

Universidad Rey Juan Carlos

ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS EXPERIMENTALES
Y TECNOLOGÍA



INGENIERO QUÍMICO

CURSO ACADÉMICO 2008/09

Proyecto Fin de Carrera

ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DE CARBONATOS Y SULFATOS CON IMPLICACIONES EN LA FORMACIÓN DE “SCALES”

Autora: **ANA ROSA ROBUSTILLO FUENTES**

Directores: **BAUDILIO COTO GARCÍA**

GABRIEL PASTOR LOMO

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis Directores de proyecto, Baudilio Coto y Gabriel Pastor, Profesores del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos, toda su dedicación y ayuda. También quiero agradecer a las Profesoras Carmen Martos y Rosalía Rodríguez sus consejos y su colaboración. Sin duda, el apoyo de todos ellos y sus conocimientos han sido imprescindibles para superar las dificultades con las que me he encontrado durante este tiempo y finalmente, sacar este trabajo adelante.

Por otra parte, quiero agradecer a cuantos Profesores de la Universidad de Salamanca motivaron en mí la constancia, no exenta de conocimientos durante mis años académicos y a los programas de intercambio entre Universidades Españolas Sique-Fray Luis de León por brindarme la oportunidad de realizar esta última etapa de mis estudios en la Universidad Rey Juan Carlos.

Asimismo, corresponder el ánimo y el apoyo recibido por mi familia y amigos en general, - en especial de mis padres, Toñi y Fernando, de mi hermana Maira, de Manu y de mis abuelos Dolores, Emilio y Joaquina- a los cuales les dedico este Proyecto con todo mi cariño.

*A mi familia,
especialmente a mis padres,
Toñi y Fernando,
a mi hermana Maira
y a Manu*

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|-----------|
| 1. RESUMEN | 5 |
| 2. INTRODUCCIÓN | 9 |
| 2.1. ORIGEN Y FORMACIÓN DEL CRUDO DE PETRÓLEO | 9 |
| 2.2. DEPÓSITOS INORGÁNICOS O "SCALES" | 11 |
| 2.2.1. TIPOS DE <i>SCALES</i> | 11 |
| 2.2.2. ORIGEN DE LAS INCRUSTACIONES | 12 |
| A) Precipitación de minerales presentes en el agua de formación | 12 |
| B) Incompatibilidad de mezclas | 15 |
| 2.2.3. LOCALIZACIÓN DE LAS INCRUSTACIONES | 16 |
| 2.3. FENÓMENO DE CRISTALIZACIÓN | 18 |
| A) Nucleación homogénea | 18 |
| B) Nucleación heterogénea | 19 |
| 2.4. ELIMINACIÓN DE <i>SCALES</i> | 19 |
| A) Técnicas químicas | 20 |
| B) Técnicas mecánicas | 20 |
| <input type="checkbox"/> Mecánicos convencionales | 20 |
| <input type="checkbox"/> Métodos mecánicos con chorros de fluidos | 20 |
| 2.5. TERMODINÁMICA DE LA PRECIPITACIÓN DE <i>SCALES</i> | 21 |
| A) Fuerza iónica | 23 |
| B) Temperatura y presión | 24 |
| C) Tamaño y densidad de carga del ión | 24 |
| D) Naturaleza del soluto y del disolvente | 25 |
| 2.6. ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DEL CARBONATO DE CALCIO | 25 |
| 2.7. MODELOS TERMODINÁMICOS DE ELECTROLITOS | 27 |
| 3. OBJETIVOS | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 4. METODOLOGÍA | 33 |
| 4.1. REACTIVOS | 33 |
| 4.2. MATERIAL DE LABORATORIO | 34 |
| 4.3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL | 34 |
| 4.4. PROCEDIMIENTOS | 35 |
| A) Determinación experimental de la solubilidad | 35 |
| B) Procedimiento de extracción de muestras | 36 |
| 4.5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS | 37 |
| ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES) | 37 |
| 4.6. SIMULACIÓN CON ASPEN | 38 |
| 5. RESULTADOS | 41 |
| 5.1. CINÉTICA DE SOLUBILIDAD DE SALES | 41 |
| 5.2. ESTUDIO DE REPETIBILIDAD | 44 |
| 5.3. SOLUBILIDAD EXPERIMENTAL DEL CARBONATO DE CALCIO | 45 |
| 5.4. SOLUBILIDAD EXPERIMENTAL DEL SULFATO DE CALCIO | 48 |
| 5.5. VERIFICACIÓN DE LOS MODELOS COMERCIALES | 50 |
| 5.5.1. SOLUBILIDAD CARBONATO DE CALCIO | 50 |
| 5.5.2. SOLUBILIDAD SULFATO DE CALCIO | 52 |
| 5.6. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE DISTINTAS VARIABLES MEDIANTE SIMULACIÓN CON ASPEN-OLI | 54 |
| 5.6.1. FUERZA IÓNICA | 54 |
| 5.6.2. CONCENTRACIÓN DE CO ₂ | 55 |
| <input type="checkbox"/> EFECTO DEL CO ₂ SOBRE LA SOLUBILIDAD | 56 |
| <input type="checkbox"/> EFECTO DEL CO ₂ SOBRE EL pH | 57 |
| 5.6.3. INFLUENCIA DEL pH | 57 |
| 6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES FUTURAS | 60 |
| 7. BIBLIOGRAFÍA | 64 |

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

| | |
|---|----|
| TABLA 1. Composición típica de un agua de formación _____ | 13 |
| TABLA 2. Modelos termodinámicos _____ | 27 |
| TABLA 3. Reactivos utilizados en el desarrollo de este proyecto _____ | 33 |
| TABLA 4. Variación de la concentración de calcio disuelto con la temperatura en el caso del carbonato de calcio _____ | 46 |
| TABLA 5. Influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad en el caso del carbonato de calcio _____ | 47 |
| TABLA 6. Variación de la concentración de calcio disuelto con la temperatura en el caso del sulfato de calcio _____ | 48 |
| TABLA 7. Influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad en el caso del sulfato de calcio _____ | 49 |
| | |
| FIGURA 1. Localización típica del petróleo, gas y agua de formación en el yacimiento _____ | 10 |
| FIGURA 2. Sección transversal de dos tuberías en las que ha tenido lugar la deposición de sales inorgánicas _____ | 11 |
| FIGURA 3. Inyección de CO ₂ en un pozo _____ | 15 |
| FIGURA 4. Transporte de hidrocarburos y agua a través de los poros de la roca almacén _____ | 16 |
| FIGURA 5. Nucleación homogénea y heterogénea _____ | 19 |
| FIGURA 6. Efecto de distintos chorros de agua sobre una tubería con incrustaciones _____ | 21 |
| FIGURA 7. Gráfico que determina si la precipitación de <i>scales</i> se produce de forma natural o inducida _____ | 26 |
| FIGURA 8. Instalación experimental para determinar la solubilidad _____ | 35 |
| FIGURA 9. Esquema antorcha _____ | 37 |
| FIGURA 10. Diagrama de flujo de la simulación con ASPEN _____ | 38 |

| | | |
|--|--------------|-----------|
| FIGURA 11. Estudio de la cinética del equilibrio de carbonato de calcio a 95°C | _ | 42 |
| FIGURA 12. Estudio de la cinética del equilibrio de sulfato de calcio a 85°C | ___ | 42 |
| FIGURA 13. Estudio de la cinética del equilibrio del carbonato de calcio y cloruro de sodio a 75°C | _____ | 43 |
| FIGURA 14. Estudio de la cinética del equilibrio del sulfato de calcio y cloruro de sodio a 75°C | _____ | 43 |
| FIGURA 15. Estudio de repetibilidad | _____ | 44 |
| FIGURA 16. Errores relativos del estudio de solubilidad del carbonato de calcio | | 45 |
| FIGURA 17. Curva de solubilidad experimental del carbonato de calcio | _____ | 46 |
| FIGURA 18. Comparación de las curvas de solubilidad experimentales del carbonato de calcio con y sin cloruro de sodio | _____ | 47 |
| FIGURA 19. Curva de solubilidad experimental del sulfato de calcio | _____ | 48 |
| FIGURA 20. Comparación de las curvas de solubilidad experimentales del sulfato de calcio con y sin cloruro de sodio | _____ | 49 |
| FIGURA 21. Comparación de la curva de solubilidad experimental del carbonato de calcio con la simulada mediante ASPEN-OLI | _____ | 50 |
| FIGURA 22. Comparación de la curva de solubilidad experimental y la dada por ASPEN-OLI del carbonato de calcio con cloruro de sodio | _____ | 51 |
| FIGURA 23. Comparación de la curva de solubilidad experimental y la dada por ASPEN-NRTL del sulfato de calcio | _____ | 52 |
| FIGURA 24. Comparación de la curva de solubilidad experimental y la dada por ASPEN-NRTL del sulfato de calcio con cloruro de sodio | _____ | 53 |
| FIGURA 25. Influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad | _____ | 54 |
| FIGURA 26. Influencia de la fuerza iónica a 55°C | _____ | 55 |
| FIGURA 27. Influencia del CO₂ sobre la solubilidad | _____ | 56 |
| FIGURA 28. Influencia del CO₂ sobre el pH | _____ | 57 |
| FIGURA 29. Influencia del pH sobre la solubilidad | _____ | 58 |



RESUMEN

1. RESUMEN

El petróleo constituye una fuente de energía no renovable que procede de la transformación de restos de seres vivos, que vivieron en aguas marinas o lacustres, enterrados hace millones de años bajo determinadas condiciones de presión y temperatura. Se trata del mayor y más complejo negocio del mundo, y representa la mitad de toda la energía que éste consume.

Las compañías de transporte, refino y producción de petróleo invierten cientos de millones de dólares cada año en localizar los yacimientos, extraer el petróleo, transportarlo y producir sus derivados. Al mismo tiempo, estas empresas destinan un elevado presupuesto en el mantenimiento de las instalaciones para la protección de los conductos de transporte y maquinaria, ya que en los yacimientos existentes surgen numerosos inconvenientes que pueden impedir la extracción de crudo.

Uno de los problemas más frecuentes está originado por la deposición de compuestos tanto de naturaleza orgánica como inorgánica que pueden llegar a obstruir las líneas de flujo. En el primer grupo se encuentran las parafinas y los asfaltenos, que solidifican debido a cambios de presión y temperatura durante la vida del yacimiento. Los compuestos de origen inorgánico que precipitan sobre las tuberías son las

incrustaciones o "scales", y suponen un gran problema en las etapas de extracción y transporte del crudo. La acumulación de estos sedimentos minerales obstruye las tuberías, válvulas, bombas y equipos de perforación del pozo, aumentando la presión y la probabilidad de rotura de conductos; impide el flujo normal de los fluidos, disminuye la eficacia de la transferencia de calor en los intercambiadores y aumenta las necesidades de limpieza, lo que supone una de las mayores preocupaciones e importantes pérdidas económicas para las compañías petroleras.

Debido a todos estos problemas, además de corrosión, formación de emulsiones, etc. el área de aseguramiento de flujo de una industria petrolera tiene un papel muy importante para solucionar todos aquellos aspectos que impiden el flujo de crudo desde el pozo hasta la refinería.

El presente proyecto ha sido realizado en los laboratorios del Departamento de Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos y está centrado en el estudio de los depósitos inorgánicos para poder predecir problemas de aseguramiento de flujo.

La predicción de las causas que dan origen a un problema de deposición antes de que se produzca el daño es la mejor solución al mismo. Por este motivo, se han desarrollado modelos termodinámicos teóricos implementados en programas informáticos comerciales como ASPEN capaces de determinar las condiciones de presión, pH, temperatura y composición a las que existe riesgo de deposición o aparición de "scales". El conocimiento de dichas variables permite emplear aditivos que inhiben el crecimiento del cristal y reducen al mínimo la formación de dichas incrustaciones.

El principal problema que presentan estos modelos teóricos es la escasez de datos experimentales de solubilidad con los que puedan ser contrastados en las condiciones a las que tiene lugar la extracción de crudo y gas. La elevada salinidad de las aguas de formación se encuentra fuera del rango de aplicación fiable de los modelos actuales, lo que conduce a la necesidad de obtener nuevos datos experimentales en las condiciones deseadas.

