2	-	-	0,9	56,4
25	1	1,8	-	-	1,1	30,5
35	1	1,8	-	-	1,0	18,0
45	1	1,8	-	-	0,9	36,1
55	1	1,8	-	-	0,9	41,7
65	1	1,8	-	-	0,9	18,4
75	1	1,8	-	-	0,9	45,6
85	1	1,8	-	-	0,8	19,4
95	1	1,8	-	-	0,8	32,9
25	1	2,4	-	-	1,0	46,0
35	1	2,4	-	-	0,9	31,7
45	1	2,4	-	-	0,9	10,8
55	1	2,4	-	-	0,8	17,3
65	1	2,4	-	-	0,8	25,9
75	1	2,4	-	-	0,8	8,6
85	1	2,4	-	-	0,8	24,6
95	1	2,4	-	-	0,7	15,3



Continuación Tabla 4.7. Resultados experimentales de solubilidad para el  $\text{CaCO}_3$ .

T / °C	P / bar	$C_{\text{NaCl}}$ / M	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ / M	$C_{\text{MgCl}_2}$ / M	$S \cdot 10^{-4}$ / M	$\sigma \cdot 10^{-6}$ / M
25	1	-	0,3	-	2,1	1,8
35	1	-	0,3	-	2,0	33,3
45	1	-	0,3	-	2,0	42,2
55	1	-	0,3	-	1,9	33,8
65	1	-	0,3	-	1,9	30,2
75	1	-	0,3	-	1,8	28,4
85	1	-	0,3	-	1,8	10,3
95	1	-	0,3	-	1,7	82,6
25	1	-	0,6	-	2,5	71,3
35	1	-	0,6	-	2,4	30,6
45	1	-	0,6	-	2,3	55,6
55	1	-	0,6	-	2,2	114,7
65	1	-	0,6	-	2,2	47,1
75	1	-	0,6	-	2,1	51,1
85	1	-	0,6	-	2,1	35,9
95	1	-	0,6	-	2,0	31,9
25	1	-	0,9	-	2,8	54,4
35	1	-	0,9	-	2,7	59,9
45	1	-	0,9	-	2,6	51,0
55	1	-	0,9	-	2,5	85,0
65	1	-	0,9	-	2,4	34,1
75	1	-	0,9	-	2,3	29,2
85	1	-	0,9	-	2,3	27,2
95	1	-	0,9	-	2,2	18,0



Continuación Tabla 4.7. Resultados experimentales de solubilidad para el  $\text{CaCO}_3$ .

T / °C	P / bar	$C_{\text{NaCl}}$ / M	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ / M	$C_{\text{MgCl}_2}$ / M	$S \cdot 10^{-4}$ / M	$\sigma \cdot 10^{-6}$ / M
25	1	-	1,2	-	3,1	37,5
35	1	-	1,2	-	3,1	89,2
45	1	-	1,2	-	2,9	46,5
55	1	-	1,2	-	2,8	55,3
65	1	-	1,2	-	2,7	21,1
75	1	-	1,2	-	2,6	7,2
85	1	-	1,2	-	2,5	18,5
95	1	-	1,2	-	2,4	4,0
25	1	-	-	0,3	6,0	377,0
35	1	-	-	0,3	5,8	517,5
45	1	-	-	0,3	5,6	93,3
55	1	-	-	0,3	5,2	71,5
65	1	-	-	0,3	4,9	5,9
75	1	-	-	0,3	4,3	62,3
85	1	-	-	0,3	3,8	0,2
95	1	-	-	0,3	4,5	52,1
25	1	-	-	0,6	7,9	313,6
35	1	-	-	0,6	7,6	481,1
45	1	-	-	0,6	7,3	254,8
55	1	-	-	0,6	6,7	86,8
65	1	-	-	0,6	6,1	20,4
75	1	-	-	0,6	5,4	3,2
85	1	-	-	0,6	4,7	3,6
95	1	-	-	0,6	5,5	41,4



Continuación Tabla 4.7. Resultados experimentales de solubilidad para el  $\text{CaCO}_3$ .

T / °C	P / bar	$C_{\text{NaCl}}$ / M	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ / M	$C_{\text{MgCl}_2}$ / M	$S \cdot 10^{-4}$ / M	$\sigma \cdot 10^{-6}$ / M
25	1	-	-	0,9	8,0	562,1
35	1	-	-	0,9	7,6	729,4
45	1	-	-	0,9	7,3	819,8
55	1	-	-	0,9	6,7	106,9
65	1	-	-	0,9	6,1	270,8
75	1	-	-	0,9	5,4	228,6
85	1	-	-	0,9	4,8	257,8
95	1	-	-	0,9	5,6	178,2
25	1	-	-	1,2	8,0	810,6
35	1	-	-	1,2	7,6	977,7
45	1	-	-	1,2	7,2	1384,8
55	1	-	-	1,2	6,7	127,0
65	1	-	-	1,2	6,2	521,2
75	1	-	-	1,2	5,5	454,0
85	1	-	-	1,2	4,9	512,0
95	1	-	-	1,2	5,6	315,0

#### 4.2.1.1. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

En primer lugar se analizarán los datos disponibles en bibliografía referente a la solubilidad de las sales de carbonato de calcio en agua pura y se determinarán las curvas de solubilidad en sistemas con una fuerza iónica cero utilizando como disolvente agua Milli Q, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 95°C, trabajando a presión autógena.

En medios de baja salinidad, como es este caso, la solubilidad analizada presenta valores muy bajos. Esto implica una dificultad muy elevada para llevar a cabo la determinación de forma correcta de la concentración de metal en disolución mediante las técnicas existentes, por lo que en todos los casos se realizan varias medidas con el objetivo de obtener mayor exactitud.

La solubilidad de la calcita se encuentra altamente influenciada por la cantidad de ácido carbónico presente en disolución (la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  aumenta con la concentración de  $\text{CO}_2$ ). De este modo, los estudios de solubilidad de la calcita (y, en general cualquier estudio de



minerales de carbonatos) pueden ser divididos en dos grandes grupos de acuerdo a la cantidad de dióxido de carbono utilizado. En la mayoría de los casos, se burbujea CO<sub>2</sub> puro en la disolución, y por lo tanto la cantidad de CO<sub>2</sub> en la fase líquida corresponde a la solubilidad del gas en la disolución de calcita en agua, a la temperatura y presión experimental.

Una segunda línea de estudios versa sobre la solubilidad de la calcita en agua pura, libre de CO<sub>2</sub>. Para lograr este objetivo, todo el CO<sub>2</sub> disuelto en el agua es eliminado antes de su utilización mediante una ebullición vigorosa. Por último, algunos autores realizan experimentos añadiendo una cantidad de CO<sub>2</sub> constante, mientras que cambia la temperatura y/o la presión.

En la Tabla 4.8 se presentan las referencias bibliográficas más importantes que tratan sobre la solubilidad del CaCO<sub>3</sub> en agua junto al intervalo de temperaturas y presiones cubierto y si utilizan o no CO<sub>2</sub>.

Tabla 4.8. Referencias bibliográficas del sistema CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)	P <sub>CO2</sub> (bar)
Yanat'eva <sup>[167]</sup>	1955a	0 - 55	1	1
Miller <sup>[168]</sup>	1952	0 - 102	1 - 101	1 - 101
Plummer y Busenberg <sup>[169]</sup>	1982	0,1 - 89,7	1	1
Wells <sup>[170]</sup>	1915	1 - 23	1	1
MacDonald y North <sup>[112]</sup>	1974	1 - 25	1	0
Wolf y col. <sup>[171]</sup>	1989	10 - 60	1	1
Weyl <sup>[172]</sup>	1959	10 - 70	1	1
Leather y Sen <sup>[173]</sup>	1910	15 - 40	1	1
Johnston <sup>[174]</sup>	1915	16	1	1
Mitchell <sup>[175]</sup>	1923	25	1 - 24	1 - 24
Frear y Johnston <sup>[176]</sup>	1929	25	1	1
Lyashchenko y Churagulov <sup>[103]</sup>	1981	25	1 - 1000	0
Kindyakov y col. <sup>[177]</sup>	1958	25 - 75	1	0
Kendall <sup>[178]</sup>	1912	25 - 100	1	0
Morey <sup>[179]</sup>	1962	25 - 350	200	0
Sippel y Glover <sup>[180]</sup>	1964	30 - 80	3,4 - 179	3,4 - 179
Yanat'eva <sup>[181]</sup>	1960	70	1	1
Segnit y col. <sup>[182]</sup>	1962	75 - 200	5,5 - 68,2	5,5 - 68,2
Ellis <sup>[183]</sup>	1959a	98 - 302	1,9 - 142,3	1,9 - 142,3
Ellis <sup>[184]</sup>	1963	100 - 300	2 - 150	2 - 150
Malinin <sup>[185]</sup>	1963	150 - 225	10,9 - 402	10,9 - 402
Sharp y Kenedy <sup>[186]</sup>	1965	197 - 300	20 - 1000	20 - 1000

Kendall (1912) <sup>[178]</sup>, Kindyakov (1958) <sup>[177]</sup>, Morey (1962) <sup>[179]</sup>, MacDonald y North (1974) <sup>[112]</sup> y Lyashchenko y Churagulov (1981) <sup>[103]</sup> realizan sus estudios con agua libre de dióxido de



carbono. Kendall (1912) realizó varios experimentos en condiciones atmosféricas. En tres de sus medidas, el CO<sub>2</sub> fue eliminado del aire haciéndolo pasar a través de una columna y lavándolo. Ninguna de estas fuentes bibliográficas se puede utilizar para la estimación de parámetros y el cálculo de solubilidad ya que se encuentran muchas discrepancias entre los distintos investigadores, y la tendencia seguida con el incremento de la temperatura varía de una fuente a otra. De acuerdo con los datos publicados por Kendall (1912), la solubilidad de la calcita aumenta con la temperatura desde 25 hasta los 100 °C. MacDonald y North (1974) <sup>[112]</sup> publican datos desde 1 hasta 25 °C en los que la influencia de la temperatura en la solubilidad es prácticamente inapreciable. En la mayoría de los casos el valor de solubilidad más bajo obtenido corresponde con la temperatura más baja utilizada. Según los datos de Morey (1962) <sup>[179]</sup>, la influencia de la temperatura en la solubilidad de la calcita es despreciable desde 25 hasta 165 °C, mientras que se observa un descenso de la solubilidad para el intervalo de temperaturas entre 165 y 350°C.

Los valores de solubilidad publicados por Kindyakov (1958) <sup>[177]</sup> a 25 °C son alrededor de cinco veces mayores a la media proporcionada por las otras fuentes en las mismas condiciones. La discrepancia observada puede deberse a la presencia de dióxido de carbono en la fase gas, en equilibrio con la disolución, provocando un aumento de la solubilidad de la calcita. Sin embargo, la cantidad de CO<sub>2</sub> utilizado en las medidas (si lo hubiese) no se menciona, y por ello estas fuentes no se pueden utilizar para el cálculo de la solubilidad de la calcita.

En las publicaciones de Mitchell (1923) <sup>[175]</sup>, Miller (1952) <sup>[168]</sup>, Yanat'eva (1955a) <sup>[167]</sup>, Ellis (1959a) <sup>[183]</sup>, Yanat'eva (1960) <sup>[181]</sup>, Segnit y col. (1962) <sup>[182]</sup>, Ellis (1963) <sup>[184]</sup> y Malinin (1963) <sup>[185]</sup> utilizan una fase gas sobre la disolución formada por dióxido de carbono puro (más el vapor de agua correspondientes a las condiciones experimentales).

Kendall (1912) <sup>[178]</sup>, Johnston (1915) <sup>[174]</sup>, Wells (1915a) <sup>[178]</sup>, Frear y Johnston (1929) <sup>[176]</sup>, Weyl (1959) <sup>[172]</sup>, Sharp y Kennedy (1965) <sup>[186]</sup>, Plummer y Busenberg (1982) <sup>[169]</sup> y Wolf y col. (1989) <sup>[171]</sup> midieron la solubilidad de la calcita en disoluciones de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, en las que la cantidad de CO<sub>2</sub> era menor que la correspondiente al valor de saturación. La mayoría de estos estudios utilizan una fase gas formada por aire o mezclas de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> o aire en diferentes proporciones.

A 25 °C, los valores de solubilidad publicados por Wolf y col. (1989) <sup>[171]</sup> son considerablemente más bajos que el valor medio proporcionado por las otras fuentes en las mismas condiciones. También proporcionan valores de solubilidad para la calcita en los trabajos publicados por Plummer y Busenberg (1982) <sup>[169]</sup> a 10 °C, cuando son comparados con los datos de Frear y Johnston (1929) <sup>[176]</sup> a 25 °C, todos ellos usando concentraciones de CO<sub>2</sub> en la fase líquida similares.

Ninguna de las medidas obtenidas por Sharp y Kennedy (1965) <sup>[186]</sup> se han utilizado en el presente estudio, debido a que su ajuste es demasiado grande. A 200°C y un contenido de CO<sub>2</sub>



libre de 0,73 m, la solubilidad de la calcita varía desde  $2,6 \cdot 10^{-3}$  a  $6,7 \cdot 10^{-3}$  m. Además muchos puntos muestran una tendencia de la solubilidad con la temperatura errónea.

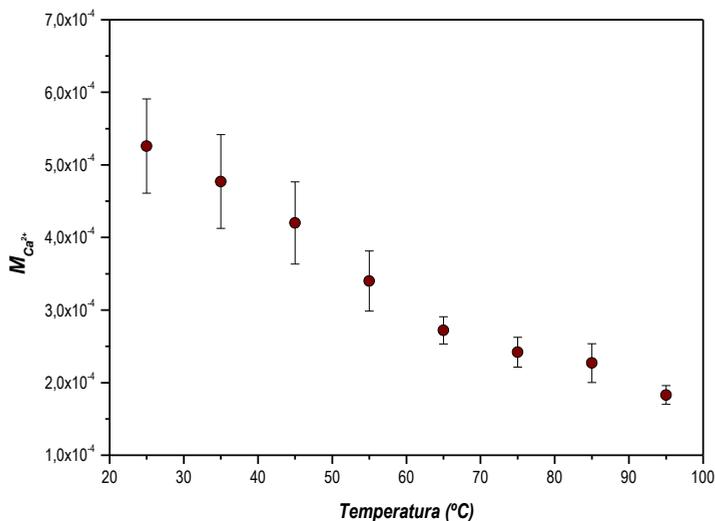
Los datos de Mitchell (1923) <sup>[175]</sup> no han sido utilizados en este trabajo. La última fuente no muestra ninguna influencia de la presión en la solubilidad para presiones superiores a 15 bar.

Las medidas realizadas por Segnit y col. (1962) <sup>[182]</sup> muestran una dispersión muy baja, especialmente a 100 °C, en los que la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  varía desde  $8,5 \cdot 10^{-3}$  hasta  $11,2 \cdot 10^{-3}$  m. Ellos exponen sus resultados de acuerdo con los datos publicados por Ellis (1959a) <sup>[183]</sup>, pero están en desacuerdo con los obtenidos por Miller (1952) <sup>[168]</sup> a 75 y 100 °C a presiones superiores a 10 atm. Sin embargo, el desacuerdo observado entre estas dos fuentes no es demasiado elevado, y todos ellos se pueden utilizar en la comparación de la solubilidad calculada en este trabajo.

Analizando las distintas publicaciones mencionadas en primer lugar cabe destacar la ausencia de fuentes bibliográficas publicadas en años superiores a 1990, así como la ausencia de datos fiables en agua pura y en condiciones atmosféricas (sin adiciones de  $\text{CO}_2$ , bien en la atmósfera o bien en la disolución). Con el objetivo de conseguir datos fiables de solubilidad en condiciones de presión atmosférica y sin  $\text{CO}_2$  se han realizado una serie de medidas experimentales en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 95 °C.

En la Figura 4.27 se muestra la solubilidad del carbonato de calcio obtenida a presión atmosférica, trabajando en atmosfera aire en un intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 95 °C en agua en atmosfera de aire.





**Figura 4.27.** Variación de la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  con la temperatura en agua milliQ a 1 bar.

En la Figura 4.27 se representa la variación de la solubilidad del carbonato cálcico en agua ultra pura a presión atmosférica, trabajando con aire como fase gaseosa en contacto con la disolución de agua y  $\text{CaCO}_3$ . Además para cada una de las temperaturas estudiadas se representa la desviación estándar obtenida de la realización de varios experimentos en condiciones similares.

En primer lugar se observa un descenso de la solubilidad. A diferencia de la mayoría de las sales en las que la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura, para el caso del carbonato de calcio se aprecia claramente una disminución de la cantidad de calcio disuelto a medida que aumenta la temperatura de trabajo. Esto implica que la solubilidad del carbonato de calcio en agua ultra pura disminuye al aumentar la temperatura a presión atmosférica con una fase gas formada por aire. Por lo tanto el valor máximo de solubilidad observado en el intervalo de temperaturas estudiados corresponde a la menor temperatura de 25 °C en el que el valor de la solubilidad alcanza valores de  $5,26 \cdot 10^{-4}$  M y el valor mínimo de solubilidad ( $1,83 \cdot 10^{-4}$  M) a la temperatura más alta de 95 °C. En general si una sustancia se disuelve en el punto de saturación con absorción de calor, la solubilidad aumenta a medida que la temperatura lo hace. Por otra parte si desprende calor en el proceso de disolución, la solubilidad disminuye cuando la temperatura del disolvente aumenta. Este último es el caso del carbonato de calcio y otras sales de calcio.



Además en la Figura 4.27 se encuentran representadas las diferentes barras de error calculadas para cada temperatura a partir de distintos experimentos en las mismas condiciones, se puede observar como el error varía desde valores del 6,92% hasta valores del 13,54%. La desviación obtenida no es demasiado elevada si se tiene en cuenta el bajo valor de solubilidad obtenido y las operaciones de toma de muestra, dilución y medida que son necesarias para obtener el valor de solubilidad.

Como se ha comentado anteriormente no existen datos bibliográficos fiables con los que comparar los resultados experimentales obtenidos debido a la falta de reproducibilidad de los datos entre las distintas fuentes estudiadas.

#### 4.2.1.2. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

En la Tabla 4.9 se muestran las referencias más importantes utilizadas durante la realización de esta investigación que estudian el sistema cuaternario formado por el  $\text{CaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  para cada caso se adjunta los valores de presión, temperatura, presión parcial de  $\text{CO}_2$  y concentración de NaCl utilizada.

Tabla 4.9. Referencias bibliográficas del sistema  $\text{CaCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .

Referencia	Año	NaCl (M)	T (°C)	P (bar)	P <sub>CO2</sub> (bar)
Miller <sup>[168]</sup>	1952	0 – 0,5	0 – 105	1 – 100	1 – 100
Millero y col. <sup>[193]</sup>	1984	0,1 – 6	25	1	Sin fase gas
Hastings y col. <sup>[194]</sup>	1927	0,024 – 0,2	38	-	-
Wolf y col. <sup>[171]</sup>	1989	0 - 6	10 - 60	0,01	0,01

De todas estas publicaciones cabe destacar que en dos de ellas, Millero y col (1984) <sup>[193]</sup> y Hastings y col. (1927) <sup>[194]</sup> no se publica de forma clara la presión a la que se realizan los experimentos ni si se hacen en presencia o en ausencia de  $\text{CO}_2$  por lo que no se pueden utilizar para realizar un estudio comparativo.

Las publicación de Wolf y col. (1989) <sup>[171]</sup> y de Miller (1952) <sup>[168]</sup> trabaja con presiones y temperaturas muy bajas, 0°C y 0,01 bar respectivamente por lo que no se pueden utilizar para comparar los datos experimentales obtenidos ni para simular, debido a que estas condiciones no son representativas de los campos de extracción de crudos de petróleo.

Por lo tanto para llevar a cabo los distintos análisis se utilizan los datos proporcionados por Millero (1984) sin fase gas y los datos experimentales obtenidos en la presente investigación con atmosfera de aire. En las Figuras 4.28.a y 4.28.b se muestra la variación de la solubilidad del



carbonato de calcio en función de la concentración de NaCl con aire y sin fase gas respectivamente.

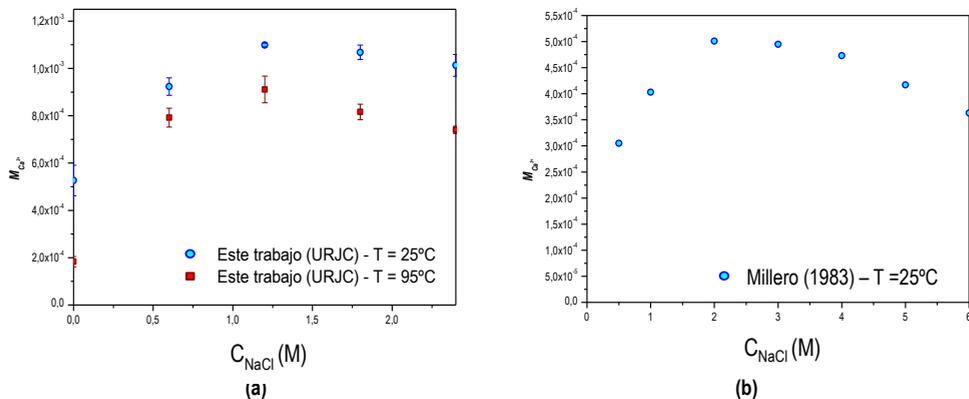


Figura 4.28. Variación de la solubilidad del CaCO<sub>3</sub> en presencia de NaCl a 1 bar (a) y sin fase gas (b).

En la Figura 4.28.a se observa cómo al aumentar la concentración de NaCl se produce un aumento de la solubilidad del carbonato de calcio debido al aumento de la fuerza iónica que favorece la disolución de las sales. Además se observa que en la curva de solubilidad se alcanza un máximo para valores de concentración de NaCl cercanos a 1,2 M. A partir de este valor la solubilidad comienza a decrecer debido a que se empieza a saturar en NaCl en concentraciones superiores. Cuando la solubilidad se estudia sin fase gas (Figura 4.28.b) se observa un comportamiento similar en el que la solubilidad aumenta hasta alcanzar un máximo para concentraciones de cloruro de sodio a 2 M aproximadamente.

#### 4.2.1.3. Sistema CaCO<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O

Son muy pocas las publicaciones bibliográficas que analizan la solubilidad del carbonato de calcio en presencia de sulfato de sodio. Además las condiciones que analizan no son representativas del objetivo de este trabajo y en muchos casos la dispersión de los datos es muy elevada entre sus propios resultados y comparando los resultados de las distintas fuentes bibliográficas existentes.

Por lo tanto la solubilidad del carbonato de calcio en el sistema cuaternario se analizará a partir de los datos experimentales obtenidos en este trabajo según el procedimiento descrito en el capítulo 3 de materiales y procedimientos. En la Figura 4.29 se muestra el efecto del aumento



de la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en la solubilidad del carbonato cálcico para dos temperaturas distintas, 25 y 95 °C, a presión atmosférica y con fase gas formada por aire.

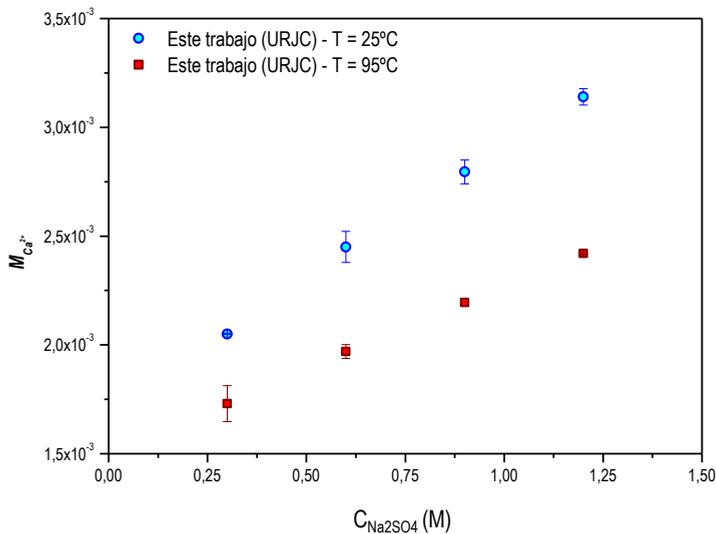


Figura 4.29. Variación de la solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Valores experimentales).

La solubilidad del carbonato de calcio en presencia de sulfato de sodio aumenta al hacerlo la concentración de este último. Esto es debido a que la presencia de sulfato de sodio provoca un elevado aumento de la salinidad y la fuerza iónica. Además de que se pueden producir otro tipo de reacciones en las que se produzca la precipitación de sulfato de calcio y como se ha ido comentando a lo largo de esta investigación la solubilidad de la sales se ve altamente influenciada por el entorno iónico debido al efecto salino.

También se observa en esta figura, como la solubilidad decrece al aumentar la temperatura como se ha demostrado anteriormente.

#### 4.2.1.4. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Al igual que en el caso anterior no existen publicaciones que analicen la solubilidad del carbonato de calcio en medios con distintas concentraciones de cloruro de magnesio, por lo que el estudio de solubilidad en este tipo de medios y el posterior análisis de los modelos termodinámicos se realiza a partir de los datos experimentales obtenidos.



En la Figura 4.30 se muestra la solubilidad al aumentar la concentración de cloruro de magnesio en el medio para dos valores de temperatura distintos a 1 bar de presión y en contacto con una fase gas formada por aire.

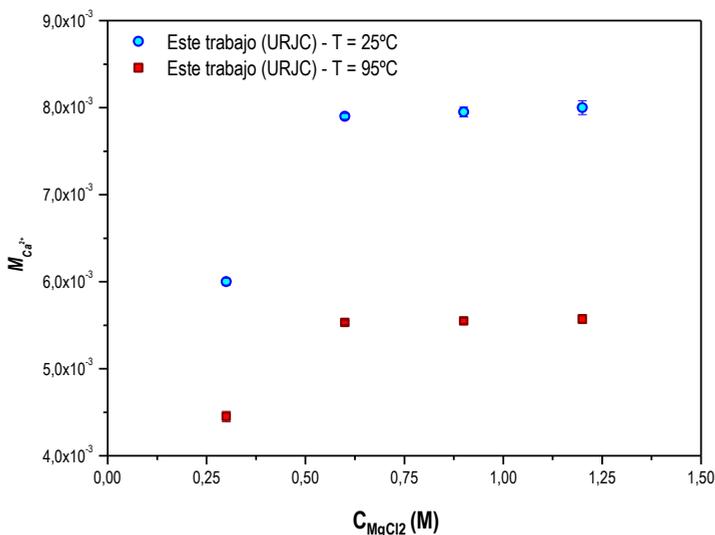


Figura 4.30. Variación de la solubilidad del  $CaCO_3$  en presencia de  $MgCl_2$  (valores experimentales).

Como puede observarse en esta figura la solubilidad del carbonato de calcio en presencia de cloruro de magnesio aumenta inicialmente hasta valores de concentraciones de cloruro de magnesio en torno a 0,6 M. A partir de este valor la cantidad de calcio disuelto permanece aproximadamente constante. Este aumento inicial se debe, como en los casos anteriores al efecto salino provocado por el aumento de la fuerza iónica del medio, sin embargo a partir de cierto valor de concentración la fuerza iónica es tan elevada que no es capaz de disolver más cantidad de carbonato de calcio y se mantiene constante. Este hecho ocurre tanto a 25 como a 95 °C como se puede apreciar en la Figura 4.30. También se observa como al aumentar la temperatura disminuye la solubilidad en el intervalo estudiado.

## 4.2.2. Carbonato de bario

Del mismo modo que para el carbonato de calcio, en la Tabla 4.10 se muestran los resultados experimentales obtenidos del análisis de solubilidad del carbonato de bario en distintos sistemas y condiciones de temperatura.



Tabla 4.10. Datos experimentales de solubilidad para el BaCO<sub>3</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na2SO4</sub> / M	C <sub>MgCl2</sub> / M	S · 10 <sup>-4</sup> / M	σ · 10 <sup>-6</sup> / M
25	1	-	-	-	1,0	6,9
50	1	-	-	-	1,5	14,1
75	1	-	-	-	1,8	6,2
95	1	-	-	-	2,2	0,2
25	1	0,6	-	-	5,1	29,2
50	1	0,6	-	-	5,8	38,6
75	1	0,6	-	-	6,2	46,8
95	1	0,6	-	-	5,4	36,7
25	1	1,2	-	-	7,3	25,6
50	1	1,2	-	-	6,7	31,8
75	1	1,2	-	-	6,9	12,8
95	1	1,2	-	-	6,3	21,0
25	1	1,8	-	-	8,3	13,9
50	1	1,8	-	-	7,3	5,4
75	1	1,8	-	-	7,4	8,8
95	1	1,8	-	-	6,6	17,8
25	1	2,4	-	-	9,1	3,0
50	1	2,4	-	-	7,4	13,3
75	1	2,4	-	-	7,7	11,3
95	1	2,4	-	-	6,8	8,0
25	1	-	0,3	-	6,3	58,2
50	1	-	0,3	-	6,8	62,4
75	1	-	0,3	-	7,5	64,5
95	1	-	0,3	-	8,0	71,1
25	1	-	0,6	-	9,9	12,9
50	1	-	0,6	-	10,0	96,7
75	1	-	0,6	-	11,0	47,4
95	1	-	0,6	-	10,4	104,0



Continuación Tabla 4.10. Datos experimentales de solubilidad para el  $BaCO_3$ .

T / °C	P / bar	$C_{NaCl}$ / M	$C_{Na_2SO_4}$ / M	$C_{MgCl_2}$ / M	$S \cdot 10^{-4}$ / M	$\sigma \cdot 10^{-6}$ / M
25	1	-	0,9	-	14,3	142,0
50	1	-	0,9	-	14,4	143,0
75	1	-	0,9	-	15,1	30,6
95	1	-	0,9	-	15,0	87,9
25	1	-	1,2	-	14,3	142,0
50	1	-	1,2	-	14,4	143,0
75	1	-	1,2	-	15,1	30,6
95	1	-	1,2	-	15,0	87,9
25	1	-	-	0,3	6,8	50,0
50	1	-	-	0,3	10,0	7,0
75	1	-	-	0,3	18,0	20,9
95	1	-	-	0,3	41,8	90,0
25	1	-	-	0,6	11,3	82,4
50	1	-	-	0,6	19,2	123,0
75	1	-	-	0,6	36,8	24,7
95	1	-	-	0,6	61,1	62,8
25	1	-	-	0,9	12,7	87,2
50	1	-	-	0,9	22,9	70,3
75	1	-	-	0,9	44,8	30,0
95	1	-	-	0,9	69,2	64,3
25	1	-	-	1,2	14,0	91,9
50	1	-	-	1,2	26,6	17,5
75	1	-	-	1,2	52,8	35,3
95	1	-	-	1,2	77,3	65,8

#### 4.2.2.1. Sistema $BaCO_3 - H_2O$

Existen muy pocos estudios sobre la solubilidad del carbonato de bario en agua pura y en agua pura en presencia de distintos valores de presión parcial de  $CO_2$ . Entre ellos solo un par publican valores de solubilidad a temperaturas superiores a  $25^\circ C$  o presiones mayores a las atmosféricas. En la Tabla 4.11 se presentan las distintas publicaciones que tratan sobre la



solubilidad del carbonato de bario en agua junto a las condiciones de presión y temperatura utilizadas en cada caso.

Tabla 4.11. Referencias bibliográficas del sistema  $\text{BaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)	$P_{\text{CO}_2}$ (bar)
Busenberg y Plummer <sup>[187]</sup>	1986	-0,2 – 90	1	1
Townley y Whitney <sup>[188]</sup>	1937	25 – 40	1	0
McCoy y Smith <sup>[189]</sup>	1911	25	1	0
Trendafelov y col. <sup>[102]</sup>	1994	25	1	0

Los experimentos llevados a cabo por McCoy y Smith (1911) <sup>[189]</sup>, Townley y col. (1937) <sup>[188]</sup>, y Trendafelov y col. (1994) <sup>[102]</sup> utilizan agua sin  $\text{CO}_2$ . El resto de datos experimentales se determinaron bajo diferentes valores de presión parcial de  $\text{CO}_2$ . Busenberg y Plummer (1986) <sup>[187]</sup> utilizaron  $\text{CO}_2$  puro saturado con vapor de agua como fase gas.

Se puede observar una discordancia significativa entre algunos de los datos de las publicaciones mostradas en la Tabla 4.11. Los valores recalculados para las constantes de equilibrio de las diferentes fuentes de la Tabla 4.11 varían en más de tres órdenes de magnitud, y la dependencia con la temperatura de la constante de equilibrio no puede ser determinada a partir de estos datos <sup>[187]</sup>. Por ejemplo, el valor de  $-8,8$  proporcionado por Townley y col. (1937) <sup>[188]</sup> para el valor de  $\log(K_{\text{BaCO}_3})$  es demasiado bajo en comparación con otras fuentes que trabajan con el mismo sistema.

La ecuación publicada por Busenberg y Plummer (1986) <sup>[187]</sup> para la constante de equilibrio del  $\text{BaCO}_3$  está de acuerdo con McCoy y Smith (1911) <sup>[189]</sup>.

Para obtener datos fiables de la solubilidad del  $\text{BaCO}_3$  en agua ultrapura en atmósfera de aire, en este trabajo se realiza la determinación experimental mediante el procedimiento descrito en el capítulo 3 en un intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 95 °C con agua libre de  $\text{CO}_2$  y una fase gas formada por aire a presión atmosférica.

En la Figura 4.31 se muestra la variación de la solubilidad del carbonato de bario en atmósfera de aire a 1 bar de presión en un intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 95 °C. En esta figura se muestran los valores obtenidos en esta investigación y los valores experimentales obtenidos a partir de las distintas fuentes bibliográficas. En el caso de las medidas realizadas en este trabajo se representa el valor de solubilidad del carbonato de bario junto al error asociado a cada una de las medidas.



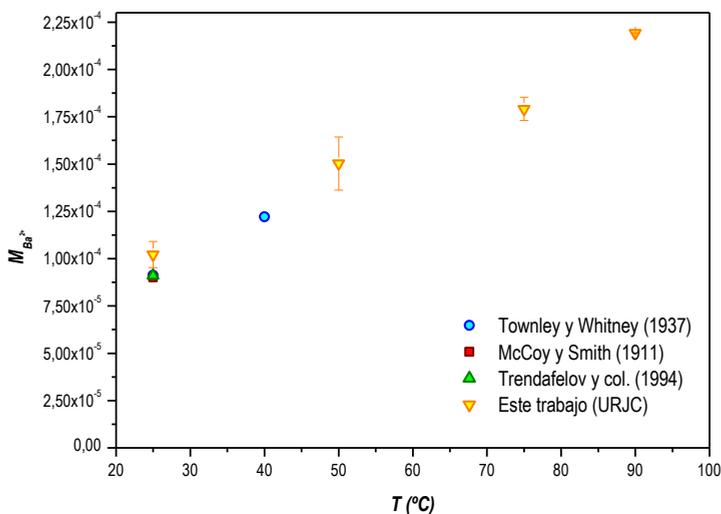


Figura 4.31. Variación de la solubilidad del BaCO<sub>3</sub> con la temperatura en agua milli Q a 1 bar.

Como puede observarse, los datos de solubilidad obtenidos son similares a los publicados en bibliografía por las diferentes fuentes estudiadas, lo que valida el método experimental propuesto para la determinación de la solubilidad de carbonato de bario en agua milli Q en atmosfera de aire.

En la Figura 4.31 se observa como la concentración de bario proveniente de la disolución de carbonato de bario puro en agua ultrapura, con atmosfera de aire a presión atmosférica aumenta al aumentar la temperatura del sistema con valores que comprenden desde  $1,02 \cdot 10^{-4}$  M para una temperatura de 25°C hasta valores de  $2,19 \cdot 10^{-4}$  M para valores de temperatura de 95 °C. Los errores asociados a la medida para cada una de las temperaturas varían desde valores del 3,43% hasta valores del 9,38%; Estos errores son razonables debido al bajo grado de solubilidad de esa sal y al gran número de operaciones de toma de muestra, dilución y medida mediante espectroscopia de emisión atómica que son necesarias para una correcta determinación de estos valores de solubilidad.

En la Figura 4.32 se representa la variación de la solubilidad del carbonato de bario en agua ultrapura a 1 bar de presión cuando la fase gas en contacto con la disolución se trata de CO<sub>2</sub> saturado con vapor de agua a la temperatura y presión del sistema estudiado. Estos datos se han tomado a partir de los datos publicados por Busenberg y Plummer (1986).



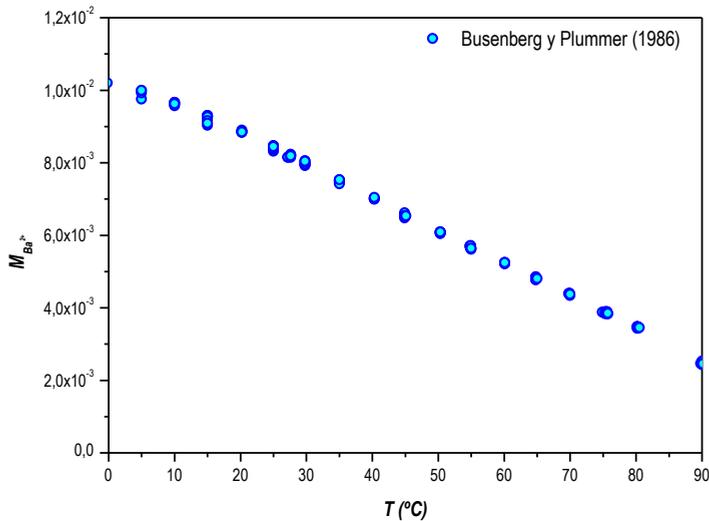


Figura 4.32. Variación de la solubilidad del BaCO<sub>3</sub> con la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> en agua milli Q a 1 bar.

Analizando los resultados de solubilidad del carbonato de bario en atmósfera de CO<sub>2</sub> se observa como la solubilidad de esta sal modifica la tendencia con la temperatura mostrada anteriormente en la Figura 4.31 en la que se los resultados de solubilidad en agua ultrapura en atmósfera de aire. La solubilidad disminuye al aumentar la temperatura desde 0 hasta 90 °C. En este sistema la solubilidad varía desde valores cercanos a 10<sup>-2</sup> M a valores de 0°C hasta aproximadamente 3 · 10<sup>-3</sup> M a 90 °C, comparando con los valores de solubilidad en aire, estos valores son hasta dos órdenes de magnitud superiores debido principalmente a que la presencia de CO<sub>2</sub> en la fase gas induce una mayor cantidad de CO<sub>2</sub> disuelto lo que provoca una disminución del pH del sistema. Como se ha comentado anteriormente un pH ácido favorece la disolución de las sales de carbonato por lo que en presencia de CO<sub>2</sub> aumenta la solubilidad de este tipo de sales.

#### 4.2.2.2. Sistema BaCO<sub>3</sub> – NaCl – H<sub>2</sub>O

Existen muy pocos datos disponibles en bibliografía que estudien el sistema cuaternario formado por BaCO<sub>3</sub> – NaCl – H<sub>2</sub>O. Únicamente Townley y Whitney (1937) <sup>[188]</sup> estudian la solubilidad del carbonato de bario en medios con NaCl a 25 y 40 °C a presión atmosférica con aire, por lo que no se puede analizar de forma precisa la fiabilidad y exactitud de estos datos. Sin



embargo se utilizarán para comparar los datos experimentales obtenidos durante la realización de este trabajo y la validez de los modelos termodinámicos analizados.

En la Figura 4.33 se muestran los valores de solubilidad del carbonato de bario en presencia de distintas concentraciones de NaCl a distintas temperaturas. En esta figura se representan de forma conjunta los valores de solubilidad del carbonato de bario publicados por Townley y Whitney (1937) <sup>[188]</sup> y los valores de solubilidad obtenidos experimentalmente durante la realización de este trabajo.

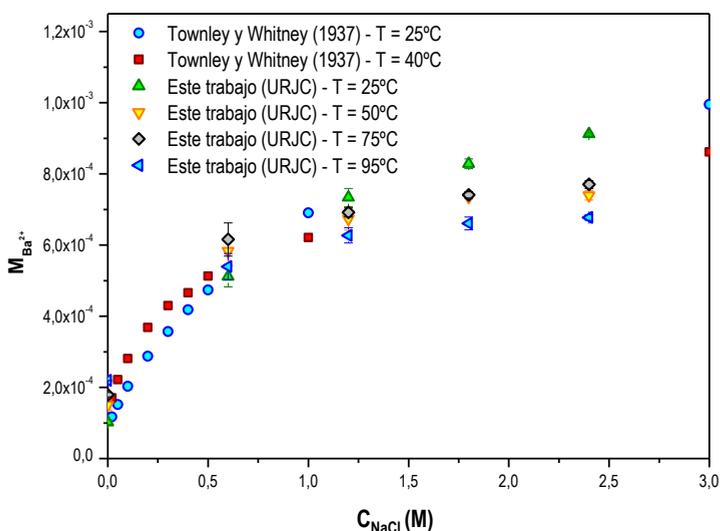


Figura 4.33. Variación de la solubilidad del  $BaCO_3$  en presencia de NaCl a distintas Temperaturas.

La solubilidad del carbonato de bario aumenta al aumentar la cantidad de cloruro de sodio presente en el medio debido al efecto iónico provocado por el aumento de la fuerza iónica como se ha comentado anteriormente. Para los distintos valores de temperatura estudiados se observa cómo se produce un cruce en las curvas de solubilidad, en general para valores de concentración de NaCl inferiores a 1 M la solubilidad del carbonato de bario aumenta al aumentar la temperatura, como se ha visto anteriormente al analizar la solubilidad del carbonato de bario en agua ultra pura. A partir de este valor de concentración se observa como la solubilidad del carbonato de bario disminuye al aumentar la temperatura del sistema.



Para el caso de la publicación estudiada (Townley y Whitney, 1937) se observa un comportamiento anómalo ya que se produce un cruce de la curva de solubilidad al aumentar la temperatura de 25 a 40°C para concentraciones de NaCl cercanas a 0,5 M. Esto hace dudar de la validez de estos datos, aunque en general siguen una tendencia correcta para poder realizar comparaciones con los datos experimentales.

#### 4.2.2.3. Sistema $BaCO_3 - Na_2SO_4 - H_2O$

El sistema cuaternario formado por  $BaCO_3 - Na_2SO_4 - H_2O$  es un sistema del que no se han encontrado referencias bibliográficas fiables para poder comparar los datos experimentales obtenidos durante la realización de este trabajo y con los que validar los modelos termodinámicos. Por ello, los únicos datos disponibles son los obtenidos durante la realización de esta investigación a presión atmosférica, con fase gas formada por aire, en un intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 95 °C variando la concentración de sulfato de sodio entre valores de 0,3 y 1,2 M. En la Figura 4.34 se muestran los valores de solubilidad en estas condiciones.

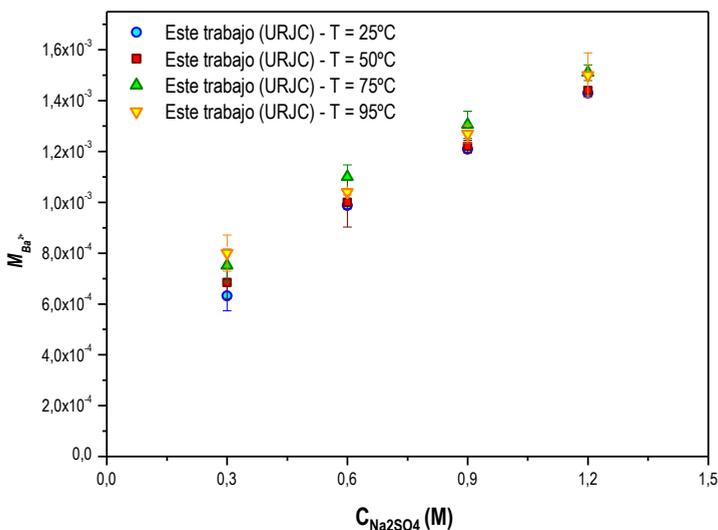


Figura 4.34. Variación de la solubilidad del  $BaCO_3$  en presencia de  $Na_2SO_4$ .

La solubilidad del carbonato de bario aumenta al aumentar la concentración de sulfato de sodio en el medio debido al efecto iónico. Comparando con el sistema anterior a igualdad de concentraciones de NaCl y  $Na_2SO_4$  el aumento de la solubilidad es mayor en este segundo caso



llegando a alcanzar valores de aproximadamente  $1,5 \cdot 10^{-3}$  M para valores de concentración de sulfato sodio de 1,2 M frente a aproximadamente  $6 \cdot 10^{-4}$  M para valores de concentración de 1,2 M de NaCl ambas medidas a 25 °C, esto se debe a que la fuerza iónica obtenida por el sulfato de sodio es mayor que la obtenida con el cloruro de sodio para igualdad de concentraciones y por lo tanto el efecto iónico será también mayor.

#### 4.2.2.4. Sistema $\text{BaCO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Al igual que ocurría con el sistema anterior, no existen publicaciones que estudien este sistema cuaternario por lo que el estudio de solubilidad del carbonato de bario en presencia de cloruro de magnesio y el posterior análisis de los modelos termodinámicos se ha realizado con los datos obtenidos experimentalmente a 1 bar de presión en un intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 95 °C y en un intervalo de concentraciones de  $\text{MgCl}_2$  con valores de comprendidos entre 0,3 y 1, 2 M. En la Figura 4.35 se muestran los valores experimentales obtenidos en las condiciones antes descritas.

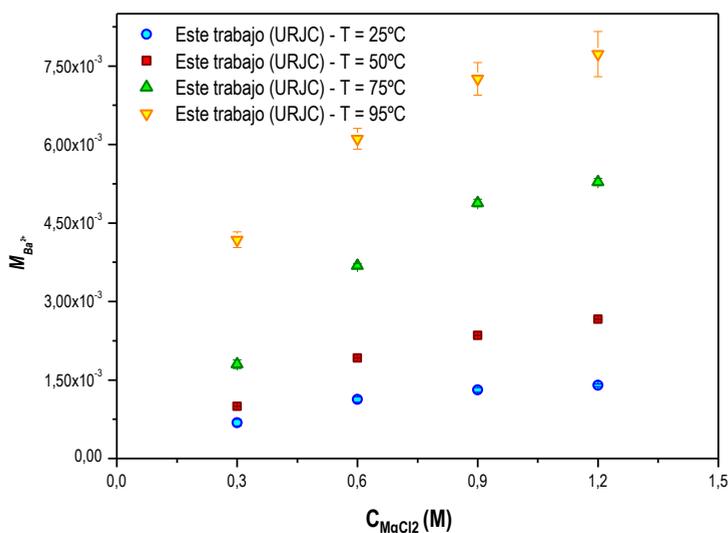


Figura 4.35. Variación de la solubilidad del  $\text{BaCO}_3$  en presencia de  $\text{MgCl}_2$ .

En esta figura se observa el mismo efecto que el observado para los casos anteriores, se produce un aumento de la solubilidad del carbonato de bario en presencia de cloruro de magnesio, siendo este aumento mayor a medida que la concentración de cloruro de magnesio en



el medio aumenta. Del mismo modo que se ha comentado anteriormente este aumento es debido al aumento de la fuerza iónica del medio lo que provoca un efecto iónico que favorece la solubilidad del carbonato de bario.

### 4.2.3. Carbonato de estroncio

Los datos experimentales de solubilidad de aquellos sistemas en los que está presente el carbonato de estroncio como sólido se resumen en la Tabla 4.12.

Tabla 4.12. Datos experimentales de solubilidad para el  $\text{SrCO}_3$ .

T / °C	P / bar	$C_{\text{NaCl}}$ / M	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ / M	$C_{\text{MgCl}_2}$ / M	$S \cdot 10^{-5}$ / M	$\sigma \cdot 10^{-5}$ / M
25	1	-	-	-	5,9	1,1
50	1	-	-	-	7,9	0,8
75	1	-	-	-	10,3	0,6
95	1	-	-	-	11,7	3,5
25	1	0,6	-	-	37,5	2,3
50	1	0,6	-	-	46,6	3,5
75	1	0,6	-	-	52,0	1,2
95	1	0,6	-	-	58,9	9,2
25	1	1,2	-	-	49,3	0,5
50	1	1,2	-	-	55,4	5,0
75	1	1,2	-	-	65,9	3,9
95	1	1,2	-	-	79,3	6,6
25	1	1,8	-	-	60,5	2,9
50	1	1,8	-	-	78,8	0,8
75	1	1,8	-	-	83,6	3,8
95	1	1,8	-	-	93,2	8,1
25	1	2,4	-	-	67,5	1,3
50	1	2,4	-	-	92,1	1,6
75	1	2,4	-	-	100,7	5,8
95	1	2,4	-	-	107,1	8,4



Continuación Tabla 4.12. Datos experimentales de solubilidad para el SrCO<sub>3</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> / M	C <sub>MgCl<sub>2</sub></sub> / M	S · 10 <sup>-5</sup> / M	σ · 10 <sup>-5</sup> / M
25	1	-	0,3	-	12,6	3,2
50	1	-	0,3	-	19,7	4,4
75	1	-	0,3	-	29,7	5,2
95	1	-	0,3	-	40,9	3,7
25	1	-	0,6	-	20,6	2,4
50	1	-	0,6	-	29,7	6,0
75	1	-	0,6	-	40,6	2,1
95	1	-	0,6	-	52,6	3,6
25	1	-	0,9	-	25,1	6,2
50	1	-	0,9	-	36,6	3,1
75	1	-	0,9	-	48,0	8,5
95	1	-	0,9	-	58,9	9,5
25	1	-	1,2	-	29,1	2,4
50	1	-	1,2	-	40,6	1,2
75	1	-	1,2	-	53,1	4,3
95	1	-	1,2	-	62,9	4,4
25	1	-	-	0,3	8,2	2,7
50	1	-	-	0,3	12,9	3,7
75	1	-	-	0,3	18,8	3,5
95	1	-	-	0,3	24,7	4,3
25	1	-	-	0,6	14,1	2,2
50	1	-	-	0,6	22,1	6,8
75	1	-	-	0,6	33,8	5,2
95	1	-	-	0,6	42,4	4,0
25	1	-	-	0,9	17,6	3,3
50	1	-	-	0,9	27,4	7,0
75	1	-	-	0,9	41,2	6,7
95	1	-	-	0,9	54,1	5,2



Continuación Tabla 4.12. Datos experimentales de solubilidad para el SrCO<sub>3</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na2SO4</sub> / M	C <sub>MgCl2</sub> / M	S · 10 <sup>-5</sup> / M	σ · 10 <sup>-5</sup> / M
25	1	-	-	1,2	20,0	5,6
50	1	-	-	1,2	34,1	3,2
75	1	-	-	1,2	49,4	3,6
95	1	-	-	1,2	62,4	1,3

#### 4.2.3.1. Sistema SrCO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O

De acuerdo con Kapustinsky y Deziderieva (1946) <sup>[195]</sup>, las investigaciones sobre la termodinámica del estroncio y sus compuestos está muy lejos de ser exhaustiva. Esta carencia de investigación es incluso más notable para el caso de la estrontionita (SrCO<sub>3</sub>). Existen muchas discrepancias cuando se comparan los datos calorimétricos y los cálculos obtenidos a partir de las constantes de equilibrio, además el calor de reacción es calculado en la mayoría de los casos a partir de determinaciones antiguas.

Las pocas fuentes que estudian la solubilidad de la estrontionita en agua pura y en disoluciones de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O se muestran en la Tabla 4.13 junto al rango de temperatura y presión cubiertas en cada caso. McCoy y Smith (1911) <sup>[189]</sup>, Townley y col. (1937) <sup>[188]</sup>, y Kapustinsky y Deziderieva (1946) <sup>[195]</sup> desarrollaron experimentos en agua sin de CO<sub>2</sub>. Miles y Burton (1972) publicaron tres puntos de solubilidad sin CO<sub>2</sub>, y un valor usando una disolución en equilibrio con el aire. Helz y Holland (1965) <sup>[191]</sup>, y Busenberg y col. (1984) <sup>[190]</sup> utilizaron CO<sub>2</sub> puro saturado con vapor de agua como fase gas. Ninguna de las fuentes que utilizan disoluciones de CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mide la concentración de dióxido de carbono en la fase líquida.

Tabla 4.13. Referencias bibliográficas del sistema SrCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O.

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)	P <sub>CO2</sub> (bar)
Busenberg y col. <sup>[190]</sup>	1984	2 - 90	1	1
Helz y Holland <sup>[191]</sup>	1965	50 - 200	1,7 - 47,2	1,7 - 47,2
Miles y Burton <sup>[192]</sup>	1972	5 - 25	1	0
Townley y Whitney <sup>[188]</sup>	1937	25 - 40	1	0



Algunos estudios proporcionan resultados con muchas discrepancias. McCoy y Smith (1911) <sup>[189]</sup> realizaron nueve medidas de la solubilidad de la estrontionita a 25°C y presiones parciales de CO<sub>2</sub> en el rango de 0,05 a 1,1 atm. Estos autores publicaron el valor medio del producto de solubilidad (definido como el producto de las concentraciones de los iones Sr<sup>2+</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Los valores de solubilidad calculados a partir de estos datos difieren considerablemente del resto de las fuentes mostradas en la Tabla 4.13

Helz y Holland (1965) <sup>[191]</sup> utilizaron carbonato de estroncio natural en sus experimentos que contenían como mucho un 5 % molar de carbonato cálcico. Esta impureza de la fase sólida original puede conducir a valores erróneos de solubilidad. Sus datos muestran una reproducibilidad muy baja a elevadas presiones, que probablemente resultan de dificultades experimentales en el método de la bomba hidrotermica.<sup>[190]</sup>

De acuerdo con Busenberg y col. (1984) <sup>[190]</sup>, los datos experimentales de Miles y Burton (1972) <sup>[192]</sup> en agua libre de CO<sub>2</sub> muestran una mayor dependencia con la temperatura entre 5 y 25 °C que la observada por ellos. Esto puede indicar un fallo para alcanzar el equilibrio a bajas temperaturas. Este es el caso de aquellos autores que solo realizan los experimentos durante 6 horas. La determinación de la solubilidad de la estrontionita se realiza mediante métodos radiométricos y espectroscopia de emisión en llama. Los resultados obtenidos por ambos métodos son similares, sin embargo, sus resultados en muchos casos no están de acuerdo con otras fuentes.

Busenberg y col. (1984) <sup>[190]</sup> publicaron 60 medidas de solubilidad cubriendo un amplio intervalo de temperaturas (desde 2 hasta 91,2°C). Además del amplio rango de temperaturas estudiado por Busenberg y col. (1984) <sup>[190]</sup> sus resultados se encuentran respaldados por los cálculos de Townley y col. (1937) <sup>[188]</sup> a 25 y 40 °C, sin embargo no existen suficientes datos disponibles para corregir las constantes de equilibrio del modelo acuoso de Busenberg y col. (1984) <sup>[190]</sup>.

En la Figura 4.36 se muestra la dependencia de la solubilidad del carbonato de estroncio en función de la temperatura a 1 bar de presión en agua ultrapura y trabajando con una fase gas formada por aire atmosférico en el intervalo de temperatura comprendido entre 25 y 95 °C. Los datos experimentales obtenidos durante la realización de este trabajo se comparan con los datos experimentales publicados por diferentes autores en las mismas condiciones de presión y temperatura con el fin de validar el método experimental propuesto en el capítulo 3 de la presente investigación.



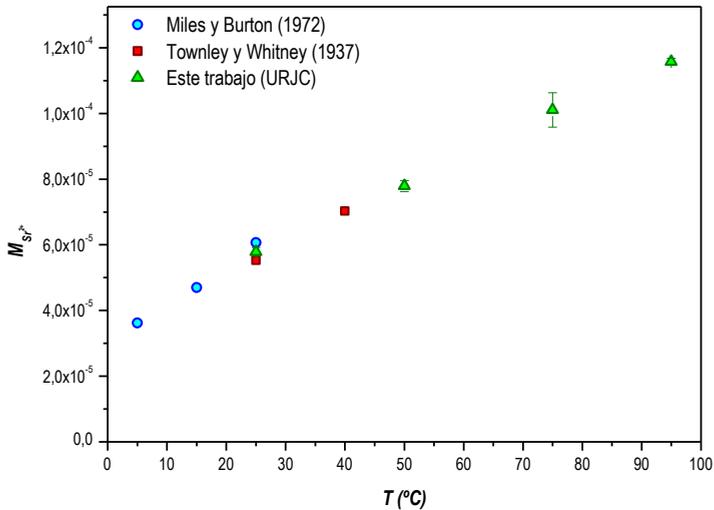


Figura 4.36. Variación de la solubilidad del SrCO<sub>3</sub> con la temperatura en agua milli Q a 1 bar.

A partir de esta figura se puede concluir que el método experimental desarrollado proporciona valores de solubilidad del sistema binario SrCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O proporcionando valores similares a los obtenidos por diferentes autores en las mismas condiciones lo que implica la validez del sistema experimental elegido.

Se aprecia como la solubilidad del carbonato de estroncio aumenta al aumentar la temperatura de forma lineal en todo el intervalo de temperaturas estudiado. La variación de la solubilidad de la estroncionita con la temperatura es muy elevada ya que se produce un incremento de esta desde valores de aproximadamente  $4 \cdot 10^{-5}$  M hasta valores de  $1,2 \cdot 10^{-4}$  M para temperaturas de 5 y 95°C respectivamente.

En las Figuras 4.37.a y 4.37.b se representa el efecto de la presión de CO<sub>2</sub> en el sistema. La primera gráfica corresponde a los datos obtenidos por Busenberg y col. (1984)<sup>[190]</sup> en sistemas con atmósfera de CO<sub>2</sub> saturados con vapor de agua a 1 bar de presión en función de la temperatura. La Figura 4.37.b muestra la variación de la solubilidad a tres temperaturas distintas (50, 100 y 200°C) al aumentar la presión parcial de CO<sub>2</sub> en el medio, estos datos han sido tomados de la publicación de Helz y Holland (1965)<sup>[191]</sup>.



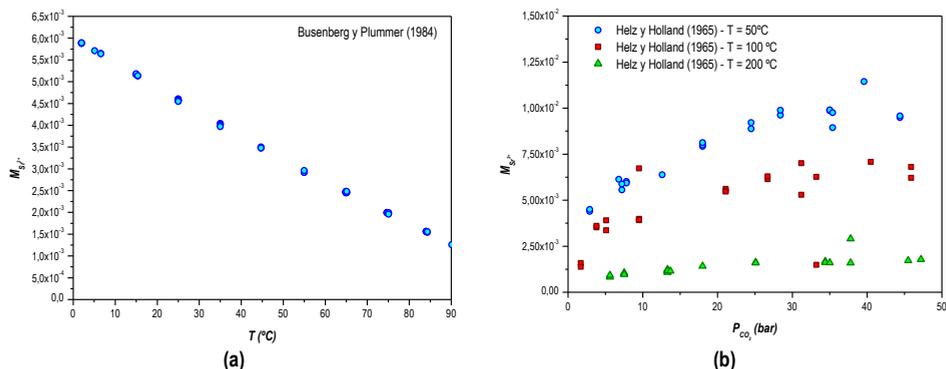


Figura 4.37. Variación de la solubilidad del SrCO<sub>3</sub> con la temperatura en agua milli Q a 1 bar de CO<sub>2</sub> (a) y en función de la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> (b).

Como puede verse en ambas figuras la solubilidad del carbonato de estroncio disminuye al aumentar la temperatura en presencia de una fase gas compuesta por CO<sub>2</sub> debido a la disminución del pH de la disolución que provoca la presencia de este gas. En la Figura 4.37.b se puede apreciar claramente el efecto de la presión en la solubilidad del carbonato de estroncio, al aumentar la presión de CO<sub>2</sub> del sistema se produce un aumento de los valores de solubilidad, inicialmente el aumento observado es muy brusco y para pequeños valores de presión de CO<sub>2</sub> la solubilidad aumenta rápidamente, mientras que para valores de presión superiores el aumento observado es más paulatino. Este aumento de la solubilidad con la presión se debe a que al aumentar la presión global del sistema y la cantidad de CO<sub>2</sub> en la fase gas, la disolución del CO<sub>2</sub> en la fase líquida se ve facilitada.

#### 4.2.3.2. Sistema SrCO<sub>3</sub> – NaCl – H<sub>2</sub>O

Los datos disponibles en bibliografía que analicen la solubilidad del carbonato de estroncio en presencia de NaCl son escasos y únicamente se han analizado los datos publicados por Townley y Whitney (1937) <sup>[188]</sup> realizados en atmósfera de aire a 1 bar de presión y a temperaturas de 25 y 40 °C. A pesar de no poder corroborar la validez de estos datos se utilizarán para comparar con los datos experimentales obtenidos y en los modelos termodinámicos.

En la Figura 4.38 se representan de forma conjunta los datos proporcionados por la publicación de Townley y Whitney (1937) <sup>[188]</sup> y los datos obtenidos experimentalmente de este sistema cuaternario a distintos valores de temperatura en un intervalo comprendido entre 25 y 95°C.



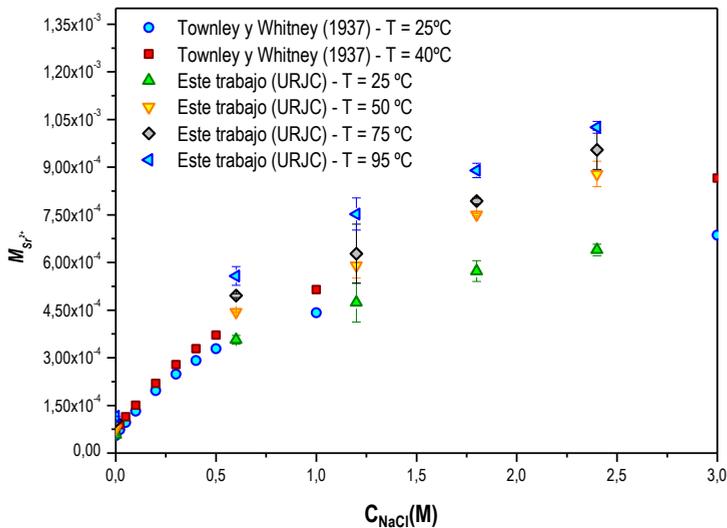


Figura 4.38. Variación de la solubilidad del SrCO<sub>3</sub> en presencia de NaCl.

En esta figura se observa un claro aumento de la solubilidad del carbonato de estroncio al aumentar la concentración de NaCl en el medio debido al efecto iónico el cual favorece la disolución de las sales. Se observa también un aumento de solubilidad al aumentar la temperatura, inicialmente, para valores de concentración de NaCl bajos el incremento observado al aumentar la temperatura es muy pequeño, mientras que para valores de concentración elevados se observan mayores cambios en la concentración medida.

#### 4.2.3.3. Sistema SrCO<sub>3</sub> – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O

No se dispone de ninguna fuente bibliográfica que analiza de forma exhaustiva el sistema cuaternario formado por el carbonato de estroncio y el sulfato de sodio en medio acuoso, por lo que la obtención de datos experimentales es necesaria para conocer el comportamiento del carbonato de estroncio en este tipo de sistemas. En la Figura 4.39 se representan los datos experimentales obtenidos siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3 a distintos valores de temperatura comprendidos entre 25 y 95 °C y para valores de concentración de sulfato de sodio de 0,3 – 0,6 – 0,9 y 1,2 M.



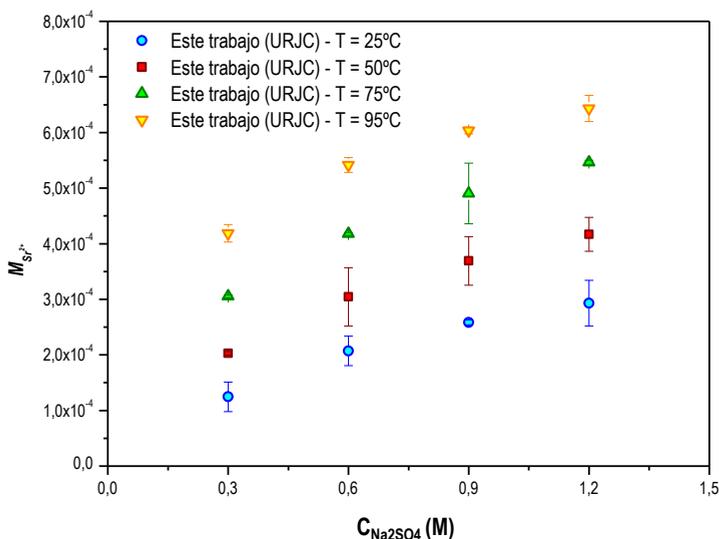


Figura 4.39. Variación de la solubilidad del  $SrCO_3$  en presencia de  $Na_2SO_4$ .

La evolución de la solubilidad del carbonato de estroncio en presencia de sulfato de sodio es la esperada produciéndose un aumento del valor de solubilidad al aumentar la concentración de sulfato de sodio en el medio debido al aumento de la fuerza iónica. Al igual que en los casos anteriores en los que se ha estudiado la solubilidad del carbonato de estroncio, al aumentar la temperatura del sistema se produce un aumento en la cantidad de estroncio disuelto en el medio proveniente de la solubilización de la estrontionita.

#### 4.2.3.4. Sistema $SrCO_3 - MgCl_2 - H_2O$

Al igual que ocurre al sistema anterior no existen datos publicados que estudien la solubilidad del carbonato de estroncio en presencia de cloruro de magnesio, por lo que el análisis del comportamiento de este sistema se realizará con los valores obtenidos de forma experimental durante el desarrollo de esta investigación. En la Figura 4.40 se muestra la variación de la solubilidad de la estrontionita en función de la concentración de  $MgCl_2$  para distintas temperaturas.



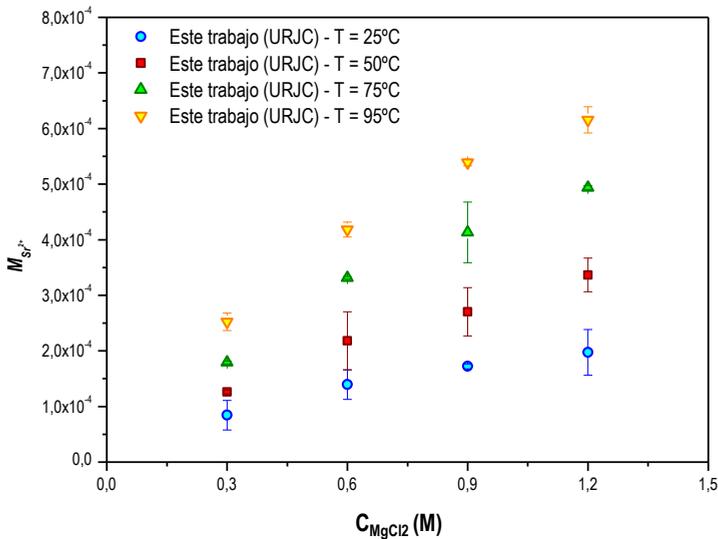


Figura 4.40. Variación de la solubilidad del  $SrCO_3$  en presencia de  $MgCl_2$ .