Con este fin, en el presente proyecto se ha estudiado la solubilidad de dos de las sales que con mayor frecuencia provocan depósitos, carbonato y sulfato de calcio, en función de la temperatura en un sistema cerrado con reflujo. También se ha analizado la influencia de distintas variables como el pH, la concentración de CO₂, o la presencia de otras sales en concentración similar a la que se encuentran en el agua de mar (estudio de la influencia de la fuerza iónica del medio).

Finalmente, los datos experimentales obtenidos se han utilizado para contrastar los resultados proporcionados por el software comercial ASPEN al realizar la simulación del comportamiento de las disoluciones de carbonato y sulfato de calcio en las mismas condiciones utilizadas para llevar a cabo los experimentos.



INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

2.1. ORIGEN Y FORMACIÓN DEL CRUDO DE PETRÓLEO

El petróleo es un compuesto formado por hidrocarburos sólidos, líquidos y gaseosos (compuestos que contienen únicamente hidrógeno y carbono) y por pequeñas cantidades pero significativas de azufre, nitrógeno, oxígeno y otros metales ^[1].

La materia prima que da origen al petróleo está formada principalmente por detritos de organismos vivos acuáticos, vegetales y animales, que vivían en los mares, las lagunas o las desembocaduras de los ríos, o en las cercanías del mar hace millones de años. Esta materia orgánica se ha ido depositando a lo largo de todo este tiempo y ha sido cubierta por sedimentos, quedando cada vez a mayor profundidad, y transformándose poco a poco en hidrocarburos ^[2].

Según las teorías recientes ^[3], este proceso ha tenido lugar por la degradación producida inicialmente por bacterias aerobias y posteriormente por las anaerobias, desprendiéndose oxígeno, nitrógeno y azufre, elementos que forman parte de los compuestos volátiles de los hidrocarburos.

A medida que los sedimentos se compactan por efectos de la presión, se forma la "roca madre". Posteriormente, el petróleo pasa a impregnar arenas o rocas más porosas y más permeables (areniscas, calizas, etc.), llamadas "rocas almacén", y en las cuales el petróleo se concentra y permanece en ellas hasta encontrar una salida al exterior donde se oxida y volatiliza, perdiendo así todo interés como fuente de energía, o hasta encontrar una roca no porosa que le impide la salida, lo que se conoce como yacimiento ^[4].

En los yacimientos el petróleo se encuentra mezclado con gases y agua, que se separan en diferentes secciones debido a sus distintas gravedades. En la *Fig. 1* se muestra la distribución típica del petróleo, gas y agua en un yacimiento.

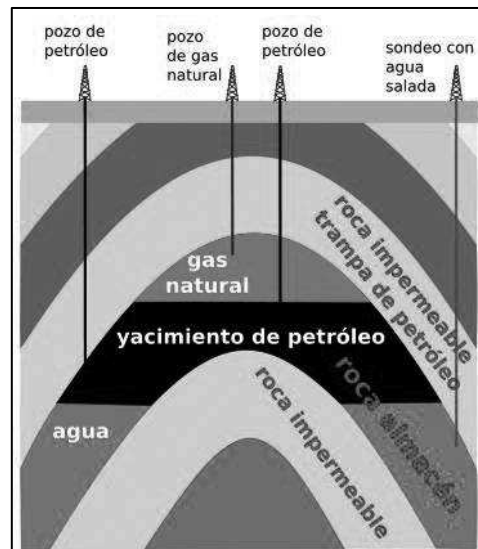


FIGURA 1. Localización típica del petróleo, gas y agua de formación en el yacimiento

El gas, siendo el más ligero, ocupa la parte superior del yacimiento, el crudo la parte intermedia y el agua la parte inferior. El agua de formación puede ser *intersticial*, es decir, aquella que se encuentra en los poros y puede proceder de aguas marinas que quedaron atrapadas durante la generación del yacimiento, o bien agua *meteórica*, que es aquella que proviene de fenómenos meteorológicos y ambientales como la lluvia ^[5]. En las aguas de formación se encuentran disueltas gran cantidad de sales inorgánicas, casi siempre cloruros, carbonatos y sulfatos de sodio, magnesio, bario y calcio. La presencia de estas sales minerales plantea serios problemas durante el tratamiento de los crudos ya que al precipitar se depositan sobre las tuberías

impidiendo la extracción del petróleo y generando problemas de aseguramiento del flujo ^[30].

2.2. DEPÓSITOS INORGÁNICOS O "SCALES"

Todas las aguas naturales contienen sales inorgánicas disueltas que se presentan como carbonatos, cloruros, sulfatos y nitratos. Estas sales, al precipitarse, lo hacen en forma de cristales rígidos, constituyéndose lo que se denomina una incrustación o *scale* ^[31].

Los efectos de las incrustaciones pueden resultar dramáticos e inmediatos. Este tipo de problemas le cuesta a la industria cientos de millones de dólares por año en términos de pérdidas de producción ^[6]. En la *Fig. 2* se muestra el estado de un par de tuberías dañadas por la deposición de incrustaciones inorgánicas o *scales* ^[32].



FIGURA 2. Sección transversal de dos tuberías en las que ha tenido lugar la deposición de sales inorgánicas

2.2.1. TIPOS DE SCALES

El carbonato de calcio, CaCO_3 , es uno de los componentes más frecuentes de las incrustaciones o "scales" encontrados en la producción de gas y petróleo. Además de éste, otras sales que forman depósitos son ^[7]:

- $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, BaSO_4 , SrSO_4 , MgSO_4 , originados por la mezcla de agua de mar con salmuera y mezcla de sales insolubles.

- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ procedente de la disolución ácida y precipitación de minerales de hierro como FeS , FeS_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 y FeCO_3 .
- $\text{Si}(\text{OH})_4$ originario de la disolución alcalina y precipitación de minerales en areniscas como el cuarzo y la caolinita.

2.2.2. ORIGEN DE LAS INCRUSTACIONES

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** (autosedimentación o precipitación natural) que acompaña al petróleo extraído o bien **como resultado de la sobresaturación del agua producida en componentes minerales cuando dos aguas incompatibles se encuentran en el fondo del pozo** (precipitación inducida). Además de estos factores, las **variaciones de presión, temperatura y pH** ejercen una gran influencia sobre este fenómeno ^{[6], [8 - 10]}.

A continuación se detallan las principales características de los dos mecanismos de precipitación de *scales*:

A) Precipitación de minerales presentes en el agua de formación

El agua es un buen disolvente para muchos materiales y puede transportar grandes cantidades de minerales. Todas las aguas naturales disuelven distintos componentes cuando contactan 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. Por el contrario el agua del suelo y del ambiente cercano a la superficie, es más diluida por lo general y tiene una composición distinta con respecto al agua de zonas profundas del subsuelo con acumulaciones de gas y petróleo, donde se produce un enriquecimiento de iones mediante la alteración de los minerales sedimentarios.

El agua de formación o agua de producción está asociada al hidrocarburo existente en los yacimientos y sale a la superficie junto con el gas y el petróleo (*Fig. 2*). Se trata del agua que se ha quedado retenida en los intersticios de la roca sedimentaria en la época en que ésta se formó, y se caracteriza por su elevada temperatura (alcanza hasta 80°C) y por tener un contenido considerable de diversas sales, la mayoría de las cuales son ligeramente solubles en agua (entre el 0,1 y el 40% en peso), como por ejemplo: NaCl, KCl y CaCl₂. También puede llevar sales de más baja solubilidad, como BaSO₄, CaCO₃ y CaSO₄, que en determinadas condiciones, pueden precipitar como una sal sólida. Puede ser radioactiva y contener además niveles muy altos de cloruros y metales pesados, cuya concentración asciende hasta 100.000 ppm, valor muy superior a la del agua del mar ^[6].

Adicionalmente, puede presentar fracciones de crudo en emulsión y debe ser tratada apropiadamente para evitar daños ambientales e impedir la contaminación del agua subterránea de consumo humano, puesto que estas aguas contienen además partículas de hidrocarburos solubles y los compuestos químicos que se utilizan para separarlas del petróleo y proteger las instalaciones, como son los antiemulsionantes, antiparafínicos, biocidas y otros.

En la *Tabla 1* puede apreciarse una composición típica de agua de formación ^[11].

Tabla 1. Composición típica de un agua de formación

| IONES | CONCENTRACIÓN (ppm) |
|-------------------------|----------------------------|
| Cloruros | 25000 |
| Sulfatos | 1440 |
| Bicarbonatos | 1200 |
| Calcio | 800 |
| Magnesio | 120 |
| Sodio | 15962 |
| Potasio | 390 |
| Sales totales disueltas | 44912 |

Los iones que generalmente se encuentran en las aguas de formación suelen ser:

- Cationes: calcio, bario, estroncio, hierro.
- Aniones: carbonatos, sulfatos, sulfuros, cloruros y nitratos.

Ciertas combinaciones de estos cationes y aniones forman compuestos con solubilidades muy bajas en agua. Estas aguas se encuentran en un estado de equilibrio con las sales naturales y los minerales de los yacimientos. Cualquier situación que altere el equilibrio del agua puede causar que algunas sales excedan su índice de saturación bajo las nuevas condiciones y se produzca la precipitación.

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 un mineral, éste precipita en forma de incrustaciones minerales. Este fenómeno recibe el nombre de autosedimentación o precipitación natural ^[12] y puede estar favorecido por los siguientes factores:

□ *Evaporación*

La formación de residuos minerales también está relacionada con la producción simultánea de gas de hidrocarburo y salmuera del yacimiento (gas húmedo). A medida que disminuye la presión hidrostática en las tuberías de producción debido al agotamiento del pozo, el volumen de gas de hidrocarburo se expande y la fase 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 ^[6].

□ *Inundación con gas*

Cuando se inunda una formación con dióxido de carbono para la recuperación secundaria del crudo (*Fig. 3*), se puede provocar la formación de residuos minerales. El agua que contiene se vuelve ácida y disuelve la calcita que se encuentra en el yacimiento. Las sucesivas caídas de presión que se producen en la formación alrededor del pozo en producción y los cambios de sección en las tuberías, válvulas, etc. durante

la producción, pueden provocar la liberación del dióxido de carbono u otros gases del fluido y originar la precipitación de carbonatos [6].

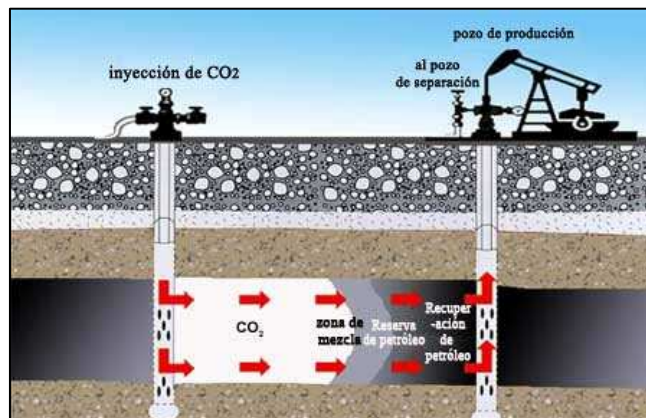


FIGURA 3. Inyección de CO₂ en un pozo

B) Incompatibilidad de mezclas

La inyección de agua es un elemento clave para aumentar la presión y poder así facilitar la extracción del petróleo en los yacimientos. Cada vez que en un pozo de gas o de petróleo se utiliza inyección de agua como método de recuperación, surge la posibilidad de que se formen incrustaciones. A este fenómeno se le denomina precipitación inducida [7].

El **agua de mar** es la opción más común para las operaciones de inyección, especialmente en la costa y cerca de ésta. Esto se atribuye a su abundancia y a la compatibilidad aceptable con la salinidad de la mayoría de las aguas de formación de los yacimientos, a pesar de que el agua de mar es rica en iones sulfato SO_4^{2-} , mientras que el agua de formación contiene cationes bivalentes como Ca^{+2} , Ba^{+2} y Sr^{2+} . Si no se realiza una eliminación selectiva de los sulfatos, la combinación de dichos iones con carga opuesta da lugar a la formación de sulfatos que precipitan cuando se superan los límites de solubilidad de los mismos [6].

La **inyección de agua potable**, aun siendo una opción muy costosa, podría dañar los yacimientos que se encuentran en el mar o en la tierra debido a la incompatibilidad de la salinidad de las aguas [13]. En la siguiente figura se puede ver

cómo tiene lugar la migración del petróleo y agua a través de dichos poros y la restricción del flujo de los fluidos como consecuencia de la formación de depósitos minerales.

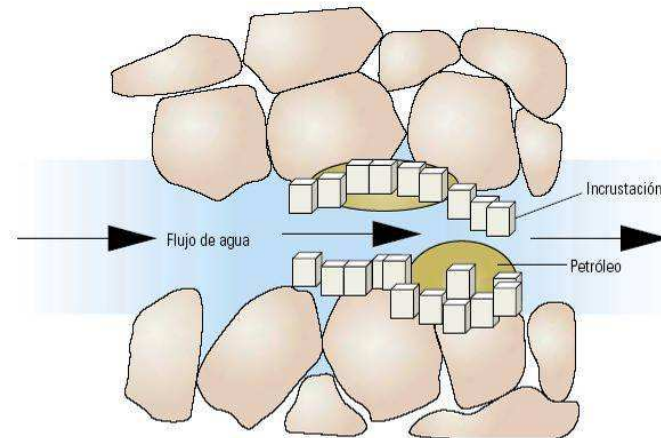


FIGURA 4. Transporte de hidrocarburos y agua a través de los poros de la roca almacén^[6]

El **agua de producción o formación** también se puede utilizar para la inyección. La reutilización de este tipo de agua sería una opción muy atractiva desde el punto de vista medioambiental, debido a la naturaleza contaminante de dichas aguas. Esta opción se ve favorecida en los yacimientos, especialmente cuando las cantidades del agua de producción son superiores al 50% del total de los fluidos producidos. Sin embargo, la re-inyección del agua de formación no puede generar por sí sola el desplazamiento del petróleo y gas cuando la cantidad existente de agua en el yacimiento es relativamente baja^[13]. Además podría reducir la eficacia de la inyección debido a que contiene aceites y partículas.

2.2.3. LOCALIZACIÓN DE LAS INCRUSTACIONES

Las incrustaciones pueden formarse en distintas zonas a lo largo de toda la trayectoria que sigue el fluido. Pueden desarrollarse en los poros de la roca yacimiento, en las cercanías del pozo o sobre las paredes de las tuberías de producción, taponando y deteriorando los equipos de perforación y extracción.

El primer paso para poner remedio al problema de la precipitación es identificar la ubicación de los depósitos de minerales y la composición de los mismos. Las zonas de una plataforma de extracción de petróleo en las que existe una mayor probabilidad de formación de incrustaciones son las siguientes ^{[8], [14]}:

- En la **superficie que facilita el agua de inyección**, donde las fuentes de agua incompatibles se mezclan antes de la inyección.
- En los **pozos de inyección**, donde el agua inyectada comienza a mezclarse con el agua de formación del yacimiento. Cuando el agua de inyección entra en contacto con agua incompatible en la región cercana al pozo se pueden formar incrustaciones que disminuyen la permeabilidad de la formación y reducen la efectividad de la estrategia de inundación por agua.
- En el **pozo del yacimiento**, bien donde la mezcla de agua de inyección y el agua de formación está a punto de alcanzar el rango de producción o donde el agua inyectada desplaza al agua de formación. Las incrustaciones de carbonatos y sulfatos típicas de la zona cercana al pozo presentan partículas de menor tamaño respecto a las que se encuentran en las tuberías. Éstas obstruyen los bloques de grava, las mallas y los poros de la roca almacén lo que provoca una pérdida de permeabilidad. Por lo general, se forman después de largos períodos de cierre del pozo, ya que el flujo transversal hace que se mezclen aguas incompatibles provenientes de distintas capas. Su eliminación puede contribuir a aumentar las tasas de producción de crudo notablemente.
- **Tubería de producción y equipos de superficie:** Las incrustaciones tienen varios centímetros de espesor. El efecto primario de la formación de incrustaciones en las tuberías es la reducción de producción de crudo al aumentar la rugosidad de la superficie del tubo. Esto origina un aumento en la caída de presión y, en consecuencia, la producción disminuye. Si aumenta el crecimiento de minerales depositados, las incrustaciones terminan por bloquear el flujo de producción.
- En la **conexión de una zona ramificada** donde cada ramificación contiene un tipo de agua diferente.

- En el **colector** de una zona de producción, donde el agua producida procede de diferentes pozos dentro de la misma zona de producción.

- En las **partes superiores de la instalación donde los fluidos producidos se mezclan desde diferentes zonas de producción** para separar el petróleo y el gas de las aguas de formación, o en las tuberías que transportan los fluidos producidos.

2.3. FENÓMENO DE CRISTALIZACIÓN

La cristalización se define como la disposición de átomos de una disolución dentro de una fase sólida ordenada y el crecimiento es simplemente la deposición de un material en los lugares de crecimiento sobre una superficie de cristal ya existente ^{[7], [9]}.

El proceso se llama nucleación primaria si al comienzo de la cristalización no hay cristales en la disolución, es decir, la cristalización tiene lugar por primera vez. Por el contrario, si en la disolución ya existen cristales, se dice que la nucleación es secundaria.

A su vez, la nucleación primaria puede ser homogénea o heterogénea dependiendo de si la cristalización tiene lugar dentro de la disolución por medio de la agrupación de átomos (homogénea) o si ésta se produce sobre una superficie de contacto en la que se tienen imperfecciones (heterogénea). A continuación se describen las características principales de ambos tipos de nucleación primaria ^{[6], [15]}:

A) Nucleación homogénea

La nucleación homogénea comienza cuando una disolución está sobresaturada con pares de iones y éstos se van agrupando y formando pequeños cristales, creciendo a medida que se adsorben más átomos sobre la superficie formada por los mismos. Cuanto mayor sea el tamaño del cristal, mayor es la tendencia al crecimiento del mismo. Esto sucede porque 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. Por tanto, el aumento del crecimiento de incrustaciones minerales se favorece cuando existe un cierto grado de sobresaturación.

B) Nucleación heterogénea

En este caso, el crecimiento de los cristales se inicia sobre una superficie sólida imperfecta ya existente, como por ejemplo bordes o zonas donde hay un alto grado de turbulencia que a su vez actúan como catalizadores para la formación de depósitos. A continuación, en la Fig. 5 se muestra como tienen lugar estos tipos de nucleación:

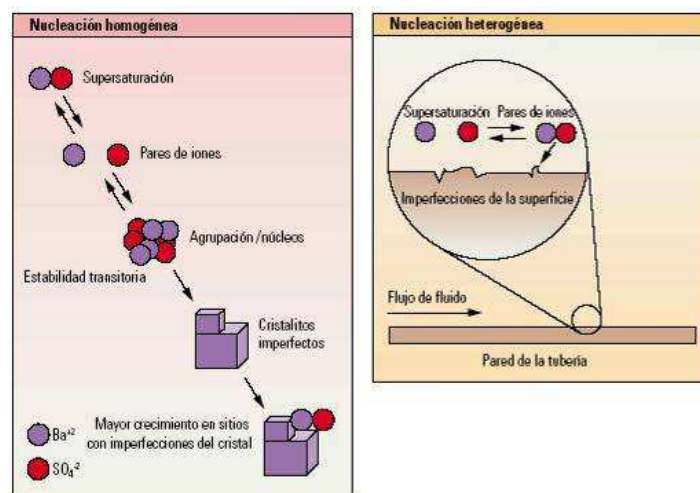


FIGURA 5. Nucleación homogénea y heterogénea [6]

2.4. ELIMINACIÓN DE SCALES

Cuando se forman las incrustaciones, se necesita utilizar una técnica de eliminación rápida y efectiva. Los sistemas de eliminación comprenden métodos químicos y mecánicos, cuya elección depende de la ubicación de los sedimentos y de sus propiedades físicas.

Algunas incrustaciones minerales, como el carbonato de calcio (CaCO_3), se pueden disolver con ácidos como el ácido clorhídrico HCl, mientras que en otros casos este método no funciona. Muchas veces se forma una película cerosa de depósitos

parafínicos que protege a las incrustaciones de la acción de los disolventes químicos [7]. Puede ocurrir también que se acumulen capas de incrustaciones sólidas impermeables que revisten las tuberías de producción y que resultan muy difíciles de quitar. En este caso, por lo general se utilizan técnicas mecánicas o tratamientos químicos para penetrar la capa incrustada. A pesar de ello, con frecuencia se forman incrustaciones duras, como el sulfato de bario (BaSO_4), que son sumamente resistentes, tanto a los agentes químicos como mecánicos. A continuación se describen las principales características de las técnicas empleadas [6]:

A) Técnicas químicas

Se emplean cuando las incrustaciones no son de fácil acceso. Consisten en poner en contacto un reactivo con las incrustaciones. Un factor muy importante a tener en cuenta a la hora de elegir el reactivo que se va a emplear, es la relación entre el área de la superficie y el volumen. En capas de incrustaciones gruesas y poco porosas la reacción es más lenta y éstas sólo responden a los reactivos químicos más fuertes, mientras que en las porosas, las incrustaciones reaccionan de forma inmediata.

B) Técnicas mecánicas

Mecánicas convencionales

Uno de los primeros métodos empleados fue el uso de explosivos para hacer vibrar los tubos y desprender las incrustaciones más quebradizas. El problema de estas técnicas es que al igual que destruyen las incrustaciones, dañan las tuberías.

Métodos mecánicos con chorros de fluidos

Se utilizan chorros de agua o chorros abrasivos. El chorro de agua puede resultar efectivo para remover incrustaciones blandas, pero poco efectivo para incrustaciones de mayor resistencia, como carbonato de calcio y sulfato de bario. En el chorro de agua aparecen pequeñas burbujas que chocan contra las incrustaciones y se produce un efecto erosivo.

Los chorros abrasivos son muchos más efectivos en la eliminación de carbonato de calcio que los de agua pero pueden causar daños en las tuberías de acero

erosionándolas e incluso llegando a perforarlas. En la Fig. 6 se muestra el estado de una tubería cuando se usan distintos tipos de chorros.

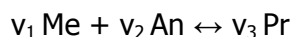


FIGURA 6. Efecto de distintos chorros de agua sobre una tubería con incrustaciones^[6]

2.5. TERMODINÁMICA DE LA PRECIPITACIÓN DE SCALES

El conocimiento de la termodinámica del proceso de precipitación de sales inorgánicas es fundamental para poder predecir los posibles problemas de aseguramiento de flujo que puedan aparecer. Uno de los parámetros termodinámicos más importantes es la solubilidad de estas sales, que se define como la máxima concentración de iones que pueden permanecer disueltos.

Según Oddo y Tomson (1994), las reacciones de precipitación/disolución pueden representarse simbólicamente como^{[7], [29]}:



Donde

Me = Cation o ión metálico como Sr^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} .

An = Anión como CO_3^{-2} , SO_4^{-2} .

Pr = Precipitado sólido como $CaCO_3$, $MgCO_3$, $BaSO_4$, $Fe(OH)_3$ o $Si(OH)_4$.

v_1 , v_2 y v_3 = coeficientes estequiométricos.

El producto de solubilidad estequiométrico (K_{sp}) se define como el producto de la concentración de los iones de la sal en el agua saturada con la sal, cada una elevada a la potencia del coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio. Cualquier sal puede precipitar si se excede su producto de solubilidad estequiométrico (K_{sp}):

$$F_s = \frac{[Me]^{v_1} [An]^{v_2}}{K_{sp}} \quad \text{Ec. [1]}$$

Donde F_s es el coeficiente de saturación.

Si $F_s < 1$: Disolución no saturada, condición no favorable para la precipitación.

Si $F_s = 1$: Disolución en equilibrio con el sólido.

Si $F_s > 1$: Disolución sobresaturada, condición favorable para la precipitación.