En esta figura se aprecia claramente el aumento de solubilidad provocado por el aumento de la fuerza iónica del medio lo que aumenta el efecto iónico y favorece la disolución del carbonato de estroncio. Cabe destacar que la dependencia con la temperatura es mayor cuanto mayor es la concentración de cloruro de magnesio en el medio.

En el caso especial de los sistemas que contienen barita, debido a que la solubilidad es extremadamente baja la obtención de datos precisos es por lo tanto muy difícil. De acuerdo con Vetter y col. (1983) <sup>[101]</sup>, la solubilidad de la celestita determinada mediante espectroscopía de absorción atómica (la cual es una técnica experimental común utilizada para este propósito) puede tener una desviación relativa del 16%. Este valor se espera que sea incluso superior en el caso de la barita.

#### 4.2.4. Sulfato de calcio

Los datos experimentales de la solubilidad del sulfato de calcio medida en este trabajo según el procedimiento desarrollado en el capítulo 3 de materiales y procedimientos se resumen en la Tabla 4.14.



Tabla 4.14. Datos experimentales de solubilidad para el CaSO<sub>4</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na2SO4</sub> / M	C <sub>MgCl2</sub> / M	S · 10 <sup>-2</sup> / M	σ · 10 <sup>-4</sup> / M
25	1	-	-	-	1,50	2,59
35	1	-	-	-	1,55	5,72
45	1	-	-	-	1,52	1,64
55	1	-	-	-	1,53	0,85
65	1	-	-	-	1,50	3,66
75	1	-	-	-	1,46	1,46
85	1	-	-	-	1,40	2,26
95	1	-	-	-	1,32	0,03
25	1	0,6	-	-	7,91	32,09
35	1	0,6	-	-	8,03	29,54
45	1	0,6	-	-	8,04	36,57
55	1	0,6	-	-	8,24	20,19
65	1	0,6	-	-	8,03	13,66
75	1	0,6	-	-	8,00	39,06
85	1	0,6	-	-	7,59	34,89
95	1	0,6	-	-	7,39	34,87
25	1	1,2	-	-	12,79	20,14
35	1	1,2	-	-	12,93	19,99
45	1	1,2	-	-	12,83	19,13
55	1	1,2	-	-	12,42	30,07
65	1	1,2	-	-	12,19	28,53
75	1	1,2	-	-	12,01	29,72
85	1	1,2	-	-	11,71	29,78
95	1	1,2	-	-	11,15	38,64



Continuación Tabla 4.14. Datos experimentales de solubilidad para el CaSO<sub>4</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na2SO4</sub> / M	C <sub>MgCl2</sub> / M	S · 10 <sup>-2</sup> / M	σ · 10 <sup>-4</sup> / M
25	1	1,8	-	-	15,78	50,04
35	1	1,8	-	-	16,01	99,67
45	1	1,8	-	-	15,93	99,54
55	1	1,8	-	-	15,25	100,08
65	1	1,8	-	-	12,75	76,64
75	1	1,8	-	-	13,98	100,22
85	1	1,8	-	-	12,96	100,06
95	1	1,8	-	-	11,90	100,00
25	1	2,4	-	-	17,76	34,82
35	1	2,4	-	-	17,96	34,67
45	1	2,4	-	-	17,81	34,82
55	1	2,4	-	-	17,38	34,78
65	1	2,4	-	-	14,79	57,91
75	1	2,4	-	-	14,73	35,03
85	1	2,4	-	-	13,75	35,11
95	1	2,4	-	-	12,27	35,12
25	1	-	0,3	-	1,89	9,43
35	1	-	0,3	-	1,93	9,98
45	1	-	0,3	-	1,97	9,99
55	1	-	0,3	-	1,88	9,97
65	1	-	0,3	-	1,61	10,02
75	1	-	0,3	-	1,43	9,99
85	1	-	0,3	-	1,35	5,00
95	1	-	0,3	-	1,24	16,46



Continuación Tabla 4.14. Datos experimentales de solubilidad para el  $\text{CaSO}_4$ .

T / °C	P / bar	$C_{\text{NaCl}}$ / M	$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$ / M	$C_{\text{MgCl}_2}$ / M	$S \cdot 10^{-2}$ / M	$\sigma \cdot 10^{-4}$ / M
25	1	-	0,6	-	2,93	11,88
35	1	-	0,6	-	3,04	10,00
45	1	-	0,6	-	3,09	9,96
55	1	-	0,6	-	2,97	9,98
65	1	-	0,6	-	2,98	9,98
75	1	-	0,6	-	2,32	10,02
85	1	-	0,6	-	2,08	9,99
95	1	-	0,6	-	1,86	4,21
25	1	-	0,9	-	1,32	5,21
35	1	-	0,9	-	1,54	6,25
45	1	-	0,9	-	1,66	2,84
55	1	-	0,9	-	1,59	3,56
65	1	-	0,9	-	1,84	5,58
75	1	-	0,9	-	1,90	9,65
85	1	-	0,9	-	1,94	4,23
95	1	-	0,9	-	1,68	3,26
25	1	-	1,2	-	3,80	4,87
35	1	-	1,2	-	4,00	4,98
45	1	-	1,2	-	3,99	10,00
55	1	-	1,2	-	3,69	9,98
65	1	-	1,2	-	3,24	10,03
75	1	-	1,2	-	2,94	9,97
85	1	-	1,2	-	2,69	9,97
95	1	-	1,2	-	2,16	9,98
25	1	-	-	0,3	4,10	56,79
45	1	-	-	0,3	4,32	16,85
65	1	-	-	0,3	4,24	26,32
85	1	-	-	0,3	4,58	62,00
95	1	-	-	0,3	4,21	1,22



Continuación Tabla 4.14. Datos experimentales de solubilidad para el CaSO<sub>4</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na2SO4</sub> / M	C <sub>MgCl2</sub> / M	S · 10 <sup>-2</sup> / M	σ · 10 <sup>-4</sup> / M
25	1	-	-	0,6	13,00	84,24
45	1	-	-	0,6	15,04	150,10
65	1	-	-	0,6	13,70	58,36
85	1	-	-	0,6	7,80	36,58
95	1	-	-	0,6	6,48	116,64
25	1	-	-	0,9	12,50	59,39
45	1	-	-	0,9	14,17	105,97
65	1	-	-	0,9	13,35	73,64
85	1	-	-	0,9	10,35	53,19
95	1	-	-	0,9	9,94	95,10
25	1	-	-	1,2	12,00	34,54
45	1	-	-	1,2	13,30	61,84
65	1	-	-	1,2	13,00	88,92
85	1	-	-	1,2	12,90	69,79
95	1	-	-	1,2	13,40	73,57

4.2.4.1. Sistema CaSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O

En la bibliografía existe un gran número de publicaciones que estudian la solubilidad de la anhidrita (CaSO<sub>4</sub>) y el yeso (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) en agua pura, aunque a elevadas temperaturas y presiones, el número de medidas experimentales disminuye en un gran número. Las referencias utilizadas en este trabajo para el sistema binario CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O, así como el intervalo de presiones y temperaturas estudiados se muestran en la Tabla 4.15.

Tabla 4.15. Referencias bibliográficas del sistema CaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O.

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)
Kydynov y Druzhinin <sup>[126]</sup>	1957	0 - 80	1
Posnjak <sup>[127]</sup>	1938	20 - 92	1
Zdanovskii y Spiridonov <sup>[128]</sup>	1967	0 - 100	1
Culberson y col. <sup>[116]</sup>	1978	0,5 – 25	1
D'Anselme <sup>[129]</sup>	1903	14	1
Melcher <sup>[109]</sup>	1910	18 – 218	1 – 22,1
Kuznetsov <sup>[130]</sup>	1946	20	1



Cameron y Seidel <sup>[131]</sup>	1901	22 - 26	1
Cameron y Bell <sup>[132]</sup>	1907	25	1
Koloso <sup>[133]</sup>	1958	25	1
Koloso <sup>[134]</sup>	1959	25	1
Rza-Zade y Rustamov <sup>[135]</sup>	1963	25	1
Shternina y Frolova <sup>[136]</sup>	1949	25	1
Seidel y Smith <sup>[137]</sup>	1904	25	1
Jones <sup>[138]</sup>	1939	25	1
Kruchenko y Beremshanov <sup>[139]</sup>	1976	25	1
Rza-Zade y Rustamov <sup>[140]</sup>	1961	25 - 26	1
Madgin y Swales <sup>[141]</sup>	1956	25 - 35	1
Bock <sup>[142]</sup>	1961	25 - 50	1
Hill y Wills <sup>[143]</sup>	1938	25 - 75	1
Taperova <sup>[144]</sup>	1940	25 - 80	1
Hill y Yanick <sup>[145]</sup>	1935	25 - 100	1
Cameron <sup>[146]</sup>	1901	26 - 82	1
Manikhin <sup>[147]</sup>	1966	30 - 50	1 - 290
Lepeshkov y Fradkina <sup>[148]</sup>	1959	35	1
Novikola <sup>[149]</sup>	1957	35	1
Lepeshkov y Novikova <sup>[150]</sup>	1958	35	1
Hill <sup>[151]</sup>	1937	35 - 60	1
Barba y col. <sup>[152]</sup>	1984	40	1
Hill <sup>[153]</sup>	1934	40 - 100	1
Marshall y col. <sup>[154]</sup>	1964	40 - 125	1
Blount y Dickson <sup>[155]</sup>	1973	50 - 83,5	118 - 1410
Dickson y col. <sup>[29]</sup>	1963	96 - 263	2 - 1010
Hall y col. <sup>[156]</sup>	1926	100 - 195	1 - 13,8
Gardner y Glueckauf <sup>[157]</sup>	1970	100 - 200	1 - 1000
Partridge y White <sup>[158]</sup>	1929	100 - 220	1 - 23,2
Lyashchenko y Churagulov <sup>[103]</sup>	1981	100 - 300	1 - 1000
Gromova <sup>[159]</sup>	1960	110	1
Booth y Bidwell <sup>[119]</sup>	1950	141 - 408	3,7 - 287,2

El diagrama de fases del sistema binario  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  presenta un punto peritético cercano a  $45^\circ\text{C}$ , en el que la fase sólida estable cambia desde el yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) hasta la anhidrita ( $\text{CaSO}_4$ ). A temperaturas superiores a  $45^\circ\text{C}$ , el yeso podría, por tanto, llegar a ser una fase metaestable y su disolución sería suprimida por la cristalización de la anhidrita, la cual es la fase más estable en estas condiciones. Lo mismo le ocurre a la anhidrita si la temperatura es inferior a  $45^\circ\text{C}$ , en cuyo caso el yeso sería la fase sólida con la solubilidad más baja. Por último, puede aparecer una tercera fase sólida metaestable en el sistema binario  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , la hemihidrita ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ).



Muchos investigadores han medido la solubilidad de la anhidrita y el yeso en agua pura en condiciones de temperatura en las que estas fases sólidas son metaestables. En otros artículos solo publica la solubilidad del  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , que es inestable a todas las temperaturas.

Los autores que publican medidas experimentales en las que la fase sólida es una fase metaestable son: Melcher (1910) <sup>[109]</sup>, Hill (1934, 1937) <sup>[151-153]</sup>, Hill y Yanick (1935) <sup>[145]</sup>, Hill y Wills (1938) <sup>[143]</sup>, Taperova (1940) <sup>[144]</sup>, Madgin y Swales (1956) <sup>[141]</sup>, Bock (1961) <sup>[142]</sup>, Marshall y col. (1964) <sup>[154]</sup>, Manikhin (1966) <sup>[147]</sup>, Zdanovskii y Spiridonov (1967) <sup>[128]</sup>, Gardner y Glueckauf (1970) <sup>[157]</sup>, Blount y Dickson (1937) <sup>[155]</sup> y Kruchenko y Beremzhanov (1976) <sup>[139]</sup>. Algunas de las referencias citadas también publican medidas en las que la fase sólida es estable. Tales datos experimentales utilizados a menos que no estén de acuerdo con la tendencia seguida por la mayoría de las fuentes, este es el caso para la fase estable publicados por Taperova (1940) <sup>[144]</sup> y Kruchenko y Beremzhanov (1976) <sup>[139]</sup>.

Cuando se compararon los diferentes datos disponibles a presión atmosférica, se observó que algunas medidas no siguen la tendencia que siguen la mayoría de los datos experimentales publicados en las referencias de la Tabla 4.15. Estos grupos de datos no se han utilizado en este trabajo: Cameron (1901) <sup>[146]</sup>, D'Anselme (1903) <sup>[129]</sup>, Cameron y Bell (1907) <sup>[132]</sup>, y Gromova (1960) <sup>[159]</sup>.

Las medidas realizadas por Kydynov y Druzhinin (1957) <sup>[126]</sup> a temperaturas superiores a 60°C parecen no ser precisa cuando se comparan con el resto de autores.

En la Figura 4.41 se muestran los datos de solubilidad del sulfato de calcio obtenidos a distintas temperaturas experimentalmente y se comparan con los datos experimentales publicados en bibliografía en las mismas condiciones.



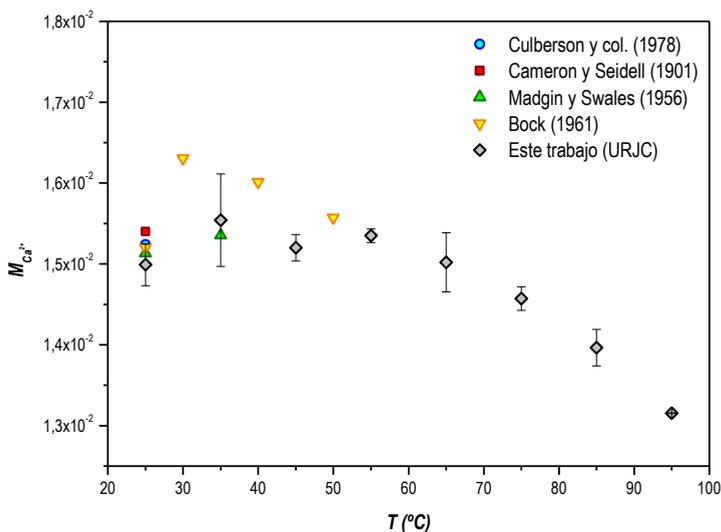


Figura 4.41. Diagrama de fases del sistema  $CaSO_4-H_2O$  a 1 bar.

Como se puede apreciar en las representaciones mostradas en la Figura 4.41 los datos obtenidos experimentalmente son similares a los datos bibliográficos, a excepción de los datos proporcionados por Bock que generan datos superiores. Cabe destacar que en esta publicación hace referencia a la solubilidad del sulfato de calcio anhidro y como se ha comentado anteriormente la solubilidad de este compuesto a temperaturas inferiores a 45 °C es superior a la mostrada por el sulfato de calcio dihidratado.

No se observa una variación significativa de la solubilidad del sulfato de calcio para temperaturas inferiores a 45 °C, permaneciendo en valores aproximadamente constantes en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 45 °C, a partir de este valor, la solubilidad comienza a disminuir ligeramente al aumentar la temperatura.

#### 4.2.4.2. Sistema $CaSO_4 - NaCl - H_2O$

En la Tabla 4.16 se muestran las referencias bibliográficas más importantes que estudian el sistema cuaternario  $CaSO_4 - NaCl - H_2O$  junto a los valores de temperatura, presión y concentración de NaCl utilizados en cada caso.



Tabla 4.16. Referencias bibliográficas del sistema  $\text{CaSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)	NaCl (M)
Cameron [146]	1901	15 - 82	1	0,01 – 5,5
Madgin y Swales [141]	1956	25 – 35	1	0 – 6
Bock [142]	1961	25 – 50	1	0 – 5,5

En la Figura 4.42 se representan de forma conjunta los valores de solubilidad obtenidos a partir de estas publicaciones y los obtenidos a partir del procedimiento experimental desarrollado en el capítulo 3, variando de la concentración de NaCl y para distintos valores de temperatura.

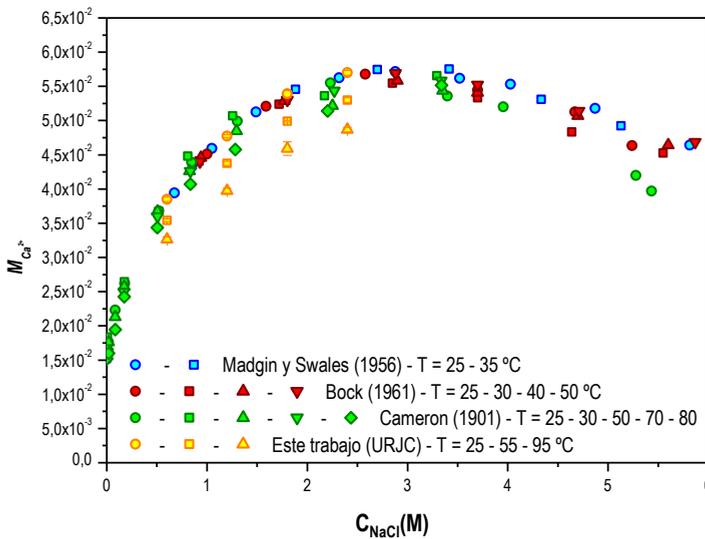


Figura 4.42. Variación de la solubilidad del  $\text{CaSO}_4$  en presencia de  $\text{NaCl}$ .

La presencia de cloruro de sodio en el medio provoca un aumento en la salinidad que induce una mayor cantidad de calcio disuelto. Para todas las temperaturas estudiadas se observa un máximo comprendido entre valores de concentración de cloruro de sodio de 2 y 3 M. A partir de estos valores la solubilidad del sulfato de calcio comienza a disminuir debido a la aparición de cloruro de sodio por la elevada saturación del medio, lo que disminuye la salinidad y por lo tanto disminuye la tasa de disolución del sulfato de calcio.



El efecto del cambio de fase sólida se aprecia en esta figura debido al hecho de que la solubilidad disminuye a temperaturas superiores a 30 °C y como se puede apreciar las variaciones entre las distintas temperaturas son muy pequeñas en comparación con el efecto del aumento de la fuerza iónica provocado por la presencia del cloruro de sodio.

#### 4.2.4.3. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Las referencias bibliográficas que estudian el efecto de la presencia de sulfato de sodio en la solubilidad del sulfato de calcio son muy escasas y cubren un rango de temperaturas y presiones muy bajo. En la Tabla 4.17 se presentan las fuentes bibliográficas más importantes utilizadas para la evaluación de los datos experimentales y los modelos termodinámicos junto a los valores de temperatura, presión y concentración de sulfato de sodio utilizados en cada caso.

Tabla 4.17. Referencias bibliográficas del sistema  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (M)
Culberson y col. <sup>[116]</sup>	1978	25	1	0,2266
Cameron y Seidell <sup>[131]</sup>	1901	25	1	0 – 1,6
Cameron y Breazeale <sup>[166]</sup>	1904	25	1	0,01 – 1,81

En la Figura 4.43 se representan los datos bibliográficos obtenidos a partir de las referencias mostradas en la Tabla 4.17 y los datos obtenidos experimentalmente durante el desarrollo de esta investigación.



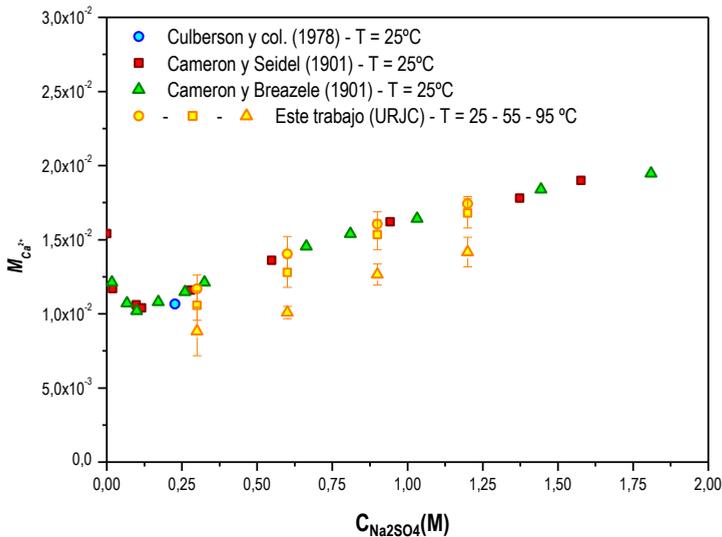


Figura 4.43. Variación de la solubilidad del  $CaSO_4$  en presencia de  $Na_2SO_4$ .

La presencia de sulfato de sodio en la disolución del carbonato de bario provoca una disminución inicial de los valores de solubilidad para concentraciones bajas de sulfato sodio. Esta disminución se debe principalmente al efecto del ión común que dificulta la solubilidad de las especies por el principio de Le' Chatelier.

A partir de cierto valor de concentración de sulfato de sodio en el medio (0,1 M aproximadamente) se alcanza un valor mínimo de solubilidad a partir del cual el calcio en disolución vuelve a aumentar, este aumento es debido al aumento de la fuerza iónica generado por las altas concentraciones de sulfato de sodio en el medio.

#### 4.2.4.4. Sistema $CaSO_4 - MgCl_2 - H_2O$

Por último se analiza la solubilidad del sulfato de calcio en presencia de cloruro de magnesio. No existen referencias bibliográficas que describan la solubilidad del sulfato de calcio en este tipo de sistemas de forma fiable por lo que se utilizan los datos experimentales obtenidos durante la presente investigación para llevar a cabo el estudio de dicho sistema cuaternario.



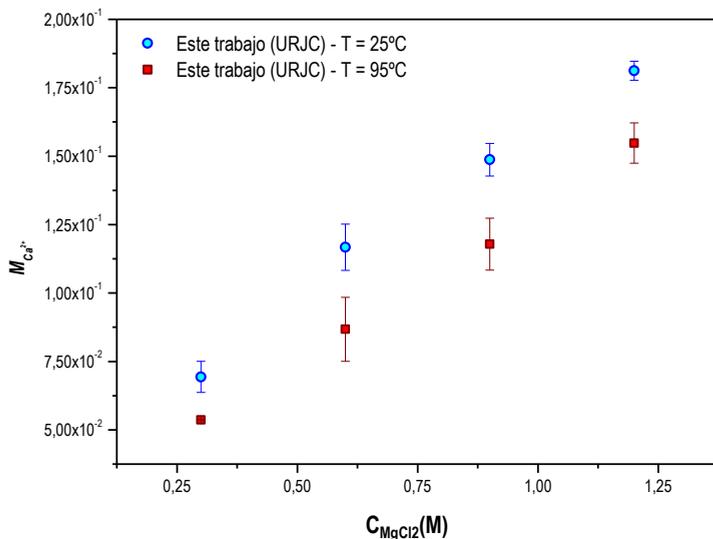


Figura 4.44. Variación de la solubilidad del  $CaSO_4$  en presencia de  $MgCl_2$ .

En la Figura 4.44 la solubilidad del sulfato de calcio aumenta cuanto mayor es la concentración de cloruro de magnesio en el medio, al igual que en los casos anteriores, este aumento es provocado por el incremento de la salinidad y fuerza iónica del medio que favorece el proceso de solubilización de este tipo de sales. Del mismo modo que se ha visto en los casos anteriores la solubilidad del sulfato de calcio disminuye al aumentar la temperatura debido al cambio de fase cristalina que se produce en el sulfato de calcio a partir de los  $45^\circ C$ .

#### 4.2.5. Sulfato de bario

En la Tabla 4.18 se recogen los resultados experimentales de la solubilidad del sulfato de bario obtenidos en las distintas condiciones experimentales analizadas, así como la desviación estándar calculada a partir de la repetición de forma independiente de los experimentos seis veces.



Tabla 4.18. Datos experimentales de solubilidad para el BaSO<sub>4</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> / M	C <sub>MgCl<sub>2</sub></sub> / M	S · 10 <sup>-4</sup> / M	σ · 10 <sup>-9</sup> / M
25	1	-	-	-	0,01	3,0
50	1	-	-	-	0,02	5,4
75	1	-	-	-	0,02	5,2
95	1	-	-	-	0,02	1,1
25	1	0,6	-	-	0,10	4,3
50	1	0,6	-	-	0,11	3,6
75	1	0,6	-	-	0,12	3,0
95	1	0,6	-	-	0,12	5,1
25	1	1,2	-	-	0,13	5,1
50	1	1,2	-	-	0,14	2,2
75	1	1,2	-	-	0,15	5,8
95	1	1,2	-	-	0,15	7,7
25	1	1,8	-	-	0,15	5,4
50	1	1,8	-	-	0,16	4,3
75	1	1,8	-	-	0,17	9,0
95	1	1,8	-	-	0,17	7,6
25	1	2,4	-	-	0,16	7,6
50	1	2,4	-	-	0,18	8,6
75	1	2,4	-	-	0,18	1,8
95	1	2,4	-	-	0,18	6,4



Continuación Tabla 4.18. Datos experimentales de solubilidad para el BaSO<sub>4</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na2SO4</sub> / M	C <sub>MgCl2</sub> / M	S · 10 <sup>-4</sup> / M	σ · 10 <sup>-9</sup> / M
25	1	-	0,3	-	6,38 · 10 <sup>-5</sup>	64,9
50	1	-	0,3	-	1,34 · 10 <sup>-4</sup>	65,9
75	1	-	0,3	-	2,43 · 10 <sup>-4</sup>	61,2
95	1	-	0,3	-	3,04 · 10 <sup>-4</sup>	163,0
25	1	-	0,6	-	1,14 · 10 <sup>-4</sup>	8,9
50	1	-	0,6	-	1,90 · 10 <sup>-4</sup>	36,5
75	1	-	0,6	-	2,64 · 10 <sup>-4</sup>	51,6
95	1	-	0,6	-	3,18 · 10 <sup>-4</sup>	75,2
25	1	-	0,9	-	1,50 · 10 <sup>-4</sup>	10,3
50	1	-	0,9	-	2,29 · 10 <sup>-4</sup>	4,3
75	1	-	0,9	-	3,00 · 10 <sup>-4</sup>	65,3
95	1	-	0,9	-	3,57 · 10 <sup>-4</sup>	20,2
25	1	-	1,2	-	1,78 · 10 <sup>-4</sup>	9,5
50	1	-	1,2	-	2,54 · 10 <sup>-4</sup>	23,7
75	1	-	1,2	-	3,08 · 10 <sup>-4</sup>	27,8
95	1	-	1,2	-	3,51 · 10 <sup>-4</sup>	24,7
25	1	-	-	0,3	0,34	3,5
50	1	-	-	0,3	0,45	4,2
75	1	-	-	0,3	0,56	7,9
95	1	-	-	0,3	0,67	10,3
25	1	-	-	0,6	0,48	5,3
50	1	-	-	0,6	0,62	2,6
75	1	-	-	0,6	0,77	5,4
95	1	-	-	0,6	0,96	2,0
25	1	-	-	0,9	5,25	12,0
50	1	-	-	0,9	6,75	6,5
75	1	-	-	0,9	9,00	3,8
95	1	-	-	0,9	11,88	9,6



Continuación Tabla 4.18. Datos experimentales de solubilidad para el BaSO<sub>4</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></sub> / M	C <sub>MgCl<sub>2</sub></sub> / M	S · 10 <sup>-4</sup> / M	σ · 10 <sup>-9</sup> / M
25	1	-	-	1,2	0,55	9,1
50	1	-	-	1,2	0,72	1,2
75	1	-	-	1,2	1,01	1,2
95	1	-	-	1,2	1,41	1,5

### 4.2.5.1. Sistema BaSO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O

En la Figura 4.45.a se muestran los diagramas de fase experimentales obtenidos experimentalmente en función de la temperatura, en un intervalo comprendido entre 25 y 95°C a 1 bar de presión en atmosfera de aire, siguiendo el procedimiento desarrollado en el capítulo 3 de materiales y procedimientos y se comparan con las referencias bibliográficas más destacadas en un intervalo de temperaturas entre 0 y 300 °C a presión atmosférica y en la Figura 4.45.b se muestra el diagrama de fases experimental en función de la temperatura a distintas presiones del sistemas en un intervalo comprendido entre 1 y 1400 bar . La solubilidad de la barita aumenta con la temperatura hasta aproximadamente los 100-125°C y comienza a decrecer en valores de temperatura superiores. Respecto a la presión se observa como la solubilidad de la barita aumenta considerablemente al aumentar la presión del sistema.

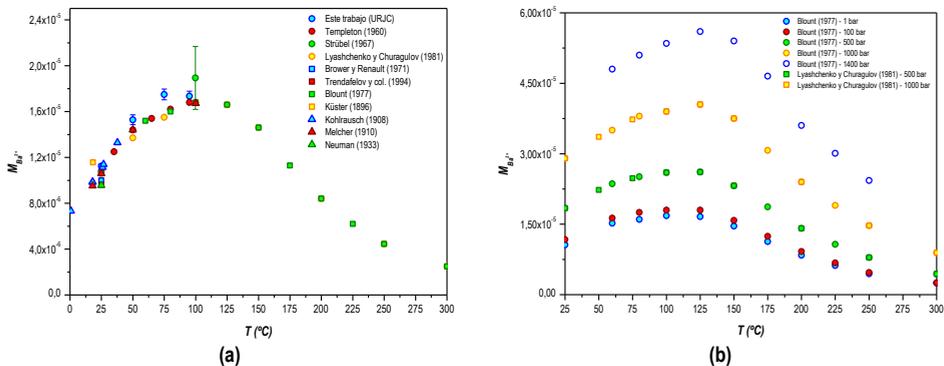


Figura 4.45. Diagramas de fases del sulfato de bario para distintas presiones.

De todos los sistemas que contienen barita analizados en este trabajo, solo los sistemas BaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O y BaSO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O han sido estudiados a elevadas presiones y temperaturas, ya que estos son los únicos con problemas de deposición de scales. Para el resto de sistemas investigados en el presente trabajo se aplicara lo mismo; únicamente los sistemas SrSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O,



$\text{SrSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  y  $\text{CaSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  se consideran relevantes para la formación de sales y son estudiados a temperaturas y presiones elevadas.

En la Tabla 4.18 se muestra una lista de las referencias utilizadas en el trabajo incluyendo el intervalo de temperaturas y presiones utilizado en cada caso.

Tabla 4.19. Referencias bibliográficas del sistema  $\text{BaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)
Trendafelov y col. <sup>[102]</sup>	1994	25	1
Lyashchenko y Churagulov <sup>[103]</sup>	1981	25 - 300	1 - 1000
Blount <sup>[104]</sup>	1977	23 - 279	1 - 1400
Brower y Renault <sup>[105]</sup>	1971	25	1
Strübel <sup>[106]</sup>	1967	99,8 - 600	4,8 - 2100
Templeton <sup>[107]</sup>	1960	25 - 95	1
Neumann <sup>[108]</sup>	1933	25	1
Melcher <sup>[109]</sup>	1910	18 - 100	1
Kohlrausch <sup>[110]</sup>	1908	0,77 - 37,73	1

Los datos de Strübel (1967)<sup>[106]</sup> muestran una gran desviación respecto a otros datos experimentales como se puede observar en la Figura 4.45.a cuando se comparan con los datos proporcionados por Lyashchenko y Churagulov (1981)<sup>[103]</sup>. El mismo desacuerdo es observado cuando se comparan con otras referencias de la Tabla 4.19. Además en algunas de las medidas de Strübel (1967)<sup>[106]</sup> se observa un descenso de la solubilidad de la barita al aumentar la presión. Los datos de Strübel (1967)<sup>[106]</sup> no serán utilizados por lo tanto debido a su aparente falta de precisión.

Comparando los valores obtenidos experimentalmente durante la realización de esta investigación con los encontrados en bibliografía se observa como las medidas presentan valores comparables con los obtenidos por la mayoría de los datos experimentales bibliográficos analizados, mostrando una tendencia y valores similares a los esperados.

#### 4.2.5.2. Sistema $\text{BaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

En la Tabla 4.20 se presenta una revisión de los datos utilizados en el trabajo para estudiar el sistema cuaternario  $\text{BaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ , junto con el intervalo de temperaturas y presiones utilizado en cada una de los trabajos.



Tabla 4.20. Referencias bibliográficas del sistema BaSO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O.

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)	NaCl (M)
Blount <sup>[104]</sup>	1977	94 - 253	5 - 560	0,2 - 4
Davis y Collin <sup>[121]</sup>	1971	25	1	0,01 - 2
Strübel <sup>[160]</sup>	1967	20 - 350	1 - 165	0,1 - 2
Uchameysvili y col. <sup>[161]</sup>	1966	95 - 370	1 - 165,4	0,25 - 2
Templeton <sup>[107]</sup>	1960	25 - 95	1	0 - 5

Muchos de los datos mostrados son imprecisos y la mayoría de ellos no pueden ser probados por su fiabilidad. Es obvio, que en ciertas condiciones, las medidas son erróneas, ya que dos publicaciones diferentes proporcionan valores distintos. Debido a esta ausencia de datos en las mismas condiciones es imposible determinar cuál de las fuentes bibliográficas es correcta.

Los datos mostrados por Uchameyshvili y col. (1966) <sup>[161]</sup> muestran una elevada dispersión para las mismas condiciones (por ejemplo, la solubilidad de la barita en disoluciones de NaCl de 0,25 m a 170°C varía desde valores de  $8,66 \cdot 10^{-5}$  m hasta  $9,77 \cdot 10^{-5}$  m). Cuando se comparan con los datos de Templeton (1960) <sup>[107]</sup>, las medidas de Uchameyshvili y col. (1966) <sup>[161]</sup> son considerablemente inferiores, siendo las medidas de Templeton (1960) <sup>[107]</sup> a 95°C comparables con los valores proporcionados por Uchameyshvili y col (1966) <sup>[161]</sup> a 140°C. Trabajos más modernos sugieren que tales diferencias pueden ser debidas a los diferentes tamaños de partícula utilizadas; Uchameyshvili y col. (1966) <sup>[161]</sup> utilizan un único cristal, mientras que Templeton (1960) <sup>[107]</sup> utilizan polvo cristalino.

Los datos publicados por Strübel (1967) <sup>[160]</sup> a 90 y 100°C son consistentes con los proporcionados por Uchameyshvili y col. (1966) <sup>[161]</sup> a 95°C, y también son inferiores a los valores de Templeton (1960) <sup>[107]</sup>. En general, las medidas desarrolladas por Strübel (1967) <sup>[160]</sup> son similares a las publicadas por Templeton (1960) <sup>[107]</sup> para bajas temperaturas (desde 20 hasta 50°C). Para temperaturas superiores se observan grandes diferencias, siendo más pronunciadas cuanto mayor es la temperatura. Templeton (1960) <sup>[107]</sup> muestra un gran aumento de la solubilidad de la barita con el aumento de la temperatura desde 65 hasta 95°C, mientras que la influencia de la temperatura en este rango es menos pronunciada (y prácticamente inapreciable desde 60 hasta 80°C) en los datos publicados por Strübel (1967) <sup>[160]</sup>. Por ejemplo, se obtuvieron valores de solubilidad similares por Templeton (1960) <sup>[107]</sup> a 65°C y por Strübel (1967) <sup>[160]</sup> a 80°C bajo las mismas concentraciones de NaCl.

A temperaturas superiores a 100°C y presiones iguales a la presión de saturación de la disolución, los datos publicados por Uchameyshvili y col. (1966) <sup>[161]</sup> y Blount (1977) <sup>[104]</sup> están de acuerdo en la región en la que se solapan. Sin embargo, este acuerdo se pierde a elevadas



presiones (100 a 500 bar), donde Blount (1977) <sup>[104]</sup> publica valores de solubilidad bajos en comparación con los de Uchameyshvili y col. (1966) <sup>[161]</sup>, las medidas de Uchameyshvili y col. (1966) <sup>[161]</sup> a la presión de saturación de la disolución son similares a los datos de Blount (1977) <sup>[104]</sup> a 500 bar. Como sucedía con los datos de Uchameyshvili y col. (1966) <sup>[161]</sup>, también existe una gran dispersión en los datos de Blount (1977) <sup>[104]</sup>, especialmente a 150 y 200°C, en los valores de solubilidad que varían desde  $6,4 \cdot 10^{-4}$  m hasta  $7,6 \cdot 10^{-4}$  m. Los resultados obtenidos por Templeton (1960) <sup>[107]</sup> y Strübel (1967) <sup>[160]</sup> son considerablemente mayores a los obtenidos por Blount (1977) <sup>[104]</sup>. Los últimos estudios muestran variaciones más suaves con la temperatura, presión y concentración de NaCl. Blount (1977) <sup>[104]</sup> calculó valores de solubilidad de la barita en disoluciones de NaCl a 25°C a partir de los valores del producto de solubilidad y los coeficientes de actividad de la ecuación modificada de Debye-Hückel. El resultado obtenido es inferior a los publicados por Templeton (1960) <sup>[107]</sup> y Strübel (1967) <sup>[160]</sup>, y están de acuerdo con los datos publicados por Puchelt (1967) <sup>[164]</sup>.

Las medidas de Davis y Collins (1971) <sup>[121]</sup> son ligeramente inferiores a los proporcionados por Templeton (1960) <sup>[107]</sup> y Strübel (1967) <sup>[160]</sup> a 20, 25 y 30°C, pero en general el ajuste de datos es bueno.

De acuerdo con Uchameyshvili y col. (1966) <sup>[161]</sup>, la solubilidad de la barita aumenta gradualmente con el aumento de la temperatura en disoluciones de NaCl 2 M, mientras que se obtiene un máximo para disoluciones de NaCl 0,25 M, y se curva en concentraciones 1 M de NaCl. El mismo incremento en la solubilidad de la barita con el aumento de la temperatura observó Templeton (1960) <sup>[107]</sup> para concentraciones superiores de NaCl superiores a 1 M, y según Blount (1977) <sup>[104]</sup> para disoluciones de NaCl de concentración 4 M. Al contrario que este comportamiento. Por otra parte, la tendencia seguida por la solubilidad de la barita con la presión parece errónea, no se observan cambios en los valores de solubilidad cuando la presión aumenta desde 1 hasta 414 bar. En algunos experimentos, se observa una ligera reducción de la solubilidad de la barita cuando la presión aumenta hasta 414 atm, y se obtiene un máximo para valores de 200 bar.

Se puede concluir que existe un desacuerdo generalizado entre las distintas medidas de solubilidad publicadas por las referencias bibliográficas mostradas en la Tabla 4.20, especialmente a elevadas temperaturas y presiones. Como tendencia general, parece que Templeton (1960) <sup>[107]</sup> publica los valores más elevados de solubilidad, seguido por los datos de Uchameyshvili y col. (1967) <sup>[161]</sup>, Strübel (1967) <sup>[160]</sup> y finalmente Blount (1977) <sup>[104]</sup>.

La variación de la solubilidad del BaSO<sub>4</sub> al aumentar la concentración de NaCl en el medio a distintas temperaturas, entre 25 y 95°C, y 1 bar de presión está representada en la Figura 4.46. En esta figura aparecen datos experimentales obtenidos de publicaciones y valores



experimentales obtenidos durante el desarrollo de esta investigación junto a las barras de error asociadas a las medidas tomadas en este trabajo.

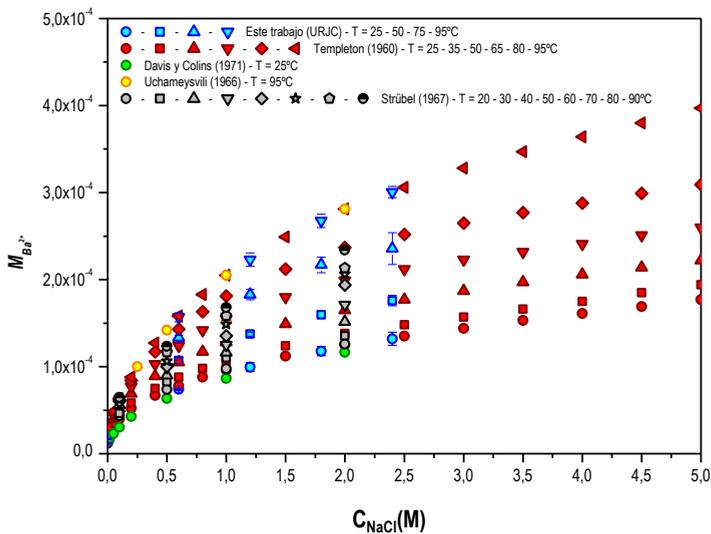


Figura 4.46. Variación de la solubilidad del  $\text{BaSO}_4$  en presencia de  $\text{NaCl}$ .

La solubilidad de la barita aumenta al aumentar la concentración de  $\text{NaCl}$  en el medio debido principalmente a que el aumento de la fuerza iónica facilita la disolución de las sales. Analizando los distintos datos de solubilidad obtenidos a partir de las distintas publicaciones analizadas destaca como la mayoría de datos experimentales siguen la misma tendencia y con valores muy próximos entre sí a excepción de los datos proporcionados por Strübel (1967)<sup>[160]</sup> en los que la variación con la temperatura para distintos valores de concentración de  $\text{NaCl}$  en el medio es menor que el obtenido analizando el resto de publicaciones. Como puede verse los resultados de las medidas realizadas están totalmente de acuerdo con los valores encontrados en bibliografía y la dispersión obtenida es muy pequeña proporcionando valores de solubilidad muy precisos.

En esta figura se puede apreciar claramente como para todas las temperaturas a las que se ha determinado la solubilidad del sulfato de bario se produce un incremento de la misma, inicialmente este aumento en la solubilidad es muy elevado, aumentando un orden de magnitud al pasar de una disolución sin  $\text{NaCl}$  a una concentración de  $\text{NaCl}$  0,6 M, lo que favorece que el sulfato de bario permanezca en disolución en sistemas de elevada salinidad y fuerza iónica.



### 4.2.5.3. Sistema $BaSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$

Existen muy pocas referencias que estudien el sistema ternario  $BaSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$ . Lieser (1965) <sup>[123]</sup> y Felmy y col. (1990) <sup>[163]</sup> estudiaron este sistema a 20 y 25°C respectivamente. La precisión de estas medidas es cuestionable debido a que el desacuerdo entre las distintas fuentes es muy grande. Además desafortunadamente los datos de solubilidad solo aparecen publicados en figuras por lo que es imposible llevar a cabo de forma correcta una comparación entre los distintos datos de solubilidad disponibles. El problema se agrava por el hecho de que la solubilidad de la barita en disoluciones de  $Na_2SO_4 - H_2O$  es considerablemente inferior a la obtenida en el agua pura, debido al efecto del ion común. La medida de concentraciones tan bajas (del orden de  $10^{-7}/10^{-8}$  m) es muy difícil y afortunadamente no incluyen grandes errores. En su publicación, Jiang (1996) <sup>[162]</sup> no hace comparación con otras fuentes con lo que es imposible determinar la fiabilidad de las medidas. La concentración de la disolución acuosa fue determinada mediante espectroscopia de absorción atómica y Jiang (1996) <sup>[162]</sup> asegura que el error se encuentra entre  $\pm 0,05\%$ . De acuerdo con Vetter y col. (1983) <sup>[101]</sup>, esta técnica puede conducir a desviaciones relativas mucho mayores que los valores publicados por Jiang (1996) <sup>[162]</sup>.

El intervalo de temperaturas y presiones cubierto para estos sistemas en las distintas publicaciones se muestra en la Tabla 4.21.

Tabla 4.21. Referencias bibliográficas del sistema  $BaSO_4-Na_2SO_4-H_2O$ .

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)	$Na_2SO_4$ (M)
Jiang <sup>[162]</sup>	1996	0 - 80	1	$3 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-3}$
Felmy y col. <sup>[163]</sup>	1989	25	1	$2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1}$
Lieser <sup>[123]</sup>	1965	20	1	$1 \cdot 10^{-3} - 0,1$

En la Figura 4.47.a se representan los datos de solubilidad del sulfato de bario en el sistema ternario  $BaSO_4-Na_2SO_4-H_2O$  publicados por Jiang (1996) <sup>[162]</sup> a distintas temperaturas para valores de concentraciones de sulfato de sodio comprendidas entre  $2 \cdot 10^{-4}$  y  $8 \cdot 10^{-3}$  M a 1 bar de presión. En la Figura 4.47.b se muestra la solubilidad del sulfato de bario a temperaturas comprendidas entre 25 y 95 °C con valores de concentración de sulfato de sodio que varían desde 0,3 hasta 1,2 M obtenidos experimentalmente según el procedimiento descrito en el apartado 3 de materiales y procedimientos.



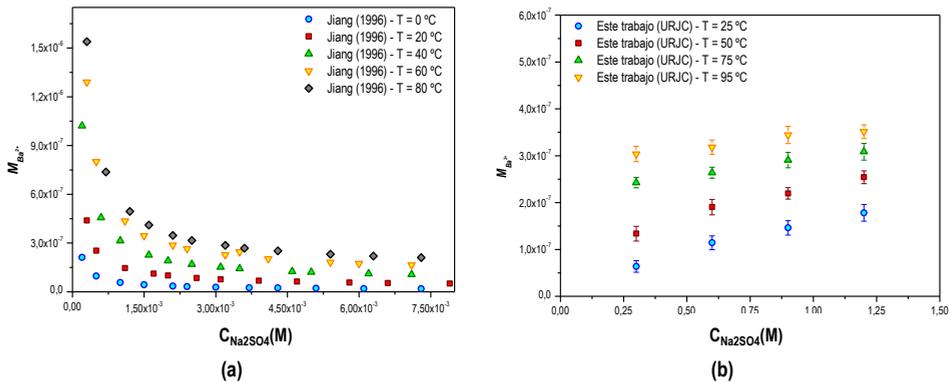


Figura 4.47. Variación de la solubilidad del BaSO<sub>4</sub> en presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a bajas (a) y altas (b) concentraciones.

Analizando ambas figuras se aprecia un descenso muy rápido de la solubilidad en presencia de bajas concentraciones de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el medio debido al efecto del ion común. La disminución observada es muy elevada pasando de valores de solubilidad de  $2 \cdot 10^{-7}$  M de Ba<sup>2+</sup> cuando la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta valores de  $5 \cdot 10^{-8}$  M para concentraciones de  $8 \cdot 10^{-3}$  M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Para valores de concentración de sulfato de sodio elevados se observa que la solubilidad aumenta al hacerlo la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, aunque el orden de magnitud es similar al obtenido para concentraciones bajas.

#### 4.2.5.4. Sistema BaSO<sub>4</sub> - MgCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Con el objetivo de estudiar el efecto de la presencia de iones Mg<sup>2+</sup> en la solubilidad del sulfato de bario se analizó el equilibrio sólido-líquido del sistema cuaternario formado por BaSO<sub>4</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. En la Tabla 4.22 se resumen las publicaciones más relevantes en las que aparecen datos experimentales de solubilidad del sulfato de bario en este sistema junto al rango de temperatura, presión y concentración de cloruro de magnesio.

Tabla 4.22. Referencias bibliográficas del sistema BaSO<sub>4</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)	MgCl <sub>2</sub> (M)
Davis y Collins [121]	1971	25	1	0,005 – 0,525
Uchameyshvili y col. [161]	1966	110 - 275	1 – 60	0,02 – 1
Neuman [108]	1933	25	1	-

Puchelt (1967) [164] realizó medidas de la solubilidad de la barita en disoluciones de cloruro de magnesio y cloruro de calcio, desafortunadamente únicamente publicó estos datos en gráficos y por lo tanto estos valores solo pueden usarse de forma cualitativa. Para el sistema BaSO<sub>4</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, tanto en la publicación de Puchelt (1967) [164] como en la de Davis y Collins



(1971) <sup>[121]</sup>, la solubilidad de la barita presenta un máximo para valores de concentraciones de  $MgCl_2$  similares, alrededor de 1,8 m, pero el primer investigador publica valores de solubilidad del sulfato de bario superiores. Para este sistema, existe un buen acuerdo entre los datos de Neuman (1933) <sup>[108]</sup> y de Davis y Collins (1971) <sup>[121]</sup> en la región de presiones y temperaturas que solapan.

Los datos de solubilidad de la barita proporcionados por Uchameyshvili y col. (1966) <sup>[161]</sup> para el sistema cuaternario  $BaSO_4$ - $MgCl_2$ - $H_2O$  no se pueden compararn con las fuentes anteriores debido al diferente rango de temperatura y presión cubierto. No obstante la tendencia publicada por Uchameyshvili y col. (1966) <sup>[161]</sup> de la solubilidad del sulfato de bario con el aumento de la concentración de cloruro de magnesio es mucho más pronunciada que la publicada por Pulchet (1967) <sup>[164]</sup> y por Davis y Collins (1971). <sup>[121]</sup>

En la Figura 4.48 se muestran los datos de solubilidad de la barita en el sistema cuaternario formado por el cloruro de magnesio y el sulfato de bario a distintas temperaturas en un intervalo de concentraciones de  $MgCl_2$  comprendido entre 0,005 y 1,2 M. En esta figura se representan juntos los datos de solubilidad obtenidos experimentalmente durante la realización de este trabajo y los datos experimentales encontrados en distintas publicaciones con el fin de comprobar la validez de los datos obtenidos experimentalmente.

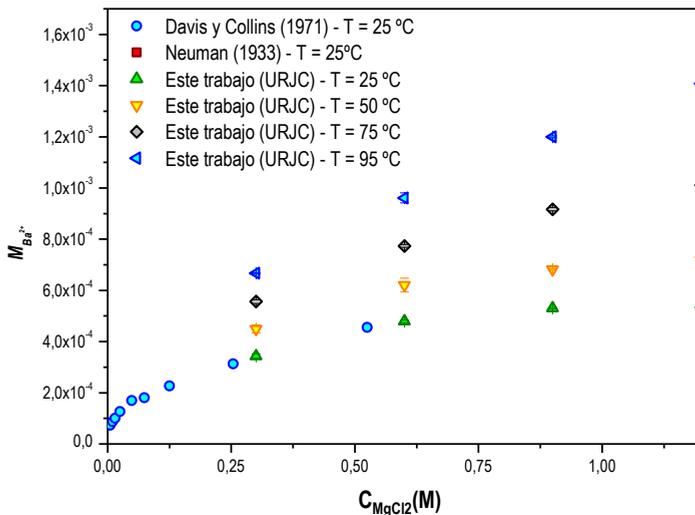


Figura 4.48. Variación de la solubilidad del  $BaSO_4$  en presencia de  $MgCl_2$ .

Se observa como los datos obtenidos de forma experimental durante la realización de este trabajo proporcionan valores muy similares a los obtenidos a partir de las distintas fuentes



bibliográficas siguiendo la tendencia esperada. Analizando la variación de la solubilidad de la barita en función del aumento de la concentración de cloruro de magnesio, el valor de bario disuelto aumenta a medida que lo hace la concentración de cloruro de magnesio. Inicialmente, para valores de concentración bajos de cloruro de magnesio el aumento es muy pronunciado, disminuyendo para valores de concentración mayores, alcanzando casi valores de solubilidad de la barita constantes para distintos valores de concentración de  $MgCl_2$ .

Estudiando la dependencia con la temperatura mostrada en la Figura 4.36 se aprecia claramente un aumento de la solubilidad del sulfato de bario al aumentar la temperatura, tal y como se ha comentado en los apartados anteriores, cabe destacar que el aumento de la temperatura provoca tendencias más pronunciadas a medida que aumenta la concentración de cloruro de magnesio en el medio y para valores de temperaturas elevadas (75 y 95 °C) no se observa que los valores de solubilidad de la barita permanezcan constantes si no que continúan aumentando en el intervalo estudiado.

#### 4.2.6. Sulfato de estroncio

Por último se muestran en la Tabla 4.23 los datos experimentales de solubilidad del sulfato de estroncio en las distintas condiciones analizadas.

Tabla 4.23. Datos experimentales de solubilidad para el  $SrSO_4$ .

T / °C	P / bar	$C_{NaCl}$ / M	$C_{Na_2SO_4}$ / M	$C_{MgCl_2}$ / M	$S \cdot 10^{-4}$ / M	$\sigma \cdot 10^{-7}$ / M
25	1	-	-	-	6,4	55,1
50	1	-	-	-	6,2	105,0
75	1	-	-	-	5,4	27,7
95	1	-	-	-	4,6	87,9
25	1	0,6	-	-	34,3	738,0
50	1	0,6	-	-	28,7	436,0
75	1	0,6	-	-	24,0	79,8
95	1	0,6	-	-	19,7	27,5



Continuación Tabla 4.23. Datos experimentales de solubilidad para el SrSO<sub>4</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na2SO4</sub> / M	C <sub>MgCl2</sub> / M	S · 10 <sup>-4</sup> / M	σ · 10 <sup>-7</sup> / M
25	1	1,2	-	-	47,7	876,0
50	1	1,2	-	-	37,5	795,0
75	1	1,2	-	-	31,8	1010,0
95	1	1,2	-	-	27,3	1380,0
25	1	1,8	-	-	48,2	1390,0
50	1	1,8	-	-	41,9	566,0
75	1	1,8	-	-	35,4	866,0
95	1	1,8	-	-	33,2	869,0
25	1	2,4	-	-	48,1	1480,0
50	1	2,4	-	-	43,0	190,0
75	1	2,4	-	-	37,7	1930,0
95	1	2,4	-	-	35,7	945,0
25	1	-	0,3	-	1,0	13,5
50	1	-	0,3	-	0,9	15,8
75	1	-	0,3	-	0,8	9,6
95	1	-	0,3	-	0,8	9,9
25	1	-	0,6	-	1,0	10,0
50	1	-	0,6	-	1,0	8,9
75	1	-	0,6	-	0,9	19,5
95	1	-	0,6	-	0,8	4,7
25	1	-	0,9	-	0,9	5,2
50	1	-	0,9	-	1,0	3,6
75	1	-	0,9	-	1,0	4,2
95	1	-	0,9	-	1,1	4,6
25	1	-	1,2	-	1,2	21,5
50	1	-	1,2	-	1,1	10,1
75	1	-	1,2	-	1,0	16,1
95	1	-	1,2	-	1,0	11,6



Continuación Tabla 4.23. Datos experimentales de solubilidad para el SrSO<sub>4</sub>.

T / °C	P / bar	C <sub>NaCl</sub> / M	C <sub>Na2SO4</sub> / M	C <sub>MgCl2</sub> / M	S · 10 <sup>-4</sup> / M	σ · 10 <sup>-7</sup> / M
25	1	-	-	0,3	43,0	95,3
50	1	-	-	0,3	37,1	492,0
75	1	-	-	0,3	31,1	526,0
95	1	-	-	0,3	25,7	551,0
25	1	-	-	0,6	61,8	2440,0
50	1	-	-	0,6	55,5	1680,0
75	1	-	-	0,6	47,7	1460,0
95	1	-	-	0,6	41,9	1050,0
25	1	-	-	0,9	63,3	632,0
50	1	-	-	0,9	71,1	421,0
75	1	-	-	0,9	77,8	845,0
95	1	-	-	0,9	84,4	326,0
25	1	-	-	1,2	101,7	2200,0
50	1	-	-	1,2	94,2	700,0
75	1	-	-	1,2	87,8	449,0
95	1	-	-	1,2	81,8	532,0



#### 4.2.6.1. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

En la Tabla 4.24 se presentan las referencias en las que se publican datos experimentales de la solubilidad del  $\text{SrSO}_4$  en agua junto al rango de temperaturas y presiones cubierto en cada caso.

Tabla 4.24. Referencias bibliográficas del sistema  $\text{SrSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)
Belfiori <sup>[111]</sup>	1940	20	1
MacDonald y North <sup>[112]</sup>	1974	2 - 35	1 - 1000
Kohlrausch <sup>[110]</sup>	1908	2,85 - 32,26	1
Gallo <sup>[113]</sup>	1935	5 - 95	1
Strübel <sup>[106]</sup>	1967	22 - 600	1 - 1442
Howell y col. <sup>[114]</sup>	1992	24,4 - 150,3	1
Müller <sup>[115]</sup>	1960	25	1
Culberson y col. <sup>[116]</sup>	1978	25	1
Brower y Renault <sup>[105]</sup>	1971	25	1
Campbell y Cook <sup>[117]</sup>	1935	30	1
Jacques y Bourland <sup>[118]</sup>	1983	37,8 - 154,4	0,08 - 6,9
Booth y Bidwell <sup>[119]</sup>	1950	194 - 426	1
Reardorn y Armstrong <sup>[120]</sup>	1986	10,3 - 89,3	1
Davis y Collins <sup>[121]</sup>	1971	25	1
Selivanova y Zubova <sup>[122]</sup>	1956	25	1
Lieser <sup>[123]</sup>	1965	25	1
Marden <sup>[124]</sup>	1916	25	1
Campbell y Nancollas <sup>[125]</sup>	1969	25	1

Los diagramas de fases experimentales obtenidos para el sistema  $\text{SrSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  a una presión constante de 1 bar obtenidos por distintos autores y de forma experimental y a temperaturas constantes en función de la variación de presión del sistema se muestran en las Figuras 4.49 y 4.50 respectivamente. Ambos diagramas son simples con una única fase sólida ( $\text{SrSO}_4$ ). Como puede verse en la Figura 4.49 la dispersión de los datos de solubilidad experimentales comparando distintas fuentes bibliográficas es muy elevada, aunque todos ellos siguen una tendencia similar en la que los valores de solubilidad obtenidos alcanzan un valor máximo para temperaturas cercanas a 25 °C y luego se produce un acusado descenso de la misma para temperaturas mayores. El descenso de la solubilidad de la celestita con el aumento de temperatura desde 25°C es muy grande, descendiendo los valores de solubilidad desde  $7,5 \cdot 10^{-4}$  m a 25°C hasta  $6 \cdot 10^{-5}$  m a 250°C.



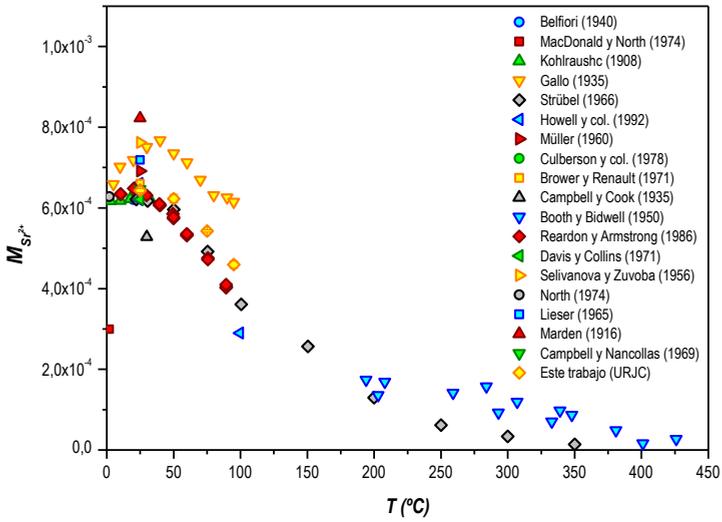


Figura 4.49. Diagrama de fase del sistema SrSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a presión de 1 bar- A partir de 100°C a presión de saturación.

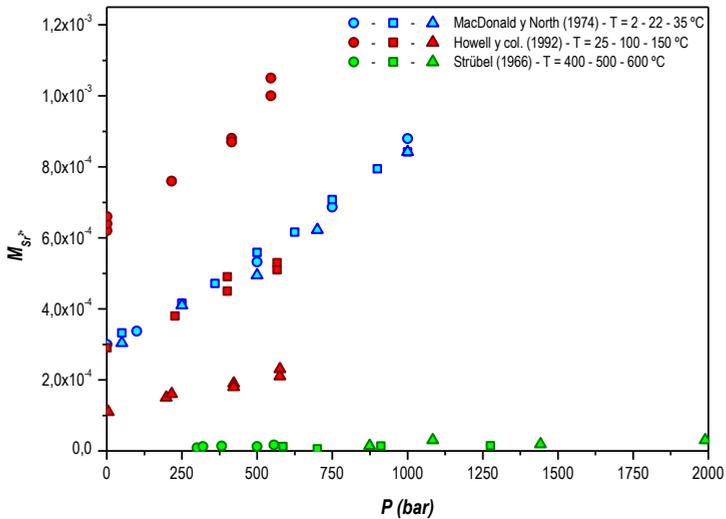


Figura 4.50. Diagrama de fases del sistema SrSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a temperatura constante en función de la presión.



A 86°C, algunas de las medidas de la solubilidad de la celestita publicadas por Jacques y Bourland (1983) <sup>[118]</sup> disminuyen considerablemente con la presión (desde  $7 \cdot 10^{-4}$  m hasta  $4,7 \cdot 10^{-4}$  m cuando la presión aumenta desde 1 hasta 200 bar). Además, los datos son muy dispersos, con valores de solubilidad desde  $5,6 \cdot 10^{-4}$  m hasta  $8,3 \cdot 10^{-4}$  m a 38°C y 100 bar. Sin embargo, otros datos publicados para el sistema binario (a 149,4°C y 80,7 bar, y a 15,4°C y 108,2 y 109,4 bar) no muestran ninguna irregularidad y están cercanos a otras medidas en condiciones similares publicadas por otros autores.

Gallo (1935) <sup>[113]</sup> publicó la solubilidad de la celestita en agua pura con un claro desacuerdo con la tendencia general seguida en la mayoría de las referencias mostradas en la Tabla 4.24. El mismo vacío de fiabilidad se observa en las medidas realizadas por Marden (1916) <sup>[124]</sup>, Lieser (1965) <sup>[123]</sup>, y Selivanova y Zubova (1956) <sup>[122]</sup>, estos autores publican valores de solubilidad mayores que el resto de datos analizados, siendo posible que el efecto del envenenamiento de la superficie contribuya al aumento de la solubilidad <sup>[120]</sup>.

La única medida de MacDonald y North (1974) <sup>[112]</sup> que puede ser comparado con otras fuentes es el de 2°C y 1 bar (el resto de condiciones experimentales son excepcionales). La solubilidad publicada en estas condiciones por MacDonald y North (1974) <sup>[112]</sup> muestran un considerable desacuerdo con los valores publicados por diferentes autores en condiciones similares. Por lo tanto, esta fuente no se considera fiable.

Los datos de Booth y Bidwell (1950) <sup>[119]</sup> presentan una precisión relativamente baja ya que se desvían sistemáticamente de la mayoría del resto de estudios.

Analizando la Figura 4.50 se aprecia un claro aumento de la solubilidad de la celestita al aumentar la presión para valores de temperatura constante, sin embargo al igual que ocurre con los datos de solubilidad al variar la temperatura existen grandes discrepancias entre los distintos autores analizados. Las medidas de Howell y col. (1992) <sup>[114]</sup> presentan cambios con la temperatura superiores a los mostrados por el resto de fuentes bibliográficas utilizados como es el caso de MacDonald y North (1974) <sup>[112]</sup> y Strübel (1967) <sup>[106]</sup> en los que la tendencia con la presión es similar pero no coinciden al variar la temperatura como se ha comentado anteriormente.

#### 4.2.6.2. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

La Tabla 4.25 muestra las diferentes referencias bibliográficas que contienen datos del sistema cuaternario  $\text{SrSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  utilizados en el presente trabajo. Los intervalos de temperaturas, presiones y rango de NaCl estudiados en cada caso se encuentran recogidos en esta tabla.



Tabla 4.25. Referencias bibliográficas del sistema  $\text{SrSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)	NaCl (M)
Lucchesi y Whitney <sup>[164]</sup>	1962	0 - 25	1	0,01 - 5
Gallo <sup>[113]</sup>	1935	20 - 98	1	1,8
Strübel <sup>[160]</sup>	1966	20 - 600	1	0,1 - 2
Howell y col. <sup>[114]</sup>	1992	25 - 250	1	0,5 - 4
Müller <sup>[115]</sup>	1960	25	1	0,45 - 6,48
Culberson y col. <sup>[116]</sup>	1978	25	1	0,7
Brower y Renault <sup>[105]</sup>	1971	25	1	0,001 - 1
Jacques y Bourland <sup>[118]</sup>	1983	37,8 - 154,4	0,08 - 6,9	0,94 - 3,6
Reardon y Armstrong <sup>[120]</sup>	1986	10,3 - 89,3	1	0,05 - 4,97
Davis y Collins <sup>[121]</sup>	1971	25	1	0,01 - 1,771

Existe un gran desacuerdo entre los diferentes autores en lo que respecta a los datos de solubilidad experimentales de la celestita ( $\text{SrSO}_4$ ) en disoluciones de NaCl. Esta disparidad se agrava en condiciones de temperatura y presión elevadas. La variabilidad encontrada podría estar relacionada con las dificultades experimentales asociadas a este mineral. De acuerdo con Campbell y Cook (1935) <sup>[117]</sup>, las disoluciones supersaturadas de celestita se caracterizan por una gran estabilidad. Campbell y Nancollas (1969) <sup>[125]</sup> avisan de la propensión hacia envenenamientos superficiales de este mineral. La mayoría de los estudios sobre la solubilidad de la celestita no consideran estos problemas experimentales y por lo tanto los datos de solubilidad disponibles en bibliografía son en algunos casos poco fiable y precisos. En la Figura 4.51 se representa la variación de la solubilidad del sulfato de estroncio para distintos valores de temperatura en función de la concentración de NaCl en el medio a 1 bar de presión.



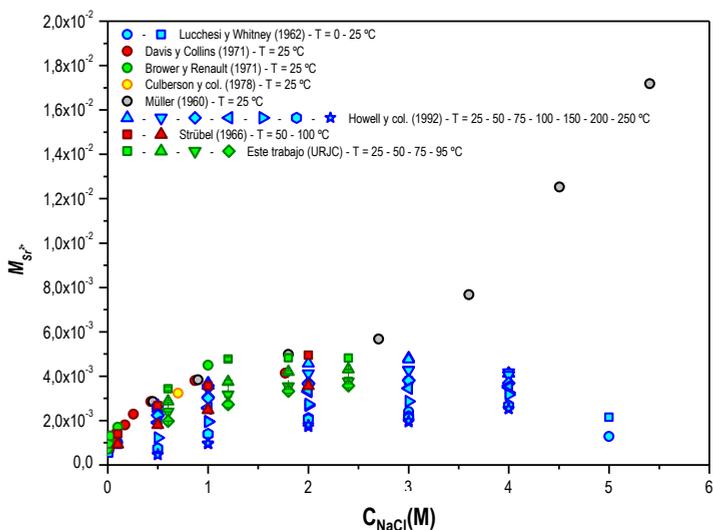


Figura 4.51. Variación de la solubilidad del  $\text{SrSO}_4$  en presencia de  $\text{NaCl}$ .

Para bajos valores de concentración de  $\text{NaCl}$  se observa un buen acuerdo de los datos (por debajo de una concentración 1 m de  $\text{NaCl}$ ). A partir de esta concentración, existe una fuente bibliográfica (Müller, 1960 <sup>[115]</sup>) que publican medidas que no siguen la tendencia principal del resto. Para esta referencia, incluso la forma de la curva de solubilidad es diferente. Müller (1960) <sup>[115]</sup> obtuvo valores de solubilidad a 25°C y 1 atm en diferentes disoluciones de  $\text{NaCl}$  desde 0,4 hasta 5,1 M. Sus datos presentan valores de solubilidad mucho más elevados y no se observa un descenso de la solubilidad entre 2 y 5 M de  $\text{NaCl}$  como se observa por el resto de fuentes que realizan medidas en las mismas condiciones. Estos datos poco fiables pueden ser el resultado de una técnica analítica para la determinación de concentraciones de  $\text{Sr}^{2+}$  muy bajas no adecuada.