Los factores que determinan las condiciones de equilibrio del sistema disolvente/soluto son los siguientes ^{[9], [16]}:

- La medida en que las sales son solubles en la fase acuosa
- Los tipos de cationes y aniones presentes como pares iónicos
- La fuerza de atracción electrostática entre cationes y aniones.

La solubilidad del precipitado que se encuentra en disolución viene dada por la concentración libre que quedaría de las especies cationes (Me) y aniones (An):

$$S = \frac{[Me]}{v_1} = \frac{[An]}{v_2} \quad \text{Ec. [2]}$$

En el estado de equilibrio:

$$K_{sp} = [Me]^{v_1} [An]^{v_2} = (v_1 S)^{v_1} (v_2 S)^{v_2} \quad \text{Ec. [3]}$$

Despejando el valor de S de la *Ec. 3* se obtiene una expresión para determinar la solubilidad (S) del precipitado en función de la constante de solubilidad estequiométrica:

$$S = \left[\frac{K_{sp}}{v_1^{v_1} v_2^{v_2}} \right]^{1/(v_1 + v_2)} \quad \text{Ec. [4]}$$

El producto de solubilidad termodinámico K_{sp}^0 se define como el producto de la actividad (a) de los iones de la sal en el agua saturada con la sal, cada una elevada a la potencia del coeficiente estequiométrico en la ecuación de equilibrio.

$$K_{sp}^0 = a_{Me}^{v_1} a_{An}^{v_2} = (\gamma_{Me} [Me])^{v_1} (\gamma_{An} [An])^{v_2} \quad \text{Ec. [5]}$$

Donde el término γ es el coeficiente de actividad. Combinando las *Ec. 1 y 5* para el estado de equilibrio resulta otra expresión que relaciona el producto termodinámico y estequiométrico de solubilidad:

$$K_{sp} = \frac{K_{sp}^0}{\gamma_{Me}^{v_1} \gamma_{An}^{v_2}} \quad \text{Ec. [6]}$$

El coeficiente de actividad (γ) y la solubilidad dependen de varios factores, entre los que destacan:

A) Fuerza Iónica

La salinidad del agua se expresa mediante la denominada fuerza iónica (I):

$$I = \frac{1}{2} \sum [i] z_i^2 \quad \text{Ec. [7]}$$

Donde

[i] = concentración del elemento i (moles/l)

z = carga del elemento i

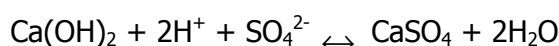
Según indica la teoría de Debye-Hückel, para un valor de fuerza iónica de hasta 0,3 mol/kg, el coeficiente de actividad iónica media de un electrolito (cualquier sustancia que contiene iones libres) podría expresarse de la siguiente forma ^[17]:

$$-\log \gamma = 0,5 (z_+)(z_-) \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad \text{Ec. [8]}$$

Ahora bien, como los coeficientes de actividad disminuyen con la fuerza iónica del medio, el valor de K_{sp} deberá aumentar en función de la fuerza iónica (I), ya que la constante de solubilidad termodinámica no varía. Este aumento de la constante estequiométrica (K_{sp}) se traduce en un aumento de la solubilidad, como se puede deducir de la *Ec. 4*, que se conoce con el nombre de **efecto salino**.

B) Temperatura y presión

La formación de las incrustaciones comienza cuando se excede el límite de solubilidad de uno o más de sus componentes. Las solubilidades de los minerales tienen una complicada dependencia respecto de la temperatura y la presión, siendo la temperatura la variable que ejerce una mayor influencia ^[9], ^[18]. Generalmente, un incremento de la temperatura provoca el aumento de la solubilidad de un mineral o una sal en el agua, como es el caso del nitrato de sodio (NaNO_3). De forma similar, al descender la presión, la solubilidad tiende a disminuir. Sin embargo, no todos los minerales se ajustan a esta tendencia, como en el caso del **sulfato de calcio o del carbonato de calcio**. Ambos compuestos presentan una **tendencia inversa con respecto a la temperatura**, de tal forma que un aumento de la misma provoca una disminución de la solubilidad. Las reacciones de equilibrio globales que tienen lugar para ambos compuestos son las siguientes:



C) Tamaño y densidad de carga del ión

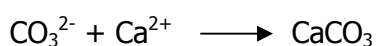
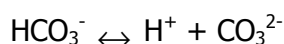
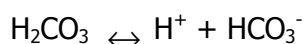
Si el tamaño de los iones de distinta carga es muy diferente, los iones mayores estarán más próximos. La repulsión desestabilizará la red cristalina y se facilitará la disolución. La densidad de carga representa la carga del ión dividido por su volumen. Cuanto mayor sea la densidad de carga, más intensas serán las atracciones eléctricas y más difícil la disolución ^[9].

D) Naturaleza del soluto y del disolvente

La solubilidad es mayor entre sustancias cuyas moléculas son análogas eléctrica y estructuralmente. Cuando existe semejanza en las propiedades eléctricas de soluto y disolvente las fuerzas intermoleculares son intensas, propiciando la disolución de una en otra. El agua, por ejemplo, tiene una constante dieléctrica especialmente elevada, lo que le atribuye una gran polaridad. Por tanto, cuanto mayor sea la constante dieléctrica mayor será la solubilidad ^[9].

2.6. ESTUDIO DE LA SOLUBILIDAD DEL CARBONATO DE CALCIO

El carbonato de calcio (CaCO₃) es una de las incrustaciones más frecuentes. Se trata de un compuesto muy insoluble que se forma por la precipitación del ión carbonato, CO₃²⁻, en presencia del ión calcio, Ca²⁺, siendo los equilibrios de disociación los expresados a continuación ^{[7], [19]}:



Para explicar el mecanismo de formación del CaCO₃ se utilizan los gráficos de precipitación de *scales*, como el proporcionado por Shaughnessy and Kline (1982, 1983) ^[7], que representa la relación entre el calcio disuelto (Ca²⁺) e iones bicarbonatos (HCO₃⁻), carbonato de calcio precipitado (CaCO₃), presión parcial y total del CO₂, y la temperatura, y está basado en la reacción de equilibrio de formación del carbonato de calcio precipitado.

La gráfica dada por Shaughnessy y Kline ^{[20], [21]} (*Fig. 7*) muestra las regiones de precipitación de calcio situadas por encima de las curvas de equilibrio a 2,8 MPa (400 psi) y 3,4 MPa (500 psi) de presión parcial del CO₂ a 93°C.

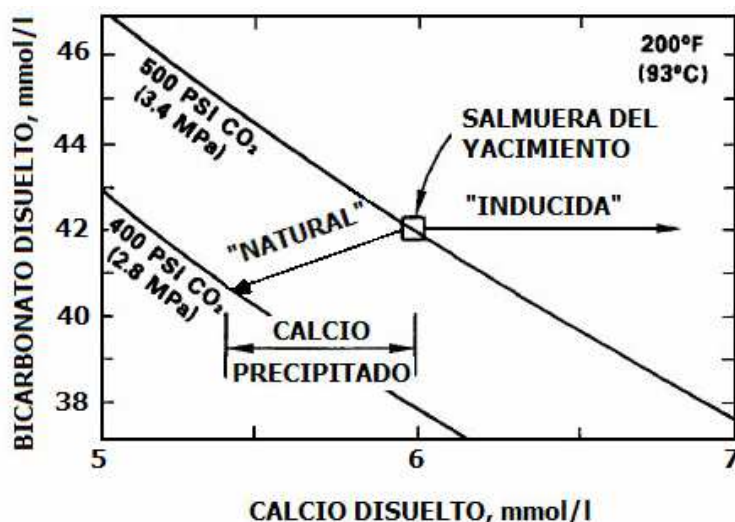
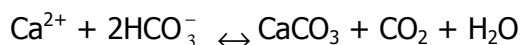


FIGURA 7. Gráfico que determina si la precipitación de scales se produce de forma natural o inducida

El aumento de la temperatura y la disminución de la presión favorecen la formación de las incrustaciones de carbonato de calcio, debido a que en estas condiciones, disminuye la solubilidad del CO₂, liberándose éste de la disolución y provocando la concentración de los iones en el disolvente y un aumento de pH que favorece la precipitación de CaCO₃ según la siguiente reacción [22]:



Amaefule y cols. (1988) explican este fenómeno por el principio de Le Chatelier [12]. Como el agua se encuentra en abundancia, su concentración puede ser considerada constante. Entonces, la constante de equilibrio para la reacción anterior es:

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{CaCO}_3][\text{CO}_2]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2} \quad \text{Ec. [9]}$$

Por tanto, aplicando el principio de Le Chatelier, si el CO₂ se libera de la disolución debido a la disminución de la presión, su concentración en disolución disminuye. Para compensar este efecto y mantener constante K_{eq}, es necesario que se produzca entonces un aumento de la concentración de CaCO₃.

2.7. MODELOS TERMODINÁMICOS DE ELECTROLITOS

Para predecir las propiedades de equilibrio de una disolución acuosa o para conocer la solubilidad de electrolitos saturados es necesario conocer sus actividades (γ).

En una disolución ideal, donde los componentes no influyen entre sí, las actividades son iguales a sus concentraciones, algo que no sucede cuando se trata de una disolución real. En ese caso, para determinar la actividad se introduce un factor que representa la desviación de la idealidad (coeficiente de actividad).

El coeficiente de actividad de un electrolito que precipita en disoluciones de baja fuerza iónica puede ser evaluado mediante modelos cuya aplicabilidad depende de la fuerza iónica de la disolución a estudiar.

En la siguiente tabla se presentan los modelos más importantes para disoluciones de un electrolito fuerte en función de la fuerza iónica.

TABLA 2. Modelos termodinámicos

| MODELO | ECUACIÓN | LÍMITE DE APLICACIÓN |
|-------------------------------|--|---|
| GÜNTEMBERG | $\log \gamma_{\pm} = \frac{-A z_+z_- I^{0,5}}{I + I^{0,5}}$ | $I \leq 0,1 \text{ mol/l}$ A |
| DEBYE-HÜCKEL EXPANDIDA | $\log \gamma_{\pm} = \frac{-A z_+z_- I^{0,5}}{I + aBI^{0,5}}$ | $I \leq 0,1 \text{ mol/l}$ A, \bar{a}, B |
| JONES | $\log \gamma_{\pm} = -A z_+z_- \left(\frac{I^{0,5}}{I + aI^{0,5}} + bI \right)$ | $I \leq 1 \text{ mol/l}$ A, b |
| BROMLEY | $\frac{\log \gamma_{\pm}}{ z_+z_- } = -A \frac{I^{0,5}}{I + I^{0,5}} + \frac{(0,06 + 0,06B_1)I}{\left(1 + \frac{1,5I}{ z_+z_- }\right)^2} + \frac{B_1I}{ z_+z_- }$ | $I \leq 6 \text{ mol/l}$ B_1 |

Siendo:

\bar{a} (nm): tamaño medio del electrolito

A ($\text{l}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$): constante de Debye-Hückel, 0,5115 (25°C)

B ($\text{l}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}\text{nm}^{-1}$): parámetro de la ecuación de Debye-Hückel, 3,287 (25°C)

a ($\text{l}^{1/2}\text{mol}^{-1/2}$): parámetro de la ecuación de Jones, 1 (25°C)

b (l mol^{-1}): parámetro de la ecuación de Jones, -0,2 (25°C)

B_1 (l mol^{-1}): parámetro de Bromley para un electrolito

Para estimar el coeficiente de actividad de un electrolito o ión en un sistema multicomponente complejo, éste se simplifica en sistemas binarios con el fin de crear modelos con las mezclas multicomponentes. Algunos de los modelos que se aplican a este tipo de mezclas se nombran a continuación:

- Lietzke-Stoughton
- Reilley-Wood_Robinson
- Bromley^[23]

Los modelos que se han empleado en este trabajo son NRTL para el estudio de la solubilidad del sulfato de calcio y Bromley-Zemaities (OLI) para el del carbonato de calcio.



OBJETIVOS

3. OBJETIVOS

La formación de depósitos inorgánicos o "scales" por precipitación de sales, supone un gran problema para las compañías petroleras, ya que provocan la obstrucción de los conductos y equipos de proceso originando la disminución de la producción de petróleo.

La obtención de datos experimentales que permitan verificar los modelos termodinámicos para el estudio del proceso de precipitación es fundamental para tener un conocimiento adecuado del comportamiento de estas incrustaciones y poder así predecir y evitar su formación.

Por todo ello, el presente proyecto se ha centrado en los siguientes objetivos:

- Puesta a punto de un método experimental de determinación de la solubilidad que se pueda aplicar al estudio de disoluciones con una fuerza iónica muy elevada (similar a la del agua del mar), que incluye la determinación de la cinética de solubilidad de las sales para conocer el tiempo al que se alcanza el equilibrio necesario para llevar a cabo la toma de muestra.

- Determinación experimental de la solubilidad, en función de la temperatura y a distintas fuerzas iónicas, de dos de las principales sales que originan problemas de deposiciones y por tanto de aseguramiento de flujo: carbonato y sulfato de calcio.

- En base a los resultados experimentales obtenidos, comprobar la validez de los modelos termodinámicos OLI y NRTL, implementados en el software comercial ASPEN para disoluciones de electrolitos, con la finalidad de predecir las curvas correspondientes a los equilibrios de solubilidad de las sales estudiadas (concentración máxima a la cual el calcio se encuentra disuelto) y la formación de "scales", dadas unas condiciones de presión y temperatura. Si la concentración de calcio en una muestra de agua de pozo petrolífero en las mismas condiciones de presión y temperatura es superior a ese límite de solubilidad, entonces habrá problemas de formación de incrustaciones.

- Estudios de distintas variables como el pH, fuerza iónica y concentración de dióxido de carbono sobre la solubilidad del carbonato y sulfato de calcio mediante simulación con el software comercial ASPEN.



METODOLOGÍA

4. METODOLOGÍA

4.1. REACTIVOS

En la siguiente tabla se muestran los reactivos empleados en la realización del presente proyecto:

TABLA 3. Reactivos utilizados en el desarrollo de este proyecto.

| REACTIVO | FÓRMULA | PROVEEDOR | PUREZA (% PESO) |
|-------------------|--|----------------|-----------------|
| Ácido nítrico | HNO ₃ | Acrös Organics | 65 |
| Carbonato Cálcico | CaCO ₃ | Scharlab | Extra puro |
| Cloruro sódico | NaCl | Scharlab | Extra puro |
| EDTA | C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ ·2H ₂ O | Scharlab | Extra puro |
| Sulfato Cálcico | CaSO ₄ | Acrös Organics | 99 |

4.2. MATERIAL DE LABORATORIO

La realización de los distintos experimentos se ha llevado a cabo con el siguiente material de laboratorio:

- ❑ Agitador magnético
- ❑ Aguja de succión
- ❑ Filtro de nylon de 0,22 μ
- ❑ Jeringa de 5 ml
- ❑ Matraces aforados de 50 ml, 100 ml y 500 ml
- ❑ Matraces esféricos de tres bocas de 1000 ml
- ❑ Papel de pH
- ❑ Parafilm
- ❑ Pipetas graduadas de 10-100 μ l y 100-1000 μ l
- ❑ Probetas de 250 ml
- ❑ Septum
- ❑ Vaso de precipitados 250 ml

4.3. INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La determinación de las curvas de solubilidad se realiza en un sistema como el mostrado en la *Fig. 8* y que se encuentra constituido por los siguientes elementos:

- ❑ Una *columna de refrigeración*, por la que circula un fluido constituido por una mezcla de etilenglicol y agua al 50%, procedente de un *criostato* marca Julabo, que permite condensar los gases originados durante el experimento y mantener constante la composición global de la muestra.
- ❑ Un *matraz de 3 bocas* que contiene las disoluciones problema.
- ❑ Un *baño de silicona* en el que se introduce el matraz de tres bocas y un *termómetro* que permite controlar la temperatura del experimento y está conectado a una *placa calefactora* que dispone de agitación magnética cuya

finalidad es calentar la disolución hasta la temperatura deseada y hacer posible la homogeneización de la muestra en todo momento.

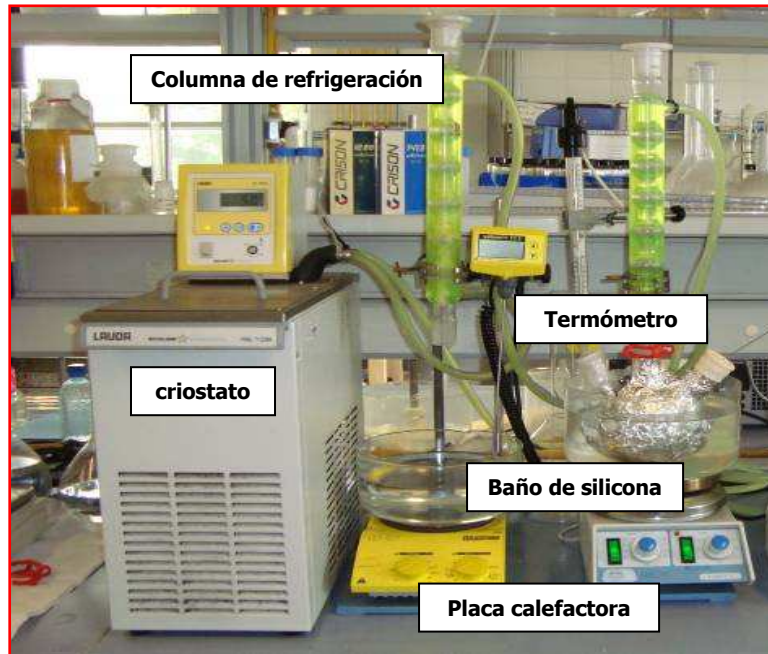


FIGURA 8. Instalación experimental para determinar la solubilidad

4.4. PROCEDIMIENTOS

A) Determinación experimental de la solubilidad

Para realizar el estudio de la solubilidad del CaCO_3 y CaSO_4 , se ha llevado a cabo el siguiente procedimiento:

En primer lugar, se pesa la cantidad de carbonato o sulfato de calcio necesaria para preparar las disoluciones de electrolito en cantidad suficiente para que éstas estén sobresaturadas, condición necesaria para llegar a las condiciones de equilibrio entre la fase sólida y las sales en disolución.

A continuación se introduce la cantidad pesada en un matraz esférico esmerilado de tres bocas y se añaden 500 ml de agua Miliq o de disolución de NaCl. Se introduce un imán en el matraz que contiene la disolución sobresaturada, que permite la agitación de la disolución.

Seguidamente, se envuelve el matraz con papel de aluminio para evitar que haya pérdidas de calor y hacer que éste sea uniforme y se acopla una columna de refrigeración sobre una de las bocas del matraz, tapando las otras dos (una de ellas con un septum) para que el sistema se encuentre cerrado. La columna evita la pérdida de agua debida al calentamiento.

Posteriormente, se introduce el sistema en un baño de silicona que se encuentra sobre una placa calefactora con control de temperatura y se calienta la disolución hasta que alcance la temperatura a la que se quiera realizar el estudio.

Finalmente, se comienza la extracción de las muestras una vez alcanzado el equilibrio (al cabo de unos cuatro días) y se mide su pH.

B) Procedimiento de extracción de muestras

Para extraer la muestra, se atraviesa el septum con una aguja larga y se coloca un filtro de 0,22 μm en el extremo visible para evitar que sólidos en suspensión entren en la muestra y provoquen errores en el resultado. A continuación se extraen 3 ml de muestra con una jeringa de 5 ml en la que previamente se han tomado 2 ml de EDTA 0,1 M evitando así, que al haber una variación de temperatura al retirar parte de las disoluciones, se formen precipitados.

Dicha muestra (EDTA + disolución de carbonato de calcio) se lleva a un vaso de precipitados, se agita y se le añaden 5 ml de ácido nítrico. Por último se rellena el vaso de precipitados hasta 50 ml con agua Miliq y se introduce en una estufa hasta que el volumen de disolución se reduzca a la mitad.

La disolución resultante se enrasa en un matraz con agua Miliq hasta 50 ml y se analiza directamente en el ICP.

4.5. TÉCNICAS DE ANÁLISIS

ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA EN PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCTIVO (ICP-AES)

Para determinar la cantidad de calcio disuelto en la disolución a analizar, se utiliza la espectroscopia de emisión atómica en plasma de acoplamiento inductivo (ICP-AES). Esta técnica se basa en la medida de la radiación emitida por los átomos de una muestra, previamente excitados utilizando como fuente de energía un plasma acoplado inductivamente. El plasma es un gas ionizado formado por una mezcla conductora de cationes argón y electrones.

El plasma se genera por el flujo de gas argón a través de un tubo de cuarzo cuyo extremo superior está rodeado por tres o cuatro anillos de una bobina de inducción alimentada por un campo de radiofrecuencias. Al pasar la corriente eléctrica se genera un campo eléctrico, se introduce la mezcla en el tubo interno y ahí tiene lugar una descarga tipo tesla, que provoca la ionización del argón. Los iones interactúan y los electrones tienen dificultades para moverse debido a la influencia del campo magnético por lo que se genera calor elevándose la temperatura.

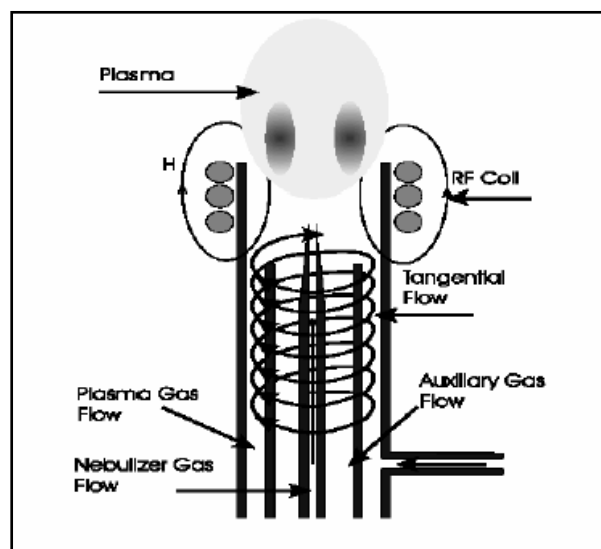


FIGURA 9. Esquema antorcha

El equipo empleado es tipo VARIAN VISTA-AX PRO y está dotado de un detector CCD (dispositivo de cargas acopladas). Trabaja en un intervalo de longitud de ondas comprendido entre 167 y 785 nm y es capaz de analizar 73 elementos en menos de 35 segundos.

La concentración de calcio disuelto en las muestras extraídas para obtener la curva de solubilidad se determina a partir de una recta de calibrado que representa la radiación emitida por los átomos de las disoluciones patrón de carbonato y sulfato de calcio frente a su concentración correspondiente. Para aquellas disoluciones que contienen, además de carbonato y sulfato de calcio, cloruro sódico, es necesario añadir sobre el patrón cierto volumen de una disolución de sodio.

4.6. SIMULACIÓN CON ASPEN

Una vez obtenidos los resultados experimentales, se han realizado diferentes simulaciones con ASPEN con el fin de poder validar el modelo termodinámico estudiado y comparar los resultados teóricos con los empíricos. Las simulaciones se han llevado a cabo con los modelos para electrolitos de NRTL y OLI, para el sulfato de calcio y el carbonato de calcio, respectivamente, y en las condiciones realizadas en el laboratorio. El esquema de la simulación se muestra en la *Fig. 10*.

Como base de cálculo se han fijado las corrientes de entrada, la temperatura y presión de la columna de destilación "flash" y el volumen en el mezclador y se ha variado la cantidad del gas de entrada. El volumen de la mezcla debe ser constante (1 l/h) para evitar las fugas de CO₂ en el sistema y los cambios en los valores de solubilidad.