La solubilidad de la celestita disminuye con el aumento de temperatura desde 25°C (desde 0 hasta 25°C la solubilidad de la celestita aumenta con el aumento de temperatura). Para varias temperaturas y concentraciones de  $\text{NaCl}$ , la solubilidad aumenta continuamente desde 1 hasta 400 bar. Para otras condiciones el efecto de la presión es inapreciable, y en otros casos el efecto es inverso, y los valores de solubilidad mayores se encuentran para los valores de presión más bajos. Tal desacuerdo podría ser debido a los bajos tiempos de espera antes de realizar los análisis, y agravado por la falta de agitación de las muestras.

Howell y col. (1992) <sup>[114]</sup> están de acuerdo con Strübel (1966) <sup>[160]</sup>, Davis y Collins (1971) <sup>[121]</sup>, Culberson y col. (1978) <sup>[116]</sup> y Reardon y Armstrong (1987) <sup>[120]</sup> en la región en la que sus



estudios solapan, para bajas concentraciones de cloruro de sodio (alrededor de 1,5 m de NaCl). Para concentraciones superiores, el acuerdo no es del todo bueno, y Howell y col. (1992) <sup>[114]</sup> publican datos de solubilidad más bajos que los publicados por el resto de autores. Además existen inconsistencias para algunas medidas publicadas por Howell y col. (1992) <sup>[114]</sup>. Para valores de temperatura elevados (200 y 250°C) la tendencia seguida por los datos al aumentar la presión es errónea, y los valores publicados a 600 bar son inferiores que los obtenidos a 500 bar, y en algunos casos más bajos que a 200 bar. También se encuentra una elevada dispersión en los datos experimentales para temperaturas elevadas ( $T > 200^\circ\text{C}$ ) y altas concentraciones de cloruro de sodio (3 m y superior).

Vetter y col. (1983) <sup>[101]</sup> publican valores de solubilidad a 25°C con un buen acuerdo con otras muchas fuentes. No obstante, este acuerdo se pierde a elevadas temperaturas, donde Vetter y col. (1983) <sup>[101]</sup> publican valores muy bajos cuando se comparan con los de Strübel (1966) <sup>[160]</sup>, Jacques y Bourland (1983) <sup>[118]</sup> o Howell y col. (1992) <sup>[114]</sup>. También, la forma de la curva de solubilidad publicada por Vetter y col. (1983) <sup>[101]</sup> para valores de concentración de NaCl constantes difiere de la forma seguida por el resto de investigadores.

Los datos de Brower y Renault (1971) <sup>[105]</sup> están de acuerdo con la mayoría de las fuentes publicando datos de solubilidad a 25°C y 1 atm cuando la concentración de NaCl es inferior a 1 m. Para valores de 1 m, la solubilidad publicada por Brower y Renault (1971) <sup>[105]</sup> es considerablemente superior que los valores medidos por Davis y Collins (1971) <sup>[121]</sup>, Vetter y col. (1983) <sup>[101]</sup> y Howell y col. (1992) <sup>[114]</sup>.

Finalmente, parece que Davis y Collins (1971) <sup>[121]</sup> publican valores de solubilidad superiores que Reardon y Armstrong (1987) <sup>[120]</sup> en condiciones similares, mientras que los datos de Strübel (1966) <sup>[160]</sup> son superiores a los datos de Jacques y Bourland (1983) <sup>[118]</sup>, en la región que solapan. No se pueden obtener buenas conclusiones sobre la fiabilidad de estas fuentes debido a la falta de información adicional.

#### **4.2.6.3. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$**

Como se ha comentado para el caso de la barita, la falta de medidas experimentales en las mismas condiciones de temperatura, presión y composición de la disolución dificultan el estudio del sistema ternario  $\text{SrSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ .

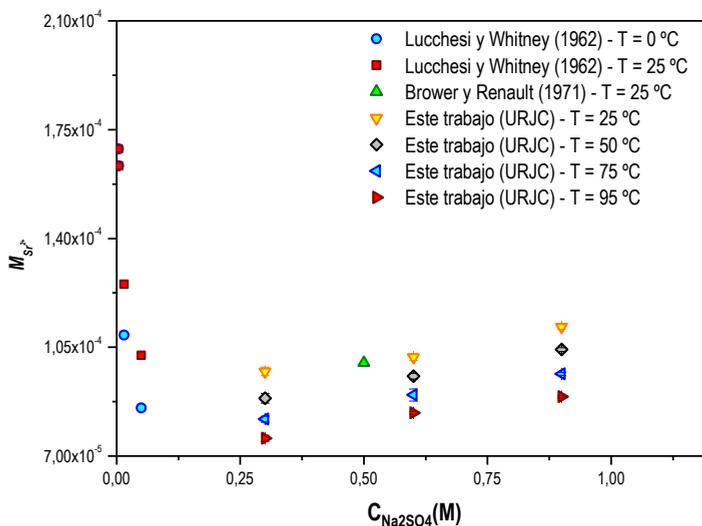
En la Tabla 4.26 se muestran las referencias bibliográficas utilizadas para llevar a cabo el estudio de este sistema ternario, acompañado del rango de temperaturas y presiones utilizado en cada publicación.



Tabla 4.26. Referencias bibliográficas del sistema  $\text{SrSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)	$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (M)
Brower y Renault [105]	1971	25	1	0,5
Lucchesi y Whitney [165]	1962	0-25	1	$3,75 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$

En la Figura 4.52 se muestra la variación de la solubilidad del sulfato de estroncio al aumentar la concentración de sulfato de sodio en el medio a distintas temperaturas, comprendidas entre 0 y 95°C y 1 bar de presión. En esta figura se representan juntos los datos experimentales encontrados bibliográficamente con los medidos experimentalmente con el fin de conocer la validez de estas medidas.

Figura 4.52. Variación de la solubilidad del  $\text{SrSO}_4$  en presencia de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

En la Figura 4.52 se observa claramente como la solubilidad del sulfato de estroncio disminuye al aumentar la concentración de sulfato de sodio en el medio debido principalmente al efecto del ion común. Esta tendencia se observa hasta alcanzar un determinado valor de concentración de sulfato de sodio para el que se alcanza un mínimo de solubilidad en torno a 0,25 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , a partir de este valor la solubilidad del sulfato de estroncio comienza a aumentar ligeramente, esto es debido a que a partir de este punto el aumento de la fuerza iónica del medio provoca que el sulfato de estroncio se disuelva más fácilmente imponiéndose este fenómeno.



Para las distintas temperaturas a la que se estudia la solubilidad del sulfato de estroncio en presencia de sulfato de sodio se observa una tendencia similar. Como se ha comentado anteriormente la solubilidad del sulfato de estroncio disminuye al aumentar la temperatura.

#### 4.2.6.4. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Existen muy pocas investigaciones en las que se analice la solubilidad del sulfato de estroncio en presencia de cloruro de magnesio, y las pocas publicaciones existentes que tratan sobre este tema cubren un rango de temperatura, presión y concentración de cloruro de magnesio en el medio muy limitado. En la Tabla 4.27 se resumen las publicaciones más relevantes que estudian este sistema junto al intervalo de temperatura, presión y concentración de  $\text{MgCl}_2$  utilizado en cada caso.

Tabla 4.27. Referencias bibliográficas del sistema  $\text{SrSO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

Referencia	Año	T (°C)	P (bar)	$\text{MgCl}_2$ (M)
Culberson y col. <sup>[116]</sup>	1978	25	1	0,2333
Brower y Renault <sup>[105]</sup>	1971	25	1	0,01 – 1
Davis y Collins <sup>[121]</sup>	1971	25	1	0,005 – 0,525

En la publicación de Culberson y col. (1978) <sup>[116]</sup> solo se muestra un dato de solubilidad del sulfato de estroncio en el sistema cuaternario  $\text{SrSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  a 25 °C y 1 bar de presión comparando este dato de solubilidad con los proporcionados por el resto de publicaciones se observa que están dentro del mismo orden de magnitud.

Las publicaciones de Brower y Renault (1971) <sup>[105]</sup> y de Davis y Collins (1971) <sup>[121]</sup> cubren un rango de concentraciones de cloruro de magnesio mayor proporcionando en ambos casos valores de solubilidad de la celestita en condiciones similares, en ambos casos se observa que para 25 °C la solubilidad del sulfato de estroncio en presencia de cloruro de magnesio aumenta al aumentar la concentración de este último en la disolución debido al aumento de salinidad que provoca la presencia de cloruro de magnesio y por lo tanto aumenta la fuerza iónica del medio lo que favorece la disolución de las sales.

En la Figura 4.53 se representan de forma conjunta los datos de solubilidad del sulfato de estroncio en el sistema cuaternario  $\text{SrSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  obtenidos a partir de las medidas experimentales realizadas durante el desarrollo de este trabajo para distintos valores de temperaturas comprendidas en un intervalo entre 25 y 95 °C y los valores de solubilidad



experimental obtenidos a partir de los distintos trabajos científicos analizados que tratan sobre la solubilidad en este tipo de sistema y se recogen en la Tabla 4.27.

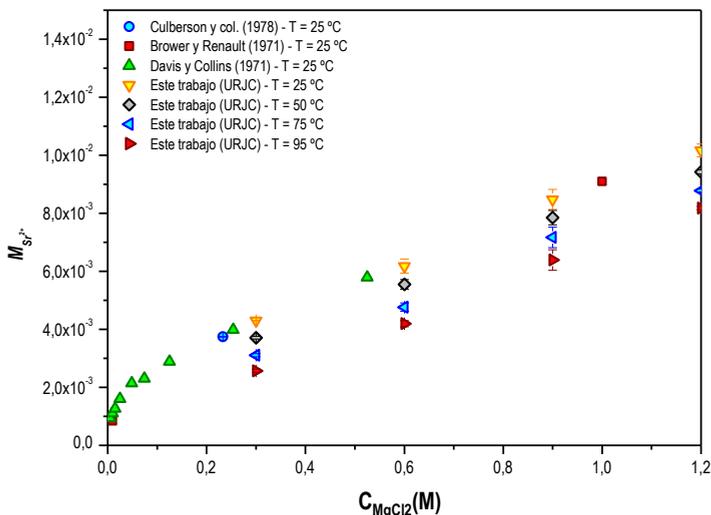


Figura 4.53. Variación de la solubilidad del  $SrSO_4$  en presencia de  $MgCl_2$ .

Los datos de solubilidad obtenidos durante la realización de este trabajo proporcionan valores de solubilidad similares a los publicados por las distintas fuentes bibliográficas a 25 °C lo que indica la validez del procedimiento experimental desarrollado para la medición de la solubilidad del sulfato de estroncio en sistemas cuaternarios con presencia de magnesio y cloruro. Al aumentar la concentración de cloruro de magnesio en el medio, la solubilidad medida del sulfato de estroncio aumenta en todo el intervalo analizado comprendido (entre 0,005 y 1,2 M) debido al efecto del aumento de la fuerza iónica como se ha comentado anteriormente. Inicialmente, a valores de concentración de cloruro de magnesio bajos, el aumento de la solubilidad es muy rápido aumentando está a más del doble para concentraciones inferiores a 0,15 M, a partir de este valor el aumento de solubilidad presenta una menor pendiente aunque en ningún momento se observa una estabilización si no que la solubilidad de la celestita sigue aumentando en todo el intervalo estudiado.

En la Figura 4.53 también puede observarse como un aumento de la temperatura provoca una disminución de la solubilidad del sulfato de estroncio. En cada valor de temperatura la evolución de la solubilidad del sulfato de estroncio con el aumento de la concentración de cloruro de magnesio en el medio sigue una tendencia similar a la explicada para anteriormente.



## 4.3. MODELADO Y SIMULACIÓN SE SISTEMAS IÓNICOS

Una vez analizados los datos experimentales obtenidos durante la presente investigación y comparados con los diferentes datos bibliográficos encontrados para cada uno de los sistemas estudiados, se han seleccionado los datos que presentan una mayor fiabilidad para determinar la validez de los distintos modelos termodinámicos implementados en el software ASPEN con el objetivo de conocer su alcance y capacidad para predecir la precipitación de las distintas sales inorgánicas que pueden provocar problemas de precipitación de incrustaciones durante los procesos de extracción de crudos de petróleo.

Partiendo de los datos experimentales expuestos en el apartado anterior, en este apartado se procede a analizar los distintos resultados proporcionados por los modelos NRTL para electrolitos, Pitzer y Bromley-Pitzer.

Para su análisis se sigue un esquema similar al mostrado en el apartado anterior analizando en primer lugar los resultados obtenidos para las sales de carbonato en distintas condiciones y a continuación las sales de sulfato. A continuación se determina la capacidad de estos modelos para predecir los equilibrios iónicos de aguas con composiciones similares a las aguas de producción, tanto de mar como de yacimiento. Por último se presenta un ejemplo de predicción realizada por cada uno de estos modelos para un caso real, con condiciones y composiciones de aguas reales.

### 4.3.1. Carbonato de calcio

#### 4.3.1.1. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

A partir de los datos experimentales mostrados en el apartado anterior se han realizado los distintos cálculos para validar los modelos termodinámicos disponibles en ASPEN para este tipo de sistemas. En la Figura 4.54 se muestra la representación de los valores calculados por cada uno de los modelos estudiados y se comparan con los datos experimentales disponibles.



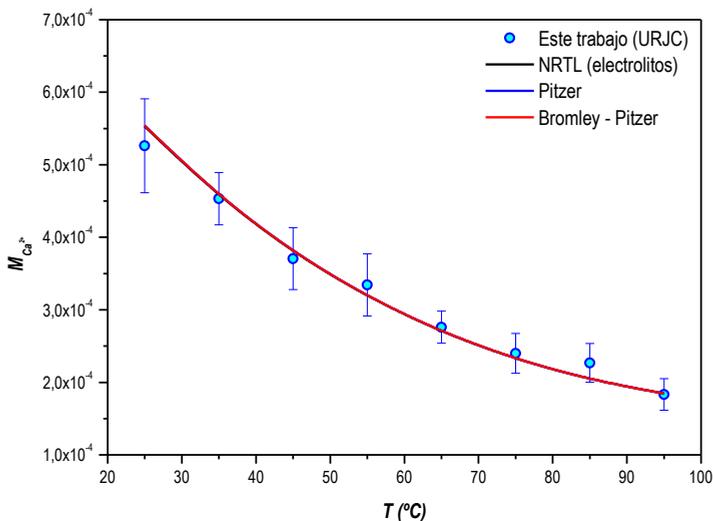


Figura 4.54. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  a 1 bar.

Para el caso del sistema  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , los tres modelos ajustan de forma correcta los datos de solubilidad obtenidos experimentalmente. Ha sido necesario simular la adición de dióxido de carbono para ajustar el pH simulado al pH experimental, siendo la cantidad necesaria en el caso de los modelos que consiguen un ajuste correcto de la solubilidad inferior a 25 mg/Kg de  $\text{CO}_2$ . Como conclusión cabe destacar que los modelos disponibles en ASPEN son capaces de simular de forma correcta los datos de solubilidad obtenidos de forma experimental siempre y cuando se realice un correcto ajuste del pH ya que de otro modo el pH calculado es muy superior al experimental y por lo tanto la solubilidad predicha es inferior a los valores experimentales.

Para estudiar el efecto del aumento de la presión de  $\text{CO}_2$  en el medio se representan los datos experimentales bibliográficos más relevantes a distintos valores de presión parcial de  $\text{CO}_2$  en la fase gas en contacto con la disolución. En las Figuras 4.55.a y 4.55.b se representa la variación de la solubilidad del carbonato cálcico en función de la temperatura a una presión de 40 bar con atmósfera de  $\text{CO}_2$  puro y la evolución de la cantidad de calcio en disolución en función del aumento de la presión parcial de  $\text{CO}_2$  a una temperatura fija de 100 °C respectivamente.



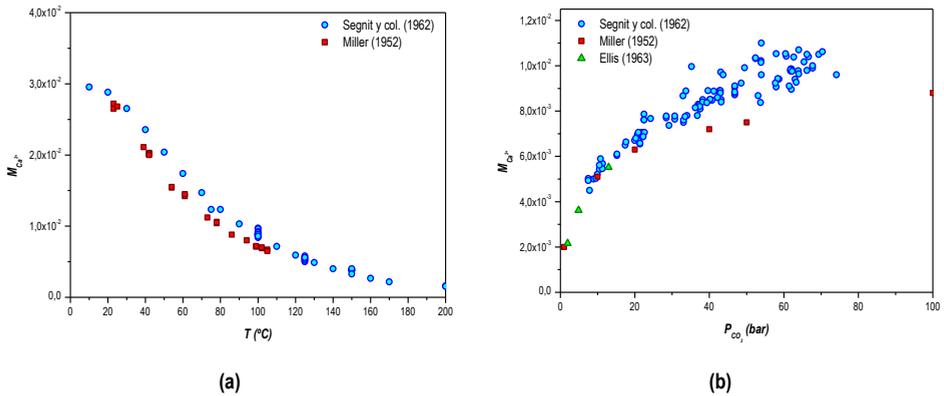


Figura 4.55. Variación de la solubilidad el carbonato de calcio en atmosfera de  $CO_2$  a 40 bar (a) y 100°C (b).

Como se puede observar a partir de las figuras anteriores se observa una fuerte dependencia de la solubilidad del carbonato de calcio en presencia de  $CO_2$  en la fase gas. Si se compara la Figura 4.55.a con la Figura 4.54 mostrada anteriormente para el caso de la solubilidad en agua en atmósfera de aire, se observa en primer lugar un cambio de tendencia significativo ya que en presencia de dióxido de carbono la solubilidad del carbonato de calcio disminuye al aumentar la temperatura. La solubilidad para este caso es mucho mayor que en el caso anterior (dos órdenes de magnitud superior) debido a que la presencia de  $CO_2$  en la fase gas provoca una mayor cantidad de este gas disuelto y por lo tanto una disminución del valor de pH lo que provoca una mayor solubilidad del carbonato cálcico.

En la Figura 4.54.b se muestra la dependencia de la solubilidad del carbonato de calcio con el aumento de presión del sistema en presencia de  $CO_2$ . Como puede observarse el aumento de la presión del sistema provoca un aumento de la solubilidad, inicialmente este aumento es muy elevado mientras que para valores de presión superiores la solubilidad permanece aproximadamente constante en el rango analizado.

A continuación se analiza la capacidad de los distintos modelos de representar estos resultados. En las Figuras 4.56.a y 4.56.b se representa el ajuste realizado por cada uno de los modelos en las condiciones antes descritas y se comparan con los datos experimentales analizados.



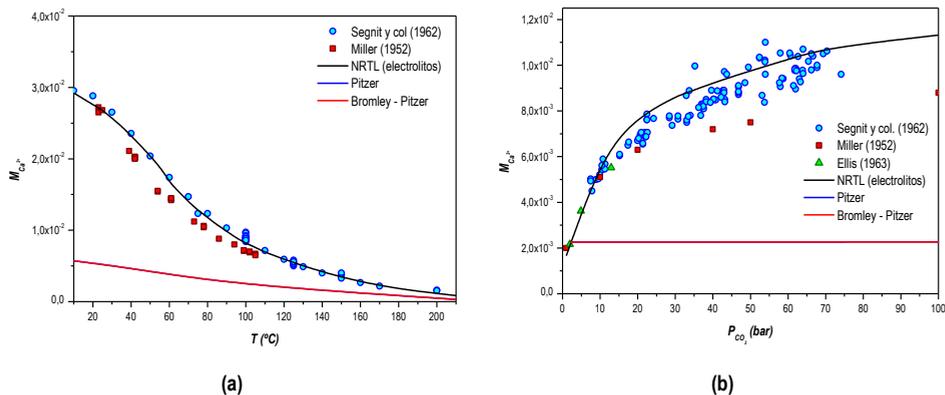


Figura 4.56. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  en presencia de  $\text{CO}_2$  a 40 bar (a) y  $100^\circ\text{C}$  (b).

Analizando estas figuras se observa que el modelo que mejor ajusta datos experimentales es el NRTL para electrolitos. Los modelos de Pitzer y de Bromley – Pitzer proporcionan valores muy inferiores a los esperados experimentalmente. Del mismo modo ocurre en el caso de la variación de la presión, en el que el modelo NRTL para electrolitos ajusta de forma muy buena los datos experimentales mientras que los modelos de Pitzer y de Bromley – Pitzer no proporcionan ningún tipo de variación en los valores de solubilidad calculados al aumentar la presión del sistema.

Por último comparando los datos experimentales con los obtenidos se puede obtener un valor de desviación global respecto a cada uno de los modelos para este sistema en la Tabla 4.28 se muestra el valor de la desviación estándar.

Tabla 4.28. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

MODELO	$\sigma$ (%)
NRTL (Electrolitos)	3,69
Pitzer	3,73
Bromley-Pitzer	37,2

Como puede verse en esta tabla, los dos primeros modelos proporcionan valores de desviaciones muy cercanos e inferiores al 5%, aunque es ligeramente mejor los resultados obtenidos por el modelo NRTL para electrolitos, El modelo de Bromley-Pitzer proporciona



desviaciones respecto a los datos experimentales muy elevadas, principalmente debido a que los datos de las constantes de equilibrio de las distintas reacciones químicas que se dan entre las especies no están bien calculadas si se comparan con las encontradas en bibliografía.

### 4.3.1.2. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

En las Figuras 4.57.a y 4.57.b se muestra los cálculos realizados por los diferentes modelos para analizar el efecto del cloruro de sodio en la solubilidad del carbonato de calcio con aire como fase gas para dos temperaturas 25 y 95 °C respectivamente.

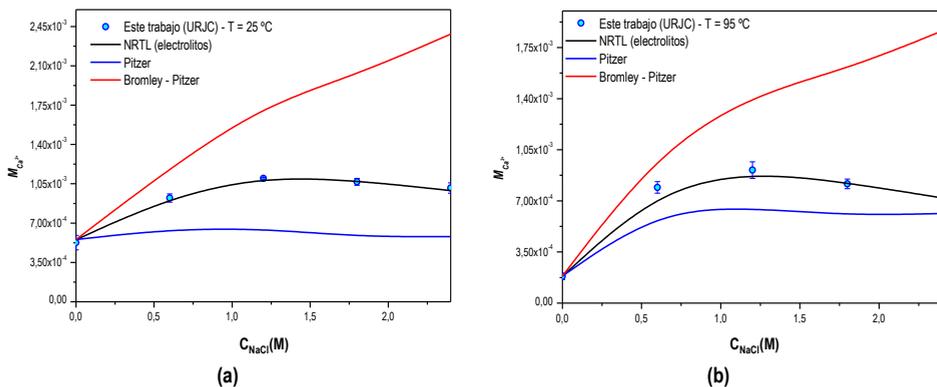


Figura 4.57. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  a 25 °C (a) y 95 °C (b).

El modelo NRTL para electrolitos reproduce de forma correcta el comportamiento del carbonato de calcio en presencia de NaCl en la disolución a 25 °C mientras que los otros dos modelos estudiados no son capaces de proporcionar resultados correctos, el modelo de Pitzer genera valores de solubilidad inferiores a los experimentales y apenas se aprecia una dependencia con el aumento de la concentración de cloruro de sodio, mientras que el modelo de Bromley – Pitzer proporciona valores superiores y no describe la presencia de un máximo en el intervalo analizado. A 95 °C ocurre un efecto similar, aunque los valores obtenidos a partir del modelo NRTL para electrolitos son ligeramente inferiores a los experimentales, sobre todo a valores de concentración baja, este modelo sigue siendo el que mejor valores proporciona. En esta ocasión el modelo de Pitzer se aproxima más a los valores experimentales y además se puede apreciar una dependencia significativa al aumentar la concentración de NaCl, al igual que le ocurre a 25 °C el modelo de Bromley – Pitzer sobrestima los valores de solubilidad y no proporciona una tendencia correcta.



En la Figura 4.58 se muestran los resultados de llevar a cabo las simulaciones en ausencia de fase gas y se comparan con los resultados obtenidos a partir de la publicación de Millero (1984) [193].

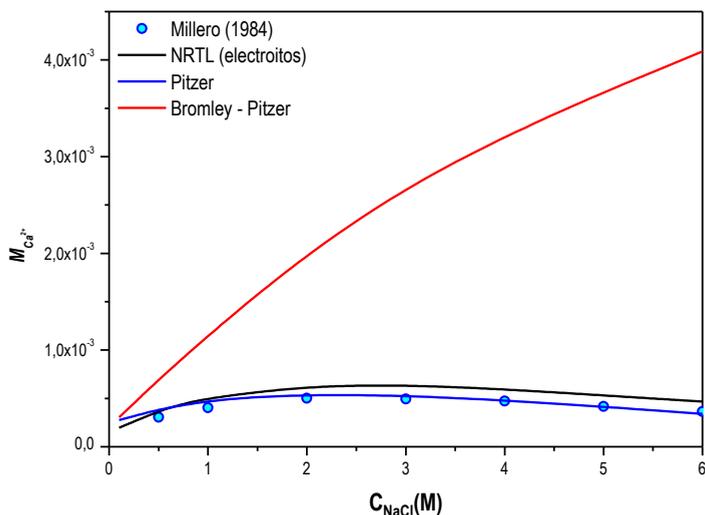


Figura 4.58. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  sin fase gas.

En ausencia de fase gas el modelo que proporciona valores más próximos a los experimentales es el modelo de Pitzer, los resultados obtenidos a partir del modelo NRTL son muy próximos a los valores experimentales aunque ligeramente superiores, mientras que el modelo de Bromley – Pitzer, al igual que en los casos anteriores, proporciona valores de calcio disuelto muy elevados.

La desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales se muestra de forma resumida en la Tabla 4.29.

Tabla 4.29. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$

MODELO	$\sigma$ (%)
NRTL (Electrolitos)	1,02
Pitzer	3,24
Bromley - Pitzer	8,52



La adición de cloruro de sodio al medio provoca que los datos obtenidos por simulación utilizando el modelo NRTL para electrolitos sean más próximos a los experimentales proporcionando predicciones con un 1% de diferencia respecto a lo esperado. Con el modelo de Pitzer la predicción es similar a la obtenida cuando en el sistema no existía NaCl en el medio como se puede ver en la Tabla 4.28 obteniendo valores muy próximos a los esperados, Por último la utilización del modelo de Bromley-Pitzer genera datos de solubilidad con un 8,5% de desviación respecto a los datos experimentales, en este caso la predicción se ve empeorada respecto al caso sin cloruro de sodio y es de los tres modelo el que proporciona valores más alejados de la realidad.

### 4.3.1.3. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Los resultados generados a partir de los cálculos realizados por cada uno de los modelos termodinámicos implementados en ASPEN se recogen en las Figuras 4.59.a y 4.59.b que se muestran a continuación, a partir de estas figuras se discutirá la validez o no de cada uno de los modelos estudiados.

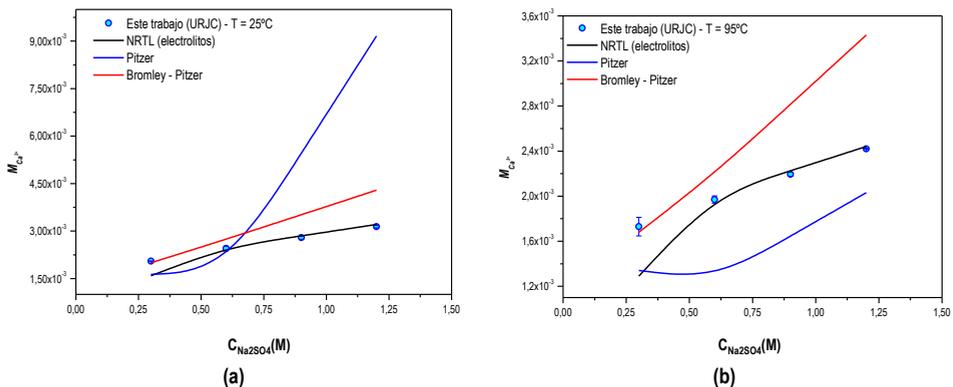


Figura 4.59. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$  (a) y a  $95^\circ\text{C}$  (b).

En la Figura 4.59.a se representan los valores de solubilidad del carbonato de calcio calculados por los modelos termodinámicos analizados y se comparan con los valores experimentales obtenidos a  $25^\circ\text{C}$ . Se puede observar como el modelo NRTL para electrolitos representa de forma correcta los valores experimentales sobre todo para concentraciones elevada superiores a 0,6 M. Para valores inferiores el modelo que ajuste de forma más adecuada los datos experimentales es el modelo de Bromley – Pitzer. El modelo de Pitzer genera un comportamiento anómalo ya que se produce un aumento muy brusco de la solubilidad.

Las desviaciones de cada modelo se recogen en la tabla 4.30.



Tabla 4.30. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

MODELO	$\sigma$ (%)
NRTL (Electrolitos)	8,99
Pitzer	6,14
Bromley - Pitzer	18,77

A partir de la Tabla 4.30 se observa como la predicción de la solubilidad del carbonato de calcio realizada por todos los modelos en presencia de sulfato de sodio en el medio empeora mucho respecto a las predicciones obtenidas en agua ultra pura y en presencia de cloruro de sodio. En esta ocasión el modelo que mejor predice la precipitación de carbonato de calcio en este tipo de sistemas es el modelo de Pitzer desviándose un 6% respecto a los datos experimentales, mientras que el modelo NRTL para electrolitos se desvía un 9% y el modelo de Bromley Pitzer sufre una desviación cercana al 20%.

#### 4.3.1.4. Sistema $\text{CaCO}_3 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Por último se analiza la capacidad de los modelos termodinámicos para reproducir los datos experimentales del sistema cuaternario formado por el carbonato de calcio en una disolución acuosa de cloruro de magnesio. En las Figuras 4.60.a y 4.60.b se muestra el resultado de los cálculos realizados por cada uno de los modelos y se comparan con los datos experimentales a 25 y 95 °C respectivamente.

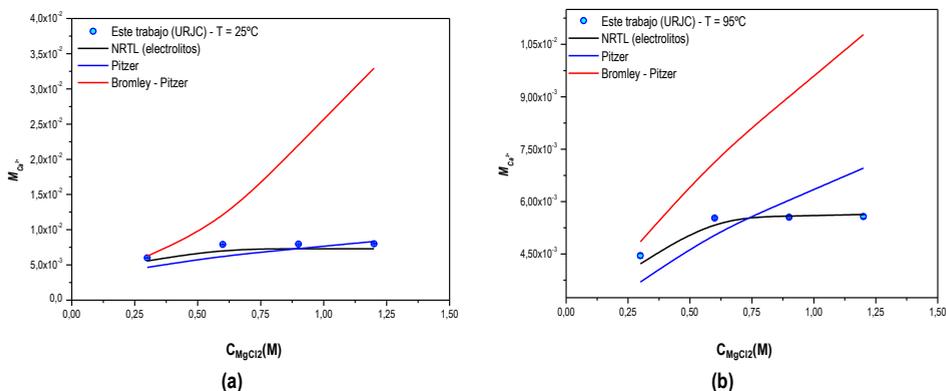


Figura 4.60. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{CaCO}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  a 25 °C (a) y a 95 °C (b).

A temperaturas bajas tanto el modelo de Pitzer como el modelo NRTL para electrolitos proporcionan valores de solubilidad muy próximos a los valores de solubilidad obtenidos



experimentalmente, y el modelo de Bromley – Pitzer genera buenos resultados para valores de concentración bajas pero a mayores valores de concentración de cloruro de magnesio el valor de solubilidad calculado es muy superior al valor obtenido experimentalmente.

A temperaturas altas y concentraciones bajas de cloruro de magnesio tanto el modelo de Pitzer como el modelo NRTL para electrolitos reproducen los valores experimentales de forma muy aproximada, aunque en esta ocasión si se aprecia mejores resultados con el modelo NRTL para electrolitos. Cuando aumenta la concentración de  $MgCl_2$  el modelo NRTL para electrolitos proporciona mejores resultados que el modelo de Pitzer ya que este último sobrestima los valores de solubilidad esperados y el modelo NRTL para electrolitos es capaz de reproducir la tendencia correcta. Al igual que ocurre a temperatura baja el modelo de Bromley – Pitzer proporciona valores de solubilidad muy elevados y con mucho error respecto a los valores experimentales.

La desviación global obtenida para cada modelo se muestra en la tabla 4.31.

Tabla 4.31. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $CaCO_3$ - $MgCl_2$ - $H_2O$ .

MODELO	$\sigma$ (%)
NRTL (Electrolitos)	4,04
Pitzer	16,05
Bromley - Pitzer	93,42

Por último se observa como la presencia de cloruro de magnesio en el medio prácticamente no afecta a la predicción realizada por el modelo NRTL para electrolitos, proporcionando valores de desviación similares a los obtenidos en agua ultrapura y algo superiores a los obtenidos en NaCl, aunque en todos los casos la predicción se desvía menos de un 5% por lo que se puede aceptar este modelo. En cambio la desviación proporcionada por el modelo de Pitzer es muy superior a las obtenidas en otros sistemas indicando un problema en la predicción de carbonato de calcio en presencia de magnesio. El modelo de Bromley-Pitzer genera una desviación muy elevada respecto a los datos experimentales por lo que no es útil para la simulación de este tipo de sistemas.

Como conclusión general cabe destacar que los tres modelos proporcionan buenos resultados en las predicciones de solubilidad de carbonato de calcio en sistemas sencillos, con agua ultra pura, sin embargo al aumentar la complejidad del sistema las predicciones en general van empeorando. En el modelo NRTL para electrolitos la presencia de cloruro de sodio o cloruro de magnesio es indiferente a la hora de realizar las predicciones mientras que la presencia del ion sulfato empeora la predicción. Para el caso del modelo de Pitzer la peor de las predicciones se obtiene en presencia de magnesio en el medio, mientras que las predicciones realizadas en



presencia de sulfato son mejores. El modelo de Bromley-Pitzer proporciona en todos los casos desviaciones muy elevadas por lo que no sería un modelo aplicable para este tipo de sistemas electrolíticos.

## 4.3.2. Carbonato de bario

### 4.3.2.1. Sistema $BaCO_3 - H_2O$

Para comprobar la validez de los distintos modelos termodinámicos para electrolitos implantados en el software ASPEN se realizan distintas simulaciones en las condiciones antes descritas. En las Figuras 4.61.a y 4.61.b se muestra el resultado de los cálculos realizados con cada uno de los modelos termodinámicos analizados en atmósfera de aire ( $O_2$ ,  $N_2$ ) y en atmósfera de  $CO_2$  respectivamente.

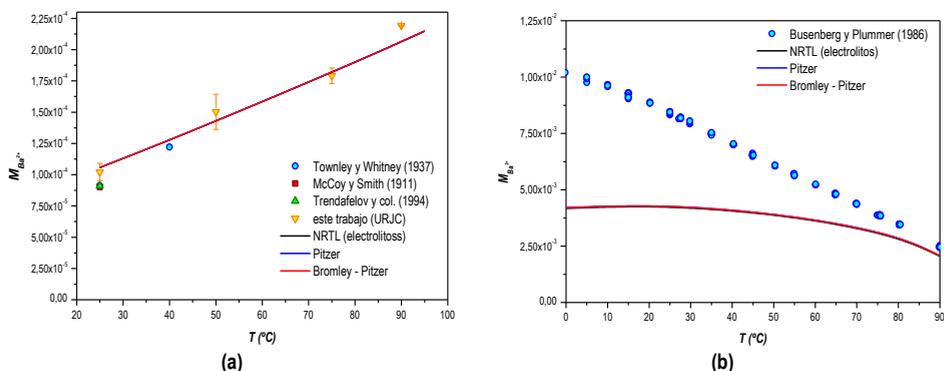


Figura 4.61. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $BaCO_3 - H_2O$  en aire a 1 bar (a) y en  $CO_2$  a 1 bar (b).

En estas figuras se observa que los tres modelos termodinámicos proporcionan valores similares de solubilidad en todo el intervalo de temperaturas analizado tanto en atmósfera de aire como en atmósfera de  $CO_2$ . En la Figura 4.61.a se puede ver que los modelos reproducen de forma aceptable los valores de solubilidad determinados experimentalmente, En el caso de atmósfera de  $CO_2$  (Figura 4.61.b) se observa que los modelos no son capaces de reproducir los valores experimentales mostrando grandes desviaciones para valores de temperatura bajos y disminuyendo esta diferencia a medida que aumenta la temperatura, Aunque también se predice una disminución de la solubilidad con la temperatura en presencia de  $CO_2$  la tendencia seguida por los valores experimentales es mucho más acusada que la calculada por los distintos modelos termodinámicos en los que inicialmente, para valores de temperatura bajas no se observa una variación clara permaneciendo aproximadamente constante, siendo a altas temperaturas cuando se comienza a percibir de forma más clara una disminución de la solubilidad. Analizando ambas



figuras de forma conjunta, si se aprecia que los modelos predicen un aumento de la solubilidad en presencia de  $\text{CO}_2$  respecto a los valores obtenidos en aire, sin embargo como se ha comentado anteriormente el aumento predicho por estos modelos es muy inferior al observado experimentalmente. Probablemente esto se debe a que los modelos no son capaces de calcular de forma correcta el pH de las disoluciones de carbonatos y como se ha comentado anteriormente para el caso del carbonato de calcio, es necesario realizar un ajuste de los valores de pH experimentales obtenidos para obtener una correcta predicción de los modelos, desgraciadamente en la publicación de Busenberg y Plummer (1986) <sup>[187]</sup> utilizada para estudiar la validez de los modelos para el cálculo de la solubilidad del carbonato de bario en presencia de  $\text{CO}_2$  no se presentan los valores de pH obtenidos experimentalmente y no se puede realizar un ajuste del pH en el sistema de simulación.

La desviación de cada modelo aplicado respecto a los valores experimentales obtenidos en este trabajo son las mostradas en la tabla 4.32.

Tabla 4.32. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $\text{BaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ .

MODELO	$\sigma$ (%)
NRTL (Electrolitos)	2,99
Pitzer	2,99
Bromley - Pitzer	2,99

La desviación de todos los modelos es igual para el sistema simple  $\text{BaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ , proporcionando predicciones similares y muy próximas a los valores de solubilidad obtenidos experimentalmente.

#### 4.3.2.2. Sistema $\text{BaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

A partir de las Figuras 4.62.a y 4.62.b se puede establecer la idoneidad de los distintos modelos termodinámicos para calcular la solubilidad del carbonato de bario en el sistema cuaternario  $\text{BaCO}_3 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$  en las condiciones antes descritas a 25 y 95 °C respectivamente.



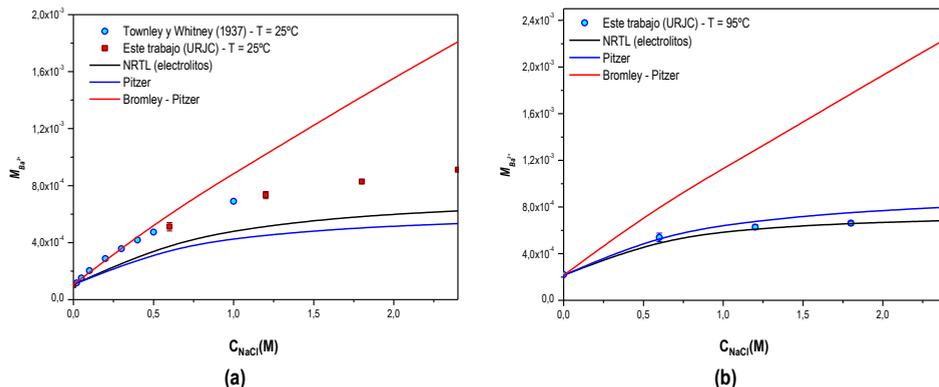


Figura 4.62. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{BaCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  a 25 °C (a) y a 95 °C (b).

En estas figuras se observa como los modelos no reproducen de forma exacta la solubilidad obtenida experimentalmente a bajas temperatura y elevadas concentraciones de NaCl, en estas condiciones el modelo que calcula la solubilidad con más error respecto a los valores experimentales es el modelo de Bromley – Pitzer seguido por el modelo de Pitzer y el modelo que más se aproxima a los valores reales se trata del modelo NRTL para electrolitos, a pesar de que existen grandes diferencias entre los valores calculados y los experimentales estos dos últimos modelos, el modelo NRTL para electrolitos y el modelo de Pitzer reproducen la tendencia seguida al aumentar la solubilidad y en todo el intervalo de concentraciones estudiado se produce una subestimación de la solubilidad del carbonato de bario. Sin embargo cuando la temperatura es elevada, 95 °C (Figura 4.62.b) el modelo NRTL para electrolitos reproduce de forma muy aproximada los valores de solubilidad obtenidos experimentalmente. Los resultados obtenidos a partir de los cálculos realizados por el modelo de Pitzer son también muy aproximados, siendo el modelo que peores resultados produce el modelo de Bromley – Pitzer sobrestimando la solubilidad del carbonato de bario en presencia de NaCl con un elevado error, que aumenta al aumentar la concentración de NaCl en el medio.

La Tabla 4.33 muestra las desviaciones estándar de cada uno de los modelos respecto a los datos experimentales analizados.

Tabla 4.33. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $\text{BaCO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .

MODELO	$\sigma$ (%)
NRTL (Electrolitos)	13,89
Pitzer	19,09
Bromley - Pitzer	101,71



Como puede apreciarse en los datos de las desviaciones mostrados en la tabla anterior, la predicción realizada por cada uno de los modelos empeora mucho en presencia de cloruro de sodio llegando a alcanzar valores cercanos al 15% para el caso del modelo NRTL para electrolitos, el 20% para el modelo de Pitzer y más del 100% en el modelo de Bromley-Pitzer.

### 4.3.2.3. Sistema $BaCO_3 - Na_2SO_4 - H_2O$

Los resultados obtenidos mediante las distintas simulaciones del sistema cuaternario  $BaCO_3-Na_2SO_4-H_2O$  a 25 y 95 °C se muestran en las Figuras 4.63.a y 4.63.b respectivamente.

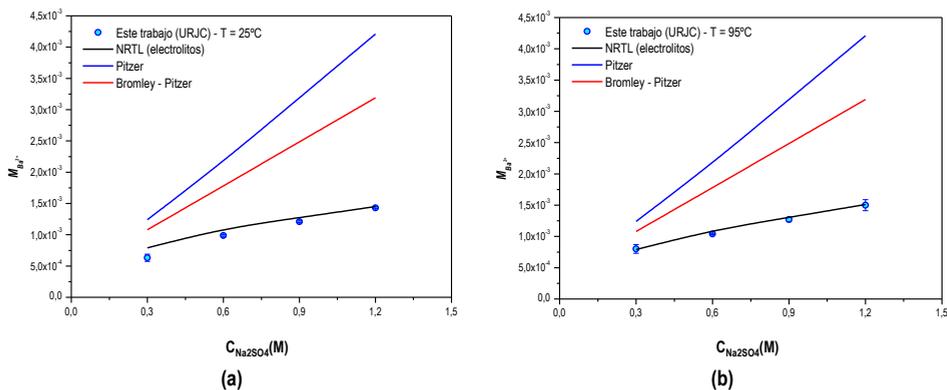


Figura 4.63. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $BaCO_3-Na_2SO_4-H_2O$  a 25 °C (a) y a 95 °C (b).

En ambas figuras se aprecia como los modelos de Pitzer y el modelo de Bromley – Pitzer generan resultados que sobrestiman los valores de solubilidad calculados respecto a los valores de solubilidad obtenidos experimentalmente. El modelo NRTL para electrolitos es el que genera unos resultados más próximos a la realidad siendo más acertada su predicción a valores de temperatura altas, 95 °C frente a la predicción a temperaturas bajas, 25 °C cuya predicción empeora ligeramente principalmente para valores de concentración de  $Na_2SO_4$  en el medio bajos.

Las desviaciones estándar obtenidas para cada modelo se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4.34. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $BaCO_3-Na_2SO_4-H_2O$ .

MODELO	$\sigma$ (%)
NRTL (Electrolitos)	4,65
Pitzer	29,16
Bromley - Pitzer	18,23



Para el sistema estudiado el modelo NRTL para electrolito proporciona buenos resultados en cuanto a la predicción de la solubilidad del carbonato de bario en presencia de sulfato de sodio, el modelo de Pitzer y el modelo de Bromley-Pitzer proporcionan resultados muy alejados de los valores esperados generando desviaciones muy elevadas, principalmente debido a la falta de algunos parámetros de interacción entre especies, principalmente aquellas en las que están implicados el bario y el sulfato.

#### 4.3.2.4. Sistema $BaCO_3 - MgCl_2 - H_2O$

En las Figuras 4.64.a y 4.64.b se representan los valores de solubilidad obtenidos a partir de los distintos modelos termodinámicos analizados y se comparan con los valores experimentales para dos temperaturas 25 y 95 °C respectivamente.

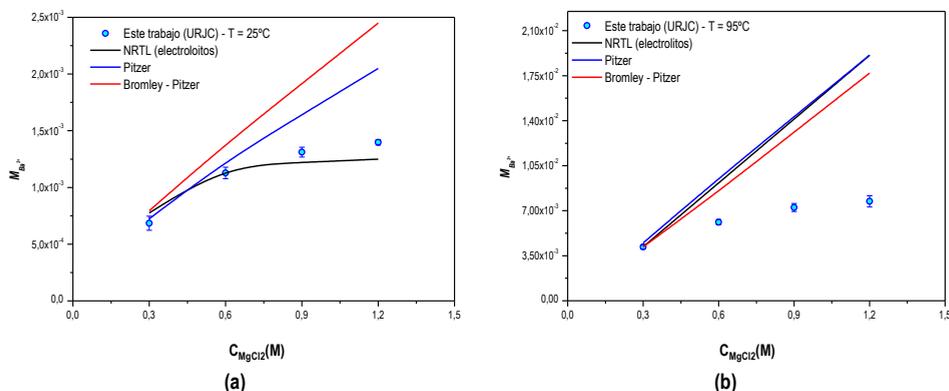


Figura 4.64. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $BaCO_3 - MgCl_2 - H_2O$  a 25 °C (a) y a 95 °C (b).

En estas figuras se observa como para bajas temperaturas, a 25 °C el modelo que reproduce de forma más acertada los valores experimentales obtenidos en las condiciones dadas es el modelo NRTL para electrolitos reproduciendo correctamente tanto la tendencia observada como los valores de solubilidad obtenidos en cada caso. Los modelos de Pitzer y de Bromley – Pitzer sobrestiman la solubilidad del carbonato de bario en este tipo de sistema llevando a predicciones equivocadas de la precipitación a 25 °C. Sin embargo a 95 °C el modelo NRTL deja de representar bien los datos experimentales proporcionando valores similares a los obtenidos con los modelos Pitzer y Bromley – Pitzer. Al igual que en otras ocasiones la ausencia de parámetros de interacción entre las distintas especies que pueden formar los compuestos constituyentes de este sistema en medio acuoso dificulta los cálculos realizados por los modelos y provoca errores a la hora de predecir la solubilidad. Además, la posible aparición de otro tipo de sales de baja solubilidad como el carbonato de magnesio, no favorece la correcta predicción de la solubilidad del carbonato de bario en presencia de cloruro de magnesio.



A modo de resumen se muestra en la Tabla 4.35 las desviaciones estándar obtenidas para cada modelo de manera global.

Tabla 4.35. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $\text{BaCO}_3\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

MODELO	$\sigma$ (%)
NRTL (Electrolitos)	31,31
Pitzer	39,48
Bromley - Pitzer	30,81

Los tres modelos proporcionan desviaciones superiores al 30% respecto a los datos experimentales analizados. La ausencia de parámetros de interacción con el magnesio y las distintas especies iónicas presentes en el sistema estudiado dificulta la predicción realizada por estos modelos.

La predicción de la precipitación del carbonato de bario mediante los modelos termodinámicos disponibles en ASPEN PLUS no proporciona valores de solubilidad del carbonato de bario adecuados en presencia de los iones más comunes en aguas de producción.

### 4.3.3. Carbonato de estroncio

La ausencia de datos referentes al carbonato de estroncio en las bases de datos disponibles en ASPEN no hacen posible la comprobación de la validez de los distintos modelos termodinámicos para calcular la solubilidad del carbonato de estroncio en distintos sistemas.

### 4.3.4. Sulfato de calcio

#### 4.3.4.1. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

En la Figura 4.65 se representa la predicción realizada por cada uno de los modelos termodinámicos analizados con el objetivo de analizar su validez para calcular de forma correcta la precipitación del sulfato de calcio. Las simulaciones se realizan según el esquema descrito en el capítulo 3 de materiales y procedimientos en un intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 95 °C sin modificar el grupo de reacciones que por defecto aparecen en ASPEN.



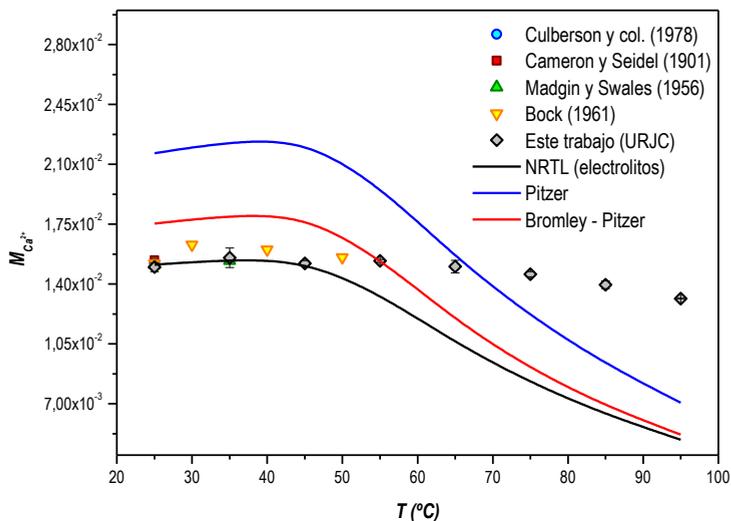


Figura 4.65. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $CaSO_4-H_2O$  a 1 bar.

En esta figura se observa como existe una primera sección de los datos, comprendida entre 25 y 45 °C en la que el modelo NRTL para electrolitos proporciona valores de solubilidad muy cercanos a los valores experimentales, analizando los sólidos que aparecen en equilibrio se observa que esta zona corresponde con la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado. A partir de esta temperatura el modelo NRTL no es capaz de reproducir de forma correcta los resultados de solubilidad experimentales y se desvía hacia valores inferiores. En este intervalo de temperaturas comprendido entre 45 y 95 °C la sal predominante es el sulfato de calcio anhidro y por lo tanto presenta otros valores de solubilidad. A partir de distintas referencias bibliográficas como es el caso de Hoang (2007) se observa como la solubilidad del sulfato de calcio dihidratado presenta valores similares a los obtenidos experimentalmente en todo el intervalo de temperaturas, mientras que la especie anhidra se ajusta de forma adecuada a los valores predichos por el modelo termodinámico NRTL para electrolitos.

El hecho de que a temperaturas superiores a 45 °C no se observe los valores de solubilidad que corresponderían al sulfato de calcio anhidro y aparezcan los valores de solubilidad correspondientes a la forma dihidratada es debido a efectos cinéticos ya que el proceso de hidratación del sulfato de calcio es un proceso muy favorable y cinéticamente rápido mientras que la precipitación del sulfato de calcio anhidro a partir de una disolución saturada de la forma dihidratada es un proceso muy lento.



En la Tabla 4.36 se muestra la desviación estándar proporcionada por cada modelo al comparar los resultados de solubilidad del sulfato de calcio en agua calculados con los obtenidos experimentalmente.

Tabla 4.36. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

MODELO	$\sigma(\%)$
NRTL (Electrolitos)	25,70
Pitzer	33,00
Bromley - Pitzer	27,82

Como se ha comentado anteriormente las desviaciones obtenidas por cada uno de los modelos es muy elevada, siendo superior al 25% en todos los casos. De los tres modelos analizados el que proporciona valores más próximos es el modelo NRTL para electrolitos. La causa principal de esta desviación es la precipitación de distintas fases hidratadas que proporcionan valores de solubilidad distintos a los analizados experimentalmente.

#### 4.3.4.2. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

En las Figuras 4.66.a y 4.66.b se representa de forma conjuntos los valores de solubilidad obtenidos a partir de las simulaciones con distintos modelos termodinámicos y los datos experimentales para conocer cuál de los modelos analizados ajusta de forma más adecuada el comportamiento del sulfato de calcio en presencia de cloruro de sodio.

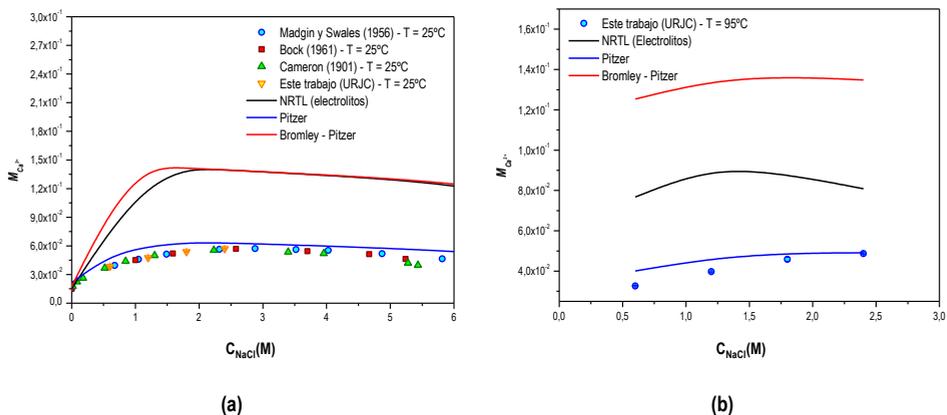


Figura 4.66. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  a 1 bar y a 25°C (a) y 95°C (b).



En ambos casos el modelo que mejor ajusta los datos experimentales es el modelo de Pitzer. Los modelos NRTL para electrolitos y Bromley – Pitzer proporcionan valores de solubilidad muy elevados en comparación con los experimentales y en algunos casos concretos ni siquiera es capaz de predecir la aparición de sólidos en el medio. Las desviaciones estándar de cada modelo se muestran en la Tabla 4.37.

Tabla 4.37. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ .

MODELO	$\sigma(\%)$
NRTL (Electrolitos)	7,94
Pitzer	51,79
Bromley - Pitzer	28,29

El modelo de NRTL para electrolitos es el que menores desviaciones estándar proporciona para realizar las simulaciones de la solubilidad del sulfato de calcio en agua con cloruro de sodio, los otros dos modelos estudiados proporcionan valores muy elevados y no serían apropiados para la predicción de la precipitación de este tipo de sistemas.

#### 4.3.4.3. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

La validación de los modelos termodinámicos para electrolitos disponibles en ASPEN se realiza mediante la comparación de los resultados calculados por cada uno de los modelos con los valores experimentales. Esta comparación se muestra en las Figuras 4.67.a y 4.67.b para valores de temperatura de 25 y 95 °C respectivamente.



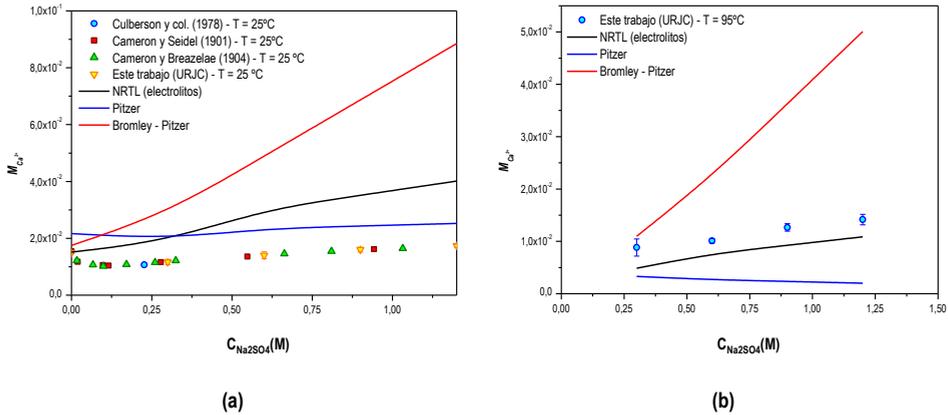


Figura 4.67. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $CaSO_4-Na_2SO_4-H_2O$  a 1 bar y a  $25^\circ C$  (a) y  $95^\circ C$  (b).

En estas figuras se aprecia claramente como ninguno de los modelos es capaz de representar de forma adecuada los datos experimentales de solubilidad del sulfato de calcio. A  $25^\circ C$  los tres modelos sobrestiman los valores de solubilidad. A  $95^\circ C$  el ajuste realizado por el modelo NRTL para electrolitos es más cercano a los valores experimentales y en esta ocasión, en el intervalo de concentraciones estudiado, este modelo si predice de forma correcta la tendencia esperada. Para esta temperatura el modelo de Pitzer proporciona valores de solubilidad inferiores mientras que el modelo de Bromley – Pitzer genera datos de solubilidad mayores a los experimentales. La desviación de los modelos respecto a los datos experimentales son los siguientes:

Tabla 4.38. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $CaSO_4-Na_2SO_4-H_2O$ .

MODELO	$\sigma(\%)$
NRTL (Electrolitos)	24,68
Pitzer	52,29
Bromley - Pitzer	87,50

El ajuste de los modelos no es bueno teniendo en cuenta que las desviaciones estándar proporcionadas son superiores al 20% incluso alcanzando valores del 87% para el modelo de Bromley-Pitzer. EL modelo de NRTL para electrolitos es de los tres modelos termodinámicos estudiados el que proporcionaría mejores valores en este tipo de sistemas.



#### 4.3.4.4. Sistema $\text{CaSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

En las Figuras 4.68.a y 4.68.b se muestran los ajustes realizados por cada uno de los modelos termodinámicos a 25 y 95 °C respectivamente.

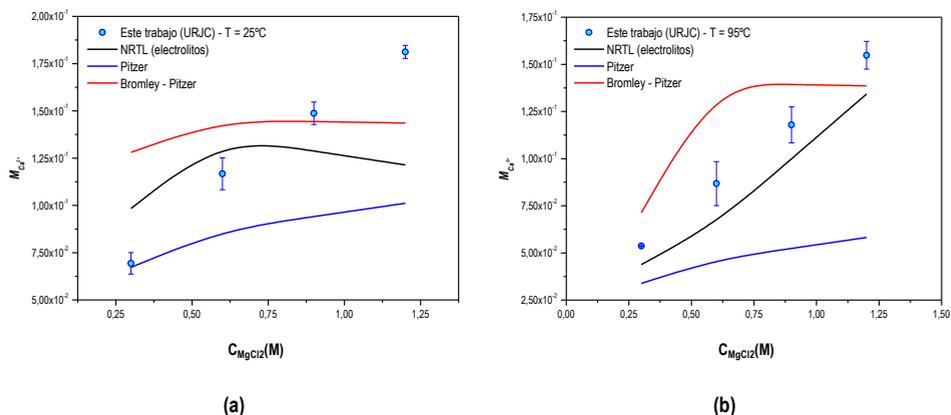


Figura 4.68. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  a 1 bar y a 25°C (a) y 95°C (b).

Como puede verse en estas figuras a valores bajos de temperatura los modelos no son capaces de proporcionar valores adecuados de la solubilidad del sulfato de calcio en presencia de cloruro de magnesio. En esta ocasión ni los valores ni la tendencia es la apropiada debido a la aparición de otro tipo de sales sólidas durante el proceso de solubilización, principalmente sales de magnesio y cloruro de calcio. A 95 °C se observa que el modelo NRTL para electrolitos genera un ajuste más apropiado ya que sigue la tendencia esperada aunque con valores de solubilidad inferiores a los esperados. Por último las desviaciones estándar proporcionadas por cada modelo se muestran en la tabla 4.39.

Tabla 4.39. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $\text{CaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

MODELO	$\sigma(\%)$
NRTL (Electrolitos)	30,01
Pitzer	36,19
Bromley - Pitzer	69,79



Del mismo modo que para el resto de sistemas la predicción realizada por los distintos modelos termodinámicos disponibles en ASPEN no proporciona valores adecuados para la predicción de la precipitación de  $\text{CaSO}_4$  en presencia de  $\text{MgCl}_2$ , siendo de nuevo el mejor modelo el modelo NRTL para electrolitos.

Como conclusión, para los modelos termodinámicos para electrolitos disponibles en ASPEN no proporcionan valores adecuados debido principalmente a que predice la precipitación de sales diferentes con solubilidad menor y por lo tanto se desvían mucho de los valores experimentales.

Con estas comparaciones se puede concluir que las medidas realizadas son lo suficientemente precisas para llevar a cabo una correcta discriminación entre los distintos modelos termodinámicos para electrolitos disponibles en el software ASPEN PLUS en las distintas condiciones para las que se han encontrado valores de solubilidad fiables.

### 4.3.5. Sulfato de bario

#### 4.3.5.1. Sistema $\text{BaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

En la Figura 4.69.a se muestran los resultados obtenidos para los modelos termodinámicos al variar la temperatura a 1 bar de presión y en la Figura 4.69.b se presenta la predicción de los modelos al variar la presión para distintos valores de temperatura.

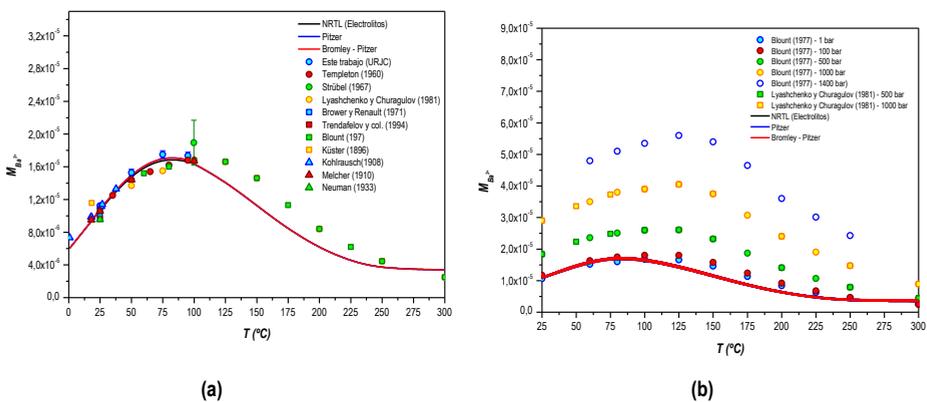


Figura 4.69. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{BaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .



Como puede verse en las Figura 4.69.b ninguno de los modelos tiene la capacidad de reproducir la solubilidad de la barita a presiones superiores a 1 bar, esto indica que los modelos termodinámicos para electrolitos implementados en el software comercial ASPEN PLUS presenta una dependencia con la presión y por lo tanto no son válidos para llevar a cabo la predicción de la precipitación de sulfato de bario a elevadas presiones.

Analizando la Figura 4.69.b se aprecia que la tendencia seguida por los modelos se aproxima a los valores determinados experimentalmente cuanto menor es la presión y cabe destacar que la tendencia y valores de la solubilidad del sulfato de bario predicha por los modelos termodinámicos a 1 bar en función de la temperatura es correcta para valores inferiores a 100 °C, a valores de temperaturas mayores la tendencia predicha por los distintos modelos es correcta aunque se desvían ligeramente los valores de solubilidad hacia solubilidades más bajas lo que implicaría una sobreestimación de la cantidad de sulfato de bario precipitado. Las desviaciones estándar para este sistema son:

**Tabla 4.40. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema BaSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O.**

MODELO	$\sigma$ (%)
NRTL (Electrolitos)	2,76
Pitzer	2,76
Bromley-Pitzer	2,76

En esta ocasión los tres modelos proporcionan valores adecuados de predicción sin que ninguno de los modelos proporcione valores erróneos. El buen ajuste proporcionado se debe a que los sistemas que contienen sulfato de bario son los más estudiados y de los que más información existe disponible en la precipitación de sales inorgánicas aplicadas al aseguramiento de flujo. Por lo tanto la disponibilidad de datos de las constantes de los equilibrios químicos que se dan entre las especies son muy precisos, así como los datos de interacción entre especies de con carga eléctrica 2.



### 4.3.5.2. Sistema $BaSO_4 - NaCl - H_2O$

En las siguientes figuras se representa la predicción obtenida por los distintos modelos termodinámicos para el sistema cuaternario  $BaSO_4 - NaCl - H_2O$  en las condiciones antes descritas. En las Figuras 4.70.a, 4.70.b y 4.70.c se muestra el ajuste realizado por los tres modelos a 25, 50 y 75°C, respectivamente, y 1 bar de presión y se comparan tanto con los valores experimentales obtenidos como con las medidas encontradas en bibliografía.

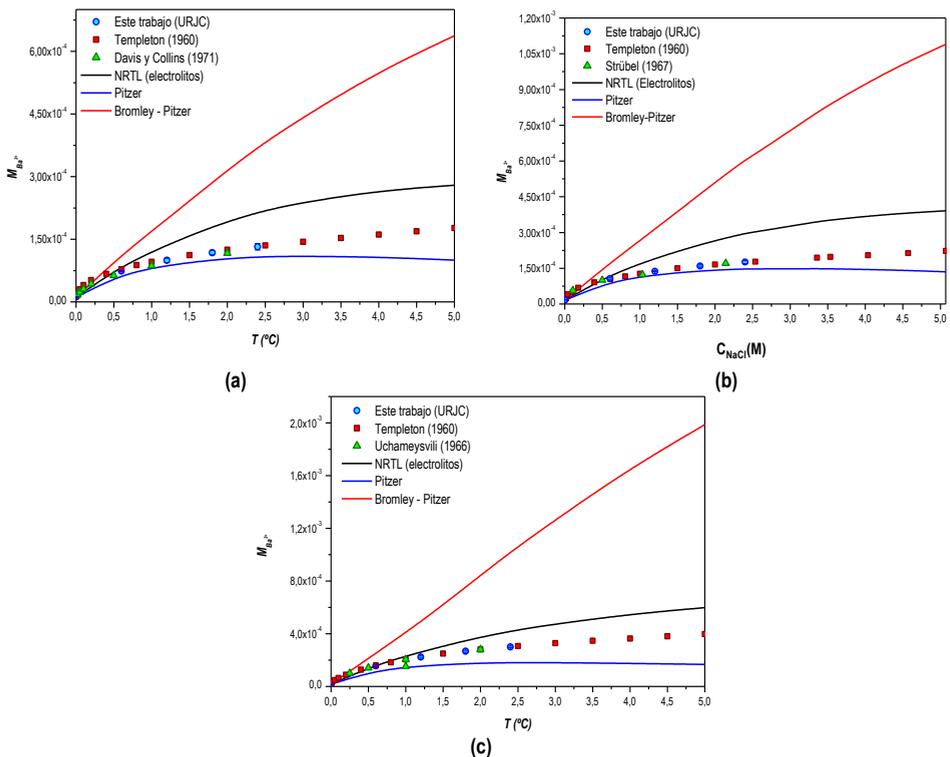


Figura 4.70. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $BaSO_4-NaCl-H_2O$  a 1 bar y a 25°C (a), 50°C (b) y 75°C (c).