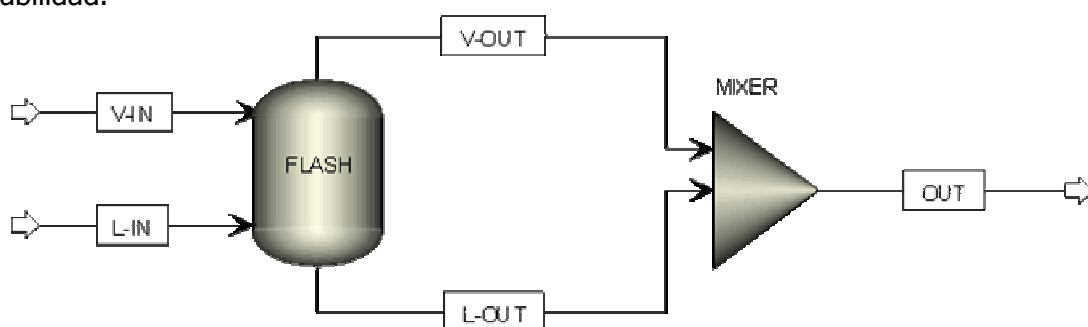


FIGURA 10. Diagrama de flujo de la simulación con ASPEN

El esquema de simulación simplificado consta de un destilador flash que cumple la función de simular la fase acuosa (agua con sales) en equilibrio con un gas y un mezclador que permite controlar el volumen variando la cantidad de gas de entrada al sistema.

Las corrientes con las que se ha trabajado son:

- La corriente "aire", tiene una composición de 21% y 79% en moles de oxígeno y nitrógeno, respectivamente.
- La corriente "solución" es la disolución a estudiar.
- La corriente "gas" es la que abandona el destilador flash. Va a estar compuesta fundamentalmente por vapor de agua, aire y CO_2 (en el caso del carbonato cálcico).
- La corriente "líq" va a estar compuesta por todas las sustancias iónicas que se derivan de la disolución de la sal y de la propia sal que no haya sido disuelta.



RESULTADOS

5. RESULTADOS

5.1. CINÉTICA DE SOLUBILIDAD DE SALES

Para poder determinar la curva de solubilidad de las sales resulta imprescindible conocer el tiempo al que se alcanza el equilibrio necesario para llevar a cabo la toma de muestra.

Una vez alcanzado el equilibrio, la concentración de calcio en disolución permanece constante. Para poder conocer dicha concentración a una determinada temperatura, se ha hecho un estudio de la cinética del alcance del equilibrio para las cuatro disoluciones preparadas: disolución de carbonato de calcio, sulfato de calcio, carbonato de calcio con cloruro de sodio y sulfato de calcio con cloruro de sodio.

En las siguientes figuras se muestran los resultados de las cinéticas de las disoluciones anteriormente mencionadas:

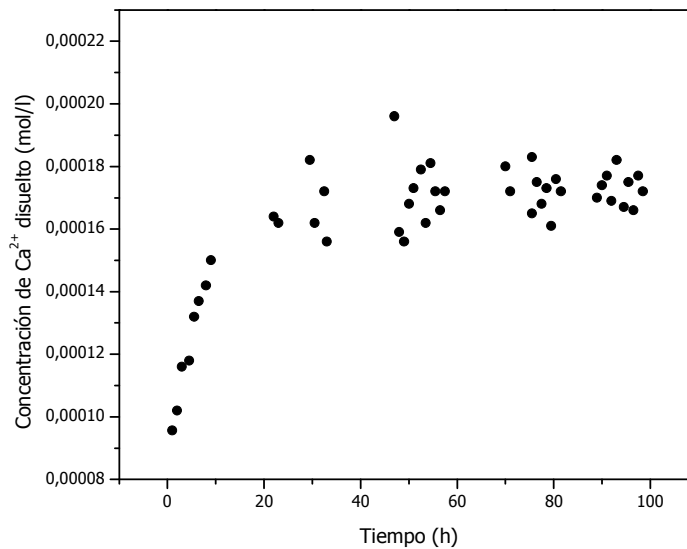


FIGURA 11. Estudio de la cinética del equilibrio del carbonato de calcio a 95°C

En el caso de la solubilidad del carbonato de calcio (*Fig.11*) se puede apreciar que la concentración de calcio en disolución es mayor a medida que se va alcanzando el equilibrio, es decir, aumenta el calcio en disolución a medida que transcurre el tiempo. Se observa que aproximadamente a los 4 días se estabiliza el valor de la concentración de Ca²⁺ en disolución.

Por el contrario, cuando se trata del sulfato de calcio la concentración de calcio disminuye con el tiempo, como puede observarse en la *Fig. 12*. Este fenómeno es una anomalía que puede deberse a la formación de una sal soluble de CaSO₄ que inicialmente está hidratada y que a medida que pasa el tiempo va perdiendo las moléculas de agua y se transforma disminuyendo así su solubilidad.

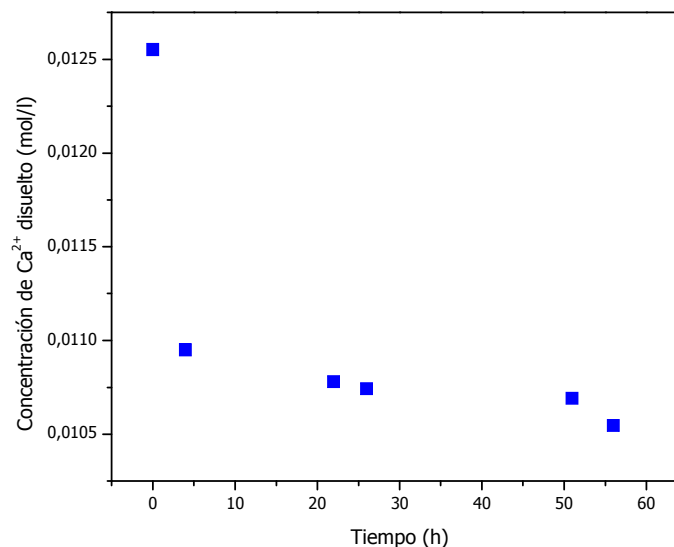


FIGURA 12. Estudio de la cinética del equilibrio del sulfato de calcio a 85°C

Cuando el estudio de las disoluciones de carbonato y sulfato de calcio se hace en presencia de cloruro de sodio, el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio es menor que sin la presencia de la sal, es decir, la cinética es más rápida (*Fig. 13 y 14*). Esto se debe a los iones Na^+ y Cl^- ; el incremento de los mismos provoca un aumento de la fuerza iónica, por lo que se favorece la disolución de las sales y el proceso se acelera.

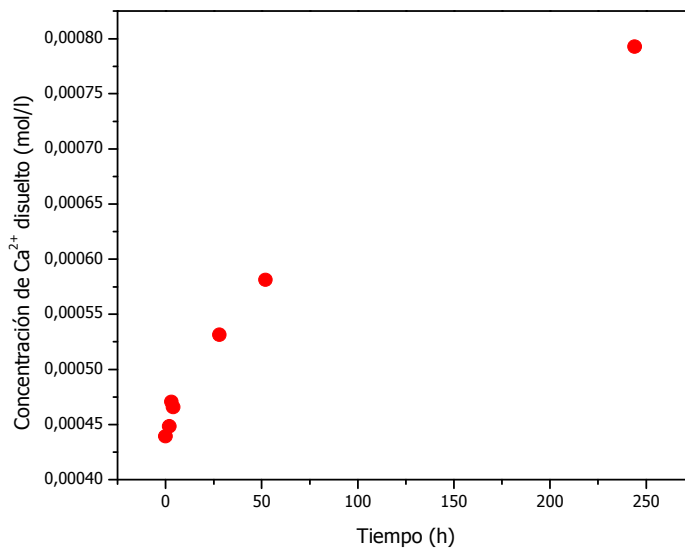


FIGURA 13. Estudio de la cinética del equilibrio del carbonato de calcio y cloruro de sodio a 75°C

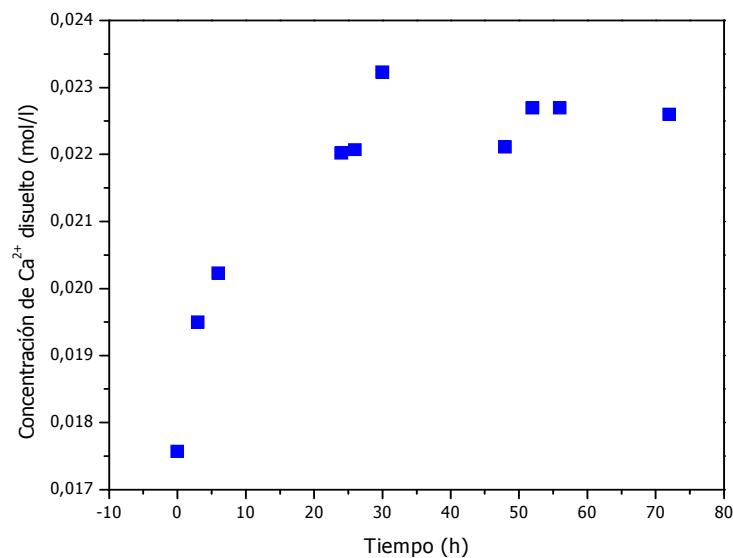


FIGURA 14. Estudio de la cinética del equilibrio del sulfato de calcio y cloruro de sodio a 75°C

5.2. ESTUDIO DE REPETIBILIDAD

Se ha realizado un estudio de repetibilidad para ver el grado de acuerdo entre los resultados mutuamente independientes del ensayo, utilizando el mismo método, en idénticos materiales, en el mismo laboratorio, por el mismo operador, usando el mismo equipo y en un corto intervalo de tiempo. Para ello se ha repetido el estudio de la solubilidad del carbonato de calcio un mínimo de cinco veces a cada temperatura sin variar el resto de condiciones de trabajo.

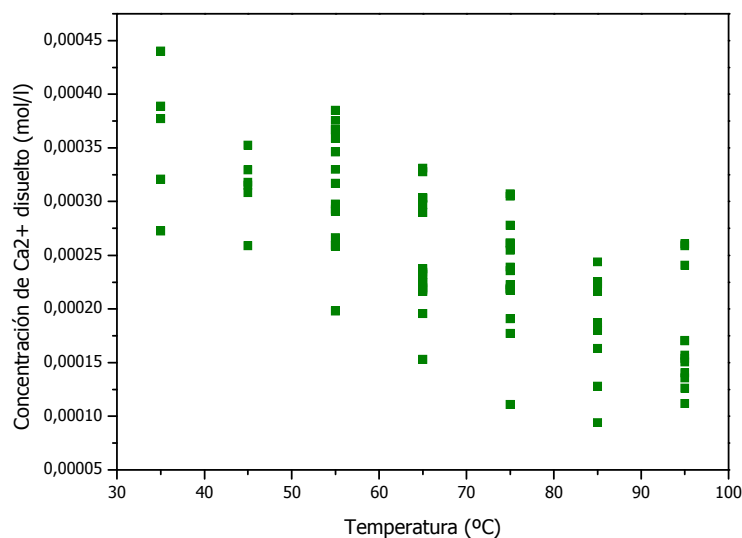


FIGURA 15. Estudio de repetibilidad.

Teniendo en cuenta que el rango de concentración sometido a estudio es muy pequeño, cualquier mínima variación magnifica el error cometido en la medida y a la vista de la *Fig. 15* parece que la repetibilidad del método no es buena.

Los posibles problemas y soluciones propuestas para mejorar la repetibilidad son las siguientes:

- **El pH del agua miliQ es ligeramente ácido.** En futuros experimentos se debería medir previamente el pH del agua miliQ y si es menor del 6,5 desechar el agua.

- **Dilución excesiva.** Si la concentración de los elementos a medir en el ICP es demasiado baja se originan problemas de medida en el ICP por lo que habría que comprobar el límite de detección del equipo y diluir las muestras en menor grado.

Una vez solventados dichos problemas, se ha determinado de nuevo la curva de solubilidad del carbonato de calcio y se ha calculado el error relativo de cada medida, resultando ser muy similar en todos los casos, por lo que se ha llegado a la conclusión de que las diferencias entre las concentraciones de Ca^{2+} a cada temperatura son mínimas y no es posible afinar más con el método experimental.