Ninguno de los modelos es capaz de reproducir correctamente los datos de solubilidad experimentales en el intervalo de variables estudiado. A bajas concentraciones de  $NaCl$ , inferiores a 0,25 M, el modelo que reproduce mejor los datos experimentales es el modelo de Bromley – Pitzer. El modelo NRTL para electrolitos se ajusta de manera aceptable a concentraciones bajas, inferiores a 0,75. A partir de este valor la solubilidad predicha por este modelo es más elevada que la obtenida experimentalmente aunque sí mantiene la tendencia esperada. Este no es el caso del



modelo Bromley – Pitzer, ya que se produce un aumento continuo en la solubilidad del sulfato de bario al aumentar la concentración de NaCl separándose de forma muy significativa de los valores experimentales. El modelo de Pitzer es el que proporciona valores más cercanos a los datos experimentales aunque en todos los casos subestima los valores de solubilidad. Las desviaciones estándar calculadas respecto de los datos experimentales se recogen en la tabla:

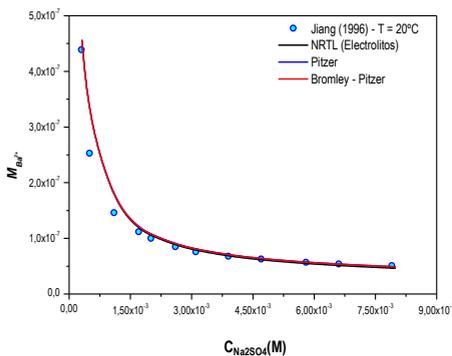
Tabla 4.41. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $BaSO_4$ -NaCl- $H_2O$ .

MODELO	$\sigma$ (%)
NRTL (Electrolitos)	54,96
Pitzer	12,24
Bromley-Pitzer	85,70

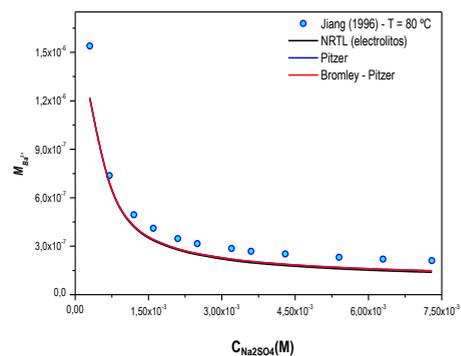
El modelo de Pitzer es el que proporciona mejores valores en cuanto a la precipitación de sulfato de bario en cloruro de sodio, aunque todos los modelos muestran un acusado aumento de la desviación respecto a los datos obtenidos en ausencia de cloruro de sodio.

#### 4.3.5.3. Sistema $BaSO_4 - Na_2SO_4 - H_2O$

La predicción realizada por los distintos modelos termodinámicos para electrolitos disponibles en el software comercial ASPEN se representa en las Figuras 4.71.a y 4.71.b y junto a los datos experimentales para 20 y 80 °C, obtenidos a partir de la publicación de Jiang (1996).



(a)



(b)



Figura 4.71. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{BaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  a 1 bar y a 20°C (a) y 80°C (b) a bajas concentraciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

La solubilidad del sulfato de bario calculada por los distintos modelos cuando la concentración de sulfato de sodio es baja se ajusta de forma correcta a los datos experimentales proporcionados por la publicación de Jiang (1996), la tendencia obtenida y los valores son correctos. Cabe destacar que para valores de temperaturas más bajos la predicción obtenida es mejor que a valores altos de temperaturas, aunque es una predicción aceptable en ambos casos.

En las Figuras 4.72.a y 4.72.b se muestra los valores de solubilidad calculados por cada uno de los modelos a 25 y a 95 °C en condiciones de concentración de sulfato de sodio elevadas y se comparan con los datos experimentales obtenidos durante la realización de este trabajo.

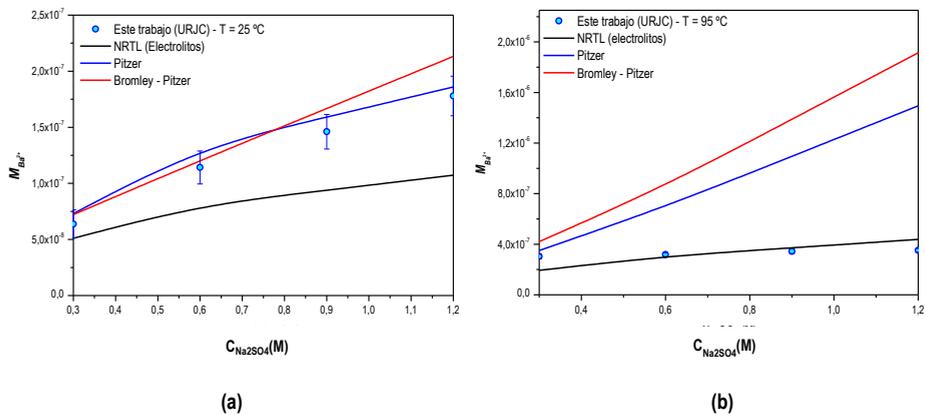


Figura 4.72. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{BaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  a 1 bar y a 25°C (a) y 95°C (b) a altas concentraciones de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

El modelo que reproduce de forma más fiable la solubilidad del sulfato de bario a 25 °C es el modelo de Pitzer proporcionando valores de solubilidad similares a los obtenidos experimentalmente en todo el intervalo de concentraciones analizado, aunque cabe destacar que aunque el error experimental obtenido para cada una de las medidas incluye a la predicción realizada por este modelo, todos los valores experimentales son inferiores a los predichos.

Para temperaturas superiores de 95 °C, el modelo que reproduce mejor la solubilidad del sulfato de bario en altas concentraciones de sulfato de sodio es el modelo de NRTL, proporcionando valores de solubilidad muy próximos a los obtenidos experimentalmente mientras que los modelos de Pitzer y de Bromley-Pitzer proporcionan valores de solubilidad muy superiores



en comparación con los datos experimentales obtenidos en el rango de concentraciones estudiado a 95 °C. Las desviaciones estándar obtenidas para este sistema se muestran:

**Tabla 4.42. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $BaSO_4-Na_2SO_4-H_2O$ .**

MODELO	$\sigma$ (%)
NRTL (Electrolitos)	21,14
Pitzer	91,38
Bromley-Pitzer	84,25

En esta ocasión las desviaciones estándar también son muy elevadas aunque el mejor modelo es el modelo NRTL para electrolitos. Las desviaciones estándar en general son inferiores a las mostradas anteriormente para el sistema con cloruro de sodio debido a que este sistema es un sistema más sencillo y por lo tanto la cantidad de parámetros de interacción es menor.

#### 4.3.5.4. Sistema $BaSO_4 - MgCl_2 - H_2O$

Del mismo modo que para los casos anteriores se analiza la capacidad de reproducir los valores experimentales de la solubilidad del sulfato de bario en presencia de cloruro de magnesio de los distintos modelos termodinámicos para electrolitos disponibles en el software ASPEN. Para ello se simuló utilizando el esquema de simulación descrito en el capítulo 3 de materiales y procedimientos, las condiciones experimentales de cada set de datos experimentales disponibles. En la Figura 4.73.a y 4.73.b se muestra el resultado del cálculo llevado a cabo por cada uno de los modelos estudiados y se comparan con los datos experimentales a 25 y 95 °C respectivamente.



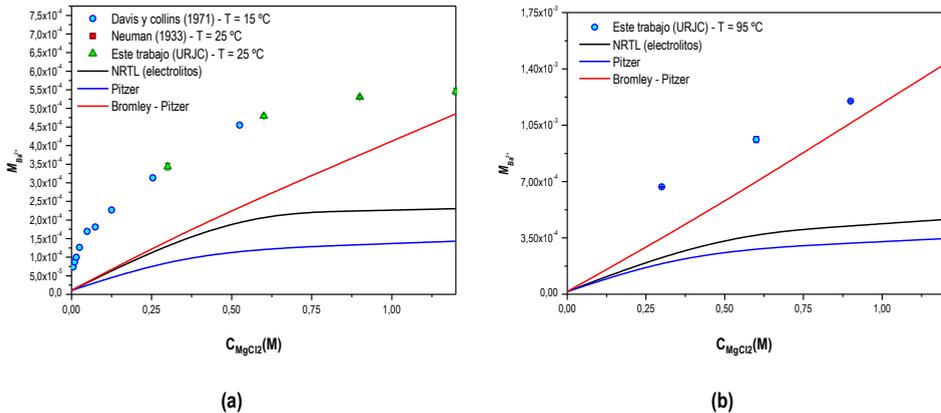


Figura 4.73. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema BaSO<sub>4</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a 1 bar y a 25°C (a) y 95°C (b).

Se observa como a 25 °C la predicción realizada por los modelos termodinámicos no se ajusta en ningún caso a los valores experimentales obtenidos, proporcionando valores de solubilidad inferiores a los esperados. El modelo NRTL para electrolitos y el modelo de Pitzer predicen una tendencia similar a los datos experimentales. Sin embargo como se ha comentado anteriormente estos modelos subestiman la solubilidad del sulfato de bario en estas condiciones. A 95 °C (Figura 4.73.b), el modelo de Bromley – Pitzer parece que proporciona valores de solubilidad más cercanos a los experimentales. Por último las desviaciones estándar calculadas a partir de los datos obtenidos de los distintos modelos comparados con los datos experimentales obtenidos durante la realización de este trabajo se muestran en la Tabla 4.43.

Tabla 4.43. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema BaSO<sub>4</sub>-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

MODELO	σ(%)
NRTL (Electrolitos)	57,64
Pitzer	70,52
Bromley - Pitzer	30,72

Debido a que los modelos de Pitzer y NRTL para electrolitos están calculando datos de solubilidad del sulfato de bario inferiores y con una tendencia diferente a la esperada, el modelo que proporciona valores más próximos a los datos experimentales es el modelo de Bromley-Pitzer aunque ninguno de los modelos analizados proporciona valores correctos, con desviaciones estándar en todos los casos superiores al 30%.



## 4.3.6. Sulfato de estroncio

### 4.3.6.1. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

En la Figura 4.74 se muestra los valores de solubilidad calculados por los distintos modelos termodinámicos para electrolitos implementados en el software ASPEN en función de la temperatura a 1 bar de presión.

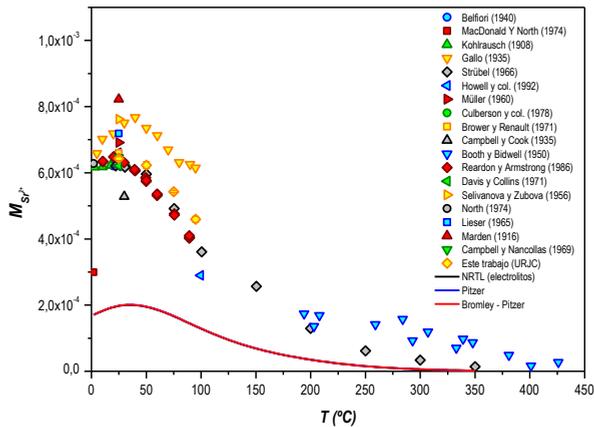


Figura 4.74. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{SrSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  a 1 bar.

Como puede apreciarse los tres modelos analizados proporcionan valores de solubilidad similares y en todos los casos con grandes desviaciones respecto a los valores experimentales. La falta de parámetros de interacción entre las distintas especies que se pueden formar de a partir de la disolución del sulfato de estroncio en los distintos modelos provoca desviaciones importantes a la hora de calcular la solubilidad en el sistema  $\text{SrSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Sin embargo, la tendencia predicha por los modelos es correcta describiendo el máximo de solubilidad observado a temperaturas cercanas a 25 °C y el posterior descenso de solubilidad a temperaturas superiores.

En las Figuras 4.75.a y 4.75.b se muestra el resultado predicho por los distintos modelos termodinámicos analizados al variar la presión del sistema para dos valores de temperatura, 25 y 150 °C respectivamente.



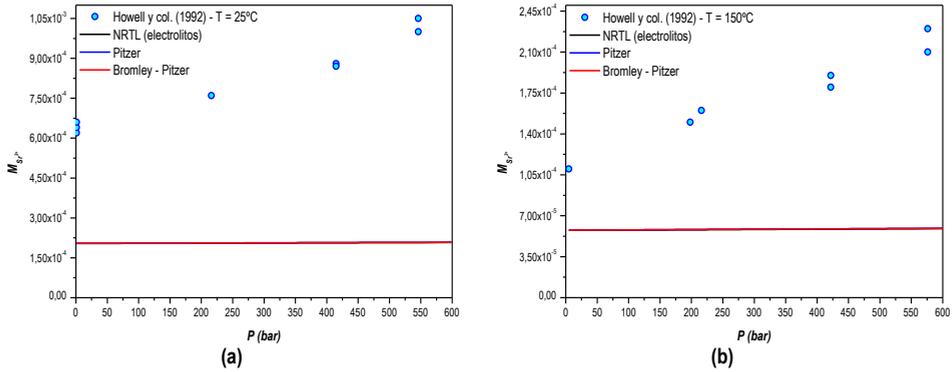


Figura 4.75. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema SrSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a 25 °C (a) y 150 °C (b).

Al igual que se ha ido comentando en el resto de sistemas analizados los modelos termodinámicos implementados en ASPEN no son capaces de generar una variación correcta de la solubilidad del sulfato de estroncio al aumentar la presión ya que como puede observarse en las Figura 4.75.a y 4.75.b no se genera ninguna tendencia significativa al aumentar la presión permaneciendo la solubilidad en valores constantes durante todo el intervalo analizado. Las desviaciones estándar se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 4.44. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema BaSO<sub>4</sub> -H<sub>2</sub>O.

MODELO	σ(%)
NRTL (Electrolitos)	69,02
Pitzer	68,96
Bromley - Pitzer	68,96

Como se ha observado en las figuras anteriores y queda reflejado en la tabla mostrada las desviaciones estándar obtenidas por los diferentes modelos son muy elevadas ya que en todos los casos subestiman de forma similar los datos de solubilidad del sulfato de estroncio respecto a los datos experimentales obtenidos.

#### 4.3.6.2. Sistema SrSO<sub>4</sub> – NaCl – H<sub>2</sub>O

En las Figuras 4.76.a y 4.76.b se representan los distintos valores de solubilidad del sulfato de estroncio en presencia de distintas concentraciones de cloruro de sodio calculadas por los modelos termodinámicos analizados en cada caso a 25 y 50 °C respectivamente.



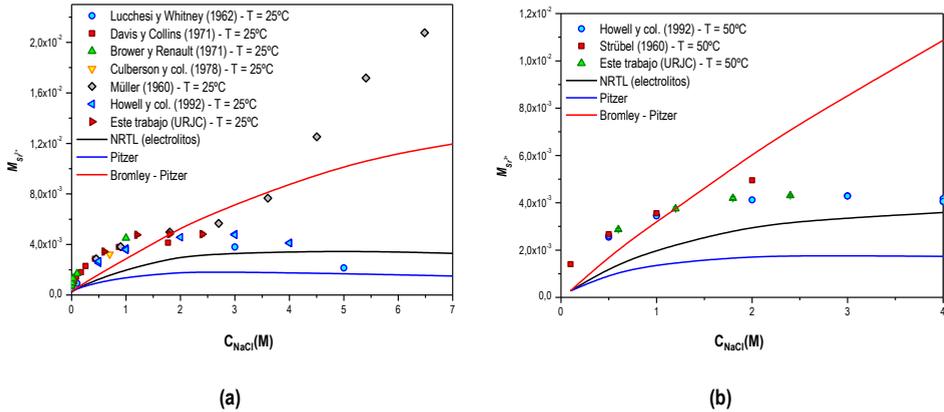


Figura 4.76. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{SrSO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  a 1 bar y a 25°C (a) y 50°C (b).

Los modelos termodinámicos para electrolitos disponibles en ASPEN no son capaces de predecir la precipitación del sulfato de estroncio en el sistema cuaternario  $\text{SrSO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ . Los modelos, principalmente el modelo NRTL para electrolitos y el modelo de Pitzer subestiman los valores de solubilidad respecto a los valores experimentales. La ausencia de parámetros de interacción entre las distintas especies que se generan en medio acuoso en este tipo de sistemas provoca discrepancias muy grandes a la hora de calcular los valores de solubilidad mediante este tipo de modelos termodinámicos. Estos dos modelos presentan una tendencia similar a la obtenida experimentalmente en la que se aprecia claramente un rápido aumento de la solubilidad para valores de concentración de NaCl bajos debido al efecto del aumento de la fuerza iónica y para valores de concentración de cloruro de sodio mayores se mantiene en valores aproximadamente constantes.

Los resultados obtenidos por el modelo de Bromley – Pitzer presentan grandes desviaciones sobre todo cuando la temperatura y la concentración de NaCl son elevadas y no sigue la tendencia esperada provocando un aumento continuo en todo el intervalo de concentraciones analizado. Todas estas conclusiones quedan claramente reflejadas en la Tabla 4.45 en la que se muestran las desviaciones estándar obtenidas por cada modelo.



Tabla 4.45. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema BaSO<sub>4</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O.

MODELO	σ(%)
NRTL (Electrolitos)	35,59
Pitzer	60,75
Bromley - Pitzer	39,36

### 4.3.6.3. Sistema SrSO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O

Las Figuras 4.77.a y 4.77.b presentan las predicciones realizadas por los distintos modelos termodinámicos estudiados y se comparan con los datos experimentales a 25 y 95 °C respectivamente.

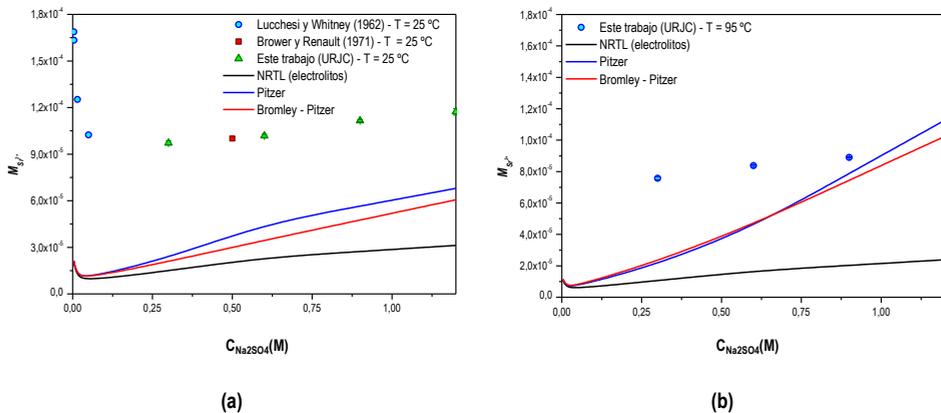


Figura 4.77. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema SrSO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O a 1 bar y a 25°C (a) y 95°C (b).

Como puede observarse, los modelos termodinámicos estudiados no son capaces de predecir de forma correcta la solubilidad del sulfato de estroncio en presencia de sulfato de sodio. Todos los modelos son capaces de predecir una disminución de la solubilidad cuando aumenta la concentración de sulfato de sodio en el medio y reproducen el mínimo obtenido sin embargo los valores de solubilidad calculados son incorrectos subestimando la precipitación lo que conllevaría o realizar estimaciones erróneas a la hora de realizar el diseño de un sistema de extracción de crudos de petróleo. Estos fallos se deben posiblemente a la falta de parámetros de interacción entre las distintas especies del sistema ternario implementados en cada uno de los modelos lo que conlleva a cálculos erróneos de la solubilidad. Las desviaciones estándar son las siguientes:



Tabla 4.46. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $\text{BaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

MODELO	$\sigma(\%)$
NRTL (Electrolitos)	78,43
Pitzer	47,43
Bromley - Pitzer	48,25

#### 4.3.6.4. Sistema $\text{SrSO}_4 - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Para estudiar la validez de los distintos modelos termodinámicos para electrolitos disponibles en ASPEN para predecir la solubilidad o precipitación del sulfato de bario en presencia de cloruro de magnesio se analiza los resultados de cada uno de estos modelos y se comparan con los datos experimentales disponibles. En las Figuras 4.78.a y 4.78.b se representa los valores de solubilidad calculados a partir de los distintos modelos estudiados y se comparan con los datos de solubilidad a 25 y 95 °C respectivamente.

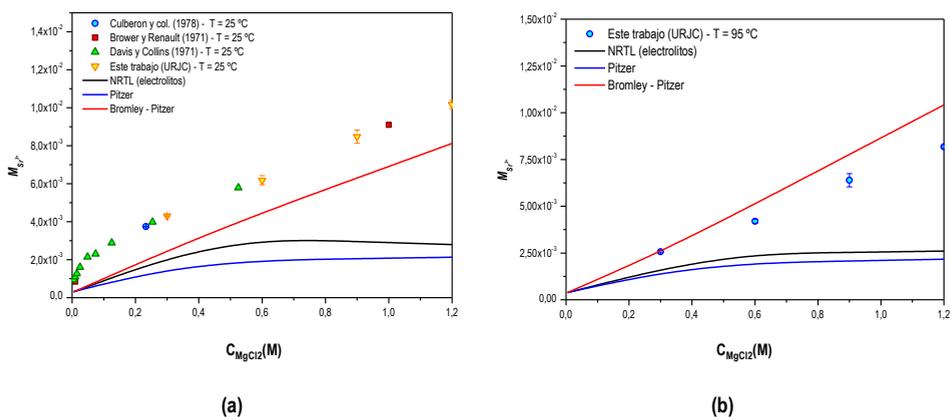


Figura 4.78. Valores de solubilidad calculados por los modelos termodinámicos para el sistema  $\text{SrSO}_4\text{-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  a 1 bar y a 25°C (a) y 95°C (b).

Como puede verse en las figuras mostradas anteriormente la predicción realizada por cada uno de los modelos no se ajusta a los valores de solubilidad obtenidos experimentalmente. El modelo NRTL para electrolitos y el modelo de Pitzer serían los que generarían más error en la predicción de la solubilidad del sulfato de estroncio en este tipo de sistemas, ya que ni los valores ni la tendencia descritas son correctas. El modelo de Bromley – Pitzer genera valores más próximos a la realidad sin embargo la tendencia mostrada por este modelo no sería correcta ya que predice un aumento lineal de la solubilidad del sulfato de estroncio en todo el intervalo de



concentraciones de cloruro de magnesio analizado, mientras que los datos experimentales presentan curvatura para valores de concentración de cloruro de magnesio bajas. Las desviaciones estándar de cada modelo respecto a los datos experimentales son los siguientes:

Tabla 4.47. Desviación de cada modelo respecto a los datos experimentales para el sistema  $\text{BaSO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ .

MODELO	$\sigma(\%)$
NRTL (Electrolitos)	51,34
Pitzer	62,61
Bromley - Pitzer	17,95

Estos errores cometidos por los modelos se deben a la ausencia de parámetros de interacción entre las especies de magnesio que se pueden formar en medio acuoso y el sulfato de estroncio o sus componentes por separado, lo que conllevaría a errores en la predicción como se ha demostrado anteriormente.

### 4.3.7. Equilibrio iónico en sistemas electrolíticos complejos

En el presente apartado se analiza la solubilidad de las distintas sales inorgánicas promotoras de la formación de incrustaciones durante la extracción de crudos de petróleo en medios acuosos electrolíticos con composiciones y concentraciones de las especies presentes similares a las que se dan en pozos de extracción.

El procedimiento de síntesis de estas aguas se realiza según lo expuesto en el capítulo 3 de materiales y procedimientos. Una de las aguas posee una composición típica de agua de mar (Tabla 4.48) mientras que la segunda agua sintetizada presenta una composición similar a las aguas subterráneas presentes en yacimiento (Tabla 4.49).

Tabla 4.48. Composición iónica del agua de mar sintética.

Cationes	Aniones
Sodio ( $\text{Na}^+$ ) - 10890 mg/L	Cloruros ( $\text{Cl}^-$ ) - 19766 mg/L
Potasio ( $\text{K}^+$ ) - 460 mg/L	Sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) - 2960 mg/L
Magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) - 1368 mg/L	Nitratos ( $\text{NO}_3^-$ ) - 0 mg/L
Calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) - 428 mg/L	Carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) - 0 mg/L
Bario ( $\text{Ba}^{2+}$ ) - 0 mg/L	Bicarbonatos ( $\text{HCO}_3^-$ ) - 0 mg/L
Estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) - 0 mg/L	

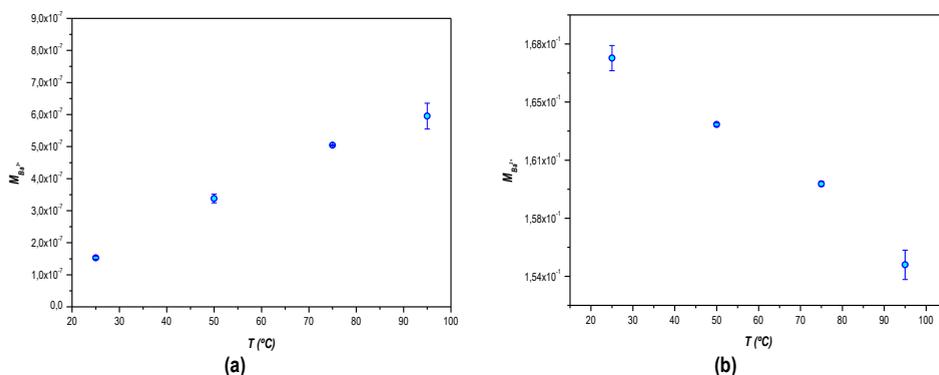


Tabla 4.49. Composición iónica del agua de yacimiento sintética.

Cationes	Aniones
Sodio ( $Na^+$ ) - 29370 mg/L	Cloruros ( $Cl^-$ ) - 52360 mg/L
Potasio ( $K^+$ ) - 372 mg/L	Sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ) - 11 mg/L
Magnesio ( $Mg^{2+}$ ) - 504 mg/L	Nitratos ( $NO_3^-$ ) - 0 mg/L
Calcio ( $Ca^{2+}$ ) - 2809 mg/L	Carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ) - 0 mg/L
Bario ( $Ba^{2+}$ ) - 252 mg/L	Bicarbonatos ( $HCO_3^-$ ) - 720 mg/L
Estroncio ( $Sr^{2+}$ ) - 574 mg/L	

Las publicaciones que estudian la solubilidad de estas sales en entornos iónicos similares a los reales son muy escasas y en la mayoría de las ocasiones se trata de estudios de casos particulares con composiciones de aguas diferentes a las utilizadas en este trabajo, por lo que el análisis de solubilidad se realizará a partir de los datos de solubilidad experimentales obtenidos durante la realización de esta investigación.

En las Figuras 4.79.a y 4.79.b se muestra la solubilidad del sulfato de bario en estos métodos en función de la temperatura para un intervalo comprendido entre 25 y 95 °C a presión atmosférica y en la que la disolución se encuentra en contacto con una fase gas formada por aire con composición atmosférica.

Figura 4.79. Solubilidad del  $BaSO_4$  en agua de mar (a) y agua de yacimiento (b).

La concentración de bario proveniente de la solubilización del sulfato de bario en agua de mar aumenta al aumentar la temperatura mientras que en agua de yacimiento la tendencia



observada es contraria disminuyendo la solubilidad al aumentar la temperatura. Analizando los valores se aprecia como la solubilidad del sulfato de bario en agua de mar es mucho menor que en agua de yacimiento (seis órdenes de magnitud inferior), esto se debe principalmente a la elevada concentración de sulfato en agua de mar lo que provoca un efecto de ión común produciendo una disminución de la solubilidad de los sulfatos.

En la solubilidad del sulfato de bario en agua de yacimiento debería ocurrir algo similar debido a la presencia de iones bario en el medio, sin embargo, la concentración del bario en este medio es muy baja y prevalece el aumento de la solubilidad provocado por la elevada salinidad de esta agua frente al efecto del ión común.

En las Figuras 4.80.a y 4.80.b se muestran los resultados de los cálculos realizados por cada uno de los modelos termodinámicos estudiados en las mismas condiciones experimentales.

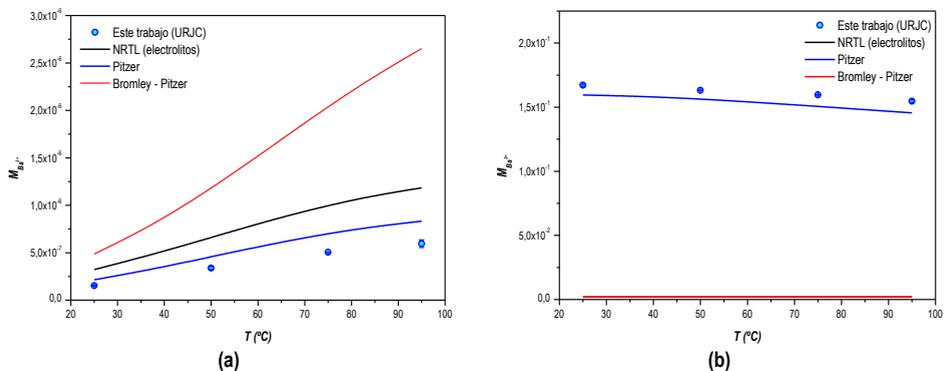


Figura 4.80. Valores de solubilidad del BaSO<sub>4</sub> calculados por los modelos termodinámicos en agua de mar (a) y en agua de yacimiento (b).

Se aprecia como el modelo que mejor describe la solubilidad del sulfato de bario en este tipo de sistemas es el modelo de Pitzer, mientras que el resto de modelos sobrestiman la solubilidad del sulfato de bario en el caso del agua de mar y proporcionan valores muy inferiores en el caso del agua de yacimiento.

Al igual que para el sulfato de bario se presenta en las Figuras 4.81.a, 4.81.b y 4.82.a y 4.82.b, la solubilidad en este tipo de sistemas para el sulfato de estroncio y el sulfato de calcio en las mismas condiciones de presión y temperatura antes descritas.



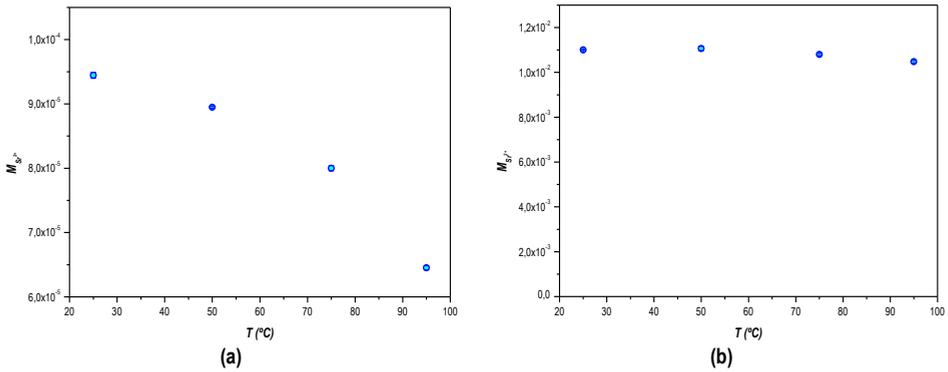


Figura 4.81. Solubilidad del SrSO<sub>4</sub> en agua de mar (a) y agua de yacimiento (b).

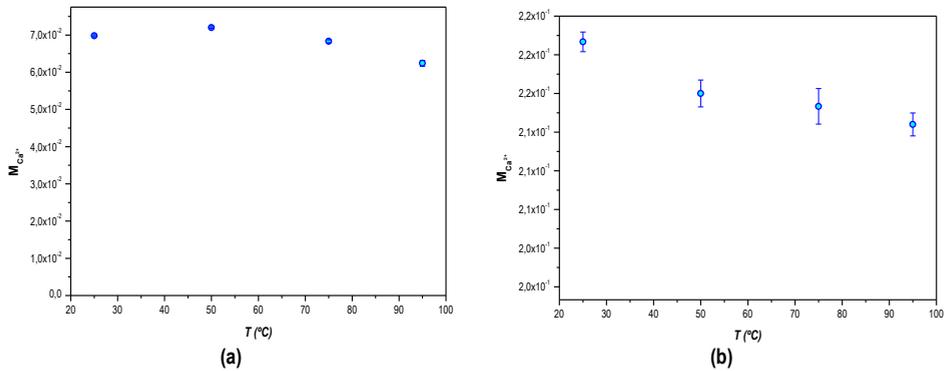


Figura 4.82. Solubilidad del CaSO<sub>4</sub> en agua de mar (a) y agua de yacimiento (b).

Para el caso del sulfato de estroncio (Figuras 4.81.a y 4.81.b) se observa como la solubilidad disminuye en agua de mar al aumentar la temperatura mientras que en agua de yacimiento disminuye aunque esta disminución es muy pequeña en el intervalo de temperaturas estudiado. Al igual que ocurre en el sulfato de bario la solubilidad del sulfato de estroncio en agua de mar es inferior a la observada en agua de yacimiento debido al efecto del ión común provocada por la elevada concentración de sulfatos en el medio.

La tendencia observada en el sulfato de calcio es similar. Cuando se estudia su solubilidad en agua de mar se observa una disminución de la misma al aumentar la temperatura, aunque se observa la aparición de un máximo para valores cercanos a 50 °C. En agua de yacimiento se observa una disminución de la solubilidad y al igual que en los casos anteriores los valores de solubilidad obtenidos en agua de mar son inferiores en casi un orden de magnitud a los valores de solubilidad obtenidos en agua de yacimiento.



Las predicciones realizadas por los modelos para estos casos se muestran en las Figuras 4.83.a y 4.83.b para el sulfato de estroncio en agua de mar y en agua de yacimiento respectivamente y en las Figuras 4.84.a y 4.84.b para el sulfato de calcio.

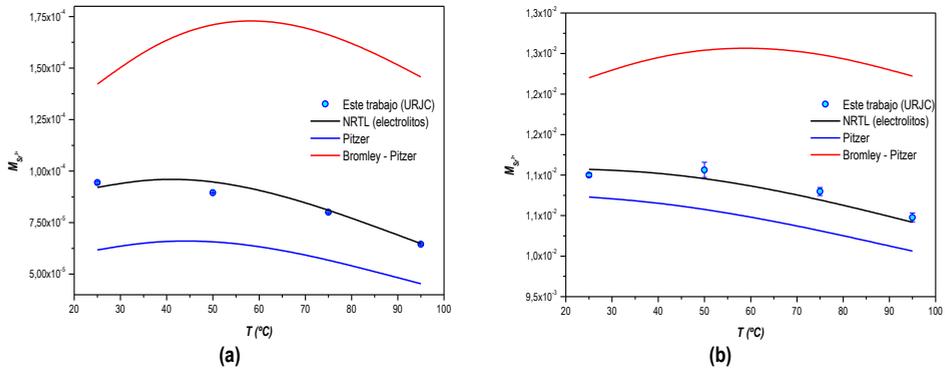


Figura 4.83. Valores de solubilidad del  $\text{SrSO}_4$  calculados por los modelos termodinámicos en agua de mar (a) y en agua de yacimiento (b).

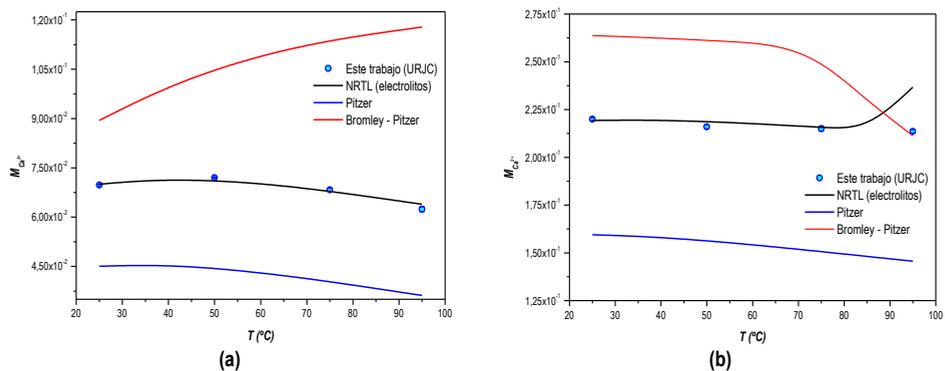


Figura 4.84. Valores de solubilidad del  $\text{CaSO}_4$  calculados por los modelos termodinámicos en agua de mar (a) y en agua de yacimiento (b).

En esta ocasión el modelo que ajusta de forma más precisa los datos experimentales es el modelo NRTL para electrolitos, tanto para el sulfato de estroncio como para el sulfato de calcio. En todos los casos el modelo de Pitzer subestima la solubilidad mientras que el modelo de Bromley - Pitzer proporciona valores más elevados a los esperados. Cabe destacar una desviación del modelo NRTL para electrolitos en el caso del sulfato de calcio para temperaturas elevadas (95  $^{\circ}\text{C}$ ), en este caso el modelo predice un valor de solubilidad superior al esperado experimentalmente, esto se debe a la precipitación de otro tipo de sales insolubles que provocan un aumento en la solubilidad calculada por este modelo.



La solubilidad del carbonato de calcio en medios de composiciones complejas, como es el caso de agua de mar y el agua de yacimiento, se analiza en las Figuras 4.85.a y 4.85.b en condiciones de presión y temperatura similares a los casos anteriores.

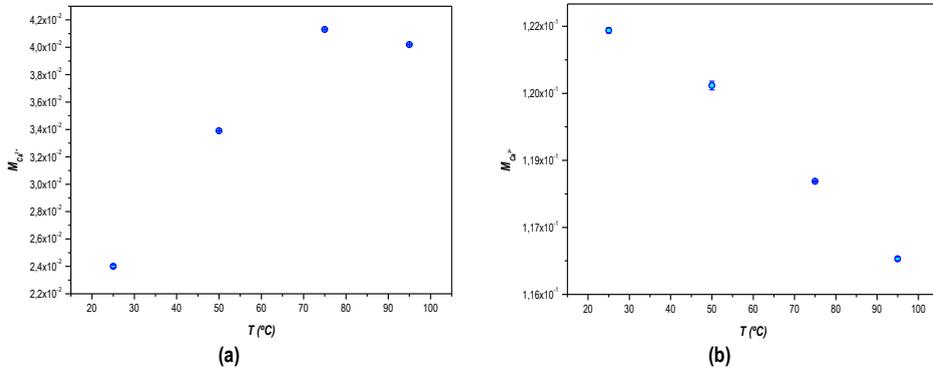


Figura 4.85. Solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  en agua de mar (a) y agua de yacimiento (b).

En primer lugar cabe destacar que la solubilidad del carbonato de calcio en ambos medios es muy superior a la estudiada en apartados anteriores. Esto era de esperar debido a la elevada fuerza iónica que poseen estos medios y a la elevada diversidad de especies presentes que pueden provocar cambios en la fase sólida y por lo tanto modificar la solubilidad del carbonato cálcico.

La variación con la temperatura en ambos casos es muy pequeña principalmente debido a la elevada concentración de calcio presente en ambos medios (430 ppm en el agua de mar y 5000 en el agua de yacimiento) lo que solapa los resultados de solubilidad propios del carbonato de calcio. Sin embargo si se aprecian tendencias en ambos casos.

Para el agua de mar se observa que la solubilidad del carbonato de calcio aumenta con la temperatura hasta alcanzar un máximo a una temperatura próxima a los 85 °C. Se trata de un comportamiento anómalo ya que como se ha observado anteriormente la tendencia general de la solubilidad del carbonato de calcio al aumentar la temperatura es al contrario en la mayoría de los casos. Sin embargo esta tendencia puede deberse a la presencia de iones carbonatos y bicarbonatos en el medio iónico que provocaría la presencia de  $\text{CO}_2$  disuelto en el medio modificando drásticamente la tendencia en la solubilidad del carbonato de calcio.

Para el agua de yacimiento la tendencia observada es descendente al aumentar la temperatura, aunque con variaciones muy pequeñas en la concentración de calcio disuelto. La concentración de calcio presente en el medio inicial es muy elevada (5000 ppm) provocando que las pequeñas variaciones generadas por la solubilidad del carbonato cálcico sean mínimas. De



hecho se aprecia un descenso en la concentración de calcio en el medio al aumentar la temperatura con respecto a las 5000 ppm iniciales, esto implica que el agua de yacimiento no es estable en las condiciones de temperatura estudiadas.

La variación de pH con la temperatura observada en ambos casos es similar generando un mínimo en torno a 75 °C. En ambos casos el pH no sufre grandes variaciones respecto al pH inicial a 25 °C siendo más acusado para el caso del agua de mar.

Por último se muestran las simulaciones de la solubilidad del carbonato de calcio en dos medios con composiciones y concentraciones similares a las de agua de mar y agua de yacimiento. En las Figuras 4.86.a y 4.86.b se muestran los resultados de las distintas simulaciones para cada uno de los modelos utilizados.

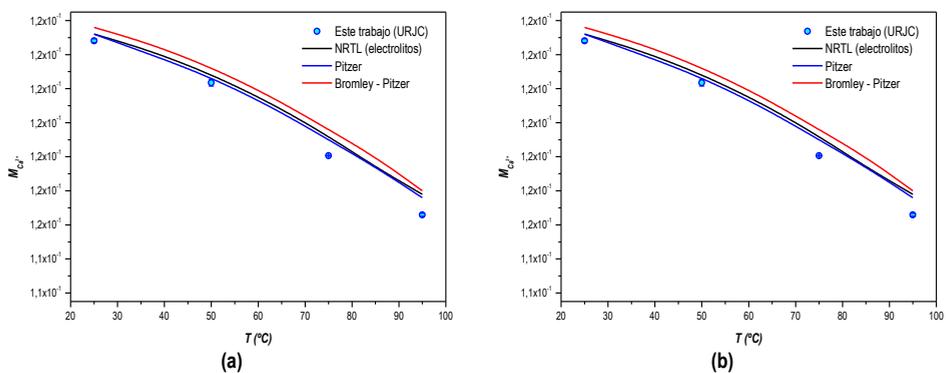


Figura 4.86. Valores de solubilidad del  $\text{CaCO}_3$  calculados por los modelos termodinámicos en agua de mar (a) y en agua de yacimiento (b).

En estos dos sistemas se aprecia que el ajuste obtenido es peor que en los casos anteriores debido a la elevada complejidad del sistema ya que presenta un elevado número de especies iónicas con concentraciones muy elevadas en algunos casos lo que complica los parámetros de interacción.

Estudiando el sistema de carbonato de calcio en agua de mar se observa que el modelo que más se aproxima a los datos experimentales es el modelo NRTL para electrolitos y el modelo NRTL para electrolitos. Los modelos de Pitzer y Bromley-Pitzer generan datos de solubilidad superiores a los obtenidos experimentalmente.

En el caso del sistema  $\text{CaCO}_3$  en agua de yacimiento ninguno de los modelos ajusta los datos de solubilidad obtenidos experimentalmente, sin embargo todos los modelos generan datos de solubilidad que siguen la misma tendencia y con desviaciones respecto a los datos



experimentales inferiores al 3%. Por lo tanto aunque el ajuste no es correcto del todo se podría aceptar la validez de estos modelos para su utilización en este tipo de sistemas.

La solubilidad del carbonato de bario en este tipo de sistemas se representa continuación en las Figuras 4.87.a y 4.87.b en las mismas condiciones que para las sales anteriores.

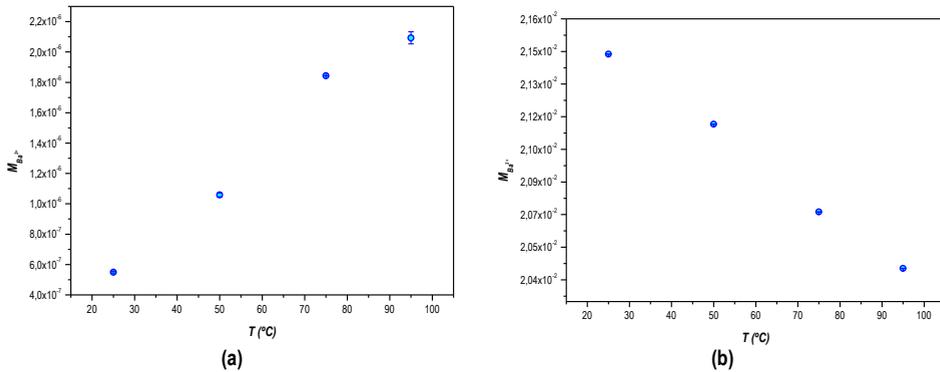


Figura 4.87. Solubilidad del BaCO<sub>3</sub> en agua de mar (a) y agua de yacimiento (b).

La solubilidad del carbonato de bario en agua de mar se representa en la Figura 4.87.a. Se observa un claro aumento de la solubilidad del carbonato de bario con la temperatura, mientras que en la Figura 4.87.b se observa una inversión de la tendencia anterior, disminuyendo la solubilidad del carbonato de bario disminuye con la temperatura en aguas de yacimiento. Este hecho se puede deber al igual que en el caso anterior a la presencia de elevadas concentraciones de carbonatos y bicarbonatos que modifiquen los valores de pH del medio y por lo tanto la solubilidad del carbonato de bario.

La solubilidad observada en el agua de mar es muy inferior a la observada en agua de yacimiento. Esto se debe a que en el agua de mar la concentración inicial de bario es cero y por lo tanto todo el bario presente en la disolución tras la estabilización del sistema proviene de la solubilización del carbonato de bario generando valores muy bajos. Por el contrario en el agua de yacimiento existe una cantidad inicial de bario en disolución por lo que la cantidad total de bario determinada proviene tanto del carbonato de bario sólido como la cantidad inicial presente en la disolución.

Los resultados obtenidos a partir de la simulación realizada con los distintos modelos para cada caso se representan en las Figuras 4.88.a y 4.88.b.



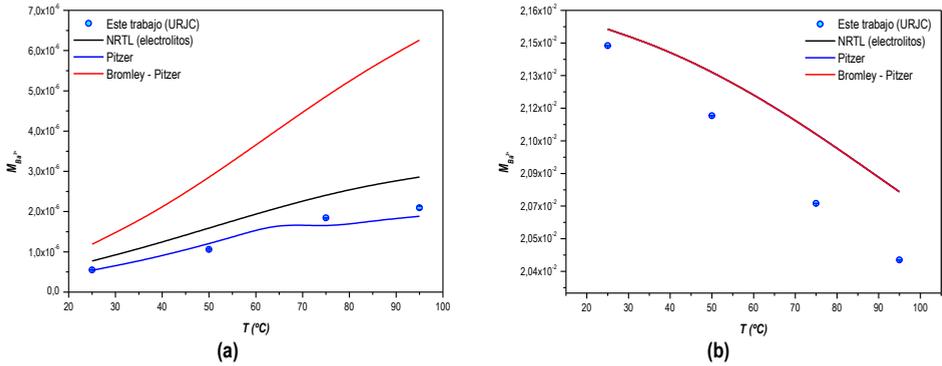


Figura 4.88. Valores de solubilidad del  $BaCO_3$  calculados por los modelos termodinámicos en agua de mar (a) y en agua de yacimiento (b).

Para el caso de la solubilidad del carbonato de bario en agua de mar (Figura 4.88.a) se observa como el modelo de Pitzer ajusta de forma aceptable los valores experimentales mientras que los otros dos modelos proporcionan valores de solubilidad superiores a los experimentales. El modelo de Pitzer presenta una desviación de la tendencia seguida para temperaturas en torno a 65°C provocando una caída en la solubilidad, esta disminución en la solubilidad se debe a la aparición de otro tipo de sales insolubles que provocan la disminución de la concentración de bario, posiblemente la aparición de sulfato de bario sólido en el medio provoca este efecto.

Para el agua de yacimiento se observa que todos los modelos estudiados proporcionan valores de solubilidad similares, no reproduciendo ninguno de ellos la variación de la solubilidad del carbonato de bario con la temperatura y sobrestimando la solubilidad respecto a los valores experimentales.

Por último se analiza la solubilidad del carbonato de estroncio en medios de composiciones complejas. En las Figuras 4.89.a y 4.89.b se muestran los valores de solubilidad obtenidos en agua de mar y en agua de yacimiento respectivamente en las condiciones de presión y temperatura antes descritas.



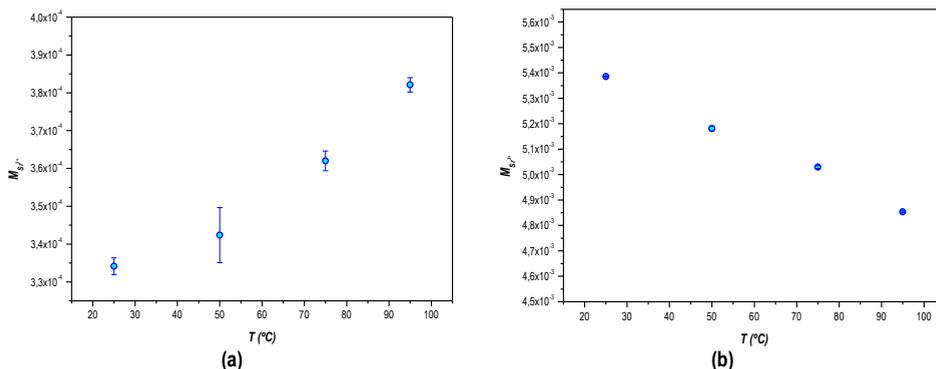


Figura 4.89. Solubilidad del SrCO<sub>3</sub> en agua de mar (a) y agua de yacimiento (b).

En la Figura 4.89.a se muestra la solubilidad experimental del carbonato de estroncio en agua de mar, se observa claramente cómo se produce un aumento de la solubilidad al aumentar la temperatura mientras que en la Figura 4.89.b se observa una disminución de la solubilidad al aumentar la temperatura en aguas con composiciones similares a las aguas de yacimiento, al igual que ha ocurrido durante todo el apartado la solubilidad del carbonato de estroncio en agua de mar es menor que en agua de yacimiento debido a la mayor concentración de estroncio inicial en las aguas de yacimiento lo que provoca variaciones de solubilidad menores.

Como se ha ido comentando a lo largo de todo el apartado en el software de simulación ASPEN no se ha implementado los parámetros relativos al carbonato de estroncio por lo que no se puede realizar las simulaciones pertinentes para analizar la validez de los modelos termodinámicos en este tipo de sistemas.

### 4.3.8. Análisis conjunto de los modelos termodinámicos

Una vez determinadas las distintas curvas de solubilidad para cada una de las sales implicadas en la precipitación de incrustaciones inorgánicas en distintos medios con composiciones y concentraciones diferentes y analizado la capacidad de cada uno de los modelos termodinámicos para predecir los valores de solubilidad de obtenidos de forma experimental en este apartado se analiza de forma global la validez de cada uno de estos modelos en el análisis de este tipo de sistemas electrolíticos.

Para ello a partir de cada uno de los datos experimentales obtenidos y los datos de simulación generado se calcula para cada situación el valor de  $\delta$  a partir de la siguiente ecuación.

$$\delta = \left| \frac{C_{EXP} - C_{SIM}}{C_{EXP}} \right|$$



A partir de los distintos valores de  $\delta$  calculados para cada uno de los sistemas calculados se puede genera una matriz simétrica para cada modelo en donde quede reflejado el error generado por cada uno de los modelos cuando existen distintos iones en el medio del siguiente tipo.

	A	B	C	...	X	Y	Z
A	0,00	BA	CA	...A	XA	YA	ZA
B	AB	0,00	CB	...B	XB	YB	ZB
C	AC	BC	0,00	...C	XC	YC	ZC
....	A...	B...	C...	0,00	X...	Y...	Z...
X	AX	BX	CX	...X	0,00	YX	ZX
Y	AY	BY	CY	...Y	XY	0,00	ZY
Z	AZ	BZ	CZ	...Z	XZ	YZ	0,00

Figura 4.90. Matriz de errores

Donde A,B,C,...,X,Y,Z es cada uno de los iones que pueden estar presentes en los sistemas estudiados y los términos de la matriz  $AB = BA$  y sucesivos se obtienen a partir de la siguiente ecuación.

$$AB = BA = \frac{\sum_i \delta_{AB=BA}}{\sum_i n_{AB=BA}}$$

Donde  $\delta_{AB=BA}$  es el error calculado para el modelo en los sistemas en los que se encuentra en común los iones A y B y  $n_{AB=BA}$  el número de datos experimentales que analizados de los sistemas que tienen en común los iones A y B.

**Modelo NRTL para electrolitos**

A partir de las ecuaciones mostradas anteriormente se calcula la matriz correspondiente a las desviaciones obtenidas por el modelo NRTL, la matriz obtenida se muestra en la Figura 4.91.



	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Ca <sup>2+</sup>	0,00	13,59	10,55	17,03	9,78	4,26	17,04	9,86
Ba <sup>2+</sup>	13,59	0,00	10,67	44,47	24,61	14,38	28,59	38,73
Sr <sup>2+</sup>	10,55	10,67	0,00	51,34	53,95	-	42,87	42,34
Mg <sup>2+</sup>	17,03	44,47	51,34	0,00	-	13,13	42,25	29,77
Na <sup>+</sup>	9,78	24,61	53,95	-	0,00	5,88	25,20	17,48
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4,26	14,38	-	13,13	5,88	0,00	6,63	8,66
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	17,04	28,59	42,87	42,25	25,20	6,63	0,00	33,31
Cl <sup>-</sup>	9,86	38,73	42,34	29,77	17,48	8,66	33,31	0,00

Figura 4.91. Matriz de errores del modelo NRTL para electrolitos.

El modelo NRTL proporciona errores en la mayoría de los casos comprendidos entre el 10 y el 50 %. Los resultados más favorables se obtienen en la predicción de los sistemas en los que se encuentran en común los iones Na<sup>+</sup> - CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> - SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con errores del 5,88% y 6,63% respectivamente. Mientras que los errores más elevados se obtienen en los sistemas que contienen sulfato (a excepción del comentado anteriormente) o estroncio en el medio.

Haciendo un promedio de todos los errores calculados se obtiene un error del 20,55 % para el modelo NRTL para electrolitos.

### Modelo de Pitzer

Al igual que en el caso anterior se genera la matriz obtenida para el modelo de Pitzer a partir de los datos experimentales y simulados obtenidos en los apartados anteriores (Figura 4.92).

	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Ca <sup>2+</sup>	0,00	26,83	31,54	26,12	48,41	33,24	46,75	35,25
Ba <sup>2+</sup>	26,83	0,00	10,74	55,00	44,04	37,72	46,09	32,52
Sr <sup>2+</sup>	31,54	10,74	0,00	62,61	55,04	-	48,44	61,55
Mg <sup>2+</sup>	26,12	55,00	62,61	0,00	-	23,86	51,37	39,58
Na <sup>+</sup>	48,41	44,04	55,04	-	0,00	43,85	54,64	37,21
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	33,24	37,72	-	23,86	43,85	0,00	65,03	26,21
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	46,75	46,09	48,44	51,37	54,64	65,03	0,00	47,24
Cl <sup>-</sup>	35,25	32,52	61,55	39,58	37,21	26,21	47,24	0,00

Figura 4.92. Matriz de errores del modelo de Pitzer.



El modelo de Pitzer en general proporciona errores mayores que los obtenidos para el caso del modelo NRTL para electrolitos, en esta ocasión pocos son los sistemas cuyo error está por debajo del 30% y como valor promedio se obtendría un error del modelo de Pitzer para la predicción de la solubilidad de este tipo de sistemas del 36,36%.

### **Modelo de Bromley - Pitzer**

Por último se analiza del mismo modo el modelo de Bromley – Pitzer mediante la utilización de la matriz de errores generada para este modelo (Figura 4.93).

	Ca <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
Ca <sup>2+</sup>	0,00	9,53	16,40	81,60	55,20	61,92	43,44	67,40
Ba <sup>2+</sup>	9,53	0,00	10,67	30,76	120,06	62,31	78,30	95,30
Sr <sup>2+</sup>	16,40	10,67	0,00	17,95	43,17	-	31,94	30,19
Mg <sup>2+</sup>	81,60	30,76	17,95	0,00	-	72,55	47,06	57,99
Na <sup>+</sup>	55,20	120,06	43,17	-	0,00	65,92	65,95	79,11
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	61,92	62,31	-	72,55	65,92	0,00	32,86	82,93
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	43,44	78,30	31,94	47,06	65,95	32,86	0,00	60,41
Cl <sup>-</sup>	67,40	95,30	30,19	57,99	79,11	82,93	60,41	0,00

Figura 4.93. Matriz de errores del modelo de Bromley – Pitzer.

Los errores en el caso del modelo de Bromley – Pitzer son muy elevados, proporcionando errores de hasta el 120 % en algunos sistemas. Para la mayoría de los de los sistemas el error está comprendido entre el 40 y el 80%. El valor promedio del error generado por el modelo de Bromley – Pitzer en la simulación de los sistemas electrolíticos es del 47,36%.

Con esto se puede concluir que los modelos implementados en ASPEN no podrían ser capaces de proporcionar valores adecuados de solubilidad de las distintas especies con un error inferior al 20% si se utilizase el modelo NRTL. En función del sistema este error puede ser menor pero en ningún caso con errores inferiores al 5% y en muy pocos casos. Estos valores de errores tan elevados se deben a la falta de muchos parámetros de interacción entre los iones, principalmente existen un vacío de parámetros para la interacción de iones divalentes y como se ha visto anteriormente este es el caso de muchos de los sistemas. Al no encontrarse implementados estos valores de forma correcta el software realiza las operaciones a partir de suposiciones o valores irreales.



## 4.4. CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS

El conocimiento del origen de los distintos sólidos formados durante el proceso de extracción de crudos de petróleo es de vital importancia para poder diseñar de manera adecuada un procedimiento de eliminación de incrustaciones y prevenir la futura aparición de nuevos sedimentos en las tuberías de extracción. Para conocer su origen y naturaleza es importante utilizar y aplicar de forma adecuada distintas técnicas de caracterización que nos proporcionen la información necesaria para cada caso. A partir del conocimiento de la cristalinidad, morfología, composición y tamaño de los sólidos formados podremos entender el efecto de las distintas variables que pueden afectar a la formación y así diseñar métodos de prevención útiles en cada caso.

### 4.4.1. Cristalinidad. Difracción de rayos X

Con el objetivo de obtener precipitados de  $\text{CaCO}_3$  se han llevado a cabo dos procedimientos de precipitación. En ambos, los experimentos se llevaron a cabo en frascos cerrados para evitar la pérdida de  $\text{CO}_2$  y la variación en la concentración de carbonatos, bicarbonatos o ácido carbónico por desplazamiento.

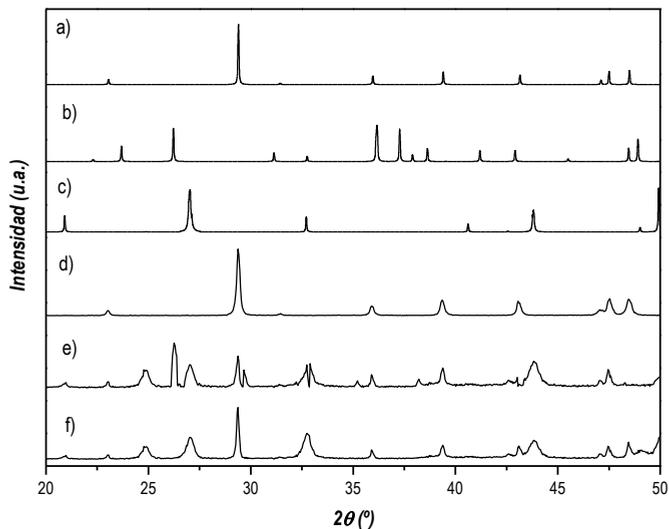
En el primer método (método 1), el precipitado se obtiene mediante la mezcla de una disolución de cloruro de calcio 0,1 M y otra disolución de carbonato sódico 0,1 M, agitando la mezcla resultante durante unos segundos a 25 °C. Estas concentraciones de iones son suficientes para producir suficiente cantidad de  $\text{CaCO}_3$  sólido para que pueda ser observado y analizado. En el segundo método (método 2), el carbonato cálcico comercial es totalmente disuelto a 25 °C con una disolución de HCl 0,2 M hasta alcanzar un pH entre 0 y 1. Después se aumenta el pH mediante la adición de NaOH (1 M) hasta la aparición de sólidos, llevando el pH final a valores cercanos a 7 – 8.

Para estudiar el efecto de la temperatura y la presencia de magnesio, se llevaron a cabo distintos experimentos. Para evaluar las diferencias morfológicas entre los sólidos preparados a distintas temperaturas, la precipitación de los sólidos se llevó a cabo mediante el método 1 a 70 °C. La cinética de este proceso fue estudiada mediante la comparación de los sólidos obtenidos mediante el método 1 a 70 °C y a 25 °C (agitando durante pocos segundos) con uno preparado en



condiciones estáticas a la temperatura de 70 °C durante 24 h. Por otro lado la influencia del magnesio en la morfología de los sólidos de carbonato de calcio fue evaluado mediante la preparación de los sólidos con y sin magnesio en la disolución.

Se llevó a cabo un estudio de la difracción de rayos X de la calcita comercial y de los distintos sólidos obtenidos mediante los dos métodos de precipitación realizados. En la Figura 4.95 se muestran estos difractogramas y se comparan con patrones de difracción de las tres formas polimórficas del carbonato de calcio (calcita, aragonita y vaterita).



**Figura 4.94.** Análisis de difracción de rayos X de la especies de carbonato cálcico: (a) Calcita; (b) Aragonito; (c) Vaterita; (d) Calcita comercial; (e) Sólidos precipitado mediante el método 1; (f) Sólidos precipitados mediante el método 2.

El patrón de difracción de rayos X se encuentra claramente en el carbonato cálcico comercial, sin ninguna evidencia de otras formas. Los sólidos precipitados mediante el método 1 y el método 2 muestran una señal intensa a bajos ángulos de difracción ( $2\theta = 29,4^\circ$ ) correspondiente al plano (1 0 4) de la calcita y señales centradas a  $23,0^\circ$ ,  $36,0^\circ$  y  $39,4^\circ$  correspondientes a los planos de la calcita (0 1 2), (1 1 0) y (1 1 3). Sin embargo estos sólidos muestran varias señales anchas debido al solapamiento entre diferentes señales. Los



difractogramas de ambos precipitados (métodos 1 y 2) muestran algunos picos que corresponden con las señales de difracción de rayos X de los patrones de las tres especies polimórficas del carbonato de calcio, con la predominancia de la calcita en los sólidos obtenidos mediante el método 1 (se pueden observar señales de difracción del plano (1 0 4) de la calcita en estos sólidos y vaterita en los sólidos obtenidos mediante el método 2 (mostrando uno de los picos principales del patrón de la vaterita, señal asignada al plano (1 0 1) en un ángulo de difracción de  $2\theta = 27^\circ$ ).<sup>[84]</sup>

El efecto de la temperatura y la presencia del magnesio fueron evaluados mediante los análisis de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos mediante el método 1 a 70 °C (Figura 4.96.a), mediante el método de la botella con (Figura 4.96.b) y sin magnesio (Figura 4.96.c) y una incrustación real proporcionada por REPSOL (Figura 4.96.d).

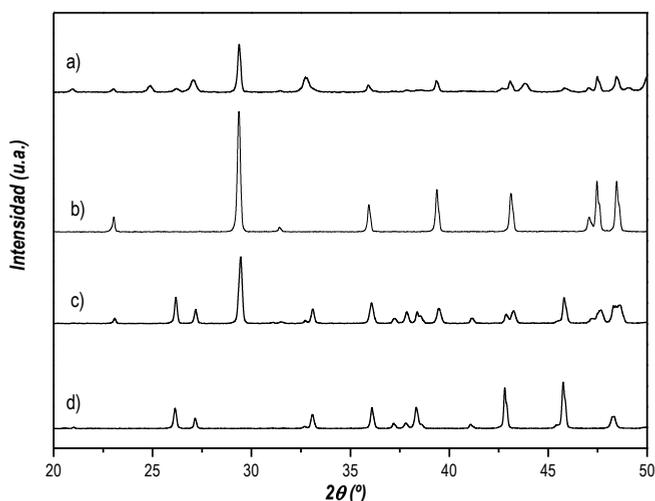


Figura 4.95. Análisis de difracción de rayos X de la especies de carbonato cálcico: (a) Sólidos precipitado mediante el método 1 a 70 °C; (b) "Static Bottle Test" sin magnesio; (c) "Static Bottle test" con magnesio; (d) Incrustación real.

Como puede verse, el patrón de difracción de rayos X de los sólidos obtenidos mediante el método 1 a 70 °C muestra el pico principal de la vaterita y el patrón de la calcita por lo tanto el sólido obtenido a 25 °C esta principalmente constituido por calcita. Por otro lado, el sólido precipitado mediante el método 1 a 70 °C fue preparado con el sólido obtenido en el método de la



botella a 70 °C sin magnesio mostrando que el precipitado sólido esta principalmente formado por vaterita y calcita mientras que la fase obtenida en condiciones estáticas es principalmente calcita. Este hecho indica que inicialmente se forma una mezcla de calcita y vaterita, mientras que tras 24 h la vaterita se transforma en la forma estable (calcita).

Para estudiar la influencia de la presencia del magnesio en la disolución, se compararon los sólidos de carbonato de calcio obtenidos mediante el método de la botella con y sin magnesio. Así, el sólido obtenido mediante el método de la botella en presencia de magnesio (Figura 4.96.c) muestra una señal intensa alrededor de 45,9° correspondiente al plano (2 2 1), que se puede asociar a la fase aragonita [85]. Este resultado está de acuerdo con los obtenidos en bibliografía [86]. Se puede concluir que este catión es el responsable de la formación de aragonito, ya que este no se detecta cuando el sólido se obtiene en ausencia de magnesio. Finalmente el difractograma de rayos X obtenido para la incrustación real representado en la Figura 4.96.d muestra que este sólido está formado principalmente por aragonito.

La integración de los difractogramas de rayos X para cada uno de los sólidos analizados fue llevada a cabo mediante el procedimiento y las ecuaciones descritas por Flaten y col.[87] proporcionando el cálculo de la distribución de especies, mostrada en la Tabla 4.51.

Tabla 4.50. Distribución de especies obtenida a partir de los análisis de difracción de rayos X para los sólidos obtenidos mediante todos los métodos.

SÓLIDO	Calcita (% p/p)	Aragonito (% p/p)	Vaterita (% p/p)
Método 1	60 ± 3	20 ± 1	20 ± 4
Método 2	26 ± 4	8 ± 4	66 ± 1
Método 1 a 70 °C	7	2	91
Bottle test, 70 °C, 24 h	74	26	0
Bottle test, 70 °C, 24 h, Mg <sup>2+</sup>	26	67	7

Como se ha discutido previamente, los sólidos obtenidos mediante el método 1 y en el método de la botella sin magnesio, están principalmente constituidos por calcita (60 % y 74 % respectivamente). Los sólidos obtenidos en el método 2 y método 1 a 70 °C conducen a la obtención de vaterita (66 % y 91% respectivamente) y los sólidos obtenidos mediante el método de la botella están formados principalmente por aragonito (67 %). La presencia de aragonito parece ser menos intensa en los sólidos formados mediante el método 1 (25 °C) y 2 que en los formados mediante el método de la botella sin magnesio (alrededor de un 26 % de aragonito),



pero es algo mayor en el método 1 a 25 °C (20 %) que en el método 2 (8 %). Los sólidos preparados mediante los métodos 1 y 2 se sintetizaron 3 veces, los sólidos fueron analizados mediante difracción de rayos X y en cada caso se determinó su composición. Los valores de desviación estándar calculados se encuentran resumidos en la Tabla 4.51 y confirman la reproducibilidad de estos métodos y el procedimiento de análisis.

#### 4.4.2. Microscopia electrónica de barrido (ESEM)

La morfología de las especies polimórficas de  $\text{CaCO}_3$  se encuentra descrita ampliamente en la bibliografía. La calcita y el aragonito normalmente cristalizan en partículas monocristalinas con caras bien definidas (romboédrico para la calcita [88] y acicular para los cristales de aragonito), así las partículas de vaterita son policristalinas y muestran una forma esférica [89]. La Figura 4.97 muestra las micrografías obtenidas mediante SEM de los sólidos precipitados mediante el método 1 a 25 °C (Figura 4.97.a), método 1 a 70 °C (Figura 4.97.b), método 2 (Figura 4.97.c) y los sólidos obtenidos mediante el método de la botella sin magnesio (Figura 4.97.d).

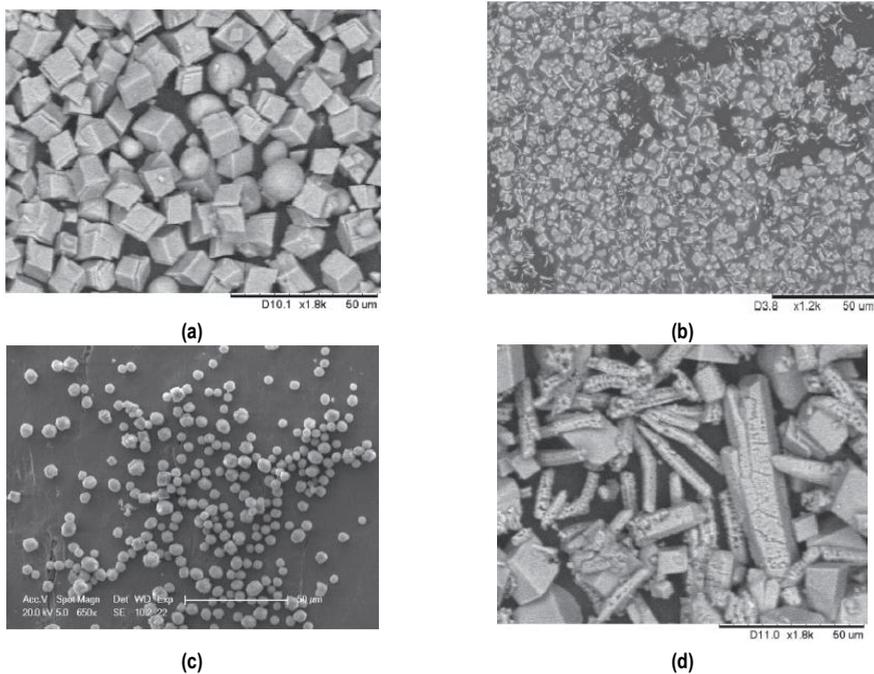


Figura 4.96. Micrografías obtenidas mediante SEM de los sólidos precipitados mediante el método 1 a 25 °C (a), el método 1 a 70 °C (b), el método 2 (c) y el método de la botella (d).



Analizando las imágenes mostradas en esta figura se puede deducir que el sólido formado mediante el método 1 a 25 °C (Figura 4.97.a) está formado por una mezcla de calcita, vaterita y aragonito, pero la morfología de la primera es dominante ya que la estructura romboédrica con forma cúbica es predominante <sup>[90]</sup>. Sin embargo la forma esférica de la vaterita es dominante en la Figura 4.97.b para el sólido obtenido por el método 1 a 70 °C mostrando la formación de agregados de partículas de vaterita (esferulitas) <sup>[91]</sup>. Las otras especies polimórficas (calcita y vaterita) también se detectan, ya que se en las micrografías se pueden observar cristales con estructura romboédrica de forma cubica, y cristales aciculares. Por otro lado en las imágenes obtenidas de los sólidos precipitados mediante el método 2 (Figura 4.97.c) se observa principalmente partículas esféricas de vaterita con algunas partículas de calcita romboédricas confirmando los resultados obtenidos mediante DRX. Las estructuras aciculares características del aragonito se pueden observar en los sólidos preparados mediante el método de la botella con magnesio (Figura 4.97.d). Estos resultados concuerdan con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X presentados anteriormente y con la distribución de especies mostrada en la Tabla 4.51<sup>[92]</sup>. En la Figura 4.97.d se observa la influencia del magnesio en la precipitación de carbonato cálcico, induciendo la formación de aragonito. Este hecho se puede explicar debido a que en el sólido preparado por el método 1 a 70 °C no se observa la presencia de aragonito (principalmente se observa la presencia de vaterita, la cual se forma inicialmente, y puede convertirse en calcita tras 24 h), así el sólido obtenido con magnesio está constituido principalmente por aragonito (67 %). El efecto de la presencia del ion magnesio sobre la morfología del carbonato de calcio se encuentra recogido en la bibliografía <sup>[93]</sup> como la forma de obtener aragonito (una fase metaestable) en lugar de la calcita (la fase estable termodinámicamente a temperatura y presión atmosférica). Así un incremento de la concentración del ion magnesio, provoca un incremento en la proporción del aragonito, reduciendo la formación de calcita. Se han desarrollado distintas hipótesis para explicar este hecho, como la inhibición de la nucleación de la calcita, adsorción en los puntos de crecimientos, desestabilización de la estructura de la calcita, etc. <sup>[94]</sup>. En el presente trabajo, a partir de la comparación entre los sólidos obtenidos mediante el método de la botella y los métodos de precipitación, este efecto está bien demostrado.





**Figura 4.97. Micrografías obtenidas mediante SEM de una incrustación real.**

Los análisis de difracción de rayos X y la microscopía electrónica de barrido de los distintos sólidos muestran distintas morfologías de las partículas de carbonato cálcico. Sin embargo el propósito de este trabajo está centrado en el estudio de la deposición de carbonato cálcico en las tuberías y equipos presentes en el proceso de extracción de crudos de petróleo. La morfología de los depósitos de carbonato cálcico en las operaciones de extracción es ampliamente conocido [95] La Figura 4.96.d y Figura 4.98 muestran la difracción de rayos X y los análisis SEM de un depósito de campo producida en una válvula de choque, proporcionada por REPSOL. Como se ha descrito anteriormente, comparando el difractograma de la incrustación con los patrones de calcita, aragonito y vaterita, es posible deducir que este depósito está compuesto principalmente por aragonito. Las micrografías SEM de la incrustación real apoyan esta conclusión, ya que las partículas aciculares asociadas con el aragonito se pueden observar en la Figura 4.98. Esta conclusión está de acuerdo con los estudios de Lipus y Dobersek [96], a pesar de que otros estudios [97] concluyen que las incrustaciones de campo están formadas principalmente por calcita.

### 4.4.3. Análisis del tamaño de partícula

Como se ha comentado en la introducción teórica, existe un gran número de métodos que permiten llevar a cabo la obtención de una distribución de tamaños de partícula, entre los que



destacan métodos de cribado, métodos microscópicos, contador Coulter, métodos láser y métodos de sedimentación entre otros.

Entre estos métodos, los más rápidos y sencillos son los métodos láser y uno de los métodos tradicionales para llevar a cabo el análisis de tamaño de partícula es el análisis de los sólidos mediante microscopia.

En este apartado se analizará la validez de estos métodos para obtener medidas correctas de las distribuciones de tamaño de partícula, para ello se analizará mediante microscopia electrónica de barrido, difracción láser y reflexión láser un patrón con una distribución de tamaños de partícula conocida comprendida entre 3 y 30  $\mu\text{m}$ , formado por partículas esféricas de vidrio. Además se sintetizarán y analizarán distintos sólidos de carbonato cálcico con distinta estructura cristalina (calcita, aragonito y vaterita) y por lo tanto distinta forma (cúbicos, aciculares y esféricas) y por último se determinará la distribución de tamaño de partícula de una muestra real de incrustaciones proporcionados por REPSOL.

Se ha realizado un análisis crítico de la difracción láser (LD), medidas de reflectancia de luz láser concentrado (FBRM) y la microscopia electrónica de barrido (SEM) para determinar su validez en la medida de las distribuciones de tamaños de partícula (DTP).

La señal de salida del equipo de difracción láser y los análisis de las micrografías del análisis SEM procesadas mediante el software SPIP están expresadas como tamaño de partícula en volumen. Los valores de FBRM la longitud de cuerda ponderada en volumen. Otros investigadores han publicado la longitud de cuerda expresada en longitud como una manera más precisa para evaluar los datos obtenidos a partir de la técnica FBRM <sup>[97]</sup>; sin embargo en este trabajo los resultados muestran la misma tendencia y ambos pueden ser usados en un estudio comparativo. Basándose en los estudios con partículas esféricas publicados en la bibliografía <sup>[98]</sup>, la distribución de longitudes de cuerdas basada en el volumen puede ser comparada razonablemente con el tamaño de partícula medido en volumen, así, en principio no es necesario llevar a cabo la transformación de los valores de longitud de cuerda a valores de tamaño de partículas.

Como se ha discutido anteriormente, los precipitados están formados principalmente por partículas esféricas y romboédricas. Estas morfologías son razonablemente similares, por lo que pueden ser analizadas mediante estas técnicas y por lo tanto, el estudio de los sólidos obtenido mediante el método de la botella y la incrustación real (ambas con estructuras aciculares con la forma típica del aragonito) pueden ser evaluadas para probar estos métodos con partículas no esféricas.



Además se analizó mediante LD, FBRM y SEM un patrón polidisperso. Este patrón consiste en una mezcla de partículas de vidrio esféricas con una distribución de tamaños comprendida en un rango entre 3 y 30  $\mu\text{m}$ . En la Figura 4.99 se muestra una micrografía SEM de este sólido, en la que se observan claramente partículas esféricas.

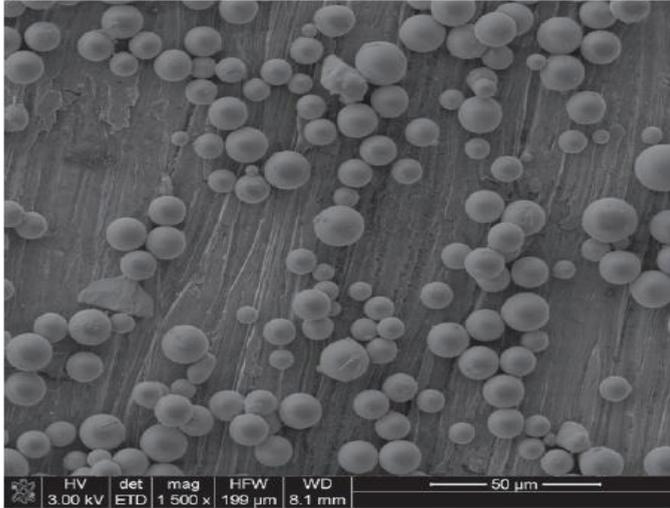


Figura 4.98. Micrografías obtenidas mediante SEM de un patrón polidisperso.

En la Figura 4.100 se muestra la fracción de volumen acumulado frente al tamaño de partícula o la longitud de cuerda obtenido mediante las tres técnicas (los valores proporcionados por la casa comercial para el estándar se encuentran también representados en esta figura).



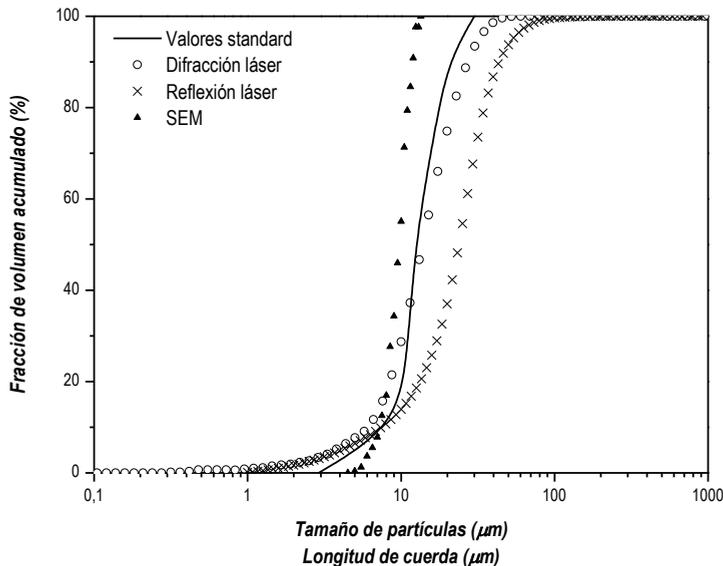


Figura 4.99. Distribución de partículas de referencia y distribución de tamaños de partículas y de longitud de cuerda obtenidas en este trabajo mediante diferentes técnicas.

Se observa que el método de difracción láser genera una distribución similar a la proporcionada por el suministrador. Los valores de longitud de cuerda proporcionados por el método FBRM fueron mayores que los tamaños de partícula. Comparando el tamaño de partícula más frecuente fijado a una fracción de volumen del 50 % (denominado como D50%), se puede observar que el valor obtenido mediante LD es inferior al obtenido mediante FBRM (~ 14 y 24  $\mu\text{m}$ , respectivamente). Como se demuestra en la bibliografía <sup>[100]</sup> la longitud de cuerda se encuentra influenciada por varios parámetros, tales como propiedades ópticas, forma de la partícula y el medio de suspensión, y por lo tanto, la comparación entre el tamaño de partícula y la longitud de cuerda no es sencilla.

Analizando la anchura de la distribución  $((D90-D10)/D50)$  del sólido patrón mediante todos los métodos, los resultados de SEM muestran los valores más bajos (0,5), mientras que el valor de la anchura de la distribución del estándar se encuentra alrededor del 1,1. Las distribuciones obtenidas mediante LD y FBRM muestran mayores anchuras: 1,5 y 1,6 respectivamente. Estos valores de anchura apuntan a que los análisis SEM no son demasiado representativos del tamaño real de una partícula, ya que la mayoría de las partículas analizadas



por SEM se encuentran en tamaños intermedios debido a la baja cantidad de partículas procesadas en la micrografía. Esta Figura permite llegar a la conclusión de que la técnica LD se trata de una técnica fiable para la determinación del tamaño de partícula en partículas esféricas.

Con el objetivo de aumentar la conclusión extraída para el sólido patrón, se llevaron a cabo distintas pruebas con calcita comercial mediante LD (Figura 4.101.a) y FBRM (Figura 4.101.b).

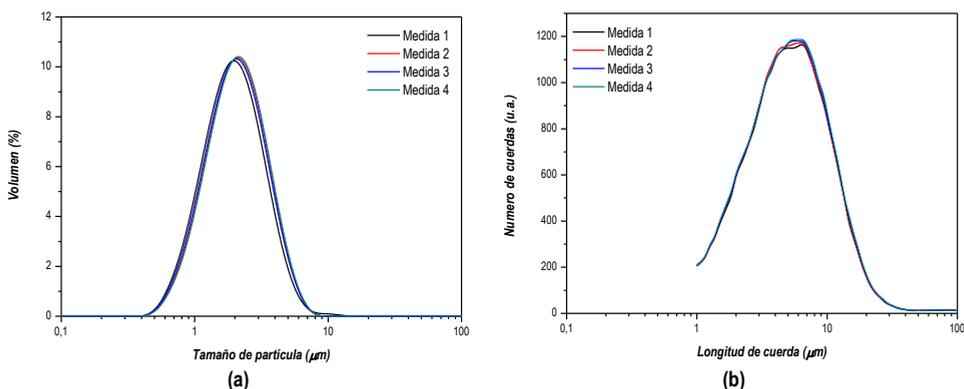


Figura 4. 100. Resultados de reproducibilidad de la calcita comercial analizada por LD (a) y FBRM (b).

Como puede apreciarse en esta figura, ambos métodos proporcionan una elevada reproducibilidad de las distribuciones obtenidas. Ambas técnicas generan una distribución gaussiana unimodal, pero en el caso del LD se observan curvas más estrechas. Comparando ambas figuras se observa que con la técnica FBRM no se pueden medir partículas inferiores a 1 μm, mientras que la técnica LD puede medir las partículas en el intervalo comprendido entre 0,1 y 1 μm.

En la Figura 4.102 se muestra la distribución de tamaños de partículas y de longitudes de cuerda obtenida para los sólidos precipitados por ambos métodos, método 1 (Figura 4.102.a) y método 2 (Figura 4.102.b) mediante el método de la botella (Figura 4.102.c) y para una incrustación real (Figura 4.102.d), expresada como fracción de volumen acumulado (%) y analizado mediante LD, FBRM y SEM.



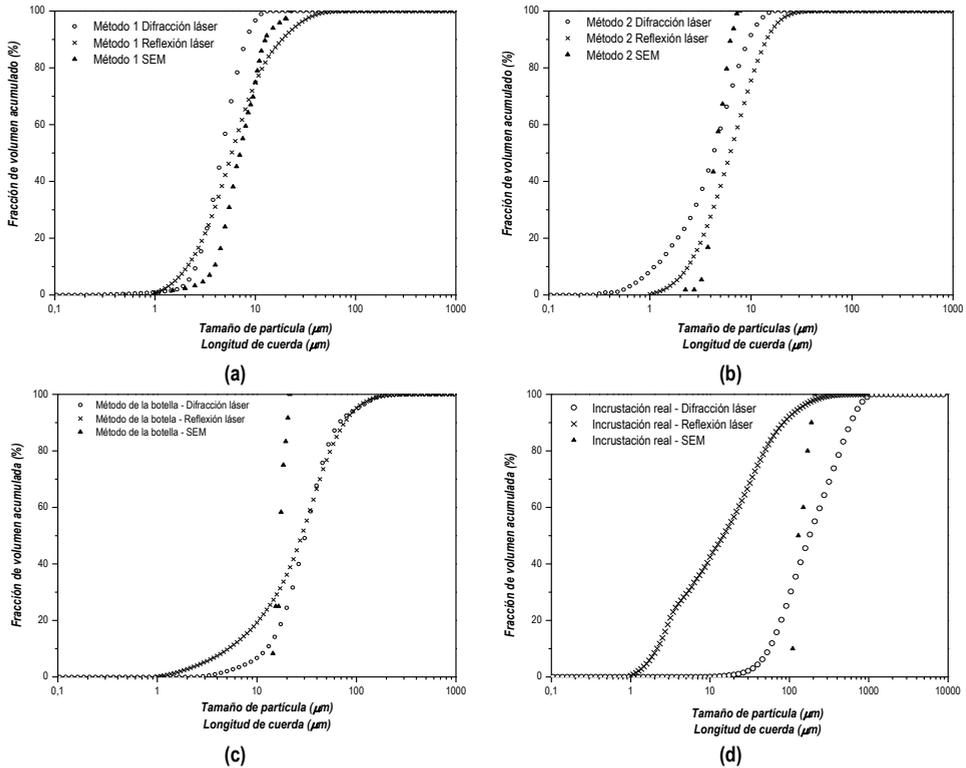


Figura 4.101. Distribuciones de tamaño de partícula y de longitud de cuerda de los sólidos precipitados analizados mediante LD, FBRM y SEM: (a) Método 1, (b) Método 2, (c) Método de la botella y (d) Incrustación real.

Se observa que ambos métodos de precipitación generan la misma relación entre la distribución de longitudes de cuerda y la distribución de tamaño de partícula ( $D_{50} \text{ FBRM} > D_{50} \text{ LD}$ ): 5,8 frente a 4,7  $\mu\text{m}$  para el método 1, y 6 frente a 4,3  $\mu\text{m}$  para el método 2, mientras que los sólidos obtenidos mediante el método de la botella y las incrustaciones reales muestran valores más bajos de distribución de longitudes de cuerda que de tamaño de partícula. Esta tendencia relacionada con la forma de las partículas de aragonito. Como se ha observado en los análisis SEM, las estructuras aciculares del aragonito presentan valores de longitud mayores que los valores de anchura. Así, la técnica FBRM medirá con mayor probabilidad las cuerdas de longitud corta, así el valor del tamaño de partícula obtenido debería ser más bajo que el obtenido mediante LD o SEM. Además, centrándose en los sólidos de formas no esféricas y de elevado tamaño de partícula (obtenidos mediante el método de la botella y la incrustación real) se pueden observar resultados similares mediante los análisis SEM y LD, mientras que los valores de FBRM son



ligeramente diferentes. Como conclusión, la técnica de difracción láser se puede considerar como una técnica rápida y fiable para un amplio rango de tamaños así como para un gran número de formas de partículas incluso en partículas con una elevada asimetría, como es el caso del aragonito.

La técnica de difracción láser se ha utilizado para comparar la distribución de tamaños de partícula de los sólidos precipitados, las partículas obtenidas mediante el método de la botella y una incrustación real (Figura 4.103).

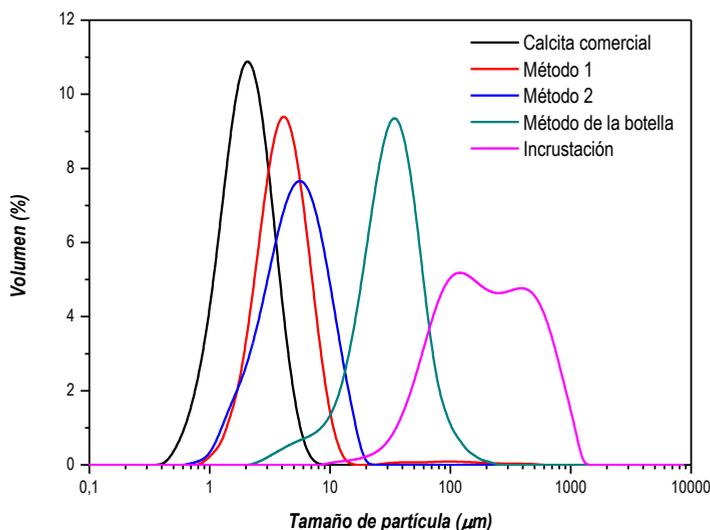


Figura 4.102. Análisis mediante difracción láser de los sólidos de  $\text{CaCO}_3$ : calcita comercial, precipitados por los métodos 1 y 2, método de la botella y depósito real.

Los mayores tamaños de partícula fueron encontrados en la incrustación (distribución de tamaños de partícula bimodal con dos máximos centrados en 100 y 400  $\mu\text{m}$ ), seguido por los sólidos obtenidos en el método de la botella (DTP centrada en 35  $\mu\text{m}$ ), mientras que los valores más bajos fueron los obtenidos para los sólidos precipitados por ambos métodos ( $< 10 \mu\text{m}$ ). Además, todos los sólidos muestran partículas mayores que las observadas en la calcita comercial (alrededor de 2  $\mu\text{m}$ ). Así los valores de las distribuciones de tamaños de partícula se pueden comparar con las micrografías de SEM obteniendo valores similares.

Como se ha demostrado, el método difracción láser parece proporcionar resultados válidos para el análisis de tamaño de partículas, con el objetivo de completar el estudio para los



principales sólidos implicados en la aparición de incrustaciones inorgánicas a continuación se presentan los resultados de distintos estudios de repetibilidad en los que se determina la distribución de tamaños de partículas mediante difracción láser de sólidos precipitados de sulfato de calcio, sulfato de bario, sulfato de estroncio y carbonato de calcio en 4 experimentos independientes. Además para cada uno de ellos se calculará el momento de orden uno y se presentará la desviación estándar obtenida en cada caso.

En primer lugar se realiza el estudio de repetibilidad de los resultados obtenidos para la precipitación de carbonato cálcico en agua milli Q. Para ello se han llevado cuatro repeticiones de la precipitación y medida de las partículas de carbonato cálcico, efectuando medidas de forma instantánea.

En la Figura 4.104 se representa gráficamente las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes a los blancos de agua milli Q.

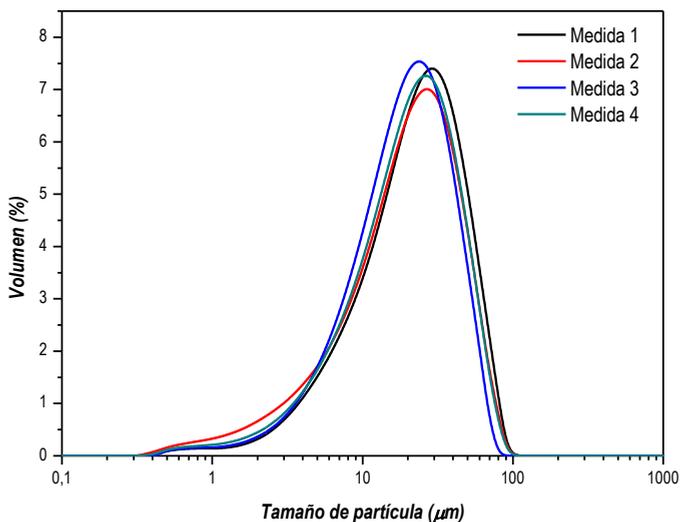


Figura 4.103. Repetibilidad de la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  en agua milli Q

Como puede verse en la Figura 4.104, las distintas distribuciones de tamaño de partícula obtenidas para el carbonato cálcico en ausencia de inhibidores no presentan diferencias importantes por lo que la repetibilidad del método de precipitación y de la técnica de análisis en este caso de incrustaciones es muy elevada.



El valor del tamaño de partícula mayoritario se encuentra entre 20 y 30  $\mu\text{m}$  de diámetro en volumen y en todos los casos se observa una cola de la distribución por debajo de 10  $\mu\text{m}$  hasta valores de 0,3  $\mu\text{m}$ .

El momento de orden uno permite calcular un valor descriptivo de la distribución de tamaños de partícula. En la Tabla 4.51 se muestra el valor calculado para cada una de las medidas así como un valor medio y el cálculo de la desviación estándar y porcentaje de error que se obtiene en la medida del tamaño de partícula.

Tabla 4.51. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en agua mili Q.

Medida	$\bar{T}$	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)
1	32,14			
2	31,55			
3	32,26	31,69	0,66	2,09
4	30,81			

Como puede observarse en los valores de la Tabla 4.51 los valores de los momentos de orden 1 de las distintas distribuciones de los blancos de carbonato de calcio en agua milli Q son muy similares conduciendo a valores de desviación estándar y errores porcentuales muy bajos.

También se realiza un estudio de repetibilidad del método de precipitación de carbonato de calcio medios de elevada salinidad en los que está presente cloruro de sodio y cloruro de magnesio con concentraciones similares a las que se dan en las aguas de producción en el medio de precipitación.

En la Figura 4.105 se muestran las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas mediante difracción láser en condiciones de alta salinidad para el carbonato de calcio.



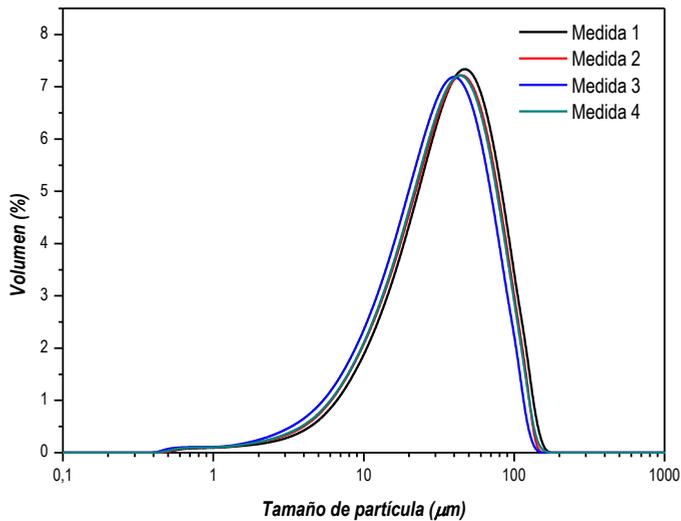


Figura 4.104. Repetibilidad del CaCO<sub>3</sub> en medios de alta salinidad.

Se puede observar como el método de precipitación elegido para el carbonato de calcio en medios de elevada salinidad proporciona distribuciones de tamaño de partículas similares en cuatro medidas independientes, lo que indica la elevada repetibilidad del método tanto de precipitación como de la medida de difracción.

El valor medio de partícula mayoritario se encuentra comprendido entre tamaños de 40 y 50 µm y se puede apreciar en todos los casos una cola de las distribuciones por debajo de 10 µm hasta valores de 0,4 µm. Si comparamos estos valores con los obtenidos en agua milli Q se observa como las distribuciones obtenidas en presencia de cloruro de sodio se encuentran desplazadas hacia valores de tamaños de partícula mayores que el obtenido en agua milli Q, debido a que la presencia de cloruro de sodio favorece la agregación de las partículas.

En la Tabla 4.52 se muestran los momentos de orden 1 para las distribuciones mostradas anteriormente así como la desviación estándar y el error porcentual obtenido a partir de las cuatro medidas independientes.

Tabla 4.52. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula del CaCO<sub>3</sub> en medios de alta salinidad

Medida	$\bar{T}$	$\bar{T}_{MEDIA}$	STD.	Error (%)
1	47,27			
2	47,55			
3	48,64	48,04	0,74	1,53
4	48,70			



Los valores de los momentos calculados para cada una de las distribuciones son muy similares entre ellos y por lo tanto la desviación estándar calculada y el error porcentual presentan valores muy bajos, similares a los valores obtenidos cuando la precipitación de carbonato de calcio se realiza en agua milli Q, lo que indica un repetibilidad del método muy elevada.

A continuación se analizará la repetibilidad del método de precipitación de sulfato de calcio y de la medida del tamaño de partículas mediante difracción láser en este tipo de partículas, para ello se determinara la distribución del tamaño de partículas para cuatro experimentos diferentes.

El sulfato de calcio forma unos cristales agregados muy característicos en forma de agujas lo que en principio dificultaría la medida del tamaño de partículas por difracción láser mediante la teoría Mie, ya que una de las simplificaciones que se realiza para calcular las distribuciones de tamaño de partícula es suponer partículas esféricas, pero como se ha demostrado anteriormente el equipo es capaz de medir con una elevada precisión partículas de diversas formas, por lo que en principio no debería proporcionar ninguna dificultad para realizar un estudio comparativo entre los distintos aditivos y estudiar el efecto de estos en el tamaño de partículas con una morfología compleja.

En la Figura 4.106 se muestran las distribuciones obtenidas en la precipitación de sulfato de calcio en cuatro experimentos diferentes en agua milli Q.



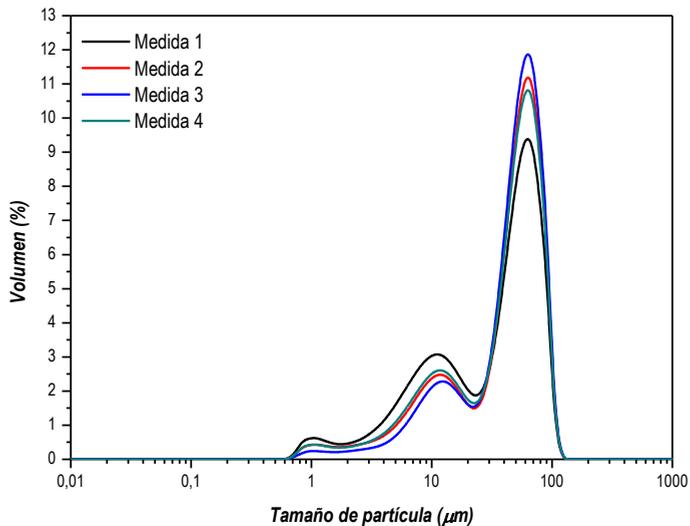


Figura 4.105. Repetibilidad de blancos de  $\text{CaSO}_4$  en agua milli Q

Como puede verse en la Figura 4.106 la reproducibilidad de obtenida del método de precipitación y de medida de tamaños de partículas para el sulfato de calcio no es del todo correcta, ya que las curvas se separan. Sin embargo se observa que las distribuciones se encuentran centradas en valores de tamaños de partículas similares, a pesar de que el porcentaje obtenido para cada tamaño varíe entre distintas medidas. Esta variación se debe principalmente a la forma acicular de las partículas de sulfato de calcio ya que la posibilidad de medir la longitud de partícula larga con respecto a la longitud de cuerda corta es mucho menor y se ve afectada por muchos factores difíciles de controlar, cuando las partículas se encuentran en disolución y fluyen a través de una disolución con elevada agitación.

En cuanto al estudio de las distribuciones obtenidas, se observa claramente la aparición de distribuciones bimodales con dos tamaños de partículas bien diferenciados. Uno de ellos a valores elevados de tamaño de partícula en torno a  $60 \mu\text{m}$ , correspondiente a la longitud larga de las partículas de sulfato de calcio y un segundo valor centrado en valores de  $10 \mu\text{m}$  correspondiente a la longitud corta. Además se observa que las distribuciones presentan una cola que es alarga hasta valores de  $0,6 \mu\text{m}$  lo que indica la presencia de partículas pequeñas en las que no se diferencian las dos longitudes diferentes de las partículas de sulfato de calcio.



En la Tabla 4.54 se muestra los valores calculados del momento de orden 1 de cada una de las distribuciones mostradas en la Figura 4.106.

Tabla 4.53. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula del  $\text{CaSO}_4$  en agua mili Q.

Medida	$\bar{T}$	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)
1	61,21			
2	60,05			
3	57,42	59,91	1,73	2,89
4	60,96			

Los valores de reproducibilidad proporcionados por los cálculos de los momentos de orden 1 para cada una de las distribuciones obtenidas mediante cuatro experimentos diferentes son valores buenos, indicando que tanto el método de precipitación como el método de análisis seleccionado es correcto para llevar a cabo un análisis de la reducción de tamaños proporcionada por los distintos aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones de sulfato de calcio en los pozos de extracción.

La repetibilidad de las medidas de tamaño de partículas de sulfato de calcio obtenidas mediante precipitación en medios de alta salinidad con concentraciones de cloruro de sodio y de magnesio similares a las de agua de producción puede observarse en la Figura 4.107, en los que representan las distribuciones de tamaño de partícula.



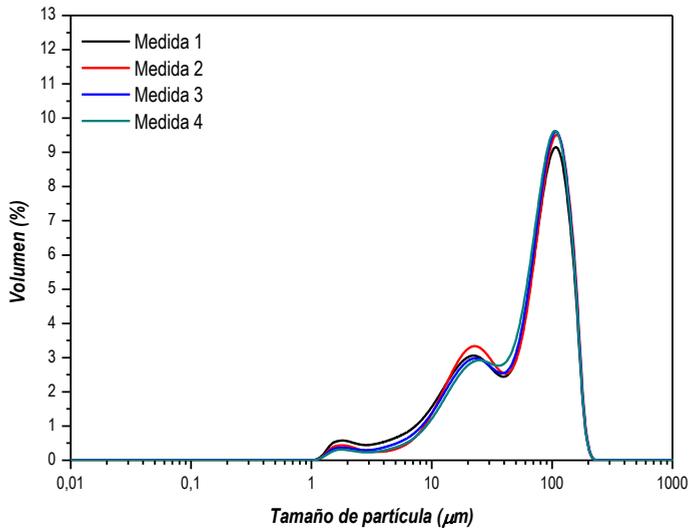


Figura 4.106. Repetibilidad de blancos de  $\text{CaSO}_4$  en medios de alta salinidad.

Como puede verse en la Figura 4.107, la precipitación de sulfato de calcio en medios de elevada salinidad y la medida de tamaño de partícula realizado mediante difracción láser genera resultados con una repetibilidad muy elevada, ya que no se aprecian diferencias representativas entre las distribuciones obtenidas en cuatro medidas independientes.

La distribución obtenida en los blancos presenta, al igual que en la precipitación con agua milli Q, dos tamaños de partículas, una centrada en valores de 100  $\mu\text{m}$  correspondiente a los valores de longitud larga y una centrada en 20  $\mu\text{m}$  correspondiente a la dimensión corta de las partículas aciculares del sulfato de calcio.

Comparando las distribuciones obtenidas en medios de alta salinidad con las obtenidas en medios de baja salinidad mostradas en la Figura 4.106 se puede observar un desplazamiento de las curvas hacia valores de tamaño de partículas más grandes.

Con el objetivo de caracterizar el tamaño de partícula de la precipitación de sulfato de calcio mediante el uso de un único parámetro se calcula el momento de orden 1 de la distribución así como el valor de la desviación estándar y el error porcentual calculado a partir de las distintas medidas realizadas. En la Tabla 4.55 se muestran los valores del momento de orden uno de las distintas distribuciones del blanco así como un valor medio de la misma, junto a la desviación estándar y el error asociado a la medida.



Tabla 4.54. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula del  $\text{CaSO}_4$  en medios de alta salinidad

Medida	$\bar{T}$	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)
1	57,44			
2	56,12			
3	57,21	57,15	0,73	1,28
4	57,83			

Los valores calculados mostrados en la Tabla 4.55 demuestran una elevada repetibilidad de las distintas medidas realizadas, lo que indica la posibilidad de la utilización de este método para el análisis del tamaño de partículas de sulfato de calcio en medios de elevada salinidad y por lo tanto realizar comparativas entre los aditivos inhibidores mediante la reducción del tamaño de partícula que estos provocan.

La repetibilidad del método de precipitación y de la medida del tamaño de partícula mediante difracción láser de sulfato de bario en agua mili Q se muestra en la Figura 4.108 donde se analizan las distribuciones obtenidas en la precipitación de sulfato de bario en cuatro experimentos diferentes en agua milli Q.

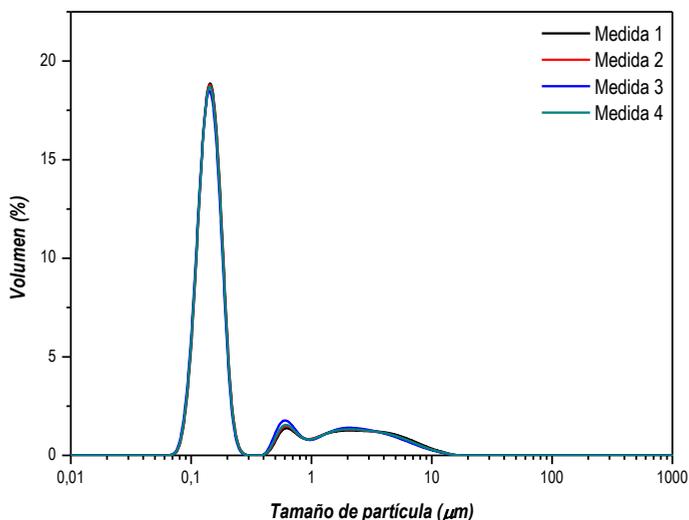


Figura 4.107. Repetibilidad de  $\text{BaSO}_4$  en agua milli Q



Como puede verse en la Figura 4.108 la repetibilidad de la medida del tamaño de las partículas de sulfato de bario precipitadas mediante el método de unión de sales proporciona resultados muy similares entre las distintas medidas y experimentos realizados.

Las partículas obtenidas presentan un tamaño mayoritario centrado en valores de  $0,15 \mu\text{m}$ , y se observa la aparición de una segunda distribución muy ancha en el intervalo de tamaños comprendido entre  $0,4$  y  $20 \mu\text{m}$ , aunque el porcentaje de partículas presentes en esta segunda distribución es inferior al 2% por lo que no puede considerarse una señal significativa.

Cabe destacar que los valores principales de tamaños de partícula se encuentran muy cercanos al límite de detección inferior del equipo de medida.

A continuación, en la Tabla 4.55 se muestra los valores calculados del momento de orden 1 de cada una de las distribuciones de los blancos mostradas en la Figura 4.108.

Tabla 4. 55. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula del  $\text{BaSO}_4$  en agua mili Q

Medida	$\bar{T}$	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)
1	1,40			
2	1,37			
3	1,38	1,38	0,01	1,02
4	1,37			

Los valores de reproducibilidad proporcionados por los cálculos de los momentos de orden 1 para cada una de las distribuciones obtenidas mediante cuatro experimentos diferentes son valores buenos, indicando que tanto el método de precipitación como el método de análisis seleccionado es correcto para llevar a cabo un análisis de la reducción de tamaños proporcionada por los distintos aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones de sulfato de calcio en los pozos de extracción.

La repetibilidad de las medidas de tamaño de partículas de sulfato de bario obtenidas mediante precipitación en medios de alta salinidad con concentraciones de cloruro de sodio y de magnesio similares a las de agua de producción puede observarse en la Figura 4.109, en los que representan las distribuciones de tamaño de partícula obtenido de la precipitación de  $\text{BaSO}_4$



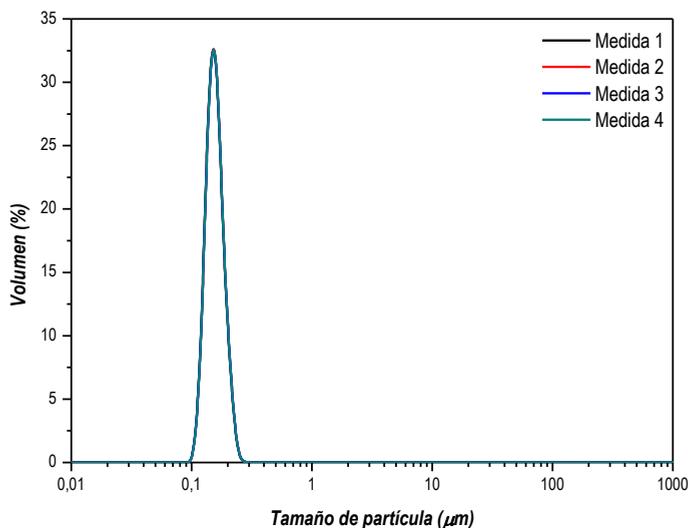


Figura 4.108. Repetibilidad del BaSO<sub>4</sub> en medios de alta salinidad.

En la Figura 4.109 se observa que la precipitación del sulfato de bario en medios de elevada salinidad y posterior medida del tamaño de partícula mediante difracción láser proporciona distribuciones de tamaño de partícula con una elevada repetibilidad entre cuatro experimentos independientes.

La distribución obtenida en los blancos presenta, al igual que en la precipitación con agua milli Q, un tamaño mayoritario de partícula centrado en 0,15 µm, pero sin embargo las partículas con mayores tamaños de partícula no se observan en la precipitación del sulfato de bario en medios con salinidad y composición similares a las aguas de producción.

Del mismo modo que anteriormente, la medida realizada mediante difracción láser de las partículas de sulfato de bario se encuentran en una zona muy próxima al límite inferior de medida del equipo por lo que a pesar de la correcta repetibilidad de las distintas medidas mostrada en la Figura 4.109, la medida puede no ser correcta por falta de precisión del equipo.

Con el objetivo de caracterizar el tamaño de partícula de la precipitación de sulfato de bario mediante el uso de un único parámetro se calcula el momento de orden 1 de la distribución,



así como el valor de la desviación estándar y el error porcentual calculado a partir de las distintas medidas realizadas. En la Tabla 4.57 se muestran los valores del momento de orden uno de las distintas distribuciones del blanco así como un valor medio de la misma, junto a la desviación estándar y el error asociado a la medida.

**Tabla 4.56. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula del BaSO<sub>4</sub> en medios de alta salinidad**

Medida	$\bar{T}$	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)
1	0,16			
2	0,16			
3	0,16	0,16	0,02	12,73
4	0,16			

Los valores calculados mostrados en la Tabla 4.57 demuestran una elevada repetibilidad de las distintas medidas realizadas, lo que indica la posibilidad de la utilización de este método para el análisis del tamaño de partículas de sulfato de calcio en medios de elevada salinidad, sin embargo, como se ha comentado anteriormente, los valores proporcionados se encuentran muy cercanos al límite inferior y estos valores de elevada repetibilidad pueden deberse al ajuste matemático realizado por el equipo, mediante la teoría Mie, en esta zona, provocando valores similares para distinto tamaños.

Por último se realiza el estudio de repetibilidad de los resultados obtenidos para la precipitación de sulfato de estroncio con agua milli Q. Para ello se han llevado cuatro repeticiones de la precipitación y medida de las partículas de sulfato de estroncio.

En la Figura 4.110 se representa gráficamente las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes a los blancos de agua milli Q.



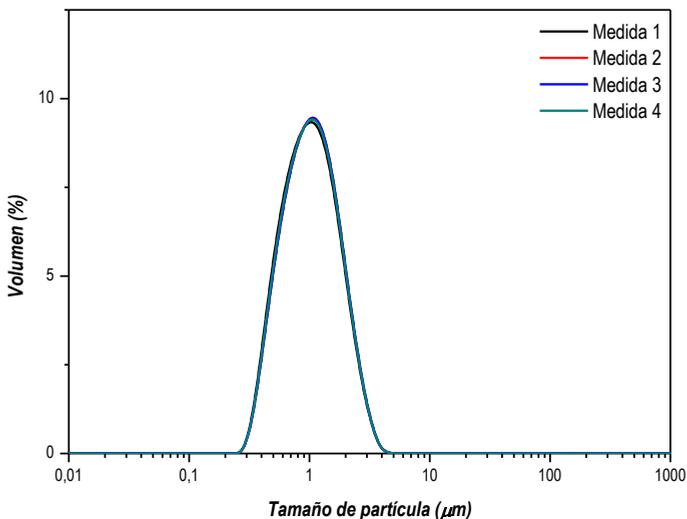


Figura 4.109. Repetibilidad de blancos de  $\text{SrSO}_4$  en agua milli Q

Como puede verse en la Figura 4.110, las distintas distribuciones de tamaño de partícula obtenidas para el sulfato de estroncio en ausencia de inhibidores no presentan diferencias importantes por lo que la repetibilidad del método de precipitación y de la técnica de análisis en este caso de incrustaciones es muy elevada.

El valor del tamaño de partícula mayoritario se encuentra centrado en 1 µm de diámetro en volumen obteniéndose una distribución con una anchura muy grande que abarca partículas desde 0,25 µm hasta 4 µm.

El momento de orden uno permite calcular un valor descriptivo de la distribución de tamaños de partícula. En la Tabla 4.58 se muestra el valor calculado para cada una de las medidas así como un valor medio y el cálculo de la desviación estándar y porcentaje de error que se obtiene en la medida del tamaño de partícula.



Tabla 4. 57. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de los blancos de SrSO<sub>4</sub> en agua mili Q

Medida	$\bar{T}$	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)
1	1,46			
2	1,50			
3	1,44	1,45	0,04	2,87
4	1,40			

Como puede observarse en los valores de la Tabla 4.58 los valores de los momentos de orden 1 de las distintas distribuciones de los blancos de sulfato de estroncio en agua milli Q son muy similares conduciendo a valores de desviación estándar y errores porcentuales muy bajos lo que indica que el método de precipitación y de medida son adecuados para llevar a cabo la determinación de la disminución del tamaño de partícula de sulfato de estroncio.

Para finalizar se realiza un estudio de repetibilidad del método de precipitación de sulfato de estroncio elegido para llevar a cabo la determinación del tamaño de partícula en medios de elevada salinidad en los que está presente cloruro de sodio y cloruro de magnesio con concentraciones similares a las que se dan en las aguas de producción en el medio de precipitación.

En la Figura 4.111 se muestra las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas mediante difracción láser en condiciones de alta salinidad para los blancos de sulfato de estroncio en ausencia de aditivos.



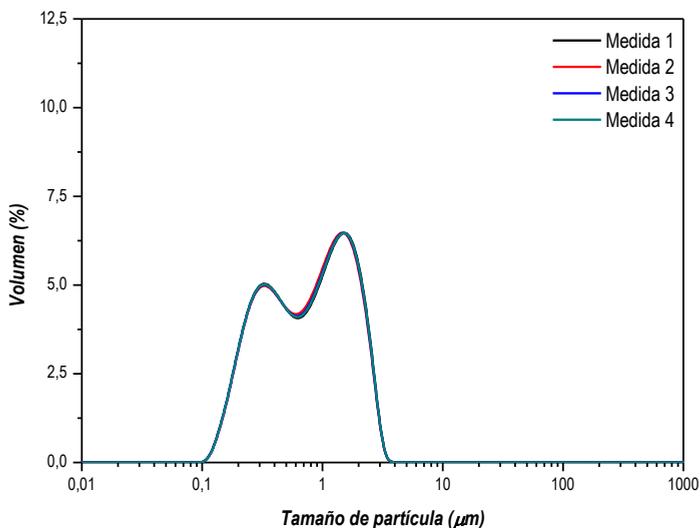


Figura 4.110. Repetibilidad de SrSO<sub>4</sub> en medios de alta salinidad

Se puede observar como el método de precipitación elegido para el sulfato de estroncio en medios de elevada salinidad proporciona distribuciones de tamaño de partículas similares en cuatro medidas independientes, lo que indica la elevada repetibilidad del método tanto de precipitación como de la medida de difracción.

Se obtienen distribuciones de tamaño de partícula bimodales con dos máximos centrados en valores de 0,2 y 1,5 µm. Si comparamos estas distribuciones con los obtenidos en agua milli Q se observa como las distribuciones obtenidas en presencia de cloruro de sodio se encuentran desplazadas hacia valores de tamaños de partícula menores que el obtenido en agua milli Q, y además las distribuciones obtenidas en medios de elevada salinidad son bimodales frente a las distribuciones unimodales obtenidas en agua milli Q. Con esto se observa que el cloruro de sodio y el cloruro de magnesio presente en la precipitación en medios de elevada salinidad provocan partículas con dos dimensiones preferenciales respecto a cuándo se produce la precipitación de en agua milli Q lo que indica que favorece el crecimiento en una determinada dirección de los cristales de sulfato de estroncio.



Por último en la Tabla 4.58 se muestran los momentos de orden 1 para las distribuciones mostradas anteriormente así como la desviación estándar y el error porcentual obtenido a partir de las cuatro medidas independientes.

Tabla 4.58. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula del  $\text{SrSO}_4$  en medios de alta salinidad

Medida	$\bar{T}$	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)
1	4,41			
2	4,38			
3	4,44	4,39	0,05	1,07
4	4,33			

Los valores de los momentos calculados para cada una de las distribuciones son muy similares entre ellos y por lo tanto la desviación estándar calculada y el error porcentual presentan valores muy bajos, similares a los valores obtenidos cuando la precipitación de sulfato de estroncio se realiza en agua milli Q, lo que indica un repetibilidad del método muy elevada.

## 4.5. DISCRIMINACIÓN DE ADITIVOS INHIBIDORES DE LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES

Como se ha comentado en el capítulo 2 de introducción, uno de los métodos más utilizados para evitar la formación de incrustaciones inorgánicas durante todo el proceso de extracción de crudos de petróleo es el uso de aditivos químicos que actúen como inhibidores de la formación o crecimiento de los cristales de las distintas sales inorgánicas que se pueden formar durante el proceso.

Existe un gran número de aditivos inhibidores comerciales. Sin embargo la efectividad de los mismos se ve muy influenciada por las condiciones de salinidad y temperatura de los pozos de extracción. Además la efectividad de los aditivos no es la misma para todos los posibles tipos de incrustaciones inorgánicas que se pueden desarrollar, ya que en función de su principio activo pueden actuar de forma más efectiva sobre carbonatos o sobre distintos tipos de sulfato.

Por todo esto es muy importante llevar a cabo una elección correcta del aditivo que se va a utilizar en un pozo de extracción, ya que si la elección no se realiza de forma adecuada el uso de un inhibidor inapropiado puede, no solo no evitar la aparición de incrustaciones, sino que además puede generar problemas de corrosión en los sistemas de extracción o formación de



pseudoincrustaciones por incompatibilidad de los inhibidores con la concentración de las distintas aguas que pueden estar presentes durante la extracción.

Las sales de carbonato de calcio precipitan durante el proceso de extracción de crudos de petróleo, en el momento en el que debido a cambios físicos en las líneas de extracción se producen variaciones importantes en las condiciones de presión o temperatura que provocan cambios en el pH de la disolución y producen la precipitación masiva de carbonato de calcio a partir de una disolución saturada en iones calcio e iones bicarbonato o carbonato.

Los aditivos utilizados deben tener la capacidad de actuar en el instante en el que se produce el cambio en las condiciones de flujo de tal forma que eviten la formación de los cristales o bien que eviten el crecimiento de las pequeñas partículas bloqueando los sitios de nucleación para evitar la deposición en las tuberías y el crecimiento de incrustaciones que pueden bloquear las conducciones. En el caso de los carbonatos la sustitución de los grupos aniónicos se puede lograr mediante uso de aditivos químicos con aniones más fuertes como sulfatos o fosfonatos.

Las incrustaciones de sulfato se forman principalmente en el momento en el que dos aguas con composiciones distintas e incompatibles se unen en el fondo del pozo. Este hecho ocurre normalmente durante los tratamientos de extracción secundaria o terciaria en el que es necesario inyectar otro tipo de fluidos en el interior del yacimiento para mantener la presión y no se detenga la producción. Uno de los fluidos más utilizados es el agua de mar con concentraciones elevadas de sulfato, que al entrar en contacto con el agua subterránea de yacimiento rica en iones calcio, bario y estroncio puede superar el límite de solubilidad de estas sales de sulfato y precipitar en el fondo del pozo, en la boca de extracción o sobre la matriz porosa de las rocas que contienen el crudo y eviten el flujo normal de crudo hacia la superficie.

Los aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones de sulfato deben ser capaces de actuar durante todo el proceso de extracción, desde el fondo del pozo hasta la superficie, ya que en cualquier punto de la línea de flujo puede producirse la sobresaturación de sulfato de calcio, bario o estroncio y precipitar bloqueando el paso de crudo hacia la superficie.

Para prevenir la formación de incrustaciones de sulfato de calcio, la práctica más común llevada a cabo por la industria de extracción de crudos de petróleo, es mantener la concentración de calcio y sulfato por debajo de los límites de solubilidad en el agua de recirculación. Considerando la complejidad de la composición de las distintas aguas de producción y las condiciones de operación, es razonable sugerir que la solubilidad del sulfato de calcio, y por tanto su límite de solubilidad, cambia de un sistema a otro. Esto implica una dificultad a la hora de evitar la precipitación de sulfato de calcio por lo que es interesante estudiar la efectividad de los distintos aditivos inhibidores de formación de incrustaciones para evitar la aparición y precipitación de sulfato de calcio en las líneas de extracción de crudos de petróleo.



El sulfato de bario es una de las sales de más baja solubilidad y de las más difíciles de eliminar mediante métodos químicos o mecánicos de las posibles que pueden precipitar. Por lo tanto llevar a cabo una correcta elección de los aditivos utilizados para prevenir la precipitación de sulfato de bario a lo largo de las líneas de flujo del proceso de extracción es vital para la economía y viabilidad de los proyectos en aquellos pozos en los que sea necesario la inyección de agua de mar para mantener la presión dentro del yacimiento.

En el presente apartado de resultados se van a analizar distintos aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones proporcionados por REPSOL con el objetivo de conocer su efectividad en distintas condiciones.

Se han realizado una serie de pruebas mediante el método tradicional para llevar a cabo la discriminación de los distintos aditivos “Static Bottle Test”, con el objetivo de obtener una clasificación exhaustiva de la efectividad obtenida para cada tipo de incrustación de los distintos aditivos estudiados. Además de llevar a cabo la clasificación de los aditivos según la norma y procedimiento descritos en el capítulo 3 de materiales y procedimientos se modificarán una serie de variables que permitan llevar a cabo un estudio más profundo del efecto de los aditivos en este tipo de sistemas.

A continuación se muestran los resultados más relevantes obtenidos mediante el desarrollo de un nuevo procedimiento que permite llevar a cabo la discriminación de entre distintos aditivos de forma más rápida basado en la medición del tamaño de partícula obtenido en presencia de aditivos. Por último se analizará la validez de este nuevo método comparando los resultados obtenidos con el método tradicional de clasificación de aditivos con el procedimiento desarrollado durante esta investigación

#### **4.5.1. Determinación de la efectividad de distintos aditivos mediante “static bottle test”**

En el presente apartado del capítulo de resultados se realizará la discriminación de los distintos inhibidores del crecimiento de partícula proporcionados por REPSOL mediante el procedimiento de “Static bottle test”. Además se estudiarán las variables que pueden afectar tanto a la efectividad de los aditivos como a la cristalización de las partículas, como la concentración de aditivo, la temperatura, la relación entre el volumen de las distintas disoluciones empleadas, y el efecto de distintas especies como el magnesio.

Para realizar el estudio de la efectividad de estos aditivos mediante el “Static bottle test” se usarán dos procedimientos descritos en el apartado 3 de materiales y procedimientos. En el caso de analizar la efectividad de los aditivos para evitar la aparición de carbonato de calcio se



usará la norma NACE TM0374-2007, la norma seguida indica que las distintas pruebas realizadas para llevar a cabo una correcta discriminación entre aditivos inhibidores de formación de incrustaciones de carbonato cálcico en campos de petróleo, deben llevarse a cabo a una temperatura de 75 °C, utilizando un 50% de volumen de la disolución de bicarbonatos y un 50% de la disolución de calcio, con la composición y concentración que se han indicado en el capítulo 3 de materiales y procedimientos, como precursores de la precipitación de carbonato cálcico. Sobre estas especificaciones se pueden realizar modificaciones para estudiar el efecto de otras variables en la efectividad de los aditivos.

Para llevar a cabo el estudio de los aditivos comerciales proporcionados por REPSOL y conocer su efectividad hacia sales de sulfato y la forma en la que varían en función de distintas variables se ha seguido el procedimiento desarrollado por el grupo de aseguramiento de flujo e incrustaciones de la Universidad Heriot-Watt de Edimburgo (F.A.S.T -"Flow Assurance Scale Team") descrito en el capítulo 3 de materiales y procedimientos.

Al igual que para el carbonato de calcio se modificaran algunas variables con el objetivo de estudiar el comportamiento en medios de baja y alta salinidad con composiciones complejas, el efecto de la temperatura en la efectividad de estos aditivos, la variación que sufre con la modificación de la concentración de principio activo y el efecto de la cantidad relativa de agua de mar y agua de yacimiento en el porcentaje de inhibición obtenido, ( $R = V_{FW}/V_{SW}$ ); esta relación marcará la relación entre la concentración de sulfatos relativa a la concentración de iones calcio, bario o estroncio.

En la Tabla 4.59 se muestra un resumen de las variables utilizadas y el tipo de inhibidor estudiado.

Tabla 4.59. Tipos de aditivos usados y variables estudiadas.

ADITIVO	COMPOSICIÓN PRINCIPAL	FUNCIÓN	T / °C	F.I / M
SI-1	Disolución de ácido amino-tris-metilfosfónico y ácido fosfórico en etilenglicol	Inhibidor de crecimiento	25-50-75	0-6
SI-2	Fosfonato de amina	Inhibidor de crecimiento	25-50-75	0-6
SI-3	Glutaraldehído	Inhibidor de incrustación	25-50-75	0-6
SI-4	Disolución de base polimérica y fosfonato en hidróxido sódico	Inhibidor de crecimiento	25-50-75	0-6
SI-5	Polímero orgánico ácido	Inhibidor de depósito / Dispersante	25-50-75	0-6



#### 4.5.1.1. Efecto de aditivos inhibidores de incrustaciones

En primer lugar se analiza el efecto en la aparición de incrustaciones de carbonato de calcio de cinco aditivos inhibidores comerciales siguiendo la norma NACE TM0374-2007. En la Figura 4.112 se muestra la variación de la efectividad para evitar la precipitación de carbonato cálcico de los cinco aditivos inhibidores estudiados en las condiciones descritas en la norma NACE TM0374-2007 con un intervalo de concentraciones de principio activo comprendido entre 2 y 100 mg/L.

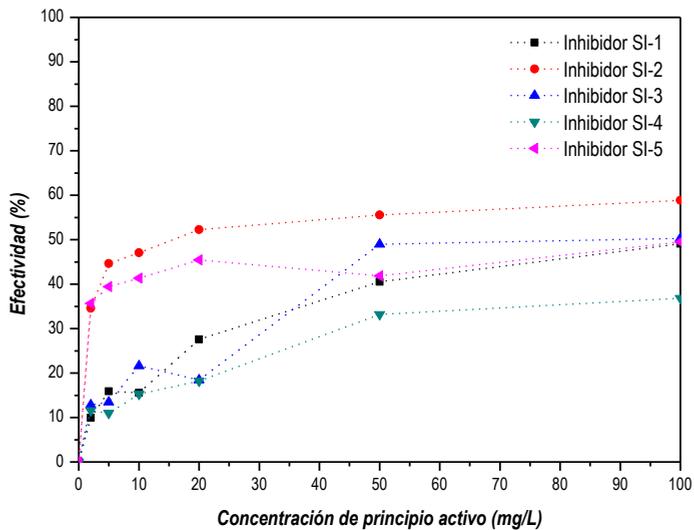


Figura 4.111 Efecto de la adición de aditivos en la precipitación de carbonato cálcico. NACE TM0374-2007.

Como puede apreciarse en la Figura 4.112, los aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones tienen un importante efecto en la inhibición de la precipitación de carbonato de calcio, provocando reducciones de hasta el 60% en algunos casos.

También se puede observar, analizando esta figura, como el método seleccionado permite llevar a cabo una correcta discriminación entre distintos aditivos inhibidores estudiados, en distintas concentraciones de principio activo. De este modo, estudiando los valores de efectividad obtenidos para los valores de concentración de inhibidor típica utilizado en los campos de extracción de crudo de petróleo, aproximadamente 20 mg/L, se puede hacer una clasificación de estos cinco aditivos y por lo tanto seleccionar cuál de ellos sería más útil para utilización en un caso real. Atendiendo a estos criterios y a los datos de efectividad recogidos en la Tabla 4.60, puede llevarse a cabo una correcta discriminación de los distintos aditivos analizados.



Tabla 4.60. Efectividad de los aditivos para inhibir las incrustaciones de carbonato de calcio estudiados a 20 mg/L. NACE TM0374-2007.

ADITIVO	INHIBICIÓN (%)
SI-1	27,58
SI-2	52,23
SI-3	18,46
SI-4	18,22
SI-5	41,32

Estudiando los valores de efectividad obtenidos para cada uno de los aditivos puede realizarse la siguiente clasificación de los aditivos.

$$SI-2 < SI-5 < SI-1 < SI-3 < SI-4$$

Esta clasificación realizada estudiando los valores de efectividad obtenidos a 20 mg/L de concentración de principio activo de inhibidor se mantiene similar en todo el intervalo de concentraciones estudiado.

Por último cabe destacar analizar el efecto de la concentración de principio activo de inhibidor que se muestra en la Figura 4.112. Como puede verse para todos los casos la efectividad mostrada por los distintos aditivos aumenta rápidamente a bajas concentraciones de principio activo y disminuye su crecimiento paulatinamente hasta alcanzar valores de efectividad aproximadamente constantes a partir de valores de concentración de 20 mg/L de principio activo. Se sabe que este es el efecto esperado por los aditivos ya que se función es la de bloquear los puntos de crecimiento de los cristales que se pueden formar evitando así que se agreguen en partículas mayores o inhibiendo su crecimiento y por lo tanto la aparición de sedimentos y bloqueos en las tuberías, ya que éstas pequeñas partículas serían fácilmente arrastradas por el flujo de crudo de petróleo. Atendiendo a este mecanismo es lógico que se alcance un valor constante de efectividad al aumentar la concentración, ya que para unas condiciones de concentración de calcio y bicarbonato fijas y condiciones de presión y temperaturas constantes la cantidad de puntos de nucleación que el aditivo puede bloquear es la misma.

La discriminación de aditivos para las sales de sulfato se ha realizado el procedimiento desarrollado por el grupo F.A.S.T. de la Universidad Heriot-Watt de Edimburgo, utilizando una relación de agua de mar y de agua de yacimiento del 50% a una temperatura de 75 °C en un intervalo de concentraciones comprendido entre 2 y 100 mg/L de cada uno de las cinco aditivos analizados.

En la Figura 4.113 se muestra la efectividad para evitar la formación de incrustaciones de sulfato de calcio obtenida para cada uno de los aditivos estudiados en las condiciones descritas anteriormente.



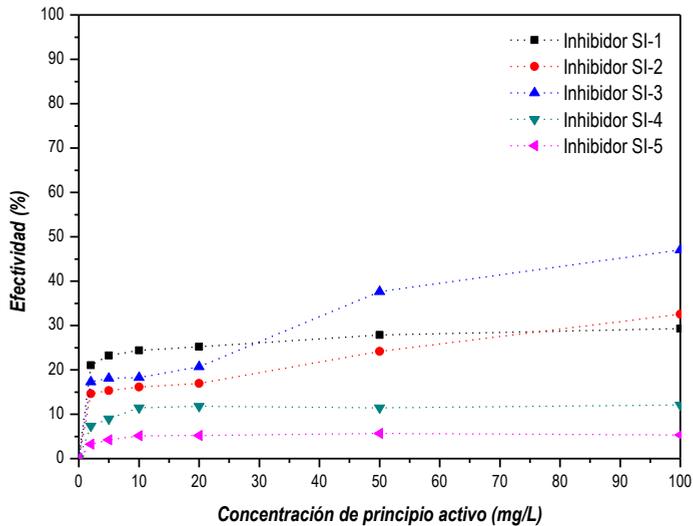
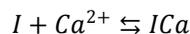


Figura 4.112. Efecto de la adición de aditivos en la precipitación de sulfato de calcio. FW/SW = 1, T = 75 °C

En la Figura 4.113 se observa el efecto de los aditivos en la precipitación de sulfato de calcio, puede observarse claramente como todos los aditivos provocan un aumento en la efectividad de los aditivos para inhibir el crecimiento de incrustaciones de sulfato de calcio alcanzando valores en el mejor de los casos de aproximadamente el 50%

Analizando la evolución de la efectividad de los distintos aditivos en función de la concentración de principio activo de inhibidor se observa una tendencia similar a la observada en el caso del carbonato cálcico, produciéndose un aumento de efectividad elevado a bajas concentraciones de principio activo y alcanzando un valor asintótico aproximadamente constante para valores superiores a 5 o 10 mg/L de principio activo de inhibidor. Esto se debe principalmente al mecanismo por el que actúan los inhibidores formando complejos con los cationes metálicos divalentes que están presentes en el medio, mediante un equilibrio de complejación similar al siguiente:



Al aumentar la concentración de inhibidor (I) el equilibrio se desplaza rápidamente hacia la derecha, por el principio de Le'Chatelier, evitando que los iones calcio se unan con los grupos sulfatos y que se forme el sólido que formaría la incrustación de sulfato de calcio, sin embargo, este equilibrio se ve limitado por la concentración de calcio, por lo que una vez que el inhibidor ha



complejado los iones calcio presentes en el medio, un aumento de la concentración de inhibidor no produce un aumento en la efectividad del aditivo.