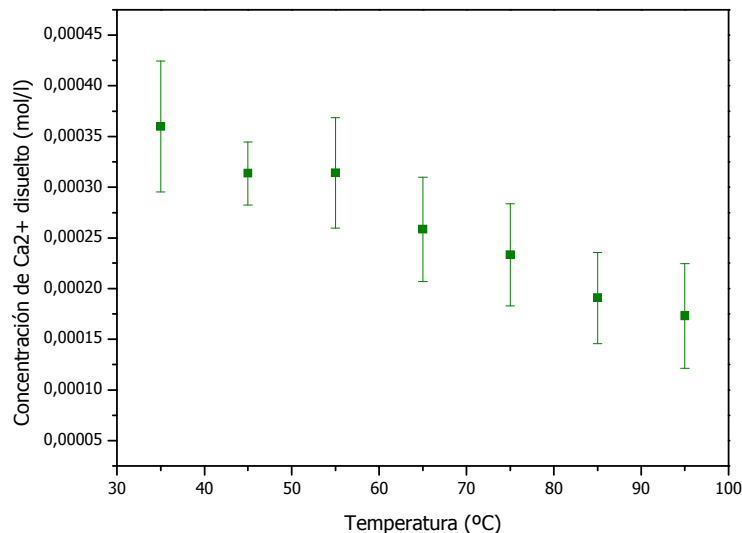


FIGURA 16. Errores relativos del estudio de solubilidad del carbonato de calcio

5.3. SOLUBILIDAD EXPERIMENTAL DEL CARBONATO DE CALCIO

En primer lugar se ha determinado por medio del ICP la concentración de calcio disuelto una vez alcanzado el equilibrio, partiendo de 95°C y disminuyendo la temperatura en intervalos de 10°C hasta llegar aproximadamente a 25°C.

A continuación se muestra en la *Tabla 4* y en la *Fig.17* el resultado del estudio de la variación de la solubilidad a una presión de 1 bar.

TABLA 4. Variación de la concentración de calcio disuelto con la temperatura en el caso del carbonato de calcio

| TEMPERATURA °C | CONCENTRACIÓN DE Ca ²⁺ (mol/l) |
|----------------|---|
| 95 | 1,73E-4 |
| 85 | 1,907E-4 |
| 75 | 2,332E-4 |
| 65 | 2,584E-4 |
| 55 | 3,14E-4 |
| 45 | 3,136E-4 |
| 35 | 3,599E-4 |

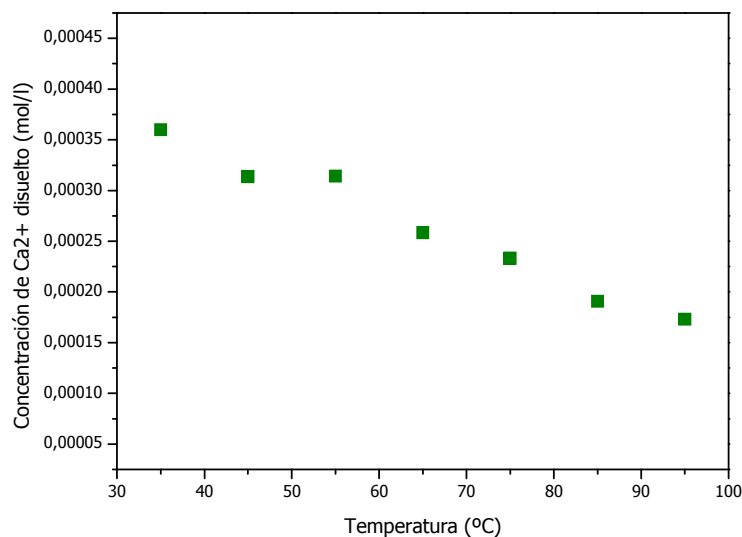


FIGURA 17. Curva de solubilidad experimental del carbonato de calcio

Se observa que la concentración de calcio en disolución es menor al ir incrementando la temperatura, es decir, la solubilidad del carbonato de calcio disminuye a medida que aumenta la temperatura. Esto es debido a que en estas condiciones se libera el CO₂, provocando un aumento de pH y desplazando la reacción de equilibrio hacia la formación de carbonato de calcio:



En el estudio del efecto del cloruro sódico en la solubilidad del carbonato de calcio se han obtenido los siguientes valores representados en la *Tabla 5* y en la *Fig. 18*:

TABLA 5. Influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad en el caso del carbonato de calcio

| TEMPERATURA °C | CONCENTRACIÓN DE Ca ²⁺ (mol/l) | CONCENTRACIÓN DE Ca ²⁺ (con NaCl) (mol/l) |
|----------------|---|--|
| 95 | 1,73E-4 | - |
| 85 | 1,907E-4 | - |
| 75 | 2,332E-4 | 5,476E-4 |
| 65 | 2,584E-4 | 8,575E-4 |
| 55 | 3,14E-4 | 9,684E-4 |
| 45 | 3,136E-4 | 10,500E-4 |
| 35 | 3,599E-4 | 11,600E-4 |
| 31,5 | - | 12,500E-4 |

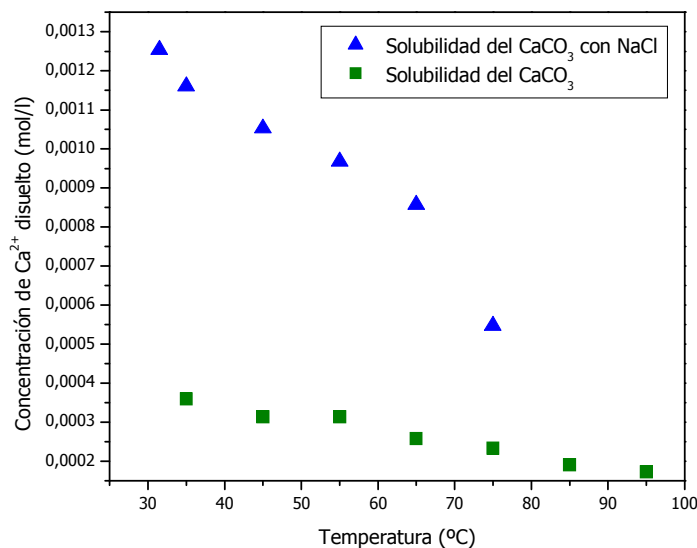


FIGURA 18. Comparación de las curvas de solubilidad experimentales del carbonato de calcio con y sin cloruro de sodio

Se observa la misma tendencia que en el caso anterior. La solubilidad del carbonato de calcio presenta una disminución a medida que aumenta la temperatura. Sin embargo, para una misma temperatura, se observa que el aumento de la fuerza iónica provocado por la adición del cloruro sódico incrementa la solubilidad (efecto salino), lo que se traduce en un aumento de la concentración de calcio en disolución.

5.4. SOLUBILIDAD EXPERIMENTAL DEL SULFATO DE CALCIO

Al igual que en el caso del carbonato de calcio, para realizar el estudio de la solubilidad del sulfato de calcio, se han tomado muestras a distintas temperaturas partiendo de 85 °C y descendiendo hasta 25 °C en intervalos de 10°C.

Los resultados de la concentración de calcio obtenidos mediante la técnica de análisis ICP se muestran en la *Tabla 6* y en la *Fig. 19*, que representa la concentración de calcio disuelta en la disolución una vez alcanzado el equilibrio frente a la temperatura.

TABLA 6. Variación de la concentración de calcio disuelto con la temperatura en el caso del sulfato de calcio

| TEMPERATURA °C | CONCENTRACIÓN DE Ca ²⁺ (mol/l) |
|----------------|---|
| 85 | 0,01055 |
| 75 | 0,01135 |
| 65 | 0,01181 |
| 55 | 0,01342 |
| 45 | 0,01318 |
| 35 | 0,01363 |
| 25 | 0,01389 |

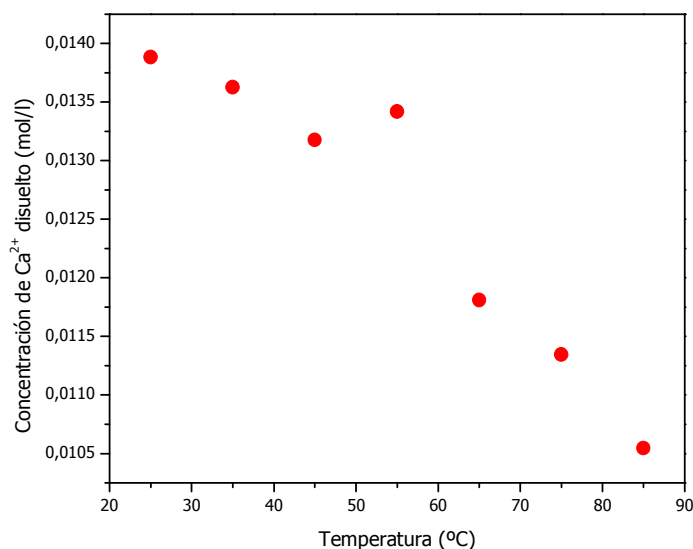


FIGURA 19. Curva de solubilidad experimental del sulfato de calcio

En la *Fig. 19* se observa que a medida que aumenta la temperatura, la concentración de calcio en disolución decrece, es decir, la solubilidad del sulfato de calcio disminuye. La misma tendencia se presenta cuando se mezcla la disolución de sulfato de calcio con cloruro de sodio (*Tabla 7* y *Fig. 20*), pero en este caso se aprecia que los valores de concentración de Ca^{2+} se duplican y por tanto la solubilidad aumenta el doble. A una misma temperatura la concentración de calcio disuelto en la disolución con cloruro de sodio es el doble que la de sulfato de calcio.

TABLA 7. Influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad en el caso del sulfato de calcio

| TEMPERATURA °C | CONCENTRACIÓN DE Ca^{2+} (mol/l) | CONCENTRACIÓN DE Ca^{2+} (con NaCl) (mol/l) |
|----------------|---|--|
| 85 | 0,01055 | - |
| 75 | 0,01135 | 0,0226 |
| 65 | 0,01181 | 0,02296 |
| 55 | 0,01342 | 0,02389 |
| 45 | 0,01318 | 0,02378 |
| 35 | 0,01363 | 0,02773 |
| 30 | - | 0,0259 |
| 25 | 0,01389 | - |

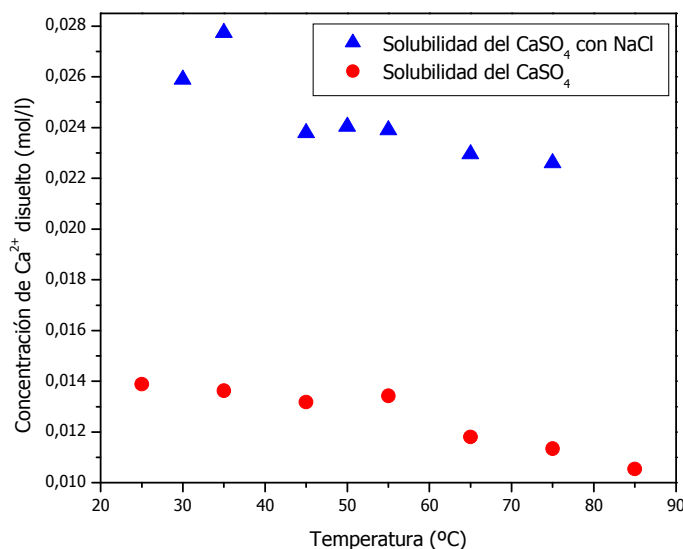


FIGURA 20. Comparación de las curvas de solubilidad experimentales del sulfato de calcio con y sin cloruro de sodio

5.5. VERIFICACIÓN DE LOS MODELOS COMERCIALES

Se han realizado diversas simulaciones de la solubilidad del carbonato y sulfato de calcio en agua y en sal utilizando ASPEN para ver si las predicciones del modelo se ajustan a los datos obtenidos experimentalmente.