Teniendo en cuenta los valores de efectividad obtenidos para cada uno de los aditivos para una concentración de 20 mg/L se puede realizar una clasificación de los aditivos estudiando, pudiendo llevar a cabo una elección correcta del inhibidor empleado en cada caso y sistema. Atendiendo a los valores mostrados en la Tabla 4.61, se puede realizar la clasificación de los aditivos para evitar la precipitación de sulfato de calcio tal y como sigue:

**Tabla 4.61. Efectividad de los aditivos para inhibir las incrustaciones de sulfato de calcio estudiados a 20 mg/L. FW/SW = 1, T = 75 °C**

ADITIVO	INHIBICIÓN (%)
SI-1	25,22
SI-2	16,93
SI-3	20,71
SI-4	11,77
SI-5	5,23

**SI-1 < SI-3 < SI-2 < SI-4 < SI-5**

Esta clasificación realizada estudiando los valores de efectividad obtenidos a 20 mg/L de concentración de principio activo de inhibidor se mantiene similar en todo el intervalo de concentraciones estudiado.

En la Figura 4.114 se muestra la evolución de la efectividad de los distintos aditivos para evitar la formación de incrustaciones de sulfato de bario en las condiciones antes descritas en función de la concentración de principio activo de inhibidor comprendido en un intervalo entre 2 y 100 mg/L.



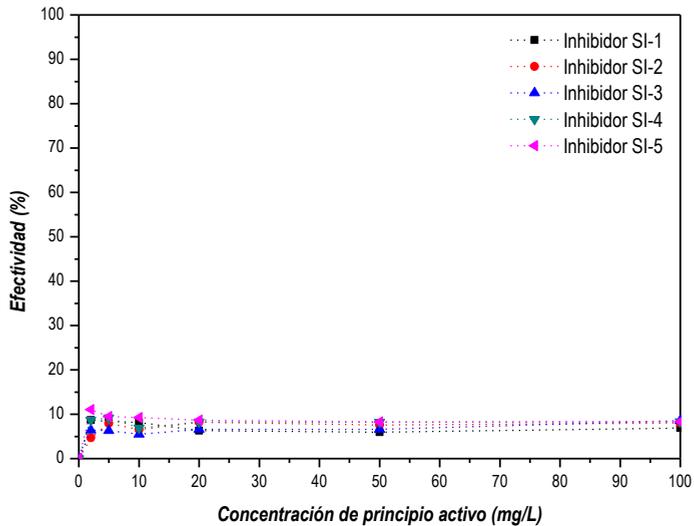


Figura 4.113. Efecto de la adición de aditivos en la precipitación de sulfato de bario. FW/SW = 1, T = 75 °C

Como puede observarse, los aditivos inhibidores estudiados para evitar la precipitación de sulfato de bario presentan efectividades inferiores al 10 % en todos los casos. Esto indica que este tipo de aditivos no serían adecuados para evitar la formación de incrustaciones de sulfato de bario debido posiblemente a su baja selectividad por los iones bario y a la baja concentración de iones bario (inferior a 5 mg/L) presente en el agua de yacimiento.

Al igual que en los casos anteriores la efectividad de los aditivos aumenta inicialmente de forma muy rápida alcanzando un valor constante a partir de 5 mg/L.

Sin embargo siguiendo el mismo criterio que en los casos anteriores se puede realizar una clasificación de los distintos aditivos en condiciones de temperatura, salinidad, composición de la salmuera y concentraciones similares a las que se dan en un campo de extracción de crudo de petróleo.

Estudiando los resultados mostrados en la Tabla 4.62, en la que se muestra la efectividad de los distintos aditivos a 75 °C, 20 mg/L de principio activo de inhibidor y en medios de composición similares a las aguas de producción puede realizarse la siguiente clasificación.



Tabla 4.62. Efectividad de los aditivos para inhibir las incrustaciones de sulfato de bario estudiados a 20 mg/L.  
FW/SW = 1, T = 75 °C

ADITIVO	INHIBICIÓN (%)
SI-1	6,32
SI-2	8,19
SI-3	6,59
SI-4	8,25
SI-5	8,68

**SI-5 < SI-4 < SI-2 < SI-3 < SI-1**

A pesar de que se puede llevar a cabo una clasificación de los distintos aditivos analizados para evitar la precipitación de sulfato de bario, la baja interacción entre los inhibidores y el bario provoca que las diferencias observadas entre los distintos aditivos sea muy baja, por lo que la clasificación realizada no se demasiado exacta.

En la Figura 4.115 se muestra la efectividad de cada uno de los aditivos analizados para evitar la precipitación de incrustaciones de sulfato de estroncio en los campos petrolíferos. Para ello las medidas se han realizado a 75 °C en medios de alta salinidad y con porcentaje de agua de mar del 50% respecto al agua presente en el yacimiento, en un intervalo de concentraciones de principio activo de inhibidor comprendido entre 2 y 100 mg/L.

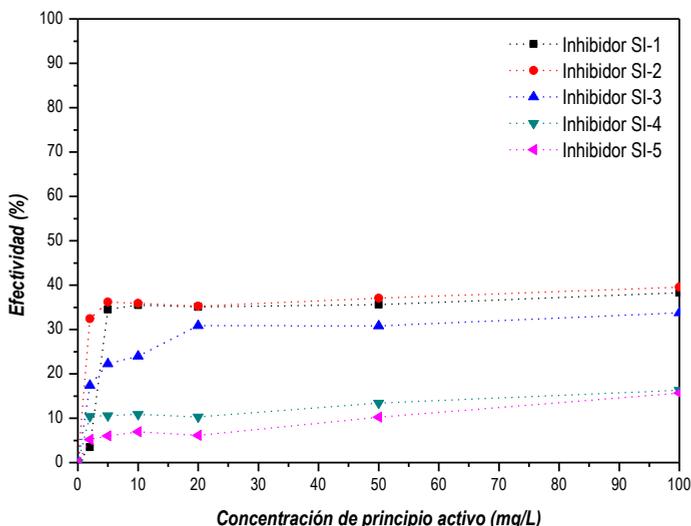


Figura 4.114. Efecto de la adición de aditivos en la precipitación de sulfato de estroncio. FW/SW = 1, T = 75 °C



Como puede observarse en la Figura 4.115 la efectividad de los aditivos aumenta rápidamente para valores de concentraciones inferiores a 5 mg/L en la mayoría de los aditivos, a excepción del aditivo SI-3 que sigue aumentando hasta alcanzar valores comprendidos entre 10 y 20 mg/L de principio activo de inhibidor, a partir de ese momento la efectividad alcanza un valor de concentración constante de efectividad en el intervalo estudiado. Este efecto al igual que para los casos anteriores se debe a que el inhibidor ha complejado toda la cantidad de iones calcio necesarios para alcanzar el equilibrio y aunque se aumente la concentración de inhibidor la efectividad no se ve modificada.

Se observa que la efectividad de los distintos aditivos utilizados es distinta siendo en algunos caso (SI-1, SI-2 y SI-3) cercana al 35 % y en otros casos (SI-4 y SI 5) no supera el 15 %, esto se debe a la distinta naturaleza de los inhibidores y a la distinta afinidad de cada uno de ellos por los iones estroncio.

Al igual que para los casos anteriores para cada concentración de inhibidor estudiada se puede realizar una clasificación de los distintos aditivos en función de la efectividad obtenida para cada caso. La concentración típica en los campos petrolíferos es de 20 mg/L por lo que la clasificación se realizará estudiando los valores de efectividad obtenidos para este valor de concentración, mostrados en la Tabla 4.63, a 75 °C, en medios de alta salinidad y utilizando relación de agua de mar y agua de yacimiento del 50 %.

Tabla 4.63. Efectividad de los aditivos para inhibir las incrustaciones de sulfato de bario estudiados a 20 mg/L.  
FW/SW = 1, T = 75 °C

ADITIVO	INHIBICIÓN (%)
SI-1	35,10
SI-2	35,24
SI-3	30,86
SI-4	10,29
SI-5	6,12

Atendiendo a los valores mostrados en la Tabla 4.63 se puede realizar la siguiente clasificación.

$$\text{SI-2} < \text{SI-1} < \text{SI-3} < \text{SI-4} < \text{SI-5}$$

#### 4.5.1.2. Efecto de la composición del medio

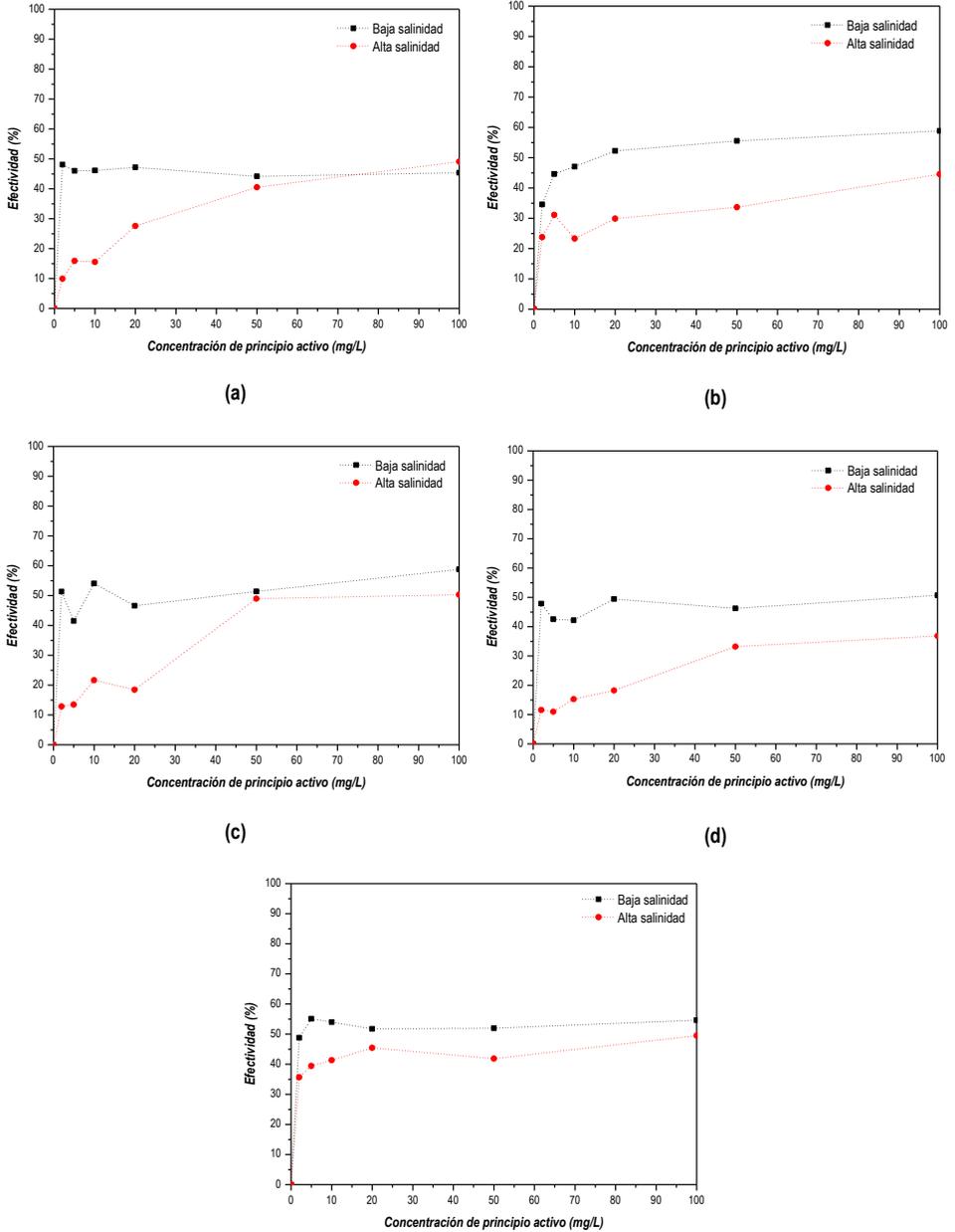
La complejidad en la composición de los distintos medios en los que se puede producir la formación de incrustaciones puede modificar drásticamente la efectividad de los distintos aditivos inhibidores de incrustaciones.



En este apartado se comparará la efectividad de los distintos inhibidores estudiados en dos medios con distinta composición y salinidad, en uno de ellos se mantendrá la composición y concentración de las disoluciones de partida tal como vienen indicadas en la norma NACE TM0374-2007, para el caso del carbonato de calcio y el procedimiento desarrollado por el grupo F.A.S.T. de la universidad de Edimburgo para el caso de sulfatos, siendo este un medio de alta salinidad en el que están presentes una elevada concentración de cloruro sódico, similar a las de aguas de mar y de yacimiento. De forma paralela se analizará la precipitación de carbonato de cálcico y sales de sulfato y el efecto de los aditivos en un medio de baja salinidad y con una composición sencilla.

En la Figura 4.116 se muestra el efecto en la efectividad para evitar la formación de incrustaciones de carbonato de calcio para cada uno de los aditivos en los dos medios descritos anteriormente a una temperatura de 75 °C y utilizando una relación entre la disolución de calcio y la disolución de bicarbonato de 1, en el intervalo de concentraciones de principio activo estudiado (2 – 100 mg/L).





(e)  
 Figura 4.115. Efecto de la composición del medio de precipitación en la efectividad de los aditivos para inhibir la precipitación de carbonato cálcico. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.

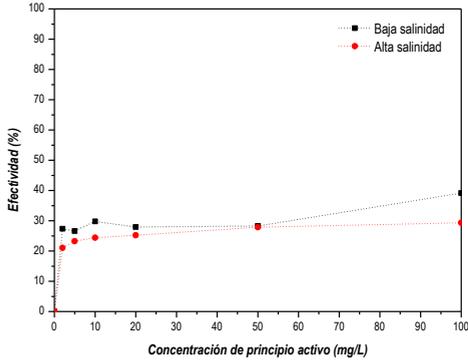


En la Figura 4.116 se muestra la evolución de la efectividad para inhibir la aparición de incrustaciones de carbonato de calcio de los distintos aditivos estudiados en función de la concentración de principio activo y en dos medios de distinta salinidad. En primer lugar cabe destacar que la tendencia observada de la efectividad obtenida por cada aditivo al aumentar la concentración de principio activo de inhibidor es similar tanto en medios de baja salinidad como en medios de alta salinidad. En ambos casos se observa un rápido crecimiento a bajas concentraciones mientras que a partir de un determinado valor de concentración de principio activo la efectividad permanece en valores constantes, por los mismos motivos expuestos anteriormente.

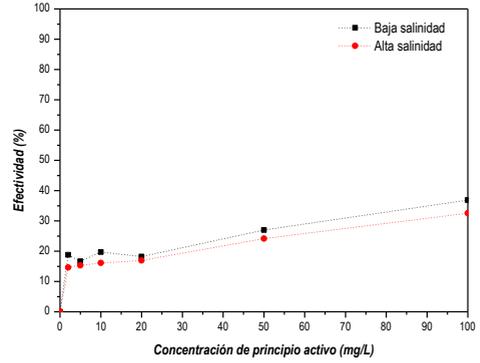
Estudiando el efecto de llevar a cabo la precipitación en medios de distinta salinidad se puede apreciar que la efectividad obtenida en medios de baja salinidad es superior a la observada en medios de salinidad elevada, principalmente a bajas concentraciones de principio activo, ya que como puede observarse se alcanzan valores constantes de efectividad máxima a valores de concentración de principio activo menores en el caso de trabajar en medios de baja salinidad. Este hecho se debe principalmente a la complejidad de los medios de alta salinidad, en los que hay presente cationes metálicos similares al calcio, como el magnesio o el sodio; la presencia de estos iones puede producir la unión del principio activo del inhibidor tanto con el calcio como con el magnesio o el sodio, provocando una competencia para complejar el calcio y evitar así el crecimiento de los cristales de carbonato cálcico. En medio de baja salinidad y composición sencilla el catión presente en mayor proporción es el calcio por lo que no existe esta competencia y aumenta la efectividad a bajas concentraciones de concentración de principio activo del inhibidor.

A continuación, en la Figura 4.117, se muestra la variación de la efectividad de los aditivos para evitar la aparición de incrustaciones de sulfato de calcio en dos medios de distintas salinidad y complejidad, a 75 °C.

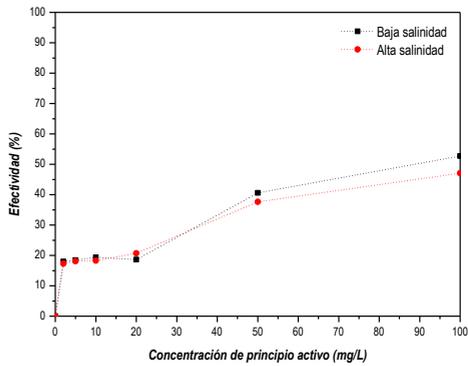




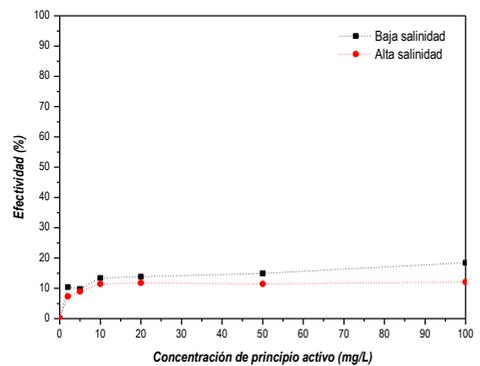
(a)



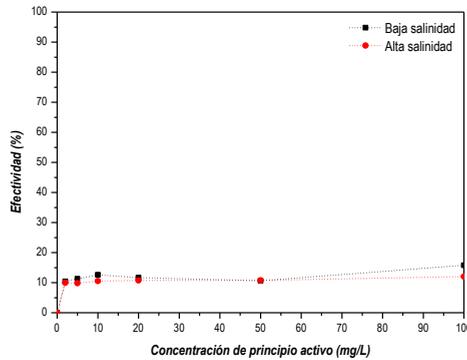
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.116. Efecto de la composición del medio de precipitación en la efectividad de los aditivos para inhibir la precipitación de sulfato de calcio. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.

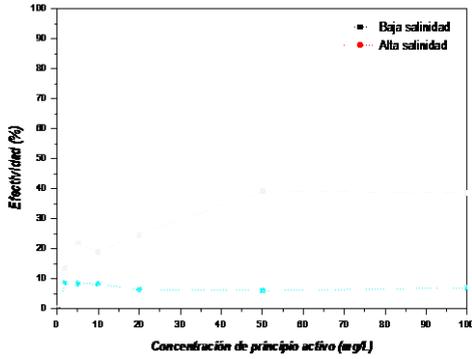


Como puede observarse la evolución de la efectividad de los distintos aditivos de inhibidores de incrustaciones para evitar la precipitación de sulfato de calcio en función de la concentración de principio activo es similar en ambos medios, produciéndose un incremento rápido a bajas concentraciones de principio activo de inhibidor y alcanzando un valor estable a partir de valores de 10 mg/L de principio activo de inhibidor.

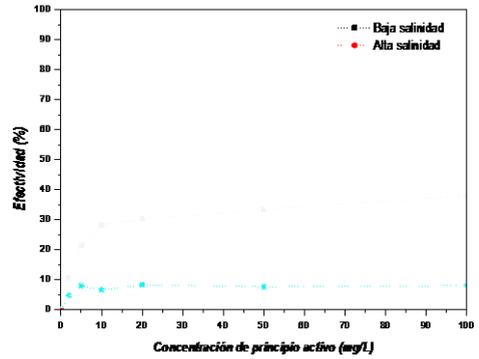
Aunque si se aprecia un ligero aumento de la efectividad de los aditivos cuando el medio en el que se produce la precipitación de sulfato de calcio únicamente está formado por agua y las especies precursoras del sulfato de calcio y medios de baja salinidad debido a la ausencia de otros cationes divalentes con los que el calcio pueda competir por complejarse con el inhibidor, la diferencia con respecto a medios de composiciones complejas y alta salinidad es en muchas ocasiones inapreciable por lo que cabe concluir que en el caso del sulfato de calcio, la salinidad y composición del medio no afecta significativamente a la efectividad de los distintos aditivos comerciales estudiados. Esto se debe a que la precipitación de las incrustaciones de sulfato (sulfato de calcio, bario o estroncio) se da de forma conjunta por lo que, en el caso del estudio de la efectividad de los distintos aditivos, la precipitación de sulfato de bario y estroncio elimina los iones divalentes que pueden provocar competencia para complejarse y evitar el crecimiento de cristales, al no haber presente iones bicarbonatos, no pueden formarse precipitados de carbonato de calcio o magnesio por lo que en este caso el magnesio actuaría como un inerte, ya que no puede precipitar la fase sólida.

En la Figura 4.118 se muestra el efecto de dos medios de distinta salinidad en la efectividad de los aditivos estudiados para evitar la precipitación de sulfato de bario,

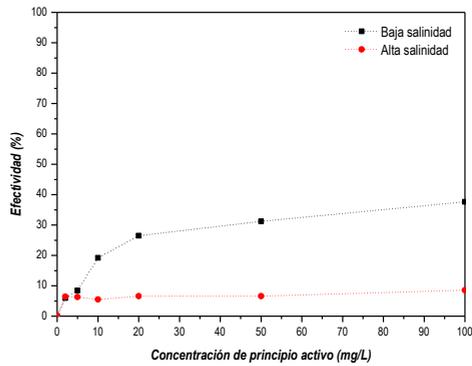




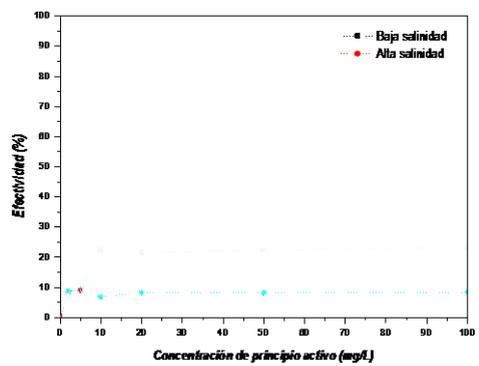
(a)



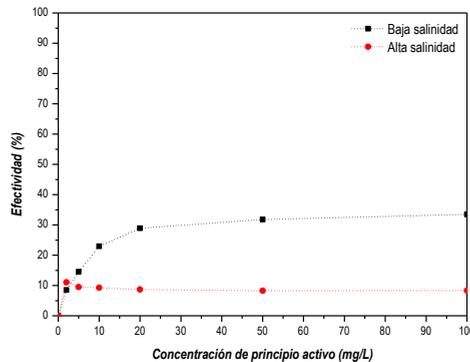
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.117. Efecto de la composición del medio de precipitación en la efectividad de los aditivos para inhibir la precipitación de sulfato de bario. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.



El aumento de salinidad del medio y una composición más complejas con un mayor número de iones presentes en las aguas provoca una disminución en la efectividad de los aditivos debido principalmente a la competencia que se da entre los iones divalentes presentes en los medios de alta salinidad por complejarse con el principio activo del inhibidor.

El comportamiento en medios de baja salinidad observado al variar la concentración de principio activo del inhibidor es el mismo que para medios de alta salinidad, aumentando rápidamente a valores bajos de concentración de principio activo y alcanzando un valor estable a partir de valores en torno a 10 o 20 mg/L. Cabe destacar que en medios de baja salinidad el valor para el que se alcanza un valor constante de efectividad es mayor que en el caso de medios de alta salinidad.

#### **4.5.1.3. Efecto de la relación Catión / Anión**

La cantidad relativa entre los cationes y aniones en solución puede modificar la precipitación de carbonato cálcico y de sales de sulfato durante la extracción de crudos de petróleo, y en función de la naturaleza y mecanismo de cada aditivo puede afectar de forma positiva o negativa a la efectividad de los distintos inhibidores estudiados.

En función de la geología del pozo de extracción esta relación puede variar en un amplio intervalo, por lo tanto a la hora de llevar a cabo una correcta elección de los aditivos utilizados para evitar la formación de incrustaciones es importante conocer el comportamiento de los aditivos frente a los cambios de la relación entre las concentración de cationes y de aniones.

En el presente apartado se estudia la variación observada en la efectividad de los distintos aditivos inhibidores estudiados, modificando la relación entre la concentración de cationes respecto a la concentración de aniones a 75 °C, en medios de alta salinidad y en un intervalo de concentraciones de principio activo comprendido entre 2 y 100 mg/L. La Figura 4.119 muestra la evolución de la efectividad de cada uno de los aditivos estudiados en las condiciones antes descritas en el caso del carbonato de calcio.



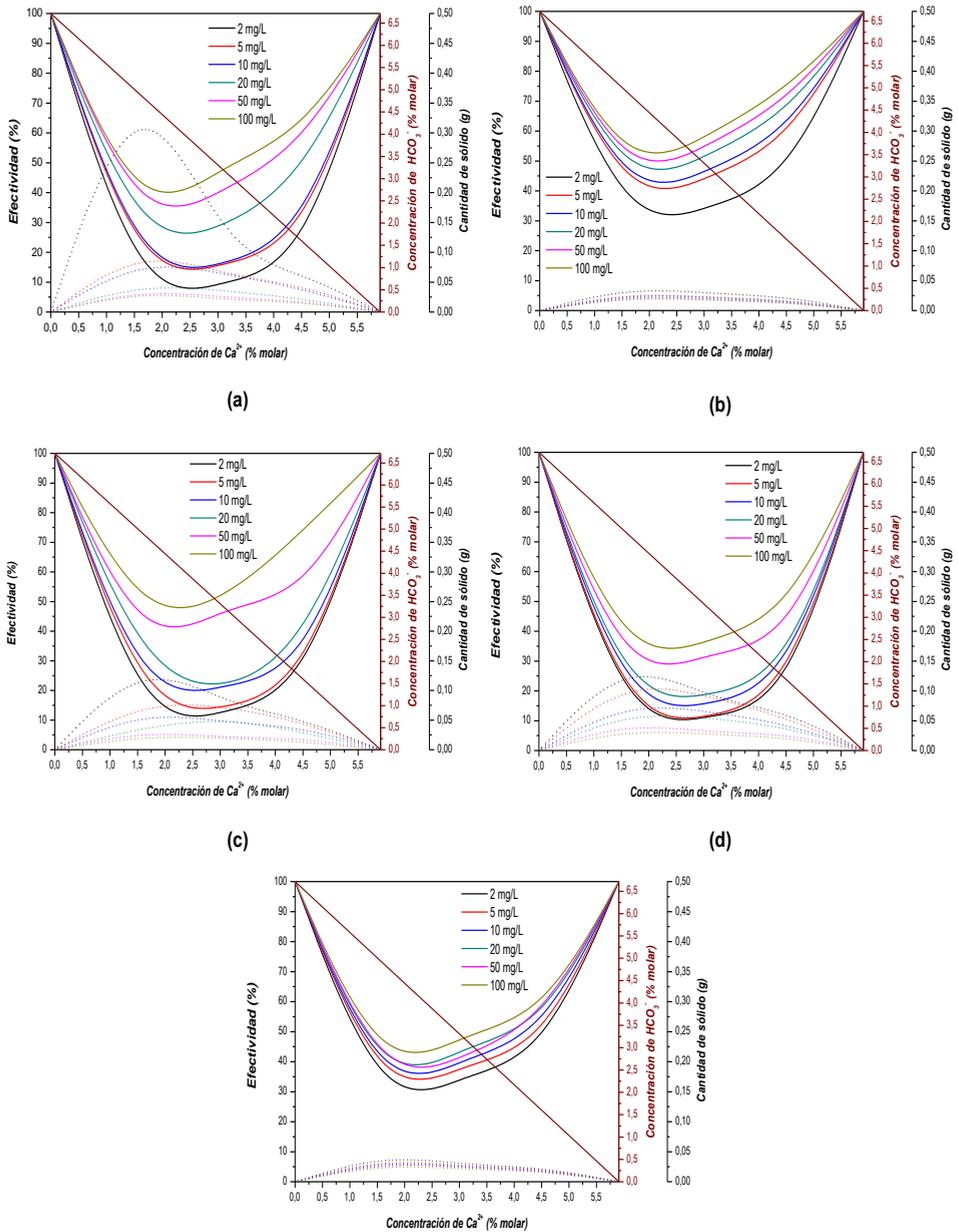


Figura 4.118. Efecto de la concentración de calcio respecto a la concentración de bicarbonato en la efectividad de los aditivos para inhibir la precipitación de carbonato cálcico. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.



En la Figura 4.119 se muestra la evolución de la efectividad de cada uno de los aditivos estudiados en las condiciones antes descritas al aumentar la concentración de calcio y disminuir la concentración de bicarbonato en el medio.

Para realizar una correcta lectura de este tipo de gráficos realizar una línea vertical en la concentración de calcio deseada, la efectividad obtenida para cada aditivo se leerá en el eje izquierdo a partir del punto de intersección de la línea vertical con cada una de las líneas continuas representadas en el gráfico. Del mismo modo la cantidad de sólido precipitado se leerá en el eje derecho exterior a partir del punto de intersección de la línea vertical correspondiente a la concentración de calcio y las curvas representadas por líneas punteadas, por último la concentración de iones bicarbonato utilizada en cada caso se obtiene a partir de la intersección entre la línea vertical y la línea oblicua leyendo su valor sobre el eje derecho interior.

Como puede observarse para todos los casos estudiados cuando la concentración de calcio es cero, es decir en el medio solo está presente los iones bicarbonato, la efectividad obtenida para evitar la aparición de incrustaciones es de un 100 %, debido a que no se puede formar ningún tipo de incrustación. A medida que la concentración de calcio va aumentando la formación y por lo tanto la aparición de precipitados de carbonato de calcio va aumentando y se produce una disminución de la efectividad de los distintos aditivos, hasta alcanzar un valor mínimo de efectividad para una determinada concentración de calcio en el medio, a partir de este punto al aumentar la concentración de calcio la efectividad de los aditivos vuelve a aumentar hasta alcanzar de nuevo una efectividad del 100 % en el momento en el que la concentración de bicarbonatos en el medio es de cero.

Esto indica que la efectividad de los distintos aditivos estudiados es mayor cuanto mayor sea la concentración de calcio respecto a la concentración de bicarbonato en el medio. Esto es debido a que el mecanismo de inhibición de los aditivos está basado en complejar los cationes metálicos y evitar su unión con los pequeños cristales ya formado evitando así el crecimiento o aglomeración de las pequeñas partículas formadas, cuanto mayor sea la cantidad de calcio en disolución el proceso de complejación se ve favorecido y por lo tanto aumenta la efectividad de los aditivos.

Estudiando las gráficas mostradas en la Figura 4.119 se observa como el mínimo de efectividad se desplaza hacia valores inferiores de concentración de calcio cuanto mayor es la concentración de principio activo de inhibidor utilizado, debido a que cuanto mayor es la concentración de inhibidor en el medio la capacidad de complejar los iones calcio es mayor incluso a bajas concentraciones de calcio.



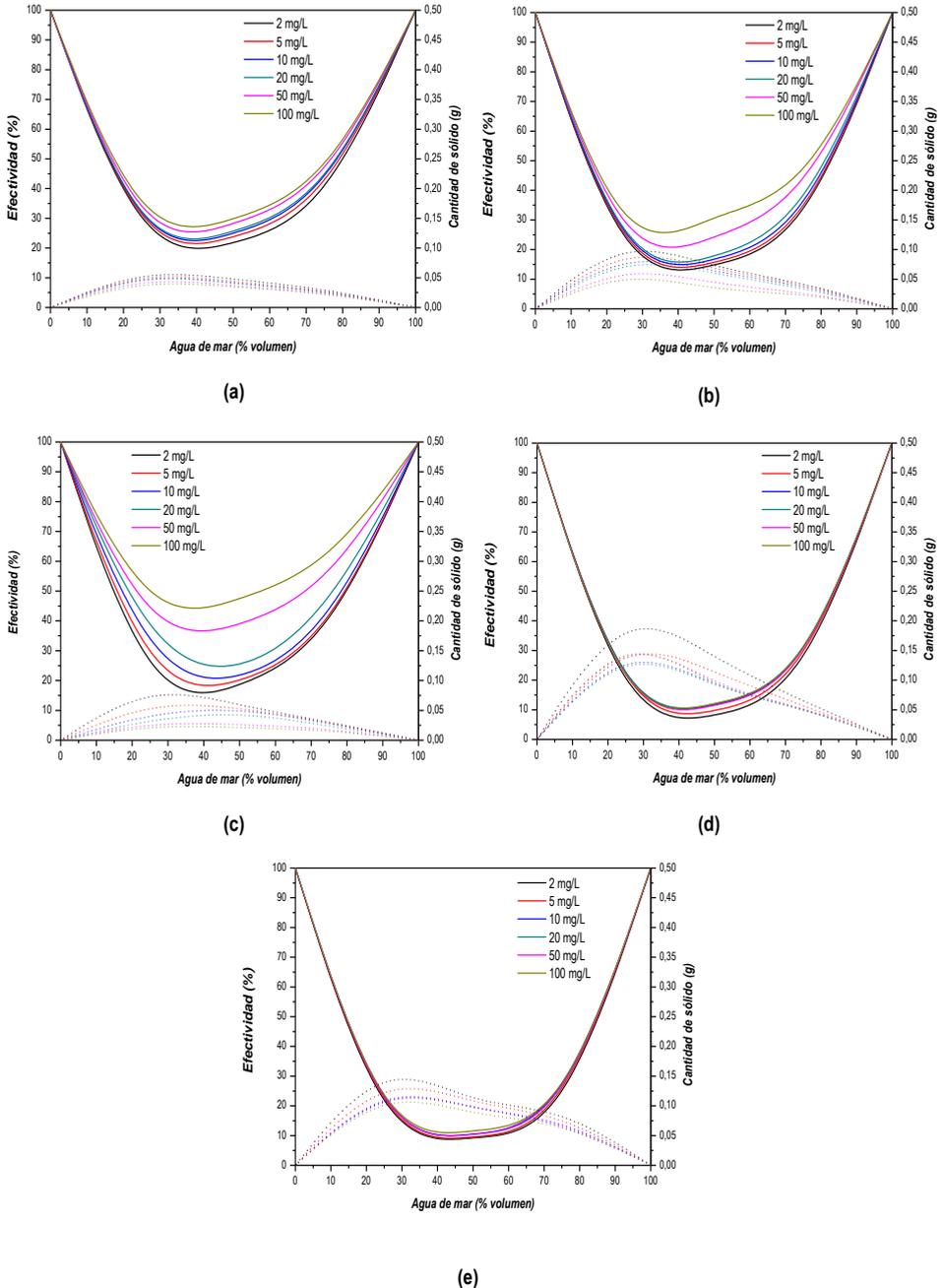


Figura 4.119. Efecto del volumen de agua de mar en la efectividad de los aditivos para inhibir la precipitación de sulfato de calcio. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.



En la Figura 4.120 se muestra la evolución de la efectividad de los distintos aditivos comerciales analizados al aumentar el porcentaje de agua de mar utilizada para provocar la precipitación del sulfato de calcio.

Como puede verse, inicialmente cuando la cantidad de agua de mar es de un 0 % la efectividad de todos los aditivos es máxima debido únicamente a que no se produce la precipitación de sulfato de calcio por no darse las condiciones de concentración de iones sulfato y de iones calcio necesaria para que se produzca la precipitación.

A continuación a medida que va aumentando la cantidad de agua de mar utilizada la efectividad de los distintos aditivos va disminuyendo, debido únicamente a que las concentraciones de sulfato y de calcio en el medio son las necesarias para que se produzca la precipitación y por lo tanto, aunque inicialmente la cantidad de sulfato de calcio formada es muy baja, los aditivos comienzan a actuar, más eficazmente cuanto mayor es la concentración de principio activo. La disminución en la efectividad de los aditivos sigue una tendencia descendente hasta alcanzar un valor mínimo, a partir del cual aunque se siga aumentando la cantidad de agua de mar y por lo tanto aumente la cantidad de sulfato en el medio lo que propiciaría la formación de sulfato de calcio precipitado la efectividad de los aditivos aumenta hasta alcanzar un valor del 100 % cuando el medio analizado está compuesto únicamente por agua de mar. Este hecho implica que los aditivos comerciales analizados presentan valores más altos de efectividad para evitar la aparición de sulfato de calcio cuando la concentración de sulfato en el medio es elevada.

Cabe destacar que en todos los casos el mínimo de efectividad alcanzado se desplaza hacia valores de porcentaje de agua de mar inferiores al aumentar la concentración de principio activo de inhibidor y provoca valores más altos de efectividad al igual que ocurría en el caso del sulfato de calcio.

En la Figura 4.121 se muestra la efectividad de cada uno de los aditivos analizados para evitar la precipitación de sulfato de bario en función del porcentaje de agua de mar utilizado a 75 °C en medios de alta salinidad en un intervalo de concentraciones de principio activo de inhibidor comprendido entre 2 y 100 mg/L



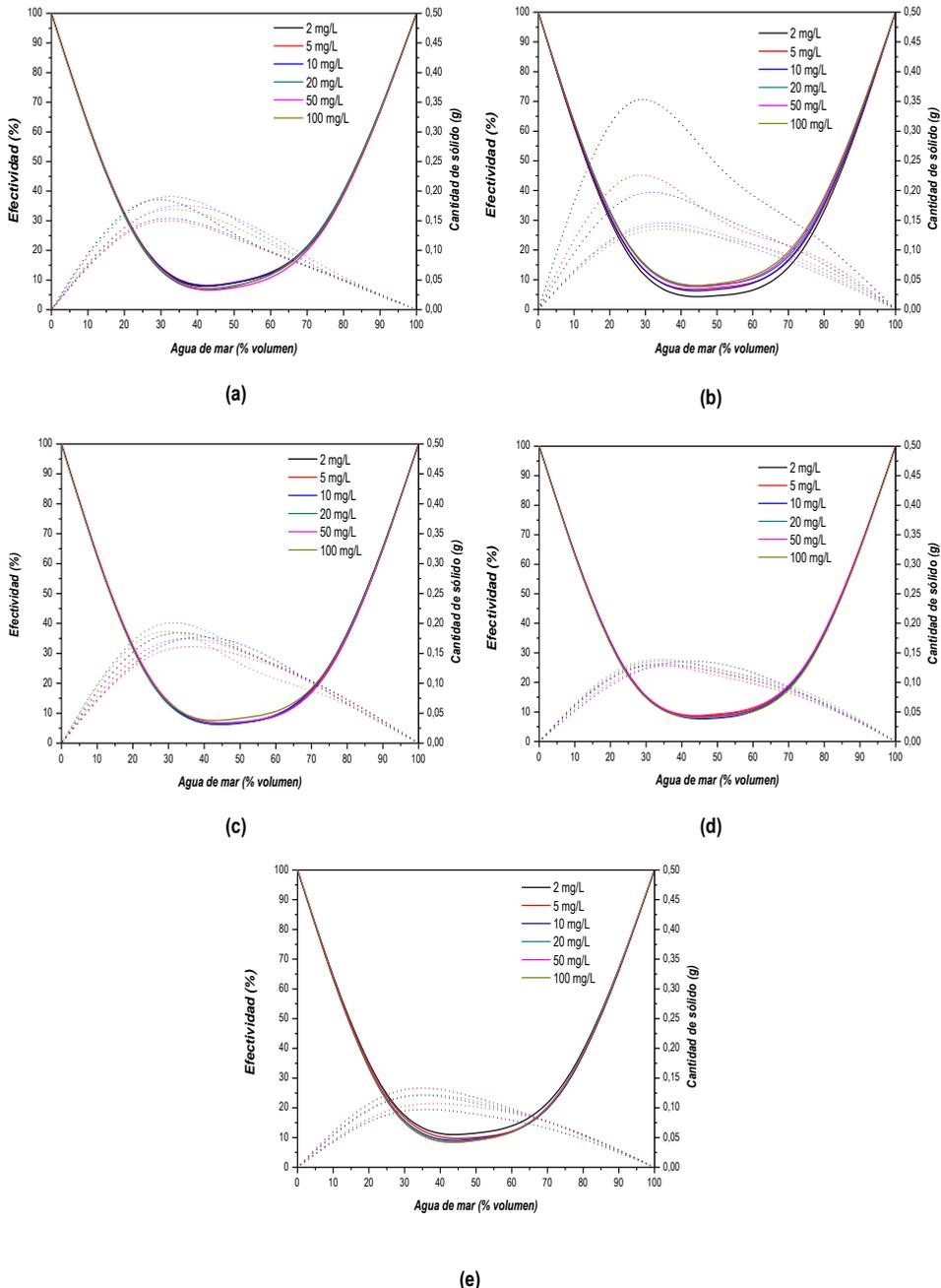


Figura 4.120. Efecto del volumen de agua de mar en la efectividad de los aditivos para inhibir la precipitación de sulfato de bario. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.

Al aumentar la cantidad de agua de mar utilizada, aumenta la concentración de sulfatos en el medio y como puede observarse en las figuras la efectividad de cada uno de los aditivos



disminuye a medida que aumenta la cantidad de agua de mar debido a que inicialmente las condiciones de concentración de iones bario y sulfato no son las adecuadas para provocar la precipitación de sulfato de bario en el medio y los aditivos actúan sobre las pequeñas proporciones de sólido formado disminuyendo su efectividad a medida que aumenta la cantidad de sólido hasta alcanzar un valor mínimo a partir del cual el aumento de la cantidad de sulfato de bario precipitada propicia un aumento en la efectividad de los aditivos, del mismo modo que pasaba en el caso del sulfato de calcio.

En este caso como se ha comentado anteriormente en la Figura 4.114 la efectividad de los aditivos no se ve modificada con el aumento de concentración de principio activo de inhibidor, este mismo hecho se observa en la Figura 4.121 en la que no se aprecian diferencias entre las distintas curvas correspondientes a cada una de las concentraciones estudiadas.

En la Figura 4.122 se muestra el efecto de la variación del porcentaje de agua de mar en la mezcla a la efectividad de los distintos aditivos inhibidores para evitar la aparición de incrustaciones de sulfato de estroncio así como la cantidad de sólido formado en cada caso (línea punteada) a una temperatura de 75 °C, en medios de elevada salinidad y complejidad y trabajando en un intervalo de concentraciones entre 2 y 100 mg/L.



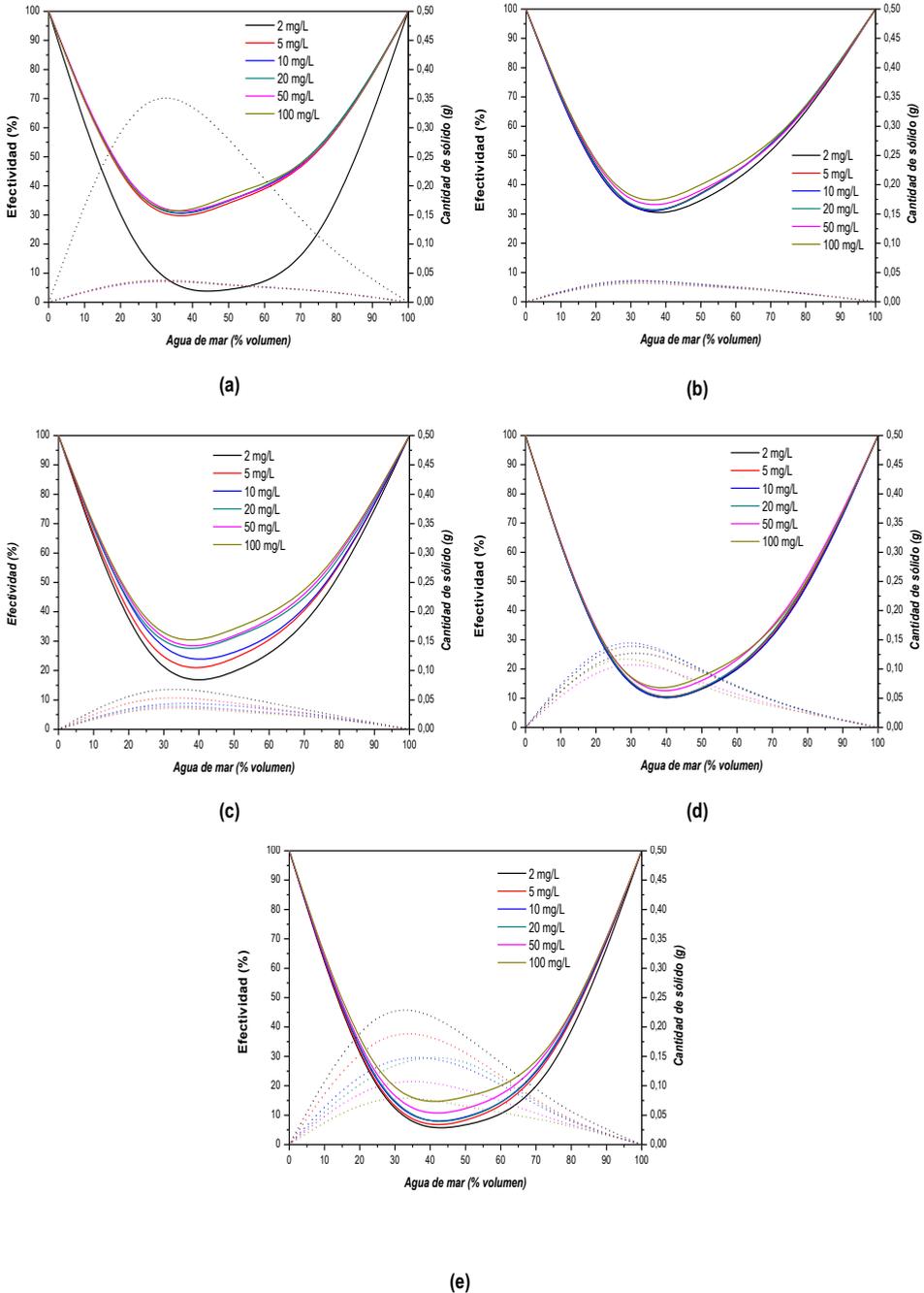


Figura 4.121. Efecto del volumen de agua de mar en la efectividad de los aditivos para inhibir la precipitación de sulfato de estroncio. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.



Como puede observarse en la Figura 4.122 el efecto de la variación de la cantidad de agua de mar respecto al agua de yacimiento es similar al observado en las otras sales estudiadas. Al igual que en estos casos cuando la cantidad de agua de mar en el medio de precipitación es de 0 % o de 100 % la cantidad de sólido precipitado es cero y por lo tanto la efectividad de los aditivos es del 100 %. A medida que aumenta la cantidad de agua de mar, la cantidad de sólido precipitado aumenta, a la vez que la efectividad de los aditivos disminuye alcanzándose un valor mínimo de efectividad en valores en torno al 40 % de agua de mar, valores para los que se alcanza aproximadamente el máximo de precipitación.

Una vez superado este valor mínimo de efectividad la precipitación de sulfato de estroncio comienza a disminuir y su efectividad aumenta hasta alcanzar nuevamente valores del 100 % cuando la cantidad de agua de mar es del 100 %.

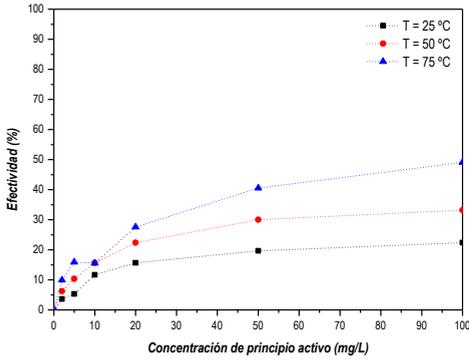
#### 4.5.1.4. Efecto de la temperatura

La temperatura a la que se produce la extracción del crudo de petróleo puede sufrir grandes variaciones a lo largo de la línea de flujo. La variación de temperatura es una de las causas principales de la aparición de incrustaciones de carbonato cálcico en los campos de extracción y afecta en gran medida a la aparición de incrustaciones de sulfato. Por lo tanto es importante conocer el efecto de las variaciones de la temperatura en la efectividad de los aditivos inhibidores de la precipitación de carbonato de calcio.

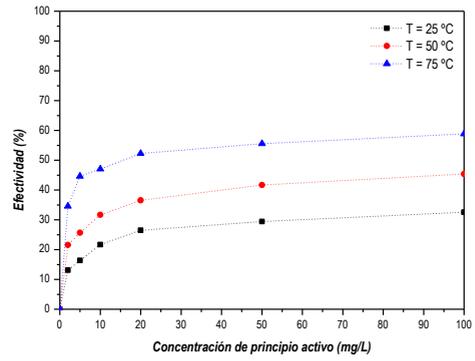
La mayoría de los pozos de extracción de crudos de petróleo se encuentran a temperaturas superiores a los 70 °C, por lo que los aditivos se formulan para que estos sean térmicamente estables a altas temperaturas y presenten una efectividad elevada con valores de temperatura cercanos o superiores.

A continuación se muestra en la Figura 4.123 la variación de la efectividad para evitar la aparición de carbonato de calcio de los aditivos analizados en función de la temperatura en medios de alta salinidad y valores de concentración de calcio y de concentración de bicarbonato iguales.

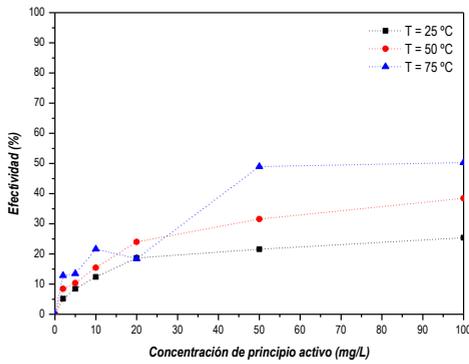




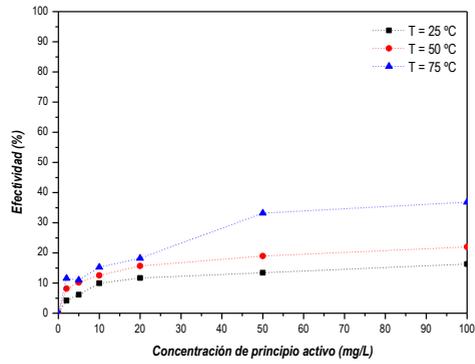
(a)



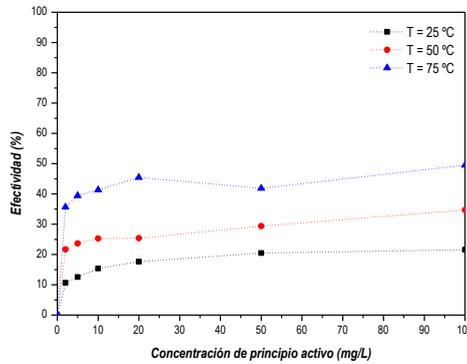
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 4.122. Efecto de la temperatura en la efectividad de los aditivos para inhibir la precipitación de carbonato cálcico. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.



En la Figura 4.123 se muestra el efecto de la temperatura en la efectividad de los aditivos estudiados en un intervalo de concentraciones de principio activo comprendido entre 2 y 100 mg/L.

Como puede observarse en todos los casos la efectividad que presentan los distintos aditivos inhibidores de la precipitación de carbonato cálcico aumenta al aumentar la temperatura a la que se produce la precipitación, como se ha comentado anteriormente la mayoría de los aditivos son formulados para que aumenten su efectividad a temperaturas elevadas.

La tendencia mostrada al aumentar la concentración de principio activo es similar en todos los casos alcanzándose un valor estable de efectividad en valores de concentración de principio activo similares para todas las temperaturas en cada uno de los aditivos.

En la Figura 4.124 se muestra la variación de la efectividad de los aditivos estudiados para evitar la aparición de sulfato de calcio en función de la temperatura a la que se produzca la precipitación en medios de elevada salinidad y con relaciones de volúmenes del 50% en un intervalo de concentraciones de principio activo de inhibidor comprendido entre 2 y 100 mg/L.



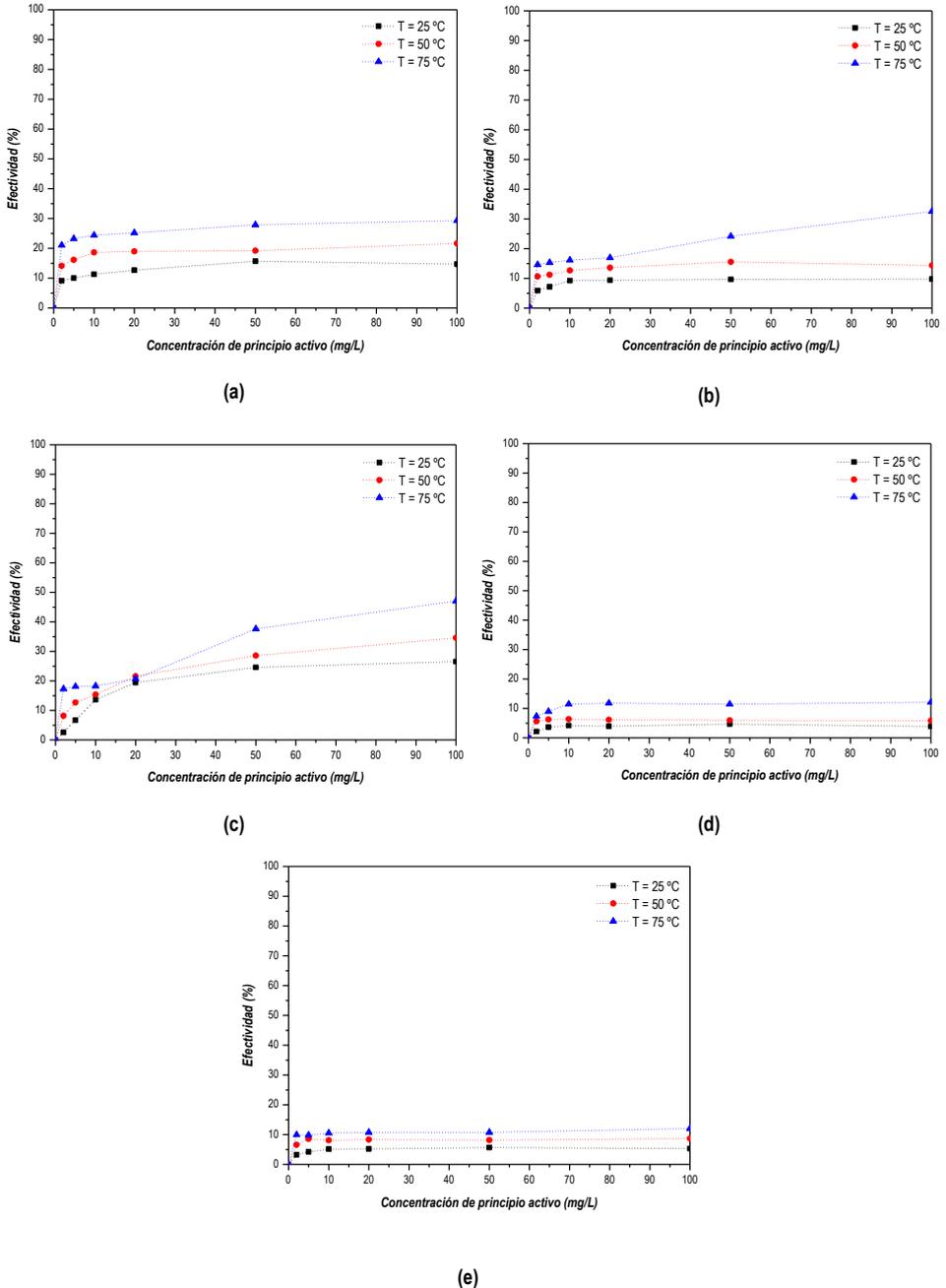


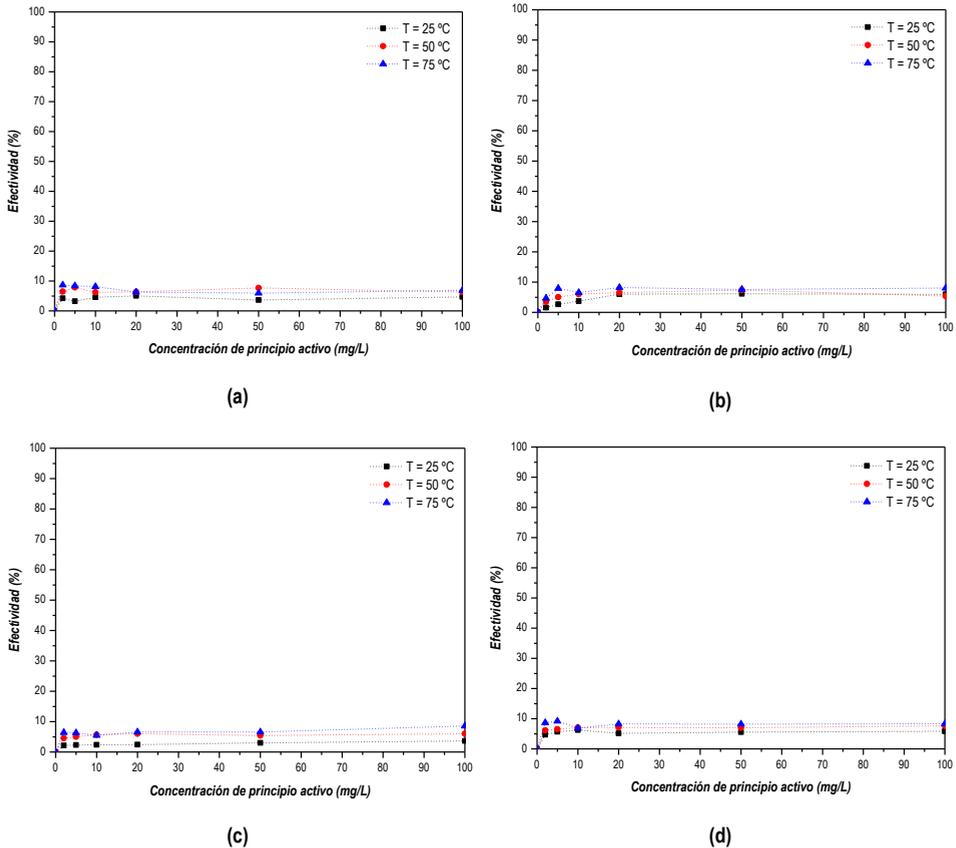
Figura 4.123. Efecto de la temperatura en la efectividad de los aditivos para inhibir la precipitación de sulfato de calcio. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.

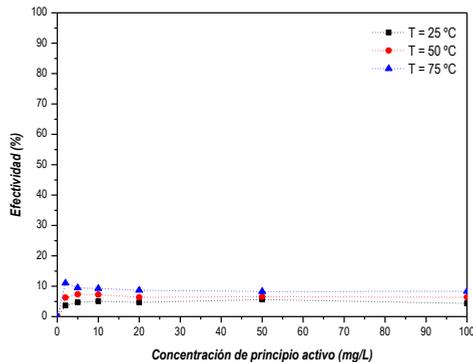
Como puede observarse al aumentar la temperatura aumenta la efectividad de los distintos aditivos, esto se debe a que, como se ha comentado anteriormente los aditivos presentan



en su formulación, compuestos que favorecen la actividad del principio activo a altas temperaturas similares a las que se producen en los pozos de extracción de crudos de petróleo.

En la Figura 4.125 se muestra el efecto de la temperatura en la efectividad de los aditivos en medios de elevada salinidad, para valores de relación de agua de mar – agua de yacimiento del 50 % y en un intervalo de concentraciones de principio activo de inhibidor comprendido entre 2 y 100 mg/L.





(e)

Figura 4.124. Efecto de la temperatura en la efectividad de los aditivos para inhibir la precipitación de sulfato de bario. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.

Como puede observarse en la Figura 4.125 el efecto de la temperatura en la efectividad de los aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones de sulfato de bario es muy pequeño, ya que las curvas de efectividad obtenidas a distintas temperaturas proporcionan valores prácticamente similares, aunque si se puede observar un ligero aumento de efectividad a temperaturas elevadas, debido a la formulación específica de este tipo de aditivos para mejorar su actividad a temperaturas similares a las de los pozos de extracción.

Las bajas diferencias de unas temperaturas a otras es una justificación más de la baja interacción existente entre los iones bario y las moléculas de principio activo de inhibidor de este tipo de aditivos.

Por último en la Figura 4.126 se muestra la variación de la efectividad de cada uno de los aditivos en la inhibición de la precipitación de sulfato de estroncio en función de la concentración de principio activo de inhibidor en un intervalo entre 2 y 100 mg/L a tres temperaturas diferentes (25, 50 y 75 °C) en medios de elevada salinidad y composición compleja, utilizando una relación de agua de mar y agua de yacimiento del 50 %.



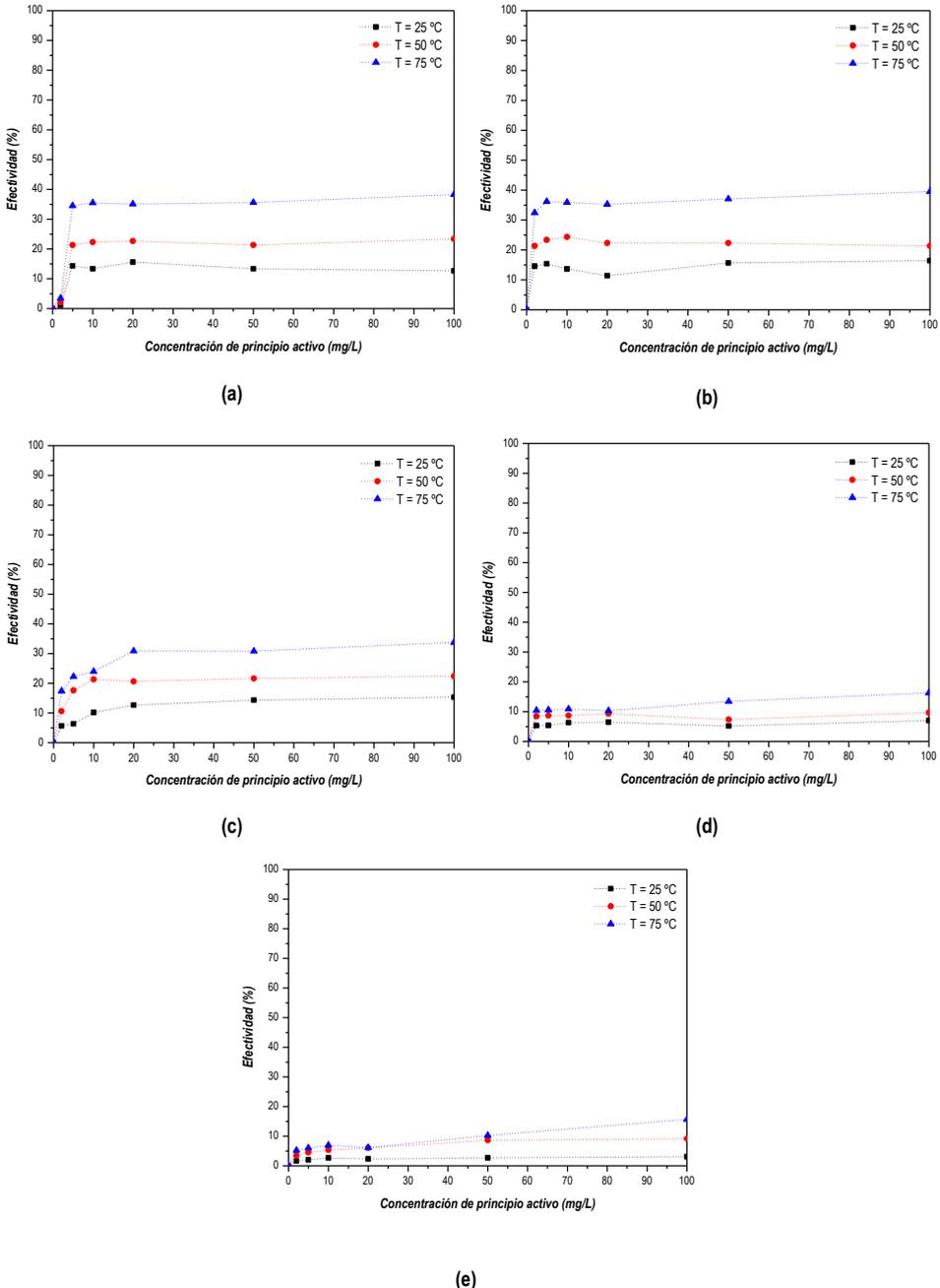


Figura 4.125. Efecto de la temperatura en la efectividad de los aditivos para inhibir la precipitación de sulfato de estroncio. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.

Debido a la formulación de los aditivos utilizados para evitar la aparición de incrustaciones en los pozos de extracción estos presentan valores de efectividad superiores



cuanto mayor es la temperatura a la que se produce la precipitación, al igual que ocurría cuando la sal estudiada era el sulfato de bario, sulfato de calcio o carbonato cálcico.

Como puede observarse en la Figura 4.126 la evolución de la efectividad de los aditivos en función de la concentración de principio activo es similar para las tres temperaturas estudiadas alcanzándose un valor constante en valores de concentración similares en los tres casos para cada uno de los aditivos estudiados.

#### **4.5.2. Estudio de la disminución de tamaños de partícula mediante difracción láser.**

Mediante la difracción láser se puede determinar de forma fiable el tamaño de las partículas de las distintas incrustaciones como se ha demostrado en el apartado anterior. Se supone que el mecanismo principal de los aditivos estudiados es inhibir el crecimiento de las distintas partículas sólidas disminuyendo su tamaño y manteniéndolas así en suspensión para que puedan ser fácilmente arrastradas y no se depositen en las tuberías y equipos de las líneas de extracción del crudo de petróleo.

En el presente apartado se analizará la efectividad de los distintos aditivos inhibidores proporcionados por REPSOL para disminuir el crecimiento de las partículas de las distintas sales insolubles que forman las incrustaciones en los campos de petróleo.

Para ello se realizará la precipitación de las distintas sales según el procedimiento descrito en el apartado 3 de materiales y procedimientos en ausencia de aditivo (blanco) y con una determinada cantidad de concentración de principio activo de cada uno de los cinco aditivos analizados. Una vez se han obtenido los distintos sólidos se analizará el tamaño de las partículas formadas mediante difracción láser y se calculará la efectividad de cada aditivo mediante la comparación del momento de orden 1 de las distribuciones obtenidas en presencia de los aditivos con el obtenido para el blanco en ausencia de inhibidor.

La mayoría de los aditivos inhibidores de tamaño de partícula actúan a través de un mecanismo mediante el cual forman un complejo con los cationes metálicos en disolución evitando su unión con los grupos aniónicos que producen la incrustación o bien evitando su unión con las partículas previamente formadas evitando así su crecimiento.

Debido a que la precipitación de los sólidos debe producirse en el propio equipo de medida, la temperatura es un factor difícil de controlar, por lo que los experimentos se han realizado todos a temperatura ambiente, además para lograr la impulsión de las partículas a



través del equipo de medición, la suspensión de carbonato cálcico en agua debe encontrarse agitada.

Los aditivos deben ser capaces de actuar en los momentos iniciales en los que se produce la formación del carbonato cálcico, por lo que no es interesante realizar un análisis del tiempo de agitación de los sólidos formados.

Una de las variables más importantes que se deben analizar a la hora de realizar un estudio del tamaño de partícula en el caso del carbonato de calcio es el estudio de la presencia o no de magnesio. Para ello se realizarán dos tandas de experimentos, una en el que la precipitación de carbonato de calcio se produce en un medio libre de magnesio (agua milli Q) y otra tanda de experimentos en los que la precipitación se produce cuando en el medio hay presente una concentración de magnesio similar a la que hay presente en las aguas de producción. Modificando la concentración de principio activo de inhibidor en cada uno de los casos.

Uno de los factores que se deben tener en cuenta a la hora de llevar a cabo un tratamiento preventivo mediante el uso de inhibidores, es el tamaño de las diferentes partículas pueden adquirir, como afecta la presencia de estos aditivos al tamaño de las partículas y por lo tanto poder determinar la efectividad de los inhibidores en función de la disminución del tamaño que provoque.

#### **4.5.2.1. Estudio del tamaño de partícula en medios de baja salinidad (milli Q)**

##### **Carbonato de Calcio**

Para evaluar la eficacia de cada aditivo en la inhibición de precipitados de carbonato cálcico se comparan ensayos llevados a cabo en las mismas condiciones en los que intervienen los diferentes aditivos.

La eficacia y la actividad de los aditivos se determina desde el punto de vista de la disminución de tamaño que producen en las partículas de carbonato de calcio con respecto al blanco de referencia, en ausencia de aditivo. Según la Ley de Stokes para una partícula con densidad constante, cuanto menor sea su tamaño, menor será su velocidad de sedimentación, pudiendo permanecer en suspensión en el seno del fluido en el que se encuentra sin depositarse en el recipiente que lo contiene. Así al obtener partículas lo más pequeñas posibles; se podría evitar, a nivel industrial, su deposición en las paredes de las tuberías y, a mayor escala, la obstrucción de las mismas, reduciendo e incluso bloqueando el flujo de petróleo a través de ellas.



A continuación, en la Figura 4.127, se muestran las distribuciones de tamaño de partícula para el blanco y para los cinco aditivos a una concentración fijada de 20 mg/L de principio activo del aditivo a temperatura ambiente y empleando agua mili Q como diluyente. Estas distribuciones corresponden a los datos obtenidos de forma instantánea.

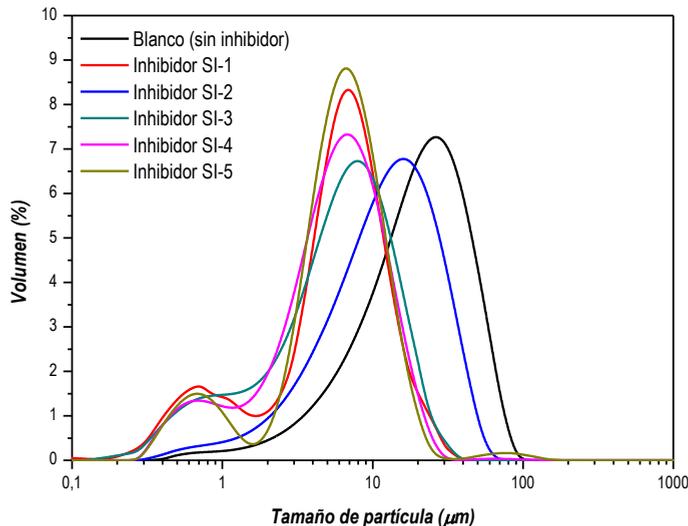


Figura 4.126. Efecto del aditivo a 20 mg/L de principio activo en la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  en agua mili Q

Como puede observarse en la Figura 4.127, la presencia de cualquiera de los aditivos estudiados en el medio de precipitación de carbonato cálcico proporciona una disminución del tamaño de partículas respecto al blanco precipitado en ausencia de aditivos, con un valor máximo de tamaño de partícula comprendido entre 20 y 30  $\mu\text{m}$ .

Analizando cada uno de los aditivos por separado se puede observar como la distribución del tamaño de partícula obtenida en presencia del aditivo SI-2 presenta una forma similar a la que se obtiene para el blanco solo que desplazada en valores de tamaño de partícula inferiores ya que el valor máximo de la distribución se alcanza para valores de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$  lo que implica una disminución del tamaño de partícula de casi el 50 % respecto al blanco.

El resto de aditivos presentan una distribución de tamaños bimodal con dos señales, una de ellas se encuentra centrada en valores bajos de tamaño de partícula (0,65  $\mu\text{m}$ ) y un segundo pico centrado en un tamaño de partícula entre 6 y 10  $\mu\text{m}$  en función del aditivo, esto implica que estos aditivos aumentan el porcentaje de partículas pequeñas y reducen el tamaño de las partículas de mayor tamaño respecto al blanco.



A continuación, del mismo modo que para el caso del blanco se muestra en la Tabla 4.64 los valores de los momentos de orden 1 calculados para cada uno de los aditivos junto a la desviación estándar, el error obtenido de realizar la medida de cada uno de los experimentos cuatro veces y la reducción del tamaño de partícula observado en cada caso respecto al blanco.

**Tabla 4.64. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en agua mili Q en presencia de cada uno de los aditivos**

Aditivo	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
Blanco	31,69	0,66	2,08	0,00
SI-1	10,82	1,08	9,98	65,86
SI-2	20,16	1,64	8,13	36,38
SI-3	9,87	1,11	11,25	68,85
SI-4	9,08	0,99	10,90	71,35
SI-5	8,86	0,75	8,47	72,04

Analizando los resultados mostrados en la Tabla 4.64 se observa una disminución del valor del momento de orden de uno de la distribución de tamaños de partícula obtenida cuando la precipitación de carbonato de calcio se realiza en presencia de cualquiera de los aditivos analizados respecto al valor obtenido a partir de la distribución de tamaños de partícula del blanco. Esto indica la efectividad de los distintos aditivos para favorecer la disminución del tamaño de partícula.

Cabe destacar que en esta ocasión el error obtenido de realizar los cálculos de las distintas medidas es superior al observado para el caso de blanco permaneciendo valores comprendidos cercanos al 10%.

Como puede observarse analizando los resultados de reducción de tamaños de partícula respecto al blanco mostrados en la Tabla 4.64 se aprecia como los aditivos que proporcionan distribuciones bimodales (SI-1, SI-3, SI-4, SI-5) conducen a valores de reducción mayores que el aditivo SI-2 cuya distribución es similar a la obtenida para el blanco, analizando la Figura 4.127 se aprecia claramente como el desplazamiento del aditivo SI-2 respecto al blanco es menor que el mostrado para el resto de los aditivos, lo que justifica claramente estos valores de porcentaje de reducción.

Para determinar el efecto de la variación de la concentración de principio activo de inhibidor en la reducción del tamaño de partículas de los precipitados de carbonato cálcico se realizan ensayos en agua milli Q con concentraciones de inhibidor en un intervalo comprendido entre 2 y 100 mg/L y se determinará mediante difracción láser la distribución de tamaños de partículas y la reducción respecto al blanco en cada uno de los casos.



En la Figura 4.128 se presentan las distribuciones de tamaño de partícula para las distintas concentraciones de aditivo indicadas, para cada uno de los aditivos.

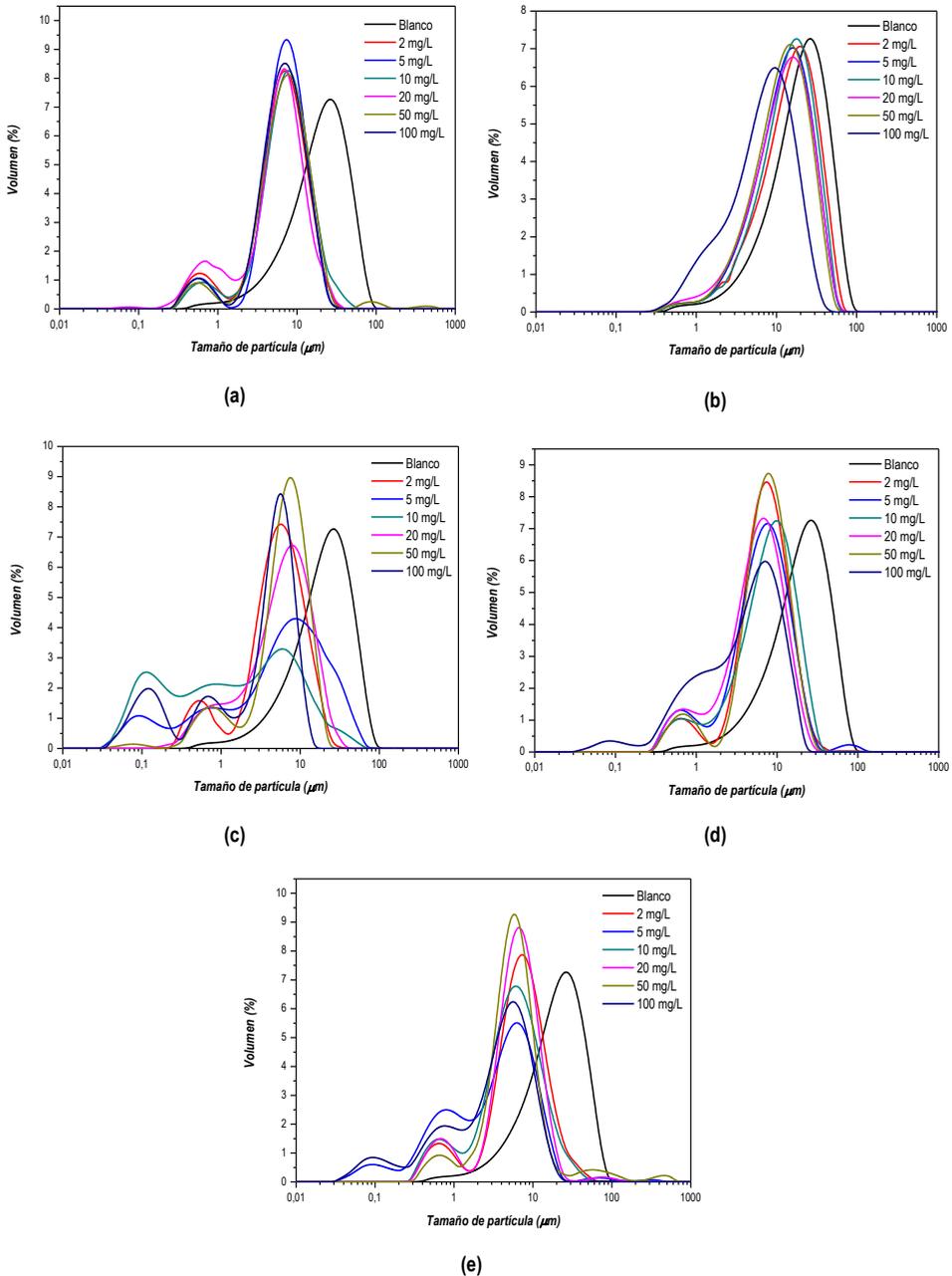


Figura 4.127. Efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de carbonato cálcico en agua milli Q. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.



En la Figura 4.128 se representa mediante las distribuciones de tamaño de partícula la disminución del tamaño de partícula de carbonato cálcico precipitado para cada uno de los aditivos estudiados. En general se observa que la presencia de cualquiera de los aditivos analizados proporciona distribuciones de tamaño de partícula desplazadas a valores de tamaños inferiores para cualquier valor de concentración pero se aprecian tendencias distintas en función del aditivo.

Para el aditivo SI-1 (Figura 4.128.a) no se observan diferencias significativas al variar la concentración de aditivo en el medio, ya que en todos los casos el aditivo proporciona una distribución bimodal con dos máximos uno centrados en valores de tamaño de partícula cercanos a  $0,6 \mu\text{m}$  y un segundo pico centrado a valores próximos a  $6 \mu\text{m}$ .

En el caso del aditivo SI-2 (Figura 4.128.b) se observa una tendencia similar a la observada para el aditivo SI-1 con la diferencia de que en este solo se observa un solo pico centrado aproximadamente en  $20 \mu\text{m}$  y se observan pequeñas diferencias entre las distintas concentraciones estudiadas principalmente para valores de  $100 \text{ mg/L}$  en los que se observa el mayor desplazamiento y una mayor proporción de partículas pequeñas, ya que se observa un pico en valores de  $1 \mu\text{m}$  para concentraciones de  $100 \text{ mg/L}$ .

Las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas para el aditivo SI-3 (Figura 4.128.c) con distintos valores de concentraciones muestran mayores diferencias principalmente en cuanto a la forma obtenida para cada una de ellas. Se observa como existen determinados valores de concentración para los que se genera una distribución de tamaños de partícula multimodal con hasta tres picos centrados a distintos valores de tamaño, además de que para estos mismo valores se observa un ensanchamiento de la distribución, mientras que para otros valores de concentración la distribución obtenida es más estrecha y solo se observan dos picos.

En los aditivos SI-4 y SI-5 (Figura 4.128.d y Figura 4.128.e) se observa un comportamiento similar al observado para el caso del aditivo SI-2 en los que no se aprecia una evolución significativa del tamaño de partícula al aumentar la concentración de principio activo de inhibidor con la diferencia de que en ambos casos se generan distribuciones bimodales con un mayor porcentaje de partículas con tamaños pequeños y un desplazamiento hacia valores más bajos de las partículas grandes.

El cálculo de los momentos de orden 1 de cada una de las distribuciones mostradas anteriormente nos permite analizar de forma más clara la variación de la reducción del tamaño de partícula respecto al blanco en función de la concentración de principio activo de cada uno de los aditivos analizados. En las tablas mostradas a continuación se muestran los valores del valor de los momentos de orden 1, la desviación estándar y el error obtenido de 4 medidas independientes



y la reducción observada respecto al blanco para cada uno de los aditivos para cada concentración estudiada

Tabla 4.65. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-1.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	31,69	0,66	2,08	0,00
2	10,72	0,97	9,05	66,17
5	10,26	0,25	2,44	67,62
10	11,72	1,40	11,95	63,02
20	9,39	1,10	11,71	70,37
50	10,82	1,67	15,43	65,86
100	9,77	0,25	2,56	69,17

Tabla 4.66. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-2.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	31,69	0,66	2,08	0,00
2	24,09	0,22	0,91	23,98
5	20,34	1,02	5,01	35,82
10	22,10	1,21	5,48	30,26
20	20,16	1,64	8,13	36,38
50	19,01	0,70	3,68	40,01
100	12,11	1,38	11,40	61,79

Tabla 4.67. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-3.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	31,69	0,66	2,08	0,00
2	9,16	0,82	8,95	71,09
5	14,32	1,54	10,75	54,81
10	7,29	0,34	4,66	77,00
20	9,87	1,11	11,25	68,85
50	8,95	0,68	7,60	71,76
100	5,04	0,66	13,10	84,10



Tabla 4. 68. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-4.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	31,69	0,66	2,08	0,00
2	10,79	0,70	6,49	65,95
5	10,81	1,15	10,64	65,89
10	11,98	1,58	13,19	62,20
20	9,08	0,99	10,90	71,35
50	10,56	0,46	4,36	66,68
100	7,49	0,23	3,07	76,36

Tabla 4.69. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-5.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	31,69	0,66	2,08	0,00
2	9,38	1,30	13,86	70,40
5	7,27	1,04	14,31	77,06
10	7,42	1,22	16,44	76,59
20	8,86	0,75	8,47	72,04
50	8,20	1,69	20,61	74,12
100	6,11	4,68	76,60	80,72

En la Figura 4.129 se encuentran representados estos valores en los que se puede observar de forma más clara la tendencia de la del momento de orden 1 para cada aditivo, en las diferentes condiciones de concentración de principio activo.



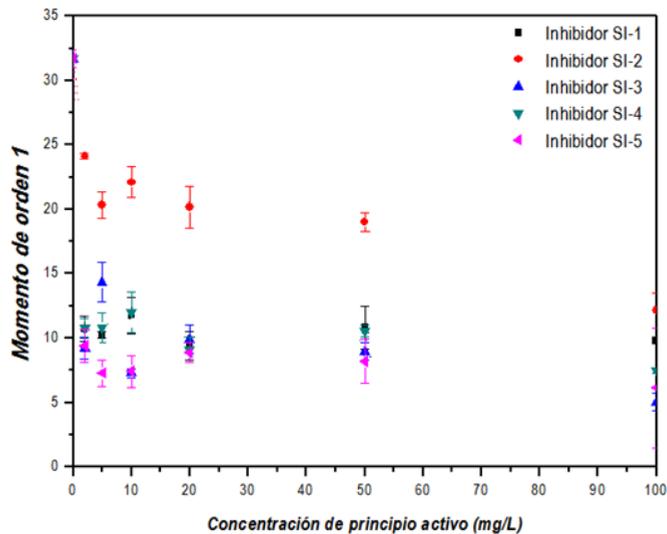


Figura 4.128. Disminución del momento de orden 1 por efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de carbonato cálcico en agua milli Q.

Analizando las tendencias mostradas en la Figura 4.129 se puede observar claramente cómo se produce una disminución del momento de orden 1 a medida que aumenta la concentración de principio activo de cada uno de los inhibidores, esto implica la disminución del tamaño de partícula en presencia de los aditivos, y se observa un aumento de la efectividad para impedir el crecimiento de partículas de carbonato de calcio a medida que la concentración es mayor.

### Sulfato cálcico

Para comprobar el efecto de los distintos aditivos en el tamaño de las partículas formadas en la precipitación de sulfato de calcio en medios de baja salinidad se realizaron diversos experimentos con cada uno de los aditivos con valores de concentración de principio activo de 20 mg/L, valor utilizado en los campos de extracción de crudo.

A continuación en la Figura 4.130 se muestra las distribuciones obtenidas para cada uno de los aditivos estudiados en las condiciones antes descritas y se comparan con la distribución proporcionada por la precipitación de sulfato de calcio en ausencia de aditivos (blanco).



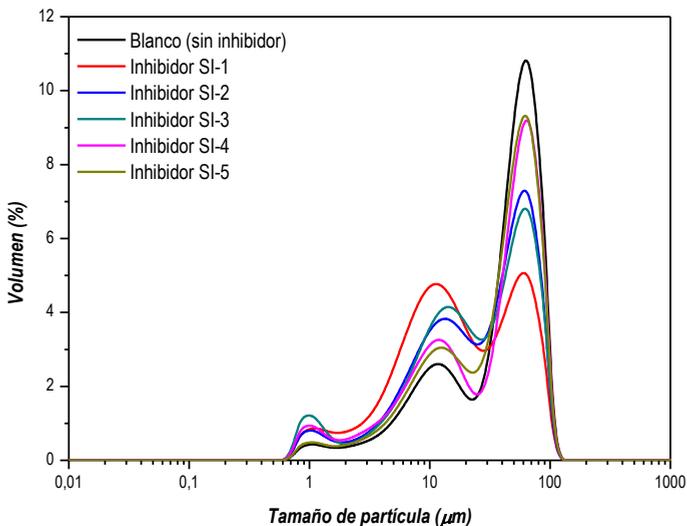


Figura 4.129. Efecto del aditivo a 20 mg/L de principio activo en la precipitación de  $\text{CaSO}_4$  en agua milli Q

Analizando la Figura 4.130 no se aprecia un desplazamiento de las curvas hacia valores de tamaños de partículas menores, sin embargo si se aprecia una disminución significativa del porcentaje de partículas cuyo tamaño es de 60  $\mu\text{m}$  y un aumento de las partículas pequeñas de con un tamaño de 10  $\mu\text{m}$ , esto indica que a pesar de que globalmente las partículas no varíen significativamente su tamaño si se produce una variación en el tamaño de la longitud larga de las partículas de sulfato de calcio, lo que indica una disminución del tamaño de partículas, proporcionando partículas cuyas dimensiones son semejantes y aproximándose a distribuciones en los que solo este presente una sola moda.

Se ve una clara diferencia entre cada uno de los aditivos analizados siendo el inhibidor SI-1 el que proporciona una mayor reducción de partículas de mayor tamaño en favor del aumento de partículas de bajo tamaño. El resto de inhibidores provocan un efecto similar aunque menos acusado.

La reducción de tamaños de partículas respecto al blanco provocada por cada uno de los aditivos puede evaluarse a partir del momento de orden uno calculado para cada una de las distribuciones. En la Tabla 4.70 se muestran los valores de los momentos de orden 1 para cada uno de los aditivos así como la reducción proporcionada calculada respecto al valor de orden 1 de la distribución del blanco.



Tabla 4.70. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de CaSO<sub>4</sub> en agua mili Q en presencia de cada uno de los aditivos

Aditivo	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
Blanco	59,91	1,73	2,89	0,00
SI-1	37,50	1,45	3,87	37,41
SI-2	47,38	0,16	0,34	20,91
SI-3	46,98	0,34	0,72	21,58
SI-4	53,83	0,97	1,80	10,15
SI-5	54,47	1,31	2,40	9,08

Analizando los datos mostrados en la Tabla 4.70 se puede observar cómo se produce una reducción efectiva del tamaño de partícula, a pesar de que gráficamente no se observe un desplazamiento hacia valores de tamaño más pequeños.

El error obtenido para cada uno de los aditivos es muy bajo, lo que indica una elevada repetibilidad de los experimentos. El error obtenido en presencia de aditivos es menor que en el caso del blanco debido a que en presencia de aditivos las partículas se aproximan más a una forma esférica y el error es menor.

Se estudió el efecto de la variación de la concentración de principio activo de inhibidor con el objetivo de analizar la posible existencia de un valor óptimo que proporcione los mejores valores de reducción de tamaños de partícula en la precipitación de sulfato de calcio. Para ello se ha determinado la distribución de tamaños de distintas partículas en presencia de valores crecientes de principio activo de inhibidor en un intervalo comprendido entre 2 y 100 mg/L.

La Figura 4.131 muestra las distintas distribuciones obtenidas para las partículas precipitadas de sulfato de calcio mediante el método propuesto con distintos valores de concentración de principio activo de cada uno de los inhibidores estudiados en medios de baja salinidad.



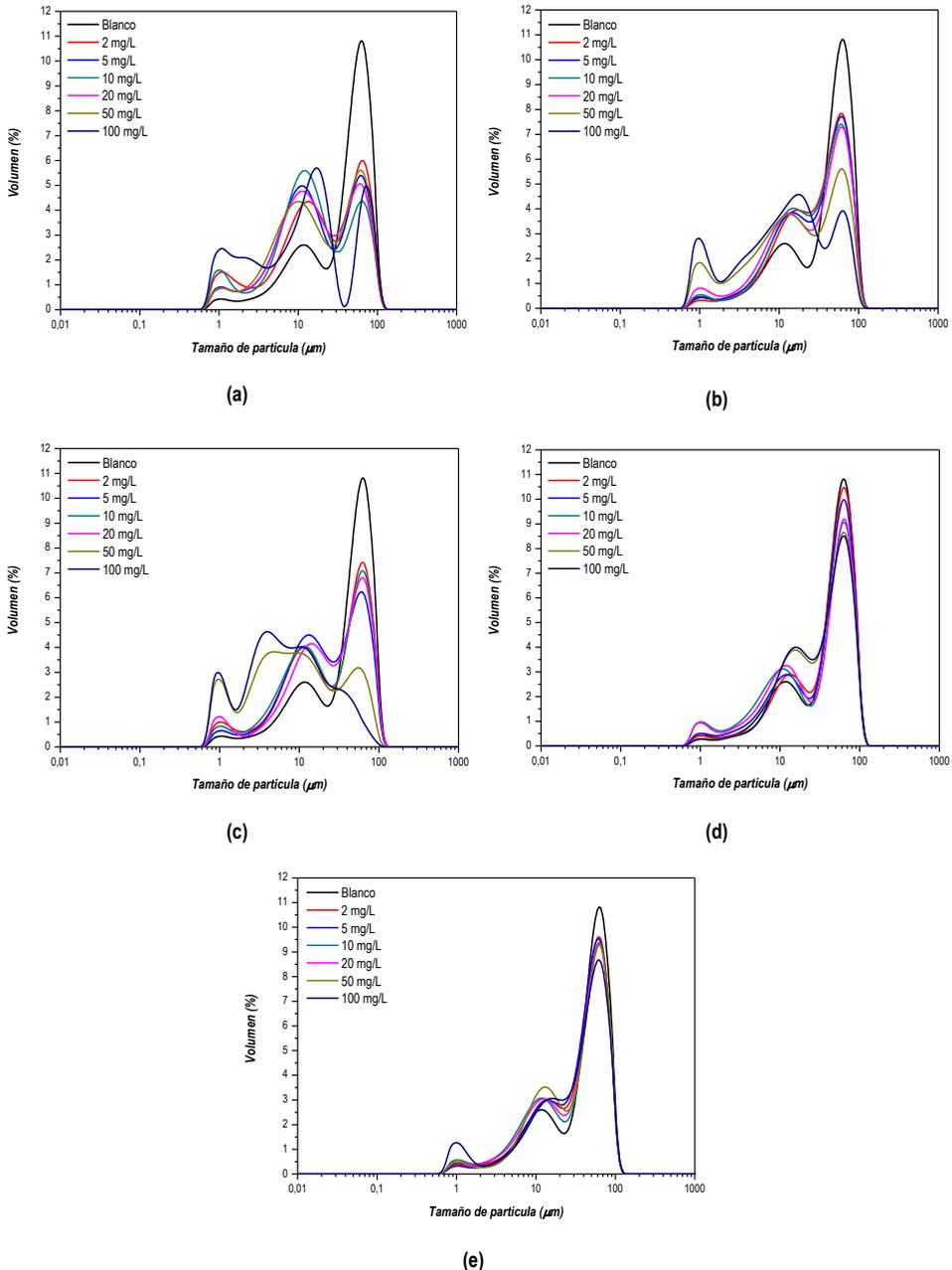


Figura 4.130. Efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de calcio en agua milli Q. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.

Analizando las gráficas mostradas en la Figura 4.131 se puede observar claramente como cada uno de los aditivos presenta un comportamiento distinto en la reducción del tamaño de partículas de sulfato de calcio. En ninguno de los casos se observa un desplazamiento claro del



tamaño de partícula hacia valores más bajos, pero en la mayoría de los casos si se aprecia un claro efecto de los aditivos en la modificación de la forma de las distribuciones y el porcentaje de partículas de tamaños grandes.

En la Figura 4.131.a se muestra el efecto del aditivo SI-1 en la precipitación de sulfato de calcio y en el tamaño de las partículas formadas durante este proceso. Se puede observar como la disminución de partículas con un valor elevado de tamaño se produce incluso para valores de concentración de 2 mg/L, aumentando esta disminución a medida que aumenta la concentración y aumentando por lo tanto las partículas con valores de 10  $\mu\text{m}$ . De hecho también se aprecia un claro efecto en las partículas de tamaños inferiores con valores comprendidos entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ , observándose un claro aumento al aumentar la concentración de inhibidor en el medio. El caso en el que se aprecia una mayor disminución de tamaños es cuando se trabaja con 100 mg/L de principio activo de inhibidor mostrando una clara dominancia de partículas de tamaños comprendidas entre 1 y 10  $\mu\text{m}$  frente a partículas con tamaños superiores.

En las Figura 4.131.b y Figura 4.131.c, correspondientes a los aditivos SI-2 y SI-3 se observa el mismo efecto que el comentado anteriormente para el aditivo SI-1 pero de forma menos acusada, a excepción del aditivo SI-3 en el que a partir de 50 mg/L se observa una clara desaparición de partículas con tamaños de 60  $\mu\text{m}$  y un ensanchamiento de las distribuciones hacia tamaños inferiores.

En las gráficas representadas en las Figura 4.131.d y Figura 4.131.e no se aprecian diferencias significativas en cuanto a la reducción del tamaño de partícula observado, en el aditivo SI-4 (Figura 4.131.d) si puede observarse un ligero desplazamiento del tamaño de partículas pequeñas hacia valores inferiores, aunque las partículas de mayor tamaño no se ven afectadas por la presencia del aditivo.

En las Tabla 4.71, Tabla 4.72, Tabla 4.73, Tabla 4.74y Tabla 4.75 se muestran los valores de los momentos de orden uno calculados para cada distribución así como la reducción del tamaño de partícula que se obtiene a partir del cálculo de los mismos y su comparación con el valor obtenido para la distribución del blanco.



Tabla 4.71. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaSO}_4$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-1.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	59,91	1,73	2,89	0,00
2	42,78	0,52	1,22	28,59
5	38,88	1,15	2,96	35,10
10	38,12	0,85	2,23	36,37
20	37,50	1,45	3,87	37,41
50	37,75	2,73	7,23	36,99
100	29,33	2,08	7,09	51,04

Tabla 4.72. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaSO}_4$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-2.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	59,91	1,73	2,89	0,00
2	49,46	0,35	0,71	17,44
5	48,78	0,43	0,88	18,58
10	48,35	0,84	1,74	19,30
20	47,38	0,16	0,34	20,91
50	41,09	0,27	0,66	31,41
100	29,15	2,09	7,17	51,34

Tabla 4.73. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaSO}_4$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-3.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	59,91	1,73	2,89	0,00
2	49,92	2,36	4,73	16,68
5	48,27	2,59	5,37	19,43
10	47,73	1,17	2,45	20,33
20	46,98	0,34	0,72	21,58
50	25,65	1,51	5,89	57,19
100	15,40	2,19	14,22	74,29



Tabla 4.74. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaSO}_4$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-4.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	59,91	1,73	2,89	0,00
2	57,09	0,78	1,37	4,71
5	56,38	1,71	3,03	5,89
10	54,43	2,39	4,39	9,15
20	53,83	0,97	1,80	10,15
50	51,07	1,32	2,58	14,76
100	50,73	1,48	2,92	15,32

Tabla 4.75. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaSO}_4$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-5.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	59,91	1,73	2,89	0,00
2	55,21	1,34	2,43	7,85
5	54,17	0,30	0,55	9,58
10	54,70	1,46	2,67	8,70
20	54,47	1,31	2,40	9,08
50	54,56	0,92	1,69	8,93
100	52,45	0,26	0,50	12,45

La representación gráfica los valores de los momentos en función de la concentración de principio activo para cada uno de los aditivos estudiados se muestra a continuación en la Figura 4.132.



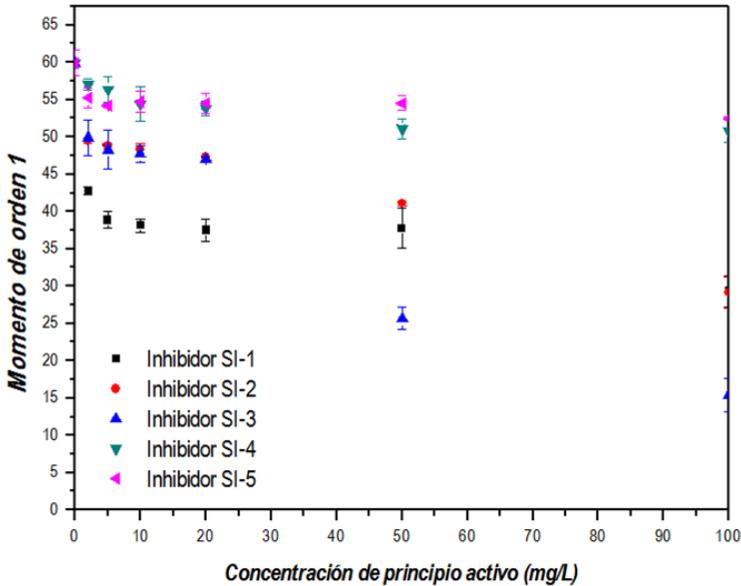


Figura 4.131. Disminución del momento de orden 1 por efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de calcio en agua milli Q.

En la Figura 4.132 se muestra claramente la disminución del momento de orden uno provocada por cada uno de los aditivos analizados. Como se ha comentado anteriormente se observa como los aditivos que producen una menor disminución del momento de orden 1 y por lo tanto una menor disminución del tamaño de partícula son los inhibidores S-4 y SI-5, en los que se observa una ligera disminución hasta valores de 10 mg/L y a continuación los valores de los momentos no se ven afectados y permanecen constante en todos el intervalo de concentraciones estudiado.

El resto de aditivos muestran una disminución del momento de orden 1 inicialmente esta disminución es más pausada y a partir de valores de concentración comprendidos entre 10 y 20 mg/L la disminución que se produce es más acusada.

### Sulfato de bario

A continuación se estudia el efecto que provocan los aditivos en la disminución del tamaño de partícula de sulfato de bario en medios de baja salinidad. Para ello se añadirá la cantidad necesaria de cada uno de los aditivos comerciales para conseguir una concentración en el medio de precipitación de 20 mg/L de principio activo de inhibidor, valor de concentración



utilizado en los campos de extracción de crudos de petróleo. Se determina el posible desplazamiento hacia valores más pequeños de las distribuciones de tamaño de partícula respecto a la distribución obtenida en ausencia de inhibidor (blanco) y se calcula la reducción obtenida en función del momento de orden uno de cada una de las distribuciones.

A continuación en la Figura 4.133 se muestra las distribuciones obtenidas para cada uno de los aditivos estudiados en las condiciones antes descritas y se comparan con la distribución proporcionada por la precipitación de sulfato de bario en ausencia de aditivos (blanco).

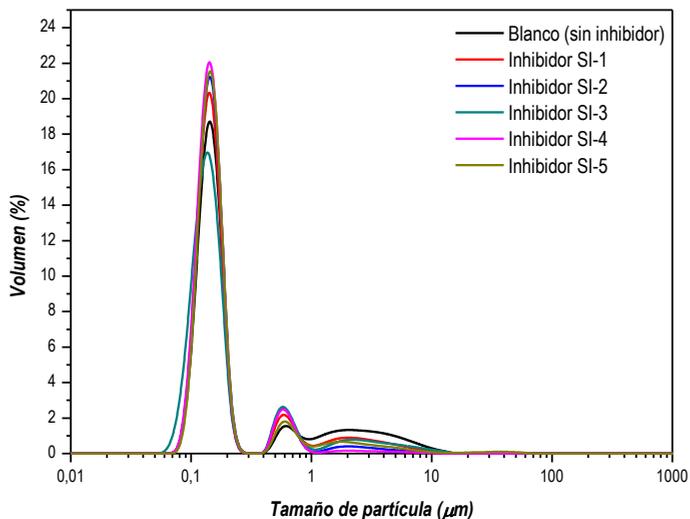


Figura 4.132. Efecto del aditivo a 20 mg/L de principio activo en la precipitación de  $\text{BaSO}_4$  en agua milli Q

A partir de la Figura 4.133, mostrada anteriormente, se observa una baja efectividad de los aditivos inhibidores en la disminución del tamaño de partícula del sulfato de bario, ya que prácticamente no se observa ningún tipo de desplazamiento en las distribuciones, obteniéndose en todos los casos distribuciones similares.

En algunos casos se aprecia un desplazamiento y una disminución del pequeño porcentaje de partículas grandes, centrándose la señal en tamaños más pequeños inferiores a 1 µm y desapareciendo aquellas partículas comprendidas entre 1 y 10 µm.

El motivo de esta baja efectividad de los aditivos en la disminución del tamaño de partícula reside en el bajo tamaño inicial de las partículas, la disminución de las partículas se ve dificultada y principalmente existen problemas de medición de partículas de valor tan bajo y la



mayoría de las partículas que se observan se encuentran en el límite inferior de medida del equipo por lo que cualquier desplazamiento hacia partículas de menor tamaño no se podrían medir de forma adecuada.

Para analizar el efecto de cada aditivo se calcula el momento de orden uno de cada una de las distribuciones obtenidas en presencia de los inhibidores y se calcula la reducción obtenida respecto al blanco. En la Tabla 4.76 se muestran los valores de los momentos de orden uno, la desviación estándar y la reducción obtenida en cada aditivo.

**Tabla 4.76. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de BaSO<sub>4</sub> en agua mili Q en presencia de cada uno de los aditivos**

Aditivo	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
Blanco	1,38	0,01	0,72	0,00
SI-1	0,91	0,01	1,10	34,06
SI-2	0,81	0,02	2,47	41,30
SI-3	1,00	0,01	1,00	27,54
SI-4	0,23	0,01	4,35	83,33
SI-5	0,86	0,02	2,33	37,68

En la Tabla 4.76 se observa la disminución del momento de orden uno de cada una de las distribuciones obtenidas en presencia de los aditivos respecto al blanco y por lo tanto se obtiene una clara reducción del tamaño de partícula de hasta el 80% para el aditivo SI-4, sin embargo, como se ha comentado anteriormente esta disminución se debe principalmente a la disminución del porcentaje de partículas de tamaños grandes y no se observa un desplazamiento global de las partículas hacia valores inferiores.

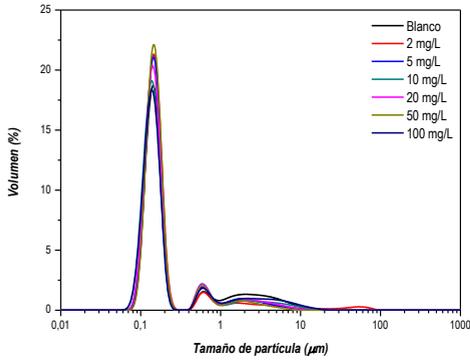
Las medidas realizadas son muy buenas ya que en todos los casos el error obtenido a partir de la realización de 3 experimentos independientes es inferior al 6%, lo que indica una buena repetibilidad del método de precipitación y medida.

Se estudió el efecto de la variación de la concentración de principio activo de inhibidor con el objetivo de analizar la posible existencia de un valor óptimo que proporcione los mejores valores de reducción de tamaños de partícula en la precipitación de sulfato de bario. Para ello se ha determinado la distribución de tamaños de distintas partículas en presencia de valores crecientes de principio activo de inhibidor en un intervalo comprendido entre 2 y 100 mg/L.

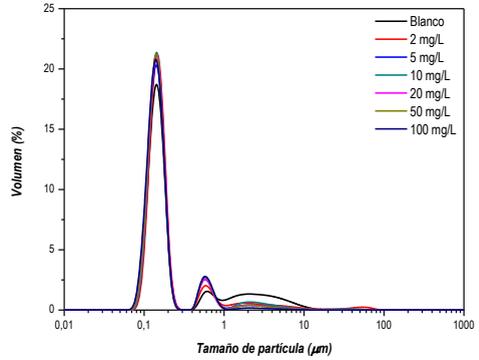
La Figura 4.134 muestra las distintas distribuciones obtenidas para las partículas precipitadas de sulfato de bario mediante el método propuesto con distintos valores de



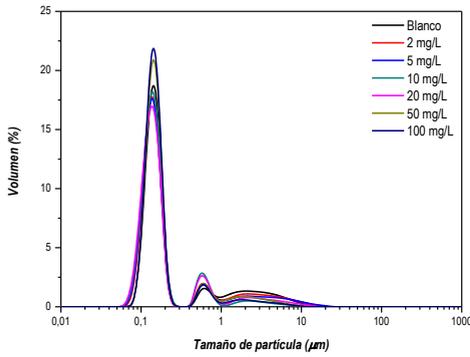
concentración de principio activo de cada uno de los inhibidores estudiados en medios de baja salinidad.



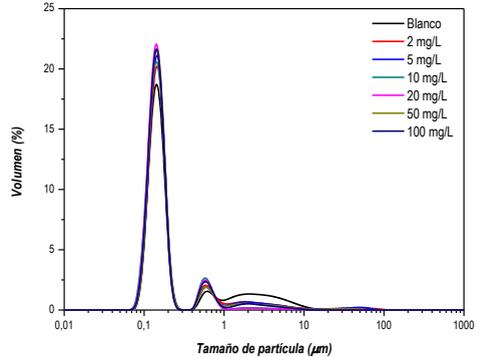
(a)



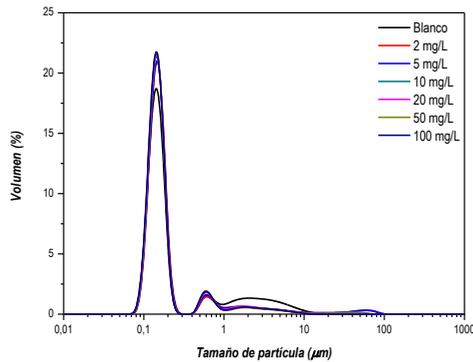
(b)



(c)



(d)



(e)



Figura 4.133. Efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de bario en agua mili Q. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.

Observando las graficas mostradas en la Figura 4.134 se puede determinar que la variación de la concentración de aditivos. Como puede apreciarse claramente en ninguno de los casos estudiados se observa una clara disminución del tamaño de partícula mayoritario.

Sin embargo se puede apreciar un aumento del porcentaje de partículas con un tamaño centrado en  $0,15 \mu\text{m}$  debido a una disminución del porcentaje de partículas de mayor tamaño, llegando casi a desaparecer las partículas con tamaños comprendidos entre 1 y  $10 \mu\text{m}$ .

En las Tabla 4.77, Tabla 4.78, Tabla 4.79, Tabla 4.80 y Tabla 4.81 se muestran los valores de los momentos de orden uno calculados para cada distribución así como la reducción del tamaño de partícula que se obtiene a partir del cálculo de los mismos y su comparación con el valor obtenido para la distribución del blanco.

Tabla 4.77. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{BaSO}_4$  en agua mili Q en presencia del aditivos SI-1.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	1,38	0,01	0,72	0,00
2	1,15	0,02	1,74	16,67
5	1,11	0,02	1,80	19,57
10	1,07	0,02	1,87	22,46
20	0,91	0,02	2,20	34,06
50	0,58	0,02	3,45	57,97
100	1,38	0,02	1,45	0,00

Tabla 4.78. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{BaSO}_4$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-2.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	1,38	0,01	0,72	0,00
2	1,28	0,01	0,78	7,25
5	0,25	0,02	8,00	81,88
10	0,91	0,02	2,20	34,06
20	0,81	0,02	2,47	41,30
50	0,72	0,02	2,78	47,83
100	0,63	0,02	3,17	54,35



Tabla 4.79. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de BaSO<sub>4</sub> en agua mili Q en presencia del aditivo SI-3.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	1,38	0,01	0,72	0,00
2	1,35	0,02	1,48	2,17
5	1,33	0,02	1,50	3,62
10	0,24	0,02	8,33	82,61
20	1,00	0,01	1,00	27,54
50	0,77	0,02	2,60	44,20
100	0,64	0,02	3,13	53,62

Tabla 4.80. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de BaSO<sub>4</sub> en agua mili Q en presencia del aditivo SI-4.

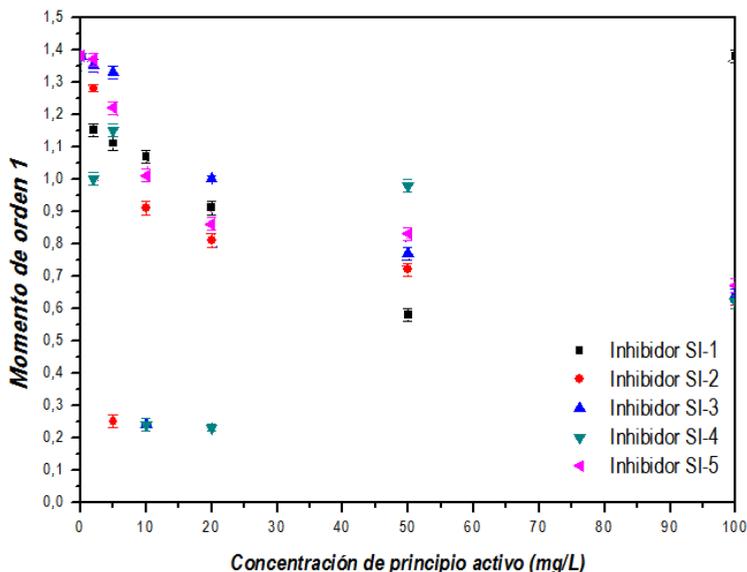
Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	1,38	0,01	0,72	0,00
2	1,00	0,02	2,00	27,54
5	1,15	0,02	1,74	16,67
10	0,24	0,02	8,33	82,61
20	0,23	0,01	4,35	83,33
50	0,98	0,02	2,04	28,99
100	0,62	0,02	3,23	55,07

Tabla 4.81. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de BaSO<sub>4</sub> en agua mili Q en presencia del aditivo SI-5.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	1,38	0,01	0,72	0,00
2	1,37	0,02	1,46	0,72
5	1,22	0,02	1,64	11,59
10	1,01	0,02	1,98	26,81
20	0,86	0,02	2,33	37,68
50	0,83	0,02	2,41	39,86
100	0,67	0,02	2,99	51,45

La representación gráfica los valores de los momentos en función de la concentración de principio activo para cada uno de los aditivos estudiados se muestra a continuación en la Figura 4.135.





**Figura 4.134.** Disminución del momento de orden 1 por efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de bario en agua milli Q.

En la Figura 4.135 se puede observar la variación del momento de orden 1 en la efectividad de la disminución de tamaño de partícula en función de la concentración de principio activo de inhibidor utilizada.

De forma global se aprecia una disminución del momento de orden 1 al aumentar la concentración lo que implica un aumento en la efectividad de los inhibidores para disminuir el tamaño de partícula del sulfato de bario.

Sin embargo la evolución obtenida para cada uno de los aditivos no sigue una tendencia clara, debido principalmente a que no se aprecia un desplazamiento importante en el porcentaje de partículas con tamaños mayoritario y la única variación que se observa es una pequeña disminución del pequeño porcentaje de partículas centradas en tamaños más grandes. Este porcentaje es, como puede observarse en la Figura 4.134, inferior al 2% por lo que no puede considerarse significativo y en muchas ocasiones se considera como parte del ruido provocado por suciedad que puede quedar retenida en la celda de medida.

Por estos motivos se concluye que la disminución del tamaño de partícula del sulfato de bario en presencia de los aditivos inhibidores no puede determinarse de forma clara mediante



difracción láser debido al pequeño tamaño del precipitado muy próximo al límite inferior de medida del equipo utilizado y no se observan los cambios de forma clara.

### Sulfato de estroncio

Para evaluar la eficacia de cada aditivo en la inhibición de precipitados de sulfato de estroncio se comparan ensayos llevados a cabo en las mismas condiciones en los que intervienen los diferentes aditivos.

La eficacia y la actividad de los aditivos se determina desde el punto de vista de la disminución de tamaño que producen en las partículas de sulfato de estroncio con respecto al blanco de referencia, en ausencia de aditivo.

A continuación, en la Figura 4.136, se muestran las distribuciones de tamaño de partícula para el blanco y para los cinco aditivos a una concentración fijada de 20 mg/L de principio activo del aditivo a temperatura ambiente y empleando agua mili Q como diluyente. Estas distribuciones corresponden a los datos obtenidos de forma instantánea.

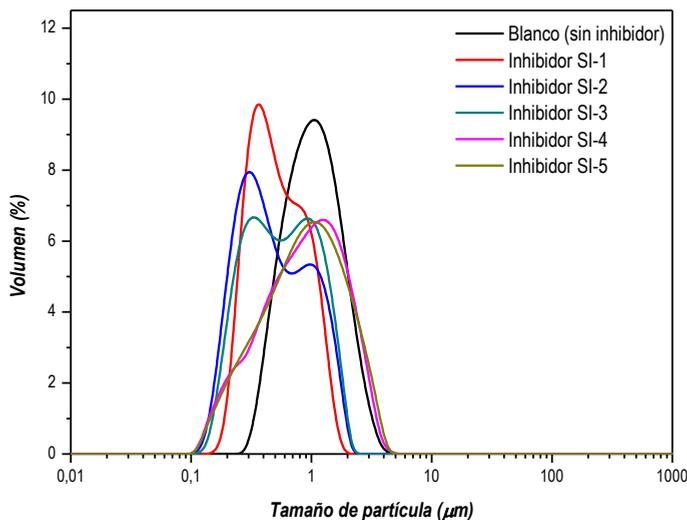


Figura 4.135. Efecto del aditivo a 20 mg/L de principio activo en la precipitación de  $\text{SrSO}_4$  en agua mili Q

Como puede observarse en la Figura 4.136, la presencia de cualquiera de los aditivos estudiados en el medio de precipitación de sulfato de estroncio proporciona una disminución del tamaño de partículas respecto al blanco precipitado en ausencia de aditivos.



Analizando cada uno de los aditivos por separado se puede observar como la distribución del tamaño de partícula obtenida en presencia de los aditivo SI-4 y SI-5 presenta una forma similar a la que se obtiene para el blanco pero presenta una mayor anchura en la zona de valores de tamaño de partícula inferiores alcanzándose valores de  $0,1 \mu\text{m}$  y se observa una clara disminución del porcentaje de partículas centradas en  $1 \mu\text{m}$ , lo que implica una clara reducción de las partículas de sulfato de estroncio en presencia de este aditivo.

El resto de aditivos presentan una distribución de tamaños bimodal con dos señales, una de ellas se encuentra centrada en valores bajos de tamaño de partícula ( $0,2 - 0,3 \mu\text{m}$ ) y un segundo pico centrado en un tamaño de partícula en  $1 \mu\text{m}$ , esto implica que estos aditivos aumentan el porcentaje de partículas pequeñas y reducen el porcentaje de las partículas de mayor tamaño respecto al blanco.

A continuación, del mismo modo que para el caso del blanco se muestra en la **Tabla 4.82** los valores de los momentos de orden 1 calculados para cada uno de los aditivos junto a la desviación estándar, el error obtenido de realizar la medida de cada uno de los experimentos cuatro veces y la reducción del tamaño de partícula observado en cada caso respecto al blanco.

**Tabla 4.82. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{SrSO}_4$  en agua mili Q en presencia de cada uno de los aditivos**

Aditivo	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
Blanco	1,45	0,04	2,76	0,00
SI-1	0,72	$4 \cdot 10^{-3}$	0,56	50,34
SI-2	0,80	$1 \cdot 10^{-3}$	0,13	44,83
SI-3	0,87	$8 \cdot 10^{-3}$	0,92	40,00
SI-4	1,37	0,08	5,84	5,52
SI-5	1,47	$2 \cdot 10^{-3}$	0,14	-1,38

Analizando los resultados mostrados en la **Tabla 4.82** se observa una disminución del valor del momento de orden de uno de la distribución de tamaños de partícula obtenida cuando la precipitación de sulfato de estroncio se realiza en presencia de cualquiera de los aditivos analizados respecto al valor obtenido a partir de la distribución de tamaños de partícula del blanco. Esto indica la efectividad de los distintos aditivos para favorecer la disminución del tamaño de partícula.

Como puede observarse analizando los resultados de reducción de tamaños de partícula respecto al blanco mostrados en la **Tabla 4.82** se aprecia como los aditivos que proporcionan distribuciones bimodales (SI-1, SI-2, SI-3) conducen a valores de reducción mayores que los



aditivos SI-4 y SI-5 cuya distribución es similar a la obtenida para el blanco, analizando la Figura 4.136 se aprecia claramente como el desplazamiento provocado por los aditivos SI-4 y SI-5 respecto al blanco es menor que el mostrado para el resto de los aditivos, lo que justifica claramente estos valores de porcentaje de reducción. En la Figura 4.137 se presentan las distribuciones de tamaño de partícula para las distintas concentraciones de aditivo indicadas, para cada uno de los aditivos.

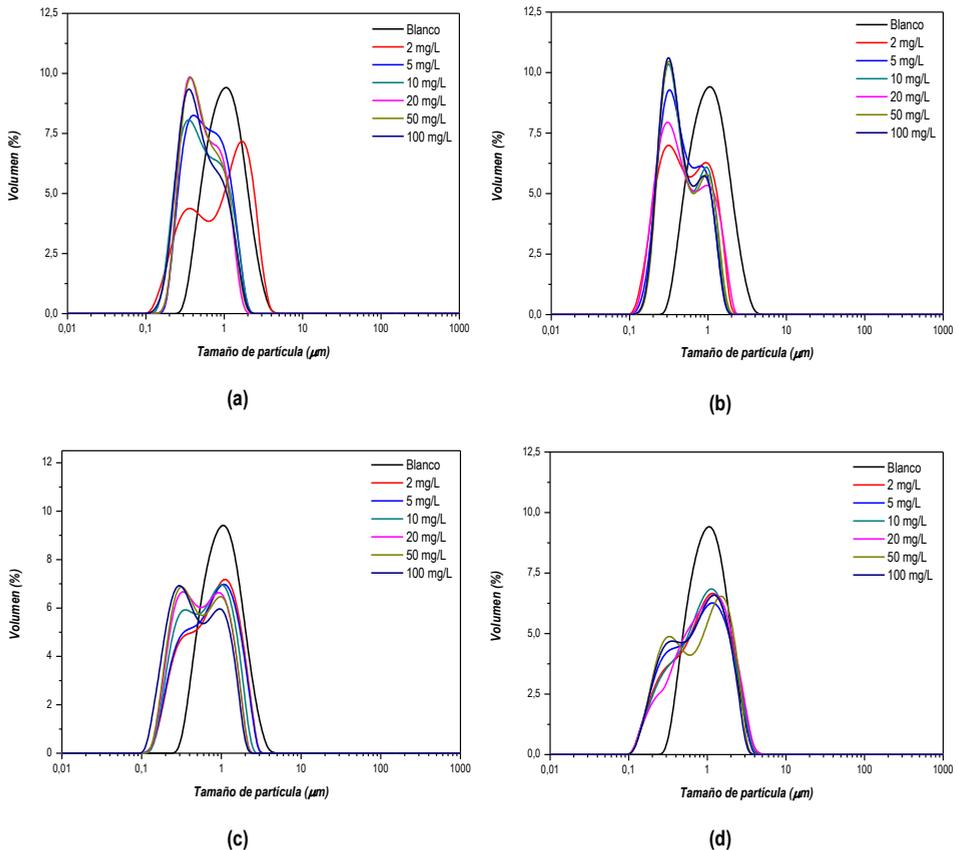
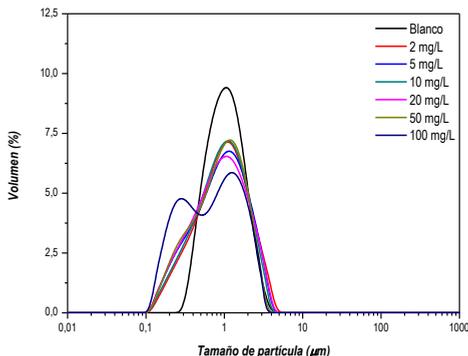


Figura 4.136. Efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de estroncio en agua milli Q. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.





(e)

Continuación Figura 4.137. Efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de estroncio en agua milli Q. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.

En la Figura 4.137 se representa mediante las distribuciones de tamaño de partícula la disminución del tamaño de partícula de sulfato de estroncio precipitado para cada uno de los aditivos estudiados. En general se observa que la presencia de cualquiera de los aditivos analizados proporciona distribuciones de tamaño de partícula desplazadas a valores de tamaños inferiores para cualquier valor de concentración pero se aprecian tendencias distintas en función del aditivo.

Para el aditivo SI-1 (Figura 4.137.a) se observan como al aumentar la concentración de principio activo de inhibidor el porcentaje de partículas con un tamaño pequeño, centrado en valores de  $0,15 \mu\text{m}$  aumenta mientras que disminuye el porcentaje de partículas centrado en  $1 \mu\text{m}$  lo que indica un claro aumento en la efectividad de este aditivo. Sobre todo se parecía un gran cambio al pasar de  $2 \text{ mg/L}$  de principio activo de inhibidor a valores de concentración mayores.

En el caso del aditivo SI-2 (Figura 4.137.b) se observa una tendencia similar a la observada para el aditivo SI-1 aumentando el porcentaje de partículas pequeñas a medida que aumenta la concentración de inhibidor.

En las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas para el aditivo SI-3 (Figura 4.137.c) con distintos valores de concentraciones se observa un comportamiento similar aunque el aumento de porcentaje de partículas de menor tamaño en detrimento de las partículas de tamaños grandes es menos acusado y por lo tanto la efectividad de reducción de tamaño de este aditivo será menor que el mostrado por los otros dos casos anteriores.

En los aditivos SI-4 y SI-5 (Figura 4.137.d y Figura 4.137.e) se observa como las distribuciones obtenidas en presencia de inhibidor presentan formas similares a las obtenidas en ausencia de inhibidor (blanco) en valores de concentraciones bajas, con un ligero aumento del



porcentaje de partículas de tamaños más pequeños. En ambos aditivos existe un valor de concentraciones a partir del cual las distribuciones obtenidas comienzan a desdoblarse proporcionando distribuciones bimodales del mismo modo que el resto de aditivos, aunque el aumento de partículas pequeñas es menor para estos aditivos que para el resto incluso a concentraciones elevadas de 100 mg/L. Esto indica que para que estos aditivos presenten una efectividad similar a la que presentan el resto de aditivos es necesario el uso de una mayor cantidad de inhibidor.

El cálculo de los momentos de orden 1 de cada una de las distribuciones mostradas anteriormente nos permite analizar de forma más clara la variación de la reducción del tamaño de partícula respecto al blanco en función de la concentración de principio activo de cada uno de los aditivos analizados. En las tablas mostradas a continuación se muestran los valores del valor de los momentos de orden 1, la desviación estándar y el error obtenido de 4 medidas independientes y la reducción observada respecto al blanco para cada uno de los aditivos para cada concentración estudiada

Tabla 4.83. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de SrSO<sub>4</sub> en agua mili Q en presencia del aditivo SI-1.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	1,45	0,04	2,76	0,00
2	1,53	0,01	0,65	-5,52
5	0,81	0,01	1,23	44,14
10	0,78	$4 \cdot 10^{-3}$	0,51	46,21
20	0,72	$4 \cdot 10^{-3}$	0,56	50,34
50	0,73	0,01	1,37	49,66
100	0,72	0,01	1,39	50,34

Tabla 4.84. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de SrSO<sub>4</sub> en agua mili Q en presencia del aditivo SI-2.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	1,45	0,04	2,76	0,00
2	0,80	$2 \cdot 10^{-3}$	0,25	44,83
5	0,71	0,01	1,41	51,03
10	0,71	$2 \cdot 10^{-3}$	0,28	51,03
20	0,80	$1 \cdot 10^{-3}$	0,13	44,83
50	0,72	0,01	1,39	50,34
100	0,66	$3 \cdot 10^{-3}$	0,45	54,48



Tabla 4.85. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{SrSO}_4$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-3.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	1,45	0,04	2,76	0,00
2	1,19	0,04	3,36	17,93
5	1,08	0,05	4,63	25,52
10	1,04	0,04	3,85	28,28
20	0,87	$8 \cdot 10^{-3}$	0,92	40,00
50	0,87	$3 \cdot 10^{-3}$	0,34	40,00
100	0,80	$5 \cdot 10^{-3}$	0,63	44,83

Tabla 4.86. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{SrSO}_4$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-4.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	1,45	0,04	2,76	0,00
2	1,36	0,01	0,74	6,21
5	1,36	0,03	2,21	6,21
10	1,35	$2 \cdot 10^{-3}$	0,15	6,90
20	1,37	0,08	5,84	5,52
50	1,29	0,02	1,55	11,03
100	1,22	0,01	0,82	15,86

Tabla 4.87. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{SrSO}_4$  en agua mili Q en presencia del aditivo SI-5.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	1,45	0,04	2,76	0,00
2	1,49	0,04	2,68	-2,76
5	1,47	0,01	0,68	-1,38
10	1,45	0,01	0,69	0,00
20	1,47	$2 \cdot 10^{-3}$	0,14	-1,38
50	1,37	0,01	0,73	5,52
100	1,24	0,01	0,81	14,48

En la Figura 4.138 se encuentran representados estos valores en los que se puede observar de forma más clara la tendencia de la del momento de orden 1 para cada aditivo, en las diferentes condiciones de concentración de principio activo.



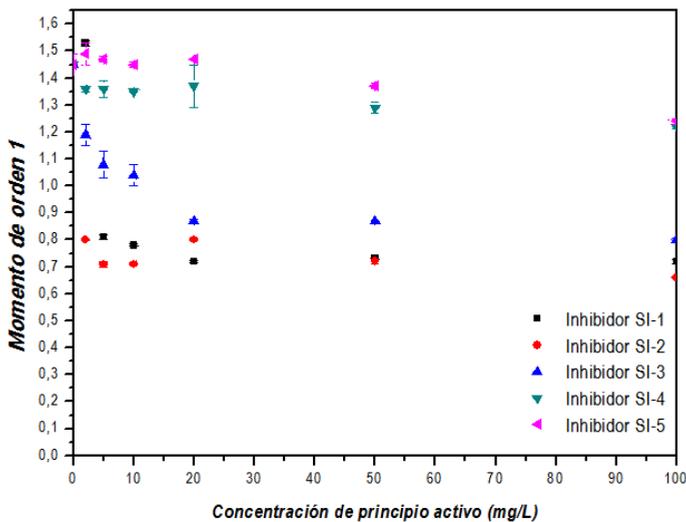


Figura 4.138. Disminución del momento de orden 1 por efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de estroncio en agua milli Q.

Analizando las tendencias mostradas en la Figura 4.138 se puede observar claramente cómo se produce una disminución del momento de orden 1 a medida que aumenta la concentración de principio activo de cada uno de los inhibidores, esto implica la disminución del tamaño de partícula en presencia de los aditivos, y se observa un aumento de la efectividad para impedir el crecimiento de partículas de carbonato de calcio a medida que la concentración es mayor.

#### 4.5.2.2. Estudio del tamaño de partícula en medios de alta salinidad

Como se ha demostrado anteriormente con las pruebas realizadas mediante el método de la botella, la efectividad de los aditivos en presencia disminuye en medios de elevada salinidad. A continuación se analizará el efecto que tienen los distintos aditivos analizados en presencia de cloruro de magnesio y como afectan al tamaño de partículas obtenido mediante los análisis de difracción láser.



## Carbonato de calcio

En la Figura 4.139 se muestran las distribuciones de partícula obtenidas para los distintos aditivos con una concentración de 20 mg/L (valor similar al utilizado en los campos de extracción de crudo de petróleo) en medios de alta salinidad y se comparan con la distribución del blanco mostrada anteriormente.

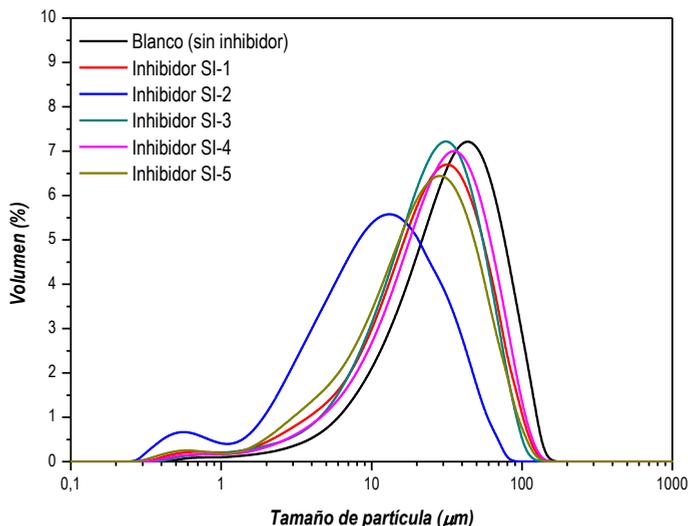


Figura 4.139. Efecto del aditivo a 20 mg/L de principio activo en la precipitación de  $\text{CaCO}_3$  en medios de elevada salinidad.

Como puede observarse en la figura anterior la presencia de los aditivos provoca un desplazamiento hacia valores de tamaños de partícula inferiores, lo que indica la efectividad de los distintos aditivos para disminuir el tamaño de las partículas de carbonato cálcico formadas mediante precipitación.

Analizando las curvas se observa como el aditivo que provoca una mayor disminución del tamaño de partículas es el aditivo SI-2. La distribución obtenida en este aditivo se trata de una distribución bimodal con dos máximos, uno de ellos centrado en valores de 10  $\mu\text{m}$  y una segunda señal centrada en valores de tamaño de partícula bajo cercanos a 0,6  $\mu\text{m}$ , lo que indica que este aditivo proporciona un desplazamiento del tamaño de partículas de las partículas de mayor diámetro y además genera un porcentaje significativo de partículas pequeñas.

El resto de inhibidores proporciona distribuciones similares a la obtenida para el blanco desplazadas a valores inferiores de tamaño sin que se aprecie un aumento significativo del porcentaje de partículas de tamaños más pequeños.



Por último al igual que en los casos anteriores se muestra en la Tabla 4.88 el momento de orden 1 calculado para cada distribución así como la desviación estándar y error calculado a partir de cuatro medidas independientes y el valor de la reducción del tamaño calculado a partir del momento respecto al valor del blanco.

**Tabla 4.88. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en medios de alta salinidad en presencia de cada uno de los aditivos**

Aditivo	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
Blanco	48,04	0,74	1,54	0,00
SI-1	28,67	3,79	13,22	40,32
SI-2	9,37	1,04	11,10	80,50
SI-3	31,98	3,79	11,85	33,43
SI-4	36,29	4,46	12,29	24,46
SI-5	23,96	3,48	14,52	50,12

Analizando los datos mostrados en la Tabla 4.88 se puede observar claramente como los aditivos inhibidores producen una disminución del tamaño de partícula observado mediante el calcula de los momentos de orden uno de las distintas distribuciones obtenidas en presencia de aditivos con concentraciones similares a las utilizadas en situaciones reales respecto a los valores obtenidos para el blanco.

Puede observarse como las distribuciones obtenidas con los aditivos que provocan un mayor desplazamiento respecto al blanco proporcionan valores de reducción del tamaño de partícula mayores que el resto, así como cabe destacar que para el caso del aditivo SI-2, en el que se obtiene una distribución bimodal la reducción del tamaño de partícula obtenida es mayor que para el resto de los aditivos.

Al igual que cuando la precipitación se realiza en agua milli Q, el error obtenido a partir de cuatro experimentos de precipitación diferentes aumenta respecto al obtenido en la precipitación del blanco hasta valores cercanos al 15 % de error. Esto implica un aumento de la dificultad para conseguir una buena repetibilidad de los resultados, aunque en estos casos todavía son valores aceptables y los resultados pueden ser utilizados como método comparativo entre los distintos aditivos.

Si comparamos estos valores con los obtenidos en el caso de la precipitación en medios de baja salinidad (agua milli Q) mostrados en la Tabla 4.64, se observa como existe un aumento en el valor del momento de orden 1 obtenido para cada una de las distribuciones con los mismos valores de concentración de principio activo de inhibidor y por lo tanto se observa en la mayoría de los casos, a excepción del aditivo SI-2, una disminución de la reducción del tamaño de partícula



obtenido por cada uno de los aditivos, lo que implica una disminución de la efectividad de los aditivos en medios de elevada salinidad del mismo modo que ocurría al estudiar la efectividad de los aditivos mediante el método de la botella.

La variación de la concentración de principio activo de inhibidor presente en el medio de precipitación se ha determinado mediante la precipitación de carbonato cálcico en medios de alta salinidad modificando la cantidad de inhibidor añadido, conociendo la pureza en principio activo de cada inhibidor, en un intervalo de concentraciones comprendido entre 2 y 100 mg/L.

En la Figura 4.140 se muestran las distintas distribuciones de tamaño de partícula obtenidas para cada uno de los aditivos analizados en el intervalo de concentraciones indicado en medios de alta salinidad comparándolas con la distribución obtenida en la precipitación de carbonato de calcio en ausencia de inhibidor (blanco).

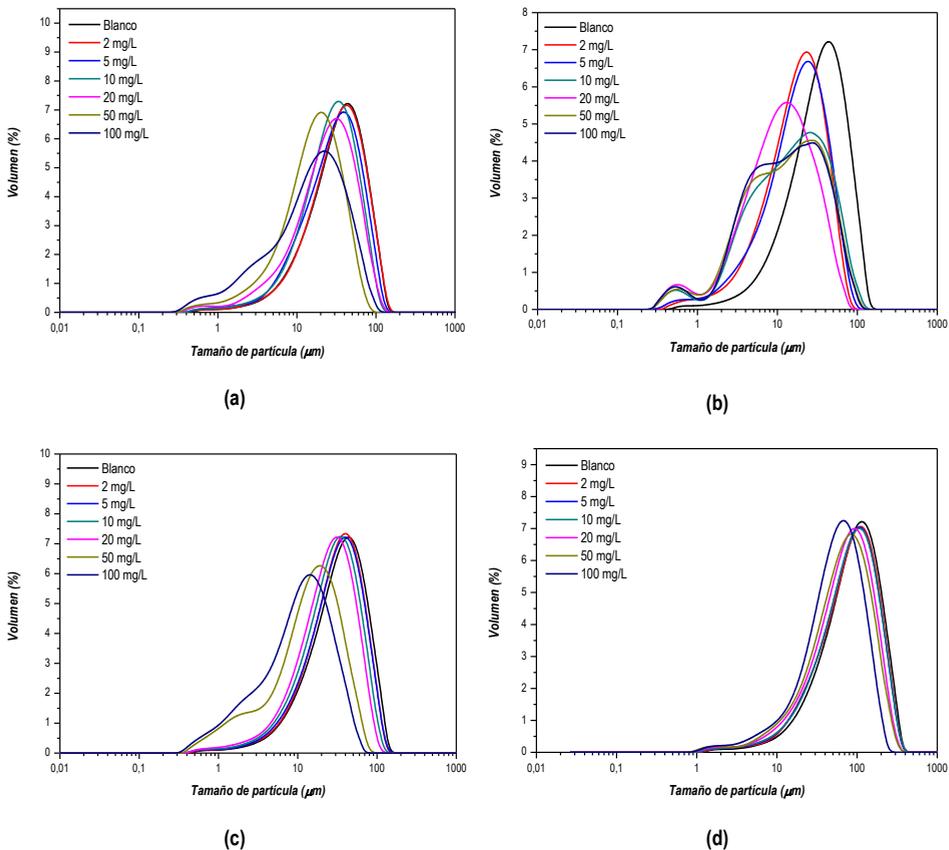
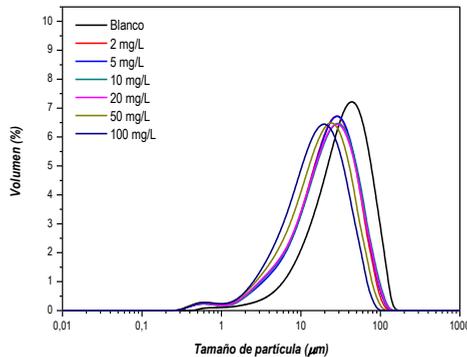


Figura 4. 140. Efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de carbonato cálcico en medios de alta salinidad. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e)



## Inhibidor SI-5.



(e)

Continuación Figura 4. 141. Efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de carbonato cálcico en medios de alta salinidad. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.

Como puede observarse analizando las distintas representaciones graficas mostradas en la Figura 4.140 los distintos aditivos producen un desplazamiento hacia menores valores de tamaño de partícula respecto a la distribución obtenida para el blanco en todo el intervalo de concentraciones estudiado.

Analizando cada uno de los aditivos por separado puede observarse como en el aditivo SI-1 (Figura 4.140.a) el desplazamiento obtenido cuando se trabaja con valores de concentraciones inferiores a 20 mg/L es muy pequeño, llegando a valores (2 mg/L) en los que no se aprecia un desplazamiento claro respecto al blanco. Para valores de 50 y 100 mg/L de principio activo de inhibidor se aprecia un mayor desplazamiento y en el último caso un aumento del porcentaje de partículas de tamaños pequeños comprendidos entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ .

El aditivo SI-2 (Figura 4.140.b) muestra valores de desplazamiento mayores en función de la concentración y se observa cómo a partir de un determinado valor de concentraciones, aproximadamente 10 mg/L, las distribuciones obtenidas se ensanchan hacia valores de tamaño de partícula inferiores obteniéndose distribuciones bimodales como se ha comentado anteriormente. Cabe destacar que a partir de 20 mg/L las distribuciones obtenidas para mayores valores de concentración son muy similares entre ellas y por lo tanto la reducción y la efectividad no se verán afectadas por aumentos de concentración.

En la Figura 4.140.c se muestran las distribuciones obtenidas para el aditivo SI-3 para distintos valores de concentración de principio activo. Del mismo modo que le ocurre al aditivo SI-1 para valores de concentración inferiores a 20 mg/L el desplazamiento observado respecto al blanco es muy pequeño, obteniendo distribuciones muy similares entre ellas en cuanto a forma y



tamaño. Para valores de concentración superiores, las distribuciones se encuentran desplazadas a menores tamaños de partículas y se ensanchan hacia valores de tamaños de partículas inferiores aumentando por lo tanto el porcentaje de partículas con tamaños más pequeños.

El aditivo SI-4 (Figura 4.140.d) no provoca un desplazamiento significativo de las distribuciones de tamaño de partícula respecto al blanco hasta alcanzar valores de concentración de 100 mg/L, en cuyo caso, el desplazamiento observado es inferior al mostrado por el resto de aditivos en la mayoría del intervalo de concentraciones estudiado, por lo que claramente este aditivo proporcionaría valores de efectividad inferiores.

Por último en la Figura 4.140.e se muestran las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas mediante precipitación de carbonato cálcico en presencia de distintos valores de concentración del aditivo SI-5. Como puede observarse el desplazamiento de las curvas hacia valores más pequeños se produce prácticamente a valores de concentración bajos, manteniéndose aproximadamente constante durante todo el intervalo de concentraciones estudiado, aunque si puede apreciarse un ligero desplazamiento y ensanchamiento de las curvas al aumentar la concentración de inhibidor.

Analizando los momentos de orden 1 mostrados en las Tablas 4.89, 4.90, 4.91, 4.92 y 4.93 podemos observar de forma más clara la tendencia de reducción obtenida al aumentar la concentración de los distintos aditivos inhibidores.

**Tabla 4.89. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de CaCO<sub>3</sub> en medios de alta salinidad en presencia del aditivo SI-1.**

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	48,04	0,74	1,54	0,00
2	46,60	3,39	7,27	3,00
5	42,72	2,60	6,09	11,07
10	37,27	2,97	7,97	22,42
20	28,67	2,79	9,73	40,32
50	20,63	2,80	13,57	57,06
100	15,29	2,20	14,39	68,17



Tabla 4.90. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en medios de alta salinidad en presencia del aditivo SI-2.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	48,04	0,74	1,54	0,00
2	22,72	2,46	10,83	52,71
5	20,65	2,71	13,12	57,01
10	9,5	0,59	6,21	80,22
20	9,37	1,04	11,10	80,50
50	7,94	1,16	14,61	83,47
100	7,85	0,77	9,81	83,66

Tabla 4.91. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en medios de alta salinidad en presencia del aditivo SI-3.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	48,04	0,74	1,54	0,00
2	44,66	2,21	4,95	7,04
5	43,11	3,02	7,01	10,26
10	36,93	3,56	9,64	23,13
20	31,98	3,79	11,85	33,43
50	13,42	1,34	9,99	72,06
100	9,34	0,53	5,67	80,56

Tabla 4.92. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en medios de alta salinidad en presencia del aditivo SI-4.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	48,04	0,74	1,54	0,00
2	45,60	2,77	6,07	5,08
5	44,17	2,90	6,57	8,06
10	43,32	3,52	8,13	9,83
20	36,29	4,46	12,29	24,46
50	29,58	2,72	9,20	38,43
100	26,51	2,55	9,62	44,82



Tabla 4.93. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaCO}_3$  en medios de alta salinidad en presencia del aditivo SI-5.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	48,04	0,74	1,54	0,00
2	21,98	2,52	11,46	54,25
5	23,67	2,50	10,56	50,73
10	23,73	2,27	9,57	50,60
20	23,96	2,48	10,35	50,12
50	17,99	2,25	12,51	62,55
100	14,68	2,61	17,78	69,44

La representación gráfica de estos valores para cada uno de los aditivos en función de la concentración de principio activo de inhibidor se muestra en la siguiente figura.

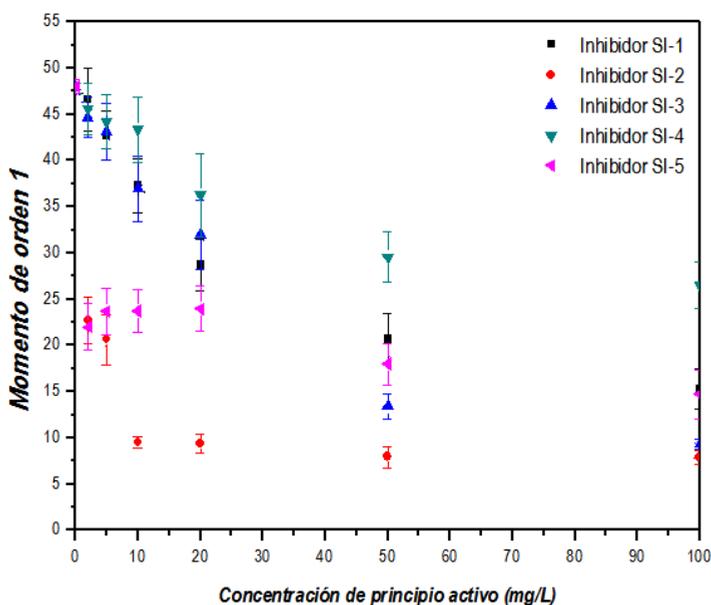


Figura 4. 142. Disminución del momento de orden 1 por efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de carbonato cálcico en medios de alta salinidad.

A medida que aumenta la concentración de principio activo de cada uno de los inhibidores puede observarse como el valor del momento de orden 1 calculado a partir de las distribuciones de tamaño de partícula mostradas anteriormente disminuye, lo que implica una



reducción en el tamaño de partícula respecto al blanco y un aumento de la efectividad de los aditivos.

Como se ha observado anteriormente el aditivo que proporciona valores más bajos del momento 1 es el aditivo SI-2 mientras que el SI-4 es el aditivo que menores disminuciones provoca.

Atendiendo a los valores de reducción mostradas en la Tabla 4.88 correspondiente a valores de concentración de principio activo de inhibidor de 20 mg/L en medios de elevada concentración puede llevarse a cabo una clasificación de la efectividad de los distintos aditivos estudiados en condiciones similares a las de campo.

$$\text{SI-2} < \text{SI-5} < \text{SI-3} < \text{SI-1} < \text{SI-4}$$

### Sulfato cálcico

A continuación se analiza el efecto de los distintos aditivos inhibidores en el tamaño de las partículas de sulfato de calcio en medios de elevada salinidad en presencia de 20 mg/L de concentración de principio activo de cada uno de los aditivos analizados. Las distribuciones de tamaño de partícula obtenida se muestran en la Figura 4.142 y se comparan con la distribución obtenida en ausencia de aditivos.

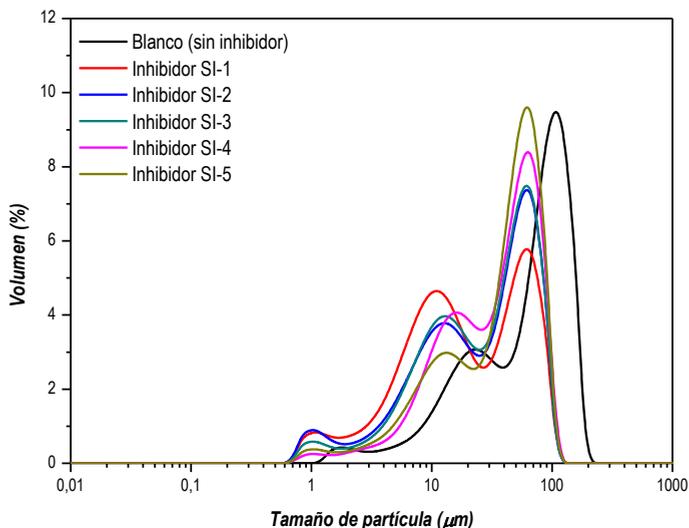


Figura 4.143. Efecto del aditivo a 20 mg/L de principio activo en la precipitación de  $\text{CaSO}_4$  en medios de alta salinidad



Las distribuciones representadas en la Figura 4.142 en presencia de 20 mg/L de inhibidor se encuentran desplazadas respecto a la distribución del blanco hacia valores más pequeños de tamaño de partícula, además de provocar una disminución del porcentaje de partículas correspondiente a la dimensión larga mientras que se produce un aumento del tamaño correspondiente a la dimensión corta de las partículas de sulfato de calcio. Estos hechos demuestran la efectividad de los aditivos para disminuir el tamaño de las partículas de sulfato de calcio y por lo tanto para evitar la formación de incrustaciones en los procesos de extracción de crudos de petróleo.

La mayoría de los aditivos proporcionan distribuciones bimodales en las que se aprecia una señal en tamaños de partículas bajo comprendidas entre 5 y 10  $\mu\text{m}$  y una segunda señal cuyo valor máximo se encuentra centrado en valores cercanos a 70  $\mu\text{m}$ .

Para conocer la reducción del tamaño proporcionado por cada aditivo se calcula el momento de orden uno de cada uno y estima la reducción en función de del valor del momento de orden 1 de la distribución del blanco. En la Tabla 4.94 se muestran tanto los valores de los momentos de orden uno como la reducción calculada para cada aditivo.

**Tabla 4.94. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaSO}_4$  en agua mili Q en presencia de cada uno de los aditivos**

Aditivo	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
Blanco	57,15	0,73	1,28	0,00
SI-1	39,79	2,34	5,88	30,38
SI-2	47,69	3,12	6,54	16,55
SI-3	44,09	2,98	6,76	22,85
SI-4	52,60	3,23	6,14	7,96
SI-5	53,56	1,36	2,54	6,28

Como puede apreciarse en la Tabla 4.94 la presencia de aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones provoca una reducción del tamaño de partícula calculada a partir de los momentos de cada una de la distribución obtenida mediante difracción láser respecto a la distribución obtenida en ausencia de aditivos.

En el mejor de los casos estudiados se consigue una reducción cercana al 60% para el aditivo SI-1, mientras que para el aditivo SI-5 la reducción obtenida es cercana al 40%, con valores intermedios para el resto de aditivos. Como puede observarse estudiando estos valores se puede realizar una correcta clasificación de los aditivos en función de la disminución de tamaño de partícula que provocan en la precipitación de sulfato de calcio en medios con salinidad y concentraciones similares a las que se dan en los pozos de extracción de crudo de petróleo.



Además también cabe destacar que la reproducibilidad obtenida en este caso es muy buena con errores, en el peor de los casos, inferiores al 9%.

En la Figura 4.143 se muestran las distintas distribuciones de tamaño de partícula obtenidas para cada uno de los aditivos analizados en el intervalo de concentraciones propuestos en medios de alta salinidad.

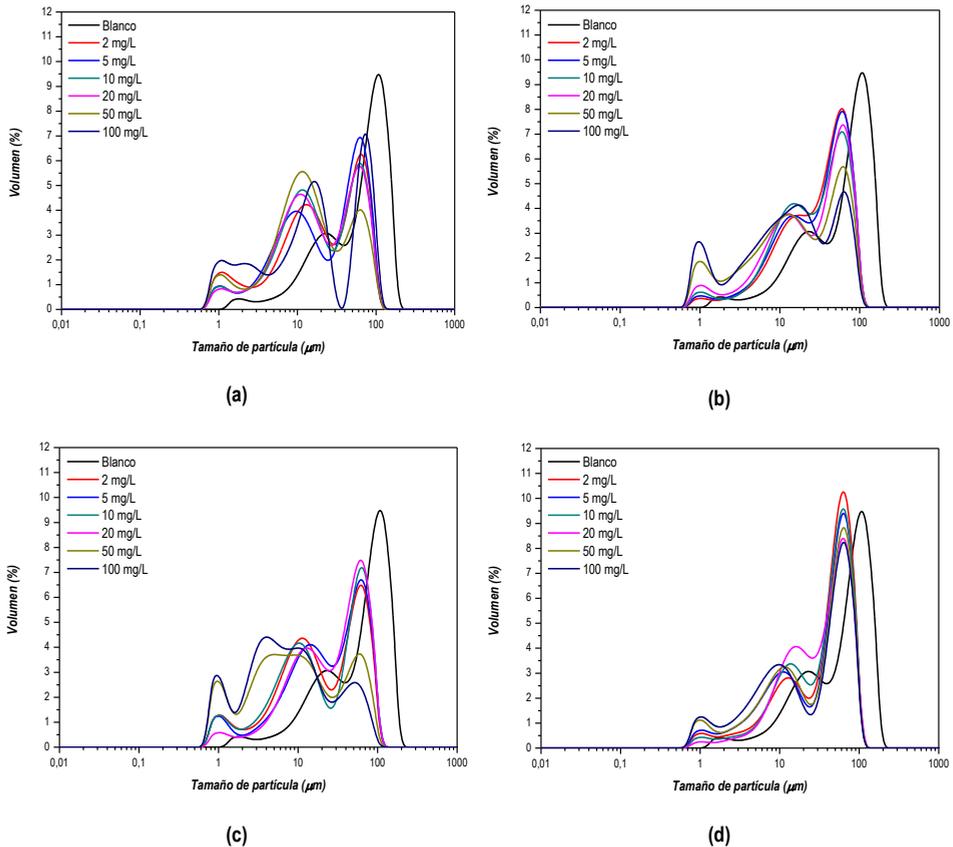
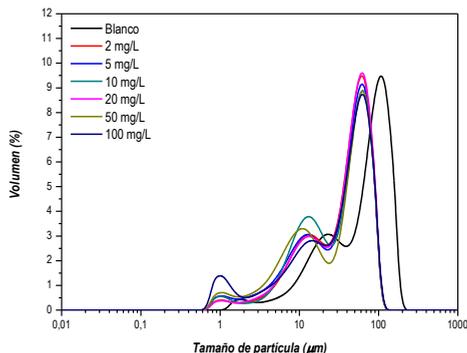


Figura 4.144. Efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de calcio en medios de elevada salinidad. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.





(e)

Continuación Figura 4.145. Efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de calcio en medios de elevada salinidad. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.

Analizando las gráficas mostradas anteriormente en la Figura 4.143 se puede determinar el efecto de la concentración de principio activo de los distintos aditivos analizados en las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas para cada caso.

En primer lugar se puede concluir estudiando las distintas figuras que los aditivos provocan una disminución efectiva del tamaño de partícula en todo el intervalo de concentraciones estudiado incluso en valores de concentraciones bajas se observa un desplazamiento de las curvas de distribución hacia valores inferiores de tamaño de partícula respecto a la curva obtenida para el blanco, en ausencia de aditivos.

El comportamiento observado para cada uno de los aditivos es diferente y se puede analizar de forma más clara mediante el cálculo del momento de orden uno para cada uno de las distribuciones y el cálculo de la reducción de tamaño de partícula comparándolo con el momento de orden uno del blanco.



En las tablas que se muestran a continuación se resumen los valores de cada uno de los momentos de orden 1 calculados así como la reducción obtenida.

Tabla 4.95. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaSO}_4$  en medios de elevada salinidad en presencia del aditivo SI-1.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	57,15	0,73	1,28	0,00
2	43,76	2,35	5,37	23,43
5	41,68	2,44	5,85	27,07
10	40,60	2,25	5,54	28,96
20	39,79	2,34	5,88	30,38
50	37,28	2,16	5,79	34,77
100	35,91	3,02	8,41	37,17

Tabla 4.96. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaSO}_4$  en medios de elevada salinidad en presencia del aditivo SI-2.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	57,15	0,73	1,28	0,00
2	49,86	0,73	1,28	0,00
5	49,22	3,08	1,46	12,76
10	48,43	2,63	6,26	13,88
20	47,69	3,12	5,43	15,26
50	40,80	2,15	6,54	16,55
100	32,81	2,74	5,27	28,61

Tabla 4.97. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{CaSO}_4$  en medios de elevada salinidad en presencia del aditivo SI-3.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	57,15	0,73	1,28	0,00
2	47,34	2,06	4,35	17,17
5	46,59	2,17	4,66	18,48
10	46,42	1,88	4,05	18,78
20	44,09	2,98	6,76	22,85
50	28,00	1,14	4,07	51,01
100	18,99	1,12	5,90	66,77



Tabla 4.98. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de CaSO<sub>4</sub> en medios de elevada salinidad en presencia del aditivo SI-4.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	57,15	0,73	1,28	0,00
2	56,80	2,34	4,12	0,61
5	55,30	2,48	4,48	3,24
10	52,89	2,22	4,20	7,45
20	52,60	3,23	6,14	7,96
50	52,94	2,31	4,36	7,37
100	52,30	2,51	4,80	8,49

Tabla 4.99. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de CaSO<sub>4</sub> en medios de elevada salinidad en presencia del aditivo SI-5.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	57,15	0,73	1,28	0,00
2	54,33	3,08	5,67	4,93
5	54,43	2,86	5,25	4,76
10	53,78	2,44	4,54	5,90
20	53,56	1,36	2,54	6,28
50	53,57	2,03	3,79	6,26
100	52,36	2,18	4,16	8,38

Representando los datos mostrados en las tablas se obtiene el siguiente gráfico en el que se representa el valor del momento de orden 1 para cada uno de los aditivos en función de la concentración de principio activo de inhibidor. La grafica obtenida se muestra en la Figura 4.144.



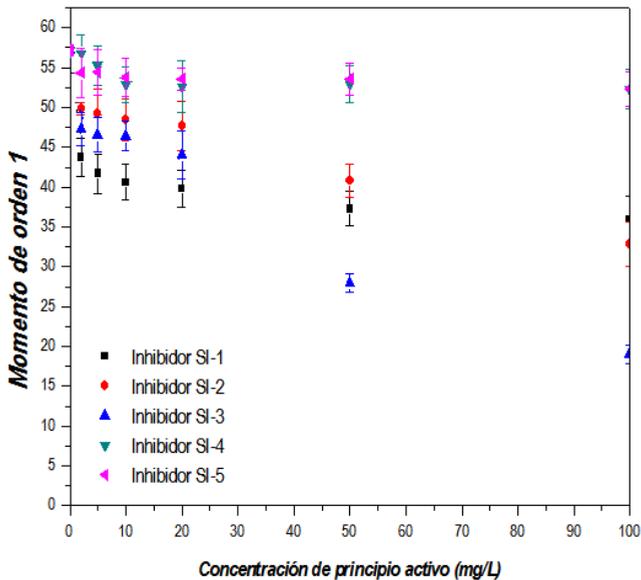


Figura 4.146. Disminución del momento de orden 1 por efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de calcio en medios de elevada salinidad.

Analizando las figuras y tablas mostradas anteriormente se observa una disminución del momento de orden 1 respecto al blanco lo que implica una disminución efectiva del tamaño de partícula del sulfato de calcio.

El comportamiento de los distintos aditivos estudiados es similar siendo los aditivos SI-1, SI-2 y SI-3 los que proporcionan valores de reducción superiores y en los que se ve una mayor variación de los valores del momento de orden uno en función de la concentración, en todos los casos se aprecia una disminución del momento 1 a medida que aumenta la concentración de principio activo de inhibidor, principalmente en el aditivo SI-3 en el que se obtiene una reducción de tamaño de partícula muy elevada para valores de concentración de principio activo de inhibidor superior a 50 mg/L. Mientras que para los aditivos SI-1 y SI-2, como se muestra en la Figura 4.134.a y Figura 4.143.b el desplazamiento de las curvas observado es menor, provocando la presencia de aditivos, un aumento de las partículas de valores pequeños y por lo tanto una disminución de las obtenidas con valores de tamaño de partícula grandes, para el aditivo SI-3 en valores de concentración de 50 y 100 mg/L se observa un claro desplazamiento de la curva hacia partículas pequeñas, desapareciendo casi por completo las partículas con tamaños grandes.

Para los aditivos SI-4 y SI-5 se observa que el desplazamiento de las curvas es menor obteniendo por lo tanto valores menores de reducción, además no se observa una variación



importante del valor del momento de orden uno a medida que aumenta la concentración de principio activo de inhibidor manteniéndose en valores prácticamente constantes en todo el intervalo de concentraciones estudiado.

Atendiendo a los estudios antes mostrados para la reducción de tamaño de partícula del sulfato de bario se puede hacer una clasificación de los aditivos estudiados en medios de alta salinidad, con concentraciones y composiciones similares a los medios en los que se produce la precipitación de sulfato de calcio en los campos de extracción de crudo de petróleo con una concentración similar de 20 mg/L.

$$SI-1 < SI-2 < SI-3 < SI-4 < SI-5$$

### Sulfato de bario

Las distribuciones de tamaño de partícula obtenida para el sulfato de bario utilizando una concentración de aditivos de 20 mg/L se muestran en la Figura 4.145 y se comparan con la distribución obtenida en ausencia de aditivos.

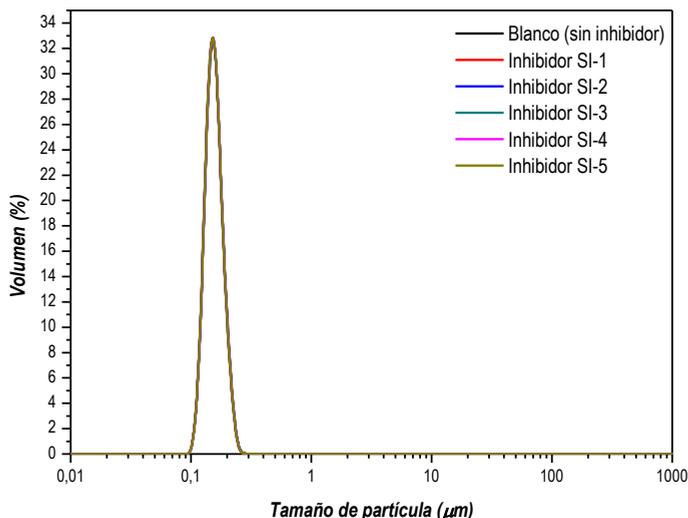


Figura 4.147. Efecto del aditivo a 20 mg/L de principio activo en la precipitación de  $\text{BaSO}_4$  en medios de alta salinidad

En las distribuciones representadas en la Figura 4.145 en presencia de 20 mg/L de inhibidor no se observa ningún tipo de disminución de tamaños respecto a la distribución del blanco hacia valores más pequeños de tamaño de partícula, ni una disminución efectiva del



porcentaje de partículas con el incremento del porcentaje de partículas de menor tamaño con ninguno de los aditivos estudiados.

Esto indica que, o bien los aditivos utilizados no son útiles para disminuir el tamaño de partícula del sulfato de bario precipitado, o bien el equipo de medida no tiene suficiente sensibilidad para llevar a cabo la medida de partículas con un tamaño de partícula cercano al límite inferior de medida del equipo proporcionando distribuciones de tamaños similares en todos los casos y dificultando por tanto la discriminación de los aditivos mediante disminución del tamaño de partícula.

Para conocer la reducción del tamaño proporcionado por cada aditivo se calcula el momento de orden uno de cada uno y estima la reducción en función de del valor del momento de orden 1 de la distribución del blanco. En la Tabla 4.100 se muestran tanto los valores de los momentos de orden uno como la reducción calculada para cada aditivo.

**Tabla 4.100. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de BaSO<sub>4</sub> en agua mili Q en presencia de cada uno de los aditivos**

<b>Aditivo</b>	<b><math>\bar{T}_{\text{MEDIA}}</math></b>	<b>STD.</b>	<b>Error (%)</b>	<b>Reducción (%)</b>
Blanco	0,16	0,02	12,73	0,00
SI-1	0,17	0,02	12,75	0,36
SI-2	0,16	0,02	12,78	0,66
SI-3	0,16	0,02	12,76	0,64
SI-4	0,16	0,02	12,78	0,68
SI-5	0,16	0,02	12,79	0,71

Como puede apreciarse en la Tabla 4.100 la presencia de aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones no provoca una reducción del tamaño de partícula significativa calculada a partir de los momentos de cada una de la distribución obtenida mediante difracción láser respecto a la distribución obtenida en ausencia de aditivos.

Observando los resultados mostrados hasta el momento para la precipitación del sulfato de bario en medios de elevada salinidad y en agua milli Q se puede concluir que el método de medida seleccionado para llevar a cabo el estudio de la disminución de partícula en presencia de aditivos inhibidores de formación de incrustaciones no es adecuado y no se puede utilizar para analizar la precipitación de sulfato de bario o bien los aditivos utilizados no son efectivos para reducir el tamaño de las partículas del sulfato de bario debido a que la precipitación inicial provoca partículas con un tamaño muy pequeño.

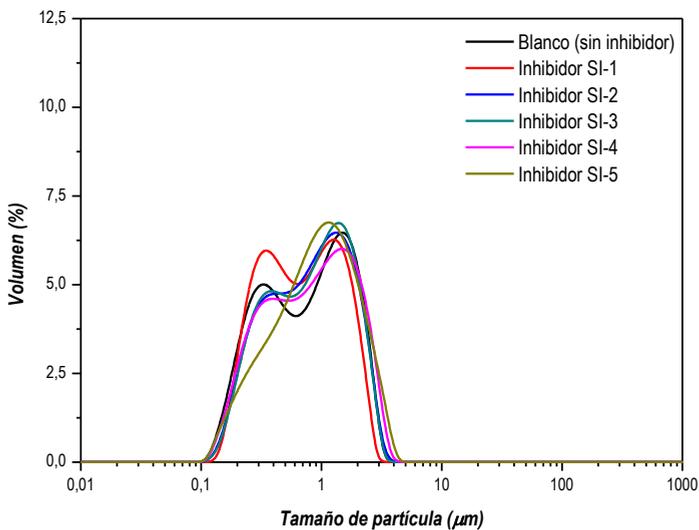


Por estos motivos no es necesario analizar el efecto de la concentración de los aditivos ya que como se ha visto anteriormente no se observan cambios en el tamaño de partícula con la presencia de los inhibidores.

Por lo tanto del mismo modo no se puede realizar una clasificación correcta entre los distintos aditivos utilizados.

### Sulfato de estroncio

En la Figura 4.146 se muestran las distribuciones de partícula obtenidas para los distintos aditivos con una concentración de 20 mg/L (valor similar al utilizado en los campos de extracción de crudo de petróleo) en medios de alta salinidad y se comparan con la distribución del blanco mostrada anteriormente para el sulfato de estroncio.



**Figura 4.148. Efecto del aditivo a 20 mg/L de principio activo en la precipitación de  $\text{SrSO}_4$  en medios de elevada salinidad.**

Como puede observarse en la figura anterior la presencia de los aditivos provoca un desplazamiento hacia valores de tamaños de partícula inferiores, lo que indica la efectividad de los distintos aditivos para disminuir el tamaño de las partículas de sulfato de estroncio formadas mediante precipitación. A excepción del aditivo SI-5 que provoca una disminución del porcentaje de partículas con tamaños pequeños y provoca el aumento de tamaños con valores mas elevados, esto es indicativo de que el inhibidor SI-5 provoca un crecimiento preferencial en una de las



dimensiones del cristal disminuyendo el crecimiento en otra de las dimensiones mayoritarias del cristal. Analizando las curvas se observa como el aditivo que provoca una mayor disminución del tamaño de partículas es el aditivo SI-1. La distribución obtenida en este aditivo se trata de una distribución bimodal con dos máximos, uno de ellos centrado en valores de  $0,2 \mu\text{m}$  y una segunda señal centrada en valores de tamaño de partícula bajo cercanos a  $0,15 \mu\text{m}$ , lo que indica que este aditivo proporciona un desplazamiento del tamaño de partículas de las partículas de mayor diámetro y además genera un porcentaje significativo de partículas pequeñas.

El resto de inhibidores proporciona distribuciones similares a la obtenida para el blanco desplazadas a valores inferiores de tamaño en las que se aprecia un aumento del porcentaje de partículas de tamaños más pequeños.

Por último al igual que en los casos anteriores se muestra en la Tabla 4.101 el momento de orden 1 calculado para cada distribución así como la desviación estándar y error calculado a partir de cuatro medidas independientes y el valor de la reducción del tamaño calculado a partir del momento respecto al valor del blanco.

**Tabla 4.101. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{SrSO}_4$  en medios de alta salinidad en presencia de cada uno de los aditivos**

Aditivo	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
Blanco	4,39	0,05	1,14	0,00
SI-1	1,13	$2 \cdot 10^{-3}$	0,18	74,26
SI-2	1,29	0,02	1,55	70,62
SI-3	1,31	$1 \cdot 10^{-3}$	0,08	70,16
SI-4	1,41	0,01	0,71	67,88
SI-5	1,48	0,01	0,68	66,29

Analizando los datos mostrados en la Tabla 4.101 se puede observar claramente como los aditivos inhibidores producen una disminución del tamaño de partícula observado mediante el cálculo de los momentos de orden uno de las distintas distribuciones obtenidas en presencia de aditivos con concentraciones similares a las utilizadas en situaciones reales respecto a los valores obtenidos para el blanco. En la mayoría de los casos se produce un aumento de las partículas debido a la desaparición de partículas de tamaños pequeños respecto al blanco, esto indica que al igual que en el caso del aditivo SI-5, los aditivos SI-2, SI-3 y SI-4 provocan un crecimiento preferencial en una dimensión en presencia de cloruro de sodio y cloruro de magnesio. Al igual que cuando la precipitación se realiza en agua milli Q, se muestra el error obtenido a partir de cuatro experimentos de precipitación diferentes mostrando valores de repetibilidad aceptables en todos los casos. En la Figura 4.147 se muestran las distintas distribuciones de tamaño de partícula obtenidas para cada uno de los aditivos analizados en el intervalo de concentraciones indicado en



medios de alta salinidad comparándolas con la distribución obtenida en la precipitación de sulfato de estroncio en ausencia de inhibidor (blanco).

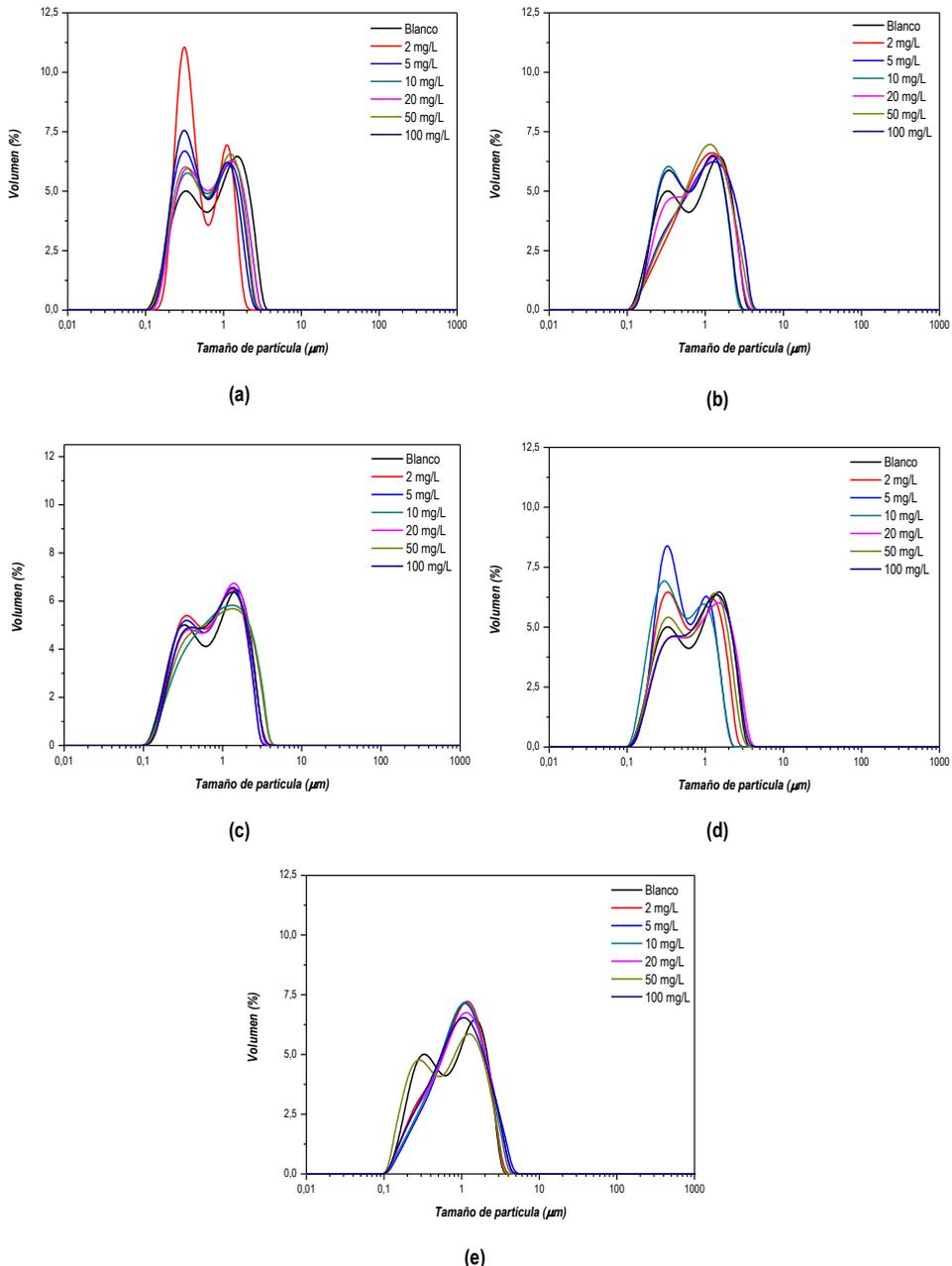


Figura 4.149. Efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de estroncio en medios de alta salinidad. (a) Inhibidor SI-1; (b) Inhibidor SI-2; (c) Inhibidor SI-3; (d) Inhibidor SI-4; (e) Inhibidor SI-5.



Como puede observarse analizando las distintas representaciones graficas mostradas en la Figura 4.147 los distintos aditivos presentan distintos comportamientos al aumentar la concentración de principio activo de inhibidor, en la mayoría de los casos producen un desplazamiento hacia menores valores de tamaño de partícula respecto a la distribución obtenida para el blanco a partir de un determinado valor de concentración. Hasta que se alcanza este valor se produce un aumento del porcentaje de partículas con mayores tamaños de partícula a excepción del aditivo SI-1 que provoca una disminución en todo el rango estudiado y del aditivo SI-5 que no provoca un desplazamiento en ninguno de los valores de concentración estudiados.

Analizando cada uno de los aditivos por separado puede observarse como en el aditivo SI-1 (Figura 4.147.a) el desplazamiento obtenido cuando se trabaja con valores de concentraciones inferiores a 20 mg/L es muy elevado, llegando a valores (2 mg/L) en los que se aprecia un desplazamiento máximo respecto al blanco.

El aditivo SI-2 (Figura 4.147.b) muestra valores de desplazamiento mayores en función de la concentración y se observa cómo a partir de un determinado valor de concentraciones, aproximadamente 10 mg/L, las distribuciones obtenidas se ensanchan hacia valores de tamaño de partícula inferiores obteniéndose distribuciones bimodales como se ha comentado anteriormente. Cabe destacar que a partir de 20 mg/L las distribuciones obtenidas para mayores valores de concentración son muy similares entre ellas y por lo tanto la reducción y la efectividad no se verán afectadas por aumentos de concentración.

En la Figura 4.147.c se muestran las distribuciones obtenidas para el aditivo SI-3 para distintos valores de concentración de principio activo. Analizando las distintas curvas mostradas se observa que prácticamente no hay diferencias al aumentar la concentración de principio activo de inhibidor.

El aditivo SI-4 (Figura 4.147.d) provoca un desplazamiento significativo de las distribuciones de tamaño de partícula respecto al blanco en prácticamente todos los valores de concentración estudiados.

Por último en la Figura 4.147.e se muestran las distribuciones de tamaño de partículas obtenidas mediante precipitación de sulfato de estroncio en presencia de distintos valores de concentración del aditivo SI-5. Como puede observarse no se aprecia el desplazamiento de las curvas hacia valores más pequeños aumentando el porcentaje de partículas con mayores tamaños en todo el rango de concentraciones estudiado.

Analizando los momentos de orden 1 mostrados en las tablas siguientes podemos observar de forma más clara la tendencia de reducción obtenida al aumentar la concentración de los distintos aditivos inhibidores.



Tabla 4.102. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de SrSO<sub>4</sub> en medios de alta salinidad en presencia del aditivo SI-1.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	4,39	0,05	1,14	0,00
2	0,80	$2 \cdot 10^{-3}$	0,25	81,78
5	1,06	0,04	3,77	75,85
10	1,13	$1 \cdot 10^{-3}$	0,09	74,26
20	1,13	$2 \cdot 10^{-3}$	0,18	74,26
50	1,10	0,03	2,73	74,94
100	0,96	0,03	3,13	78,13

Tabla 4.103. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de SrSO<sub>4</sub> en medios de alta salinidad en presencia del aditivo SI-2.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	4,39	0,05	1,14	0,00
2	1,54	0,01	0,65	64,92
5	1,51	$2 \cdot 10^{-3}$	0,13	65,60
10	1,08	0,01	0,93	75,40
20	1,29	0,02	1,55	70,62
50	1,40	0,01	0,71	68,11
100	1,12	0,02	1,79	74,49

Tabla 4.104. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de SrSO<sub>4</sub> en medios de alta salinidad en presencia del aditivo SI-3.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	4,39	0,05	1,14	0,00
2	1,24	0,04	3,23	71,75
5	1,23	0,03	2,44	71,98
10	1,49	$3 \cdot 10^{-3}$	0,20	66,06
20	1,31	$1 \cdot 10^{-3}$	0,08	70,16
50	1,44	$2 \cdot 10^{-3}$	0,14	67,20
100	1,34	0,01	0,75	69,48



Tabla 4.105. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{SrSO}_4$  en medios de alta salinidad en presencia del aditivo SI-4.

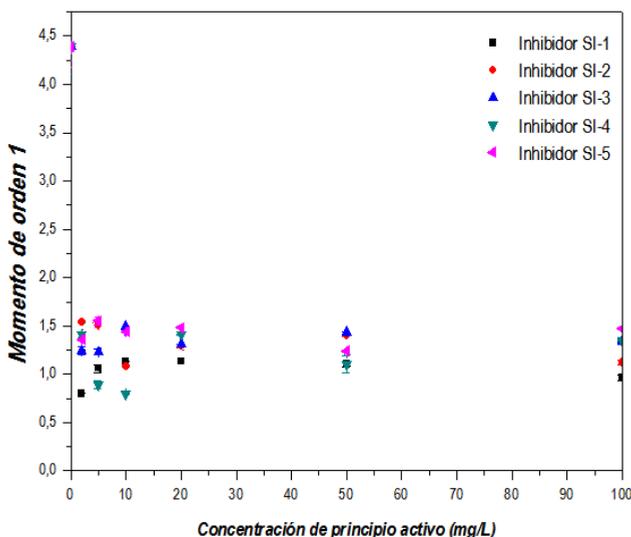
Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	4,39	0,05	1,14	0,00
2	1,41	0,03	2,13	67,88
5	0,89	0,04	4,49	79,73
10	0,80	$5 \cdot 10^{-3}$	0,63	81,78
20	1,41	0,01	0,71	67,88
50	1,10	0,09	8,18	74,94
100	1,35	0,01	0,74	69,25

Tabla 4.106. Momentos de orden 1 de las distribuciones de tamaño de partícula de  $\text{SrSO}_4$  en medios de alta salinidad en presencia del aditivo SI-5.

Concentración (mg/L)	$\bar{T}_{\text{MEDIA}}$	STD.	Error (%)	Reducción (%)
0	4,39	0,05	1,14	0,00
2	1,36	0,01	0,74	69,02
5	1,55	0,04	2,58	64,69
10	1,44	0,01	0,69	67,20
20	1,48	0,01	0,68	66,29
50	1,24	0,01	0,81	71,75
100	1,47	$2 \cdot 10^{-3}$	0,14	66,51

La representación gráfica de estos valores para cada uno de los aditivos en función de la concentración de principio activo de inhibidor se muestra en la siguiente figura.





**Figura 4.150.** Disminución del momento de orden 1 por efecto de la concentración de principio activo de inhibidor en el tamaño de partícula de sulfato de estroncio en medios de alta salinidad.

En la Figura 4.148 mostrada anteriormente se aprecia una clara disminución en el valor de los momentos de orden 1 calculado para cada uno de los aditivos.

En el caso del aditivo SI-1 se observa una clara disminución del valor del momento de orden uno a medida que aumenta la concentración de inhibidor alcanzándose un valor mínimo en valores de 2 mg/L como se ha comentado anteriormente.

Para el resto de aditivos la evolución es confusa aunque en la mayoría de los casos se aprecia un valor mínimo del momento de orden 1 para valores de concentración comprendidos entre 2 y 10 mg/L aumentando luego el valor del momento de orden uno para concentraciones mayores.

Atendiendo a los valores de reducción mostradas en la Tabla 4.101 correspondiente a valores de concentración de principio activo de inhibidor de 20 mg/L en medios de elevada concentración puede llevarse a cabo una clasificación de la efectividad de los distintos aditivos estudiados en condiciones similares a las de campo.

$$\text{SI-1} < \text{SI-2} < \text{SI-3} < \text{SI-4} < \text{SI-5}$$



### 4.5.3. Comparativa entre el método de la botella y el método de difracción láser.

Para dar validez al método de determinación de la efectividad de aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones mediante la medida de la distribución de tamaños de partícula utilizando un equipo de difracción láser desarrollado durante la presente investigación los resultados obtenidos mediante esta técnica presentados en el apartado anterior deben compararse con los resultados obtenidos mediante el método tradicional utilizado para llevar a cabo la discriminación de los distintos aditivos, este método como se ha comentado anteriormente es el método de la botella y cuyos resultados más relevantes han sido mostrados con anterioridad.

En primer lugar, para validar el nuevo método se debe analizar cuál ha sido el orden de los cinco aditivos probados en condiciones similares a las de la botella, medios de elevada salinidad cuya composición sea principalmente cloruro de sodio y cloruro de magnesio en proporciones similares a las de las aguas de producción, utilizando una concentración de inhibidor de 20 mg/L y con una relación de volúmenes  $R = 1$ . Debido a que en el método de difracción láser la temperatura no se puede controlar ni modificar esta será la única variable distinta respecto al método de la botella que se realiza a una temperatura controlada de 75 °C.

A continuación en la Tabla 4.107 se muestra el orden obtenido de los aditivos en las condiciones antes descritas para los dos métodos así como el valor del porcentaje de eficacia calculado para el método de la botella y el valor de porcentaje de reducción calculado para el método de difracción láser para cada una de las sales estudiadas.

Tabla 4.107. Comparativa entre el orden obtenido mediante los dos métodos de discriminación de los distintos aditivos en condiciones de campo para las  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$  y  $\text{SrSO}_4$ .

$\text{CaCO}_3$					
<b>Botella</b>	SI-2 (52,23%)	<	SI-5 (45,44%)	<	SI-1 (27,58%) < SI-3 (18,46%) < SI-4 (18,22%)
<b>LD</b>	SI-2 (80,48%)	<	SI-5 (50,11%)	<	SI-1 (40,32%) < SI-3 (33,41%) < SI-4 (24,45%)
$\text{CaSO}_4$					
<b>Botella</b>	SI-1 (25,22%)	<	SI-3 (20,71%)	<	SI-2 (16,93%) < SI-4 (11,77%) < SI-5 (10,77%)
<b>LD</b>	SI-1 (30,37%)	<	SI-3 (22,85%)	<	SI-2 (16,56%) < SI-4 (7,95%) < SI-5 (6,28%)
$\text{BaSO}_4$					
<b>Botella</b>	SI-5 (8,68%)	<	SI-4 (8,25%)	<	SI-2 (8,19%) < SI-3 (6,59%) < SI-1 (6,33%)
<b>LD</b>	SI-5 (0,66%)	<	SI-4 (0,63%)	<	SI-2 (0,62%) < SI-3 (0,59%) < SI-1 (0,33%)
$\text{SrSO}_4$					
<b>Botella</b>	SI-1 (51,61%)	<	SI-2 (49,56%)	<	SI-3 (49,28%) < SI-4 (48,16%) < SI-5 (47,01%)
<b>LD</b>	SI-1 (74,34%)	<	SI-2 (70,61%)	<	SI-3 (70,14%) < SI-4 (67,86%) < SI-5 (66,20%)



En la Tabla 4.107 se observa como los resultados en cuanto a la discriminación de los distintos aditivos realizados por ambos métodos conduce a la misma elección de los mejores aditivos, estableciendo el mismo orden entre los cinco aditivos probados. Además cabe destacar que, con la excepción del sulfato de bario los porcentajes de reducción obtenidos mediante difracción láser son mayores que el porcentaje de inhibición obtenido mediante el método de la botella y las diferencias entre los aditivos son mayores en el método propuesto que en el tradicional lo que conduciría a resultados con mayor fiabilidad y sería un método con el que las comparaciones se podrían realizar de forma más sencilla y rápida.

Para el caso del sulfato de bario, como se ha comentado anteriormente el pequeño tamaño de los precipitados de sulfato de bario dificultan la medición correcta de su tamaño de partícula mediante difracción láser por lo que las diferencias entre los porcentajes de reducción obtenidos por este método son prácticamente similares y no sería un método válido para la discriminación de aditivos inhibidores de la formación de incrustaciones de sulfato de bario. Cabe destacar que analizando los resultados obtenidos mediante el método de la botella para esta sal los porcentajes de inhibición son muy bajos en comparación con los obtenidos para el resto de sales por lo que también es lógico pensar que los aditivos probados no presentan eficacia frente a la inhibición del sulfato de bario y por lo tanto se complica la realización del estudio.

Con el objetivo de relacionar ambos métodos se estudia la posibilidad de encontrar una correlación que permite llevar a cabo una estimación del porcentaje de inhibición que se obtendría en el método de la botella a partir del valor del porcentaje de reducción de tamaño de partícula calculado mediante el método de difracción láser.

Durante el desarrollo de este trabajo se han realizado numerosas pruebas con distintos valores estadísticos representativos de las curvas de distribución de tamaños de partícula obtenidas para cada caso. En primer lugar se calcularon los valores máximos de cada distribución y se compararon con los valores de inhibición obtenidos en el método de la botella, no obteniendo en ninguno de los casos un ajuste adecuado entre los datos. Del mismo modo ocurre con los datos de los valores medios.

Se analizó si existía una relación coherente entre los momentos de orden uno, dos y tres de las distribuciones de tamaños de partícula con los valores de inhibición obtenidos en el método de la botella. En las Figuras 4.149, 4.150 y 4.151 se muestran los resultados obtenidos.



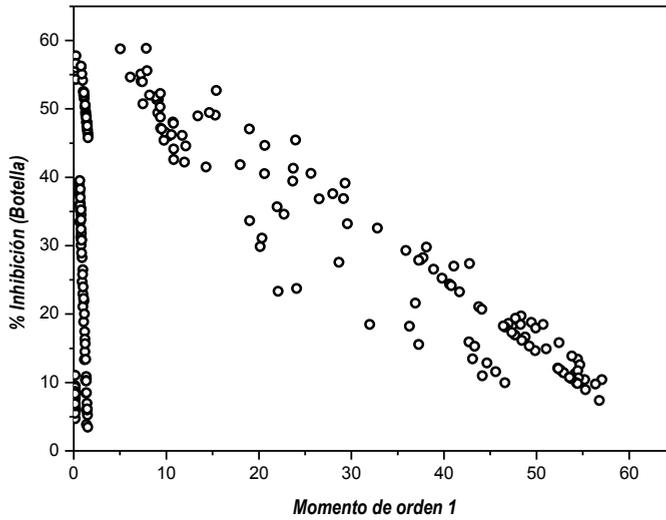


Figura 4.151. Ajuste entre el momento de orden 1 y el porcentaje de inhibición del método de la botella

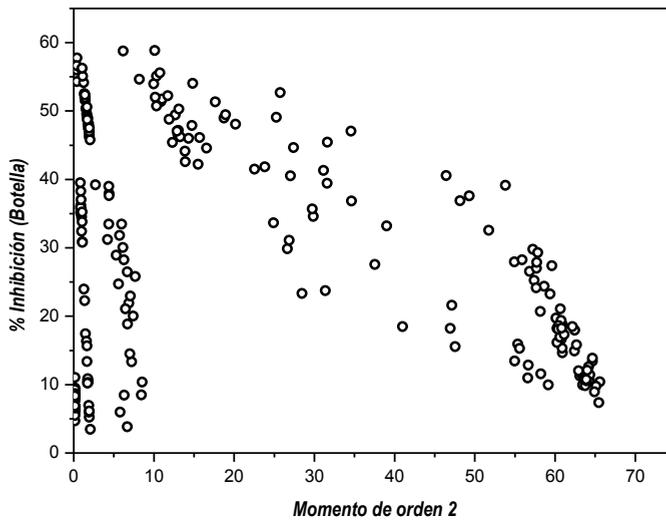


Figura 4.152. Ajuste entre el momento de orden 2 y el porcentaje de inhibición del método de la botella



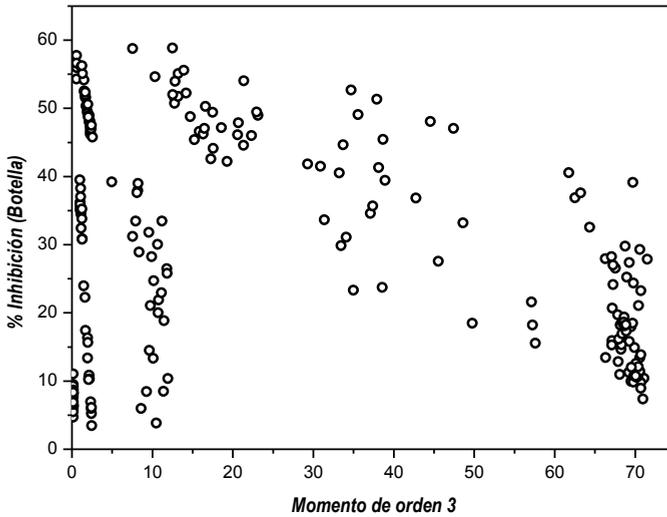


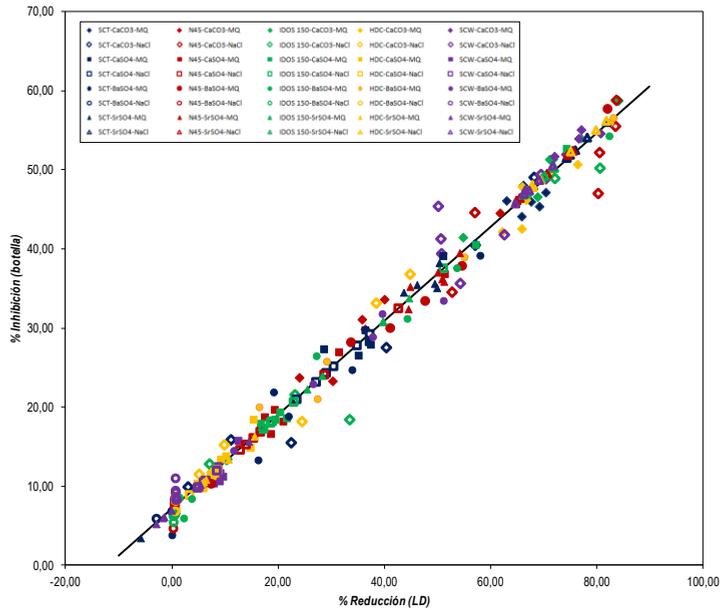
Figura 4.153. Ajuste entre el momento de orden 3 y el porcentaje de inhibición del método de la botella

Como se puede apreciar analizando los datos mostrados en estas figuras no existe en ningún caso una correlación entre el porcentaje de inhibición de la botella y alguno de los momentos estudiados, aunque si se puede apreciar que en ciertas zonas se obtiene un ajuste lineal muy bueno correspondiente a cada una de las sales y medios analizados, pero no de manera global. Estos resultados principalmente aquellos correspondientes al orden uno mostrados en la Figura 4.149 podrían utilizarse como correlación entre ambos resultados siempre y cuando se supiesen las condiciones exactas y tipo de incrustación que precipita.

Debido a que los mejores resultados obtenidos se corresponden con los del momento de orden uno se analizará la correlación existente entre la reducción de tamaño atendiendo a este valor y comparándolo con el del blanco y el porcentaje de inhibición obtenido en el método de la botella.

En la Figura 4.152 se muestra la representación gráfica de los valores de porcentaje de inhibición frente a los valores de porcentaje de inhibición en un gran número de condiciones y concentraciones de los distintos aditivos, para distintos medias con salinidad y composición diferentes.





**Figura 4.154. Porcentaje de inhibición obtenido mediante el método de la botella frente al porcentaje de reducción obtenido mediante difracción láser.**

En la Figura 4.152 se observa que existe una clara relación lineal entre el porcentaje de inhibición obtenido mediante el método de la botella y el porcentaje de reducción obtenido mediante difracción láser, por lo que es posible calcular los valores del porcentaje de inhibición a partir de los porcentajes de reducción calculados a partir de los momentos de orden uno de las distribuciones obtenidas mediante difracción láser. La ecuación que describe la tendencia lineal entre ambos parámetros es la siguiente.

$$\% \text{ Inhibición} = (0,59 \pm 4,04 \cdot 10^{-3}) \cdot \% \text{ Reducción} + (7,19 \pm 0,18)$$

$$R^2 = 0,99$$

El ajuste lineal proporciona valores de coeficiente de correlación lineal muy elevados y coeficientes de la ecuación con errores muy bajos, lo que indica una buena relación entre ambos parámetros.





# 5 | CONCLUSIONES

---

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre el aseguramiento de flujo en crudos de petróleo y el estudio de incompatibilidad de aguas realizado se deducen las siguientes conclusiones:

1. Los métodos analíticos y procedimientos desarrollados para el análisis de aguas de pozos de extracción proporcionan valores adecuados para la obtención de resultados fiables de este tipo de aguas.
2. El uso de aditivos comerciales es un método efectivo para la prevención de la formación de incrustaciones. La efectividad de estos aditivos depende de un gran número de factores. Se ha demostrado como a bajas concentraciones de aditivos inhibidores de incrustaciones inorgánicas la efectividad para inhibir la formación de scales alcanza un



valor máximo a partir del cual un aumento en la concentración de principio activo de inhibidor utilizado no afecta a los valores de efectividad calculados.

3. Debido a la especial formulación de estos aditivos presentan mejor actividad cuanto mayor es la temperatura del sistema.
4. La efectividad de estos aditivos se ve disminuida por la salinidad del medio, en medios de alta salinidad con concentraciones similares a las de las aguas que acompañan a los crudos de petróleo durante su extracción la efectividad de los aditivos disminuye en la mayoría de los casos estudiados.
5. Para el caso de las incrustaciones de carbonato la concentración de calcio en el medio afecta a la efectividad siendo este el factor dominante en este proceso. Al aumentar la concentración de calcio la efectividad disminuye hasta alcanzar un mínimo a partir del cual comienza a aumentar la efectividad hasta alcanzar valores del 100 % en ausencia de iones carbonatos. De forma similar ocurre con las incrustaciones de sulfato, al aumentar la proporción de agua de mar en el medio se produce una disminución en la efectividad de los aditivos hasta alcanzar un valor mínimo a partir del cual la efectividad comienza a aumentar hasta que desaparece el agua de yacimiento.
6. EL método de la botella o "Static bottle test" ha demostrado ser un método eficaz para llevar a cabo la discriminación de aditivos aunque se trate de un procedimiento que requiere mucho tiempo y espacio para hacer una correcta elección.
7. Se ha desarrollado un método alternativo basado en la medición del tamaño de partícula y la disminución que la presencia de los aditivos provoca en las partículas de las incrustaciones. Los resultados en todos los casos son similares a los obtenidos mediante el método de la botella y se ha conseguido hallar una correlación entre la disminución del momento de orden 1 de las distribuciones de partículas obtenidas mediante difracción láser y la efectividad de los aditivos obtenida a partir del método de la botella en las mismas condiciones.
8. Se ha demostrado que el procedimiento experimental desarrollado para la obtención de datos de solubilidad es viable y proporciona valores similares a los obtenidos experimentalmente por otros investigadores.



9. La solubilidad de las distintas sales depende de muchos factores. Los carbonatos se ven muy influenciados por la cantidad de  $\text{CO}_2$  presente en el medio ya que afecta al pH de la disolución, la temperatura afecta de manera distinta a cada una de las sales y en general un aumento de la fuerza iónica debido a la presencia de otros tipos de compuesto provoca un aumento de la solubilidad de las sales de carbonato debido al efecto salino.
10. La solubilidad de las sales de sulfato, además de verse afectadas por la temperatura, la presión del sistema y la presencia de otras sales se ve muy afectada por la presencia de iones comunes. Debido al efecto del ión común la solubilidad de estas sales disminuye en un gran porcentaje en presencia de otras sales como el sulfato de sodio.
11. El comportamiento de la solubilidad de estas sales en aguas reales es diferente ya que en la mayoría de los casos la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura en aguas con composiciones similares a las del mar mientras que en aguas similares a las del yacimiento la solubilidad disminuye.
12. Se han analizado tres modelos termodinámicos implementados en el software ASPEN a partir de un esquema desarrollado capaz de adaptarse a todas las condiciones deseadas. Estos modelos presentan diferentes resultados en función del sistema estudiado. En general cuanto más sencillo es el medio la predicción realizada por estos modelos es mejor que en presencia de otro tipo de sales.
13. Se ha demostrado a partir del cálculo de los errores, que el modelo que mejores datos proporciona es el modelo NRTL para electrolitos aunque como valor promedio genera un error de aproximadamente el 20 % respecto a los datos experimentales. Estos errores tan elevados son debido a las falta de parámetros de interacción entre algunas de las especies iónicas que se forman durante el proceso de solubilización.







# 6 RECOMENDACIONES

---

Como consecuencia de la presente investigación se recomienda para trabajos futuros:

1. Desarrollar procedimientos experimentales para el análisis de compuestos orgánicos en las aguas de extracción de crudos de petróleo.
2. El desarrollo de métodos para determinar la composición de los aditivos inhibidores y conocer de forma precisa la naturaleza del principio activo.
3. Realizar análisis sobre la modificación de la estructura cristalina que pueden provocar la presencia de los aditivos.
4. Prueba de los aditivos en aguas y condiciones reales.
5. Desarrollar procedimientos experimentales para la medición de la solubilidad en sistemas de elevada presión y con distintas fases gaseosas.
6. Desarrollar procedimientos para la determinación de la precipitación de incrustaciones inorgánicas en sistemas dinámicos.









# 5 | CONCLUSIONES

---

De los resultados obtenidos en la presente investigación sobre el aseguramiento de flujo en crudos de petróleo y el estudio de incompatibilidad de aguas realizado se deducen las siguientes conclusiones:

1. Los métodos analíticos y procedimientos desarrollados para el análisis de aguas de pozos de extracción proporcionan valores adecuados para la obtención de resultados fiables de este tipo de aguas.
2. El uso de aditivos comerciales es un método efectivo para la prevención de la formación de incrustaciones. La efectividad de estos aditivos depende de un gran número de factores. Se ha demostrado como a bajas concentraciones de aditivos inhibidores de incrustaciones inorgánicas la efectividad para inhibir la formación de scales alcanza un



valor máximo a partir del cual un aumento en la concentración de principio activo de inhibidor utilizado no afecta a los valores de efectividad calculados.

3. Debido a la especial formulación de estos aditivos presentan mejor actividad cuanto mayor es la temperatura del sistema.
4. La efectividad de estos aditivos se ve disminuida por la salinidad del medio, en medios de alta salinidad con concentraciones similares a las de las aguas que acompañan a los crudos de petróleo durante su extracción la efectividad de los aditivos disminuye en la mayoría de los casos estudiados.
5. Para el caso de las incrustaciones de carbonato la concentración de calcio en el medio afecta a la efectividad siendo este el factor dominante en este proceso. Al aumentar la concentración de calcio la efectividad disminuye hasta alcanzar un mínimo a partir del cual comienza a aumentar la efectividad hasta alcanzar valores del 100 % en ausencia de iones carbonatos. De forma similar ocurre con las incrustaciones de sulfato, al aumentar la proporción de agua de mar en el medio se produce una disminución en la efectividad de los aditivos hasta alcanzar un valor mínimo a partir del cual la efectividad comienza a aumentar hasta que desaparece el agua de yacimiento.
6. EL método de la botella o "Static bottle test" ha demostrado ser un método eficaz para llevar a cabo la discriminación de aditivos aunque se trate de un procedimiento que requiere mucho tiempo y espacio para hacer una correcta elección.
7. Se ha desarrollado un método alternativo basado en la medición del tamaño de partícula y la disminución que la presencia de los aditivos provoca en las partículas de las incrustaciones. Los resultados en todos los casos son similares a los obtenidos mediante el método de la botella y se ha conseguido hallar una correlación entre la disminución del momento de orden 1 de las distribuciones de partículas obtenidas mediante difracción láser y la efectividad de los aditivos obtenida a partir del método de la botella en las mismas condiciones.
8. Se ha demostrado que el procedimiento experimental desarrollado para la obtención de datos de solubilidad es viable y proporciona valores similares a los obtenidos experimentalmente por otros investigadores.



9. La solubilidad de las distintas sales depende de muchos factores. Los carbonatos se ven muy influenciados por la cantidad de  $\text{CO}_2$  presente en el medio ya que afecta al pH de la disolución, la temperatura afecta de manera distinta a cada una de las sales y en general un aumento de la fuerza iónica debido a la presencia de otros tipos de compuesto provoca un aumento de la solubilidad de las sales de carbonato debido al efecto salino.
10. La solubilidad de las sales de sulfato, además de verse afectadas por la temperatura, la presión del sistema y la presencia de otras sales se ve muy afectada por la presencia de iones comunes. Debido al efecto del ión común la solubilidad de estas sales disminuye en un gran porcentaje en presencia de otras sales como el sulfato de sodio.
11. El comportamiento de la solubilidad de estas sales en aguas reales es diferente ya que en la mayoría de los casos la solubilidad aumenta al aumentar la temperatura en aguas con composiciones similares a las del mar mientras que en aguas similares a las del yacimiento la solubilidad disminuye.
12. Se han analizado tres modelos termodinámicos implementados en el software ASPEN a partir de un esquema desarrollado capaz de adaptarse a todas las condiciones deseadas. Estos modelos presentan diferentes resultados en función del sistema estudiado. En general cuanto más sencillo es el medio la predicción realizada por estos modelos es mejor que en presencia de otro tipo de sales.
13. Se ha demostrado a partir del cálculo de los errores, que el modelo que mejores datos proporciona es el modelo NRTL para electrolitos aunque como valor promedio genera un error de aproximadamente el 20 % respecto a los datos experimentales. Estos errores tan elevados son debido a las falta de parámetros de interacción entre algunas de las especies iónicas que se forman durante el proceso de solubilización.