5.5.1. SOLUBILIDAD CARBONATO DE CALCIO

En la siguiente figura se muestra el resultado de la simulación de la curva de solubilidad del carbonato de calcio con ASPEN-OLI y los datos experimentales:

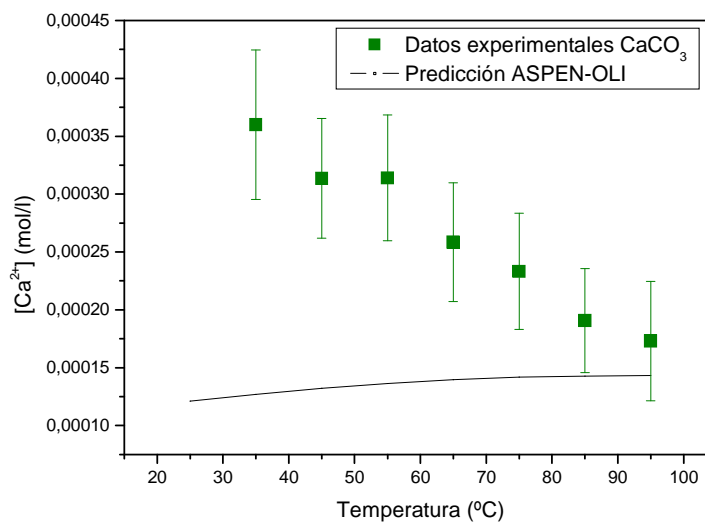


FIGURA 21. Comparación de la curva de solubilidad experimental del carbonato de calcio con la simulada mediante ASPEN-OLI

En este caso se puede observar que la predicción realizada por ASPEN-OLI no se ajusta a los datos experimentales. Una de las posibles causas de estas desviaciones puede ser que las condiciones experimentales difieran bastante de las suposiciones adoptadas para realizar la simulación, como por ejemplo la consideración de que la concentración de CO₂ en la corriente gaseosa sea de 0,035%, valor que no puede ser contrastado de forma experimental y sin embargo puede influir notablemente en los resultados y cambiar totalmente la tendencia de la curva de solubilidad. Otra posible causa de error es que las bases de datos utilizadas por el programa ASPEN-OLI no sean correctas para las condiciones experimentales con las que se está trabajando y las simulaciones se estén realizando fuera del rango de calibración.

Para estudiar la influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad del carbonato de calcio se ha realizado la simulación adicionando cloruro de sodio en la disolución de entrada. La fuerza iónica que proporciona la sal es 0,6 M. Los resultados se muestran en la siguiente figura en la que además se incluyen los datos experimentales:

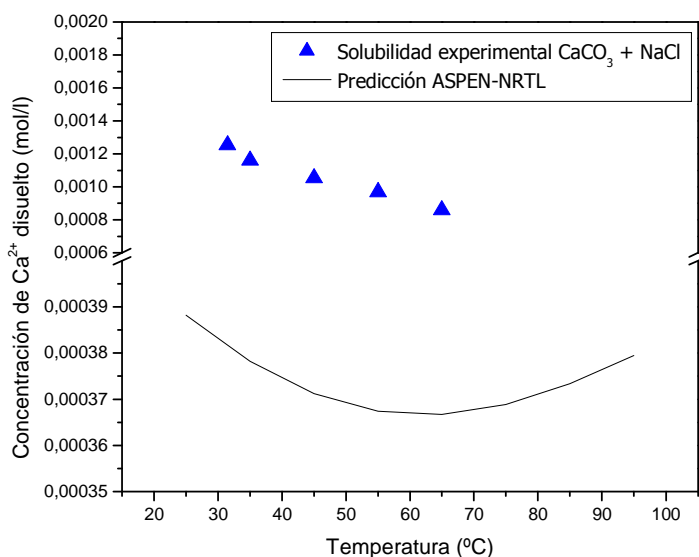


FIGURA 22. Comparación de la curva de solubilidad experimental y la dada por ASPEN-OLI del carbonato de calcio con cloruro de sodio

En esta figura se observa que en un intervalo de 25 $^{\circ}\text{C}$ – 65 $^{\circ}\text{C}$ la solubilidad del carbonato de calcio va disminuyendo conforme aumenta la temperatura. La misma tendencia en ese tramo se puede observar en los datos experimentales. La predicción realizada por el modelo a partir de los 65 $^{\circ}\text{C}$ indica un aumento de la cantidad de calcio disuelto. En este caso, no se ha comprobado dicha tendencia por encima de los 65 $^{\circ}\text{C}$, puesto que la temperatura media del agua de formación que sale a la superficie es de 55 $^{\circ}\text{C}$ [28]. A pesar de que las tendencias son similares, las concentraciones obtenidas de forma experimental son muy superiores a las predichas por el modelo. Una de las posibles causas puede ser la presencia de Ca^{2+} externo en el agua miliq utilizada que enmascara los resultados proporcionados por el ICP.

En este caso, la validez del modelo no puede ser demostrada porque tampoco se ha encontrado en bibliografía ningún otro dato experimental en las mismas condiciones en las que se ha realizado el experimento en el presente proyecto.

5.5.2. SOLUBILIDAD SULFATO DE CALCIO

En la siguiente figura se pueden apreciar los resultados experimentales con los obtenidos mediante simulación de la curva de solubilidad del sulfato de calcio con ASPEN-NRTL:

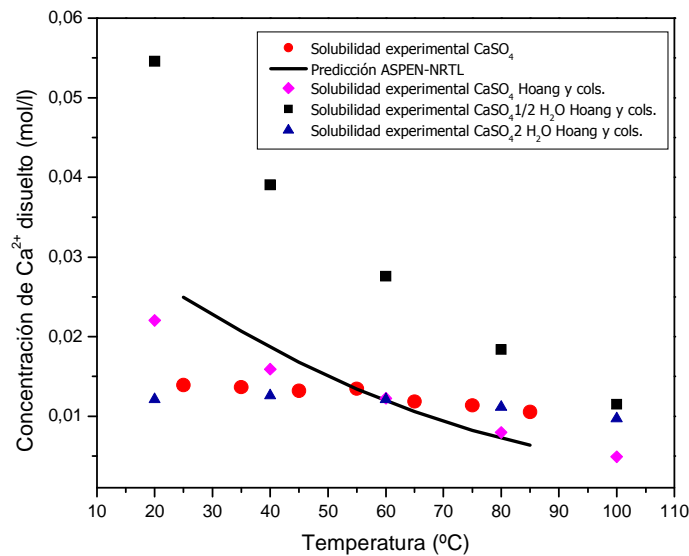


FIGURA 23. Comparación de la curva de solubilidad experimental y la dada por ASPEN-NRTL del sulfato de calcio.

En la *Fig. 23* se observa que al aumentar la temperatura, la concentración de calcio en disolución va siendo cada vez menor, es decir, la solubilidad del sulfato calcio disminuye. Sin embargo, la pendiente de la curva de solubilidad predicha por el modelo es mucho más acusada que la obtenida a partir de los datos experimentales del presente proyecto. La justificación de estas diferencias se ha encontrado en el trabajo de Hoang y cols. ^[18], cuyos resultados también se han incluido en la *Fig. 23*.

La predicción del modelo ASPEN-NRTL se ajusta bastante bien a los datos de solubilidad de CaSO₄ experimentales obtenidos por Hoang y cols. y los datos experimentales de este proyecto coinciden con los de dichos autores para el caso del sulfato de calcio dihidratado. Por lo que se verifica la validez del modelo y de los datos experimentales, y además, se justifica la suposición realizada en el apartado correspondiente a la cinética de solubilidad del sulfato cálcico cuando se obtuvo experimentalmente que la concentración de calcio disminuía con el tiempo (*Fig. 11*). Este fenómeno en efecto es una anomalía debida a la formación de sulfato de calcio

dihidratado al inicio del experimento, que a medida que pasa el tiempo, va perdiendo las moléculas de agua y se transforma disminuyendo así su solubilidad.

Para estudiar la influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad del sulfato de calcio se ha realizado la simulación adicionando cloruro de sodio en la disolución de entrada. La fuerza iónica que proporciona la sal es 0,6 M. Los resultados se muestran en la *Fig. 24* en la que además se incluyen los datos experimentales obtenidos en este proyecto y dos datos encontrados en bibliografía:

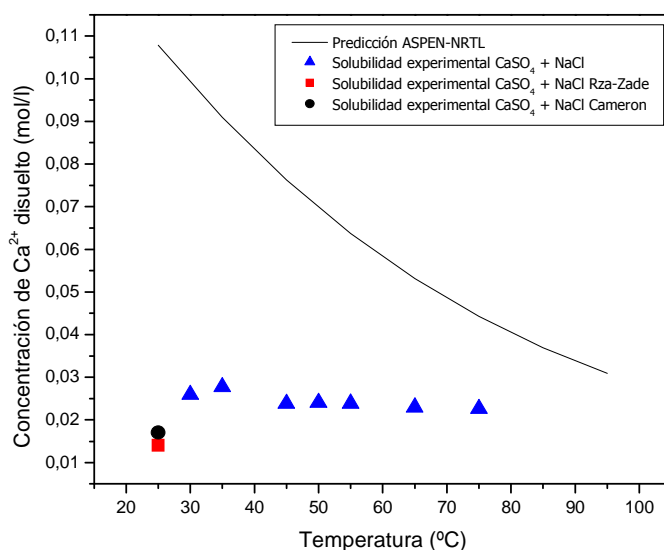


FIGURA 24. Comparación de la curva de solubilidad experimental y la dada por ASPEN-NRTL del sulfato de calcio con cloruro de sodio

En este caso se observa que los datos bibliográficos encontrados, obtenidos en las mismas condiciones en las que se ha llevado a cabo el presente proyecto están muy próximos a los datos experimentales de este último. Las diferencias entre la simulación con ASPEN-NRTL y dichos datos experimentales se atribuyen a la formación del sulfato de calcio dihidratado cuya precipitación no predice el modelo.

5.6. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE DISTINTAS VARIABLES MEDIANTE SIMULACIÓN CON ASPEN-OLI

5.6.1. FUERZA IÓNICA

La solubilidad del carbonato de calcio en agua se ha obtenido mediante simulación con ASPEN-OLI variando la fuerza iónica en un intervalo comprendido entre 0,04 M (carbonato de calcio en agua) y 0,6 M (agua del mar). Los resultados se muestran en la *Fig. 25*.

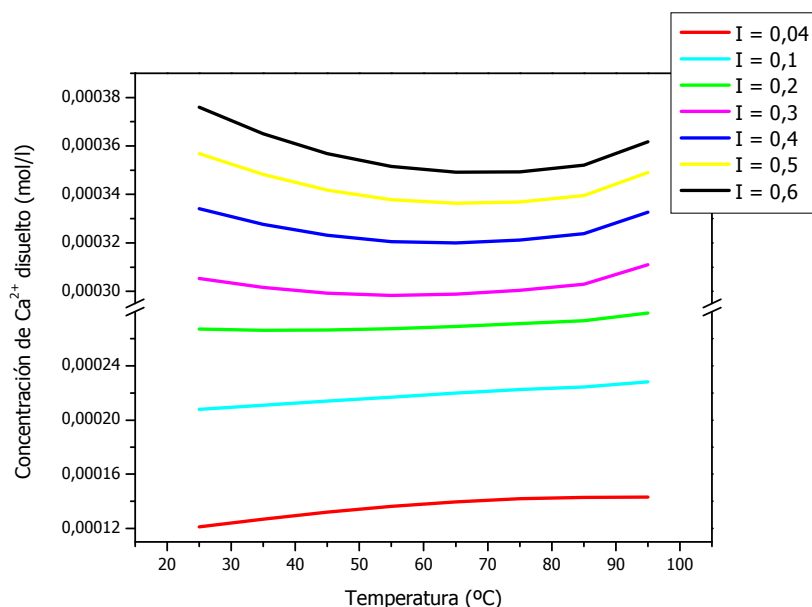


FIGURA 25. Influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad

El efecto de la fuerza iónica sobre la solubilidad del carbonato de calcio con la temperatura se ha simulado añadiendo NaCl en la fase acuosa a una presión de 1 bar. Se ha utilizado esta sal porque el agua que acompaña al crudo en el proceso de extracción tiene grandes cantidades de iones Na^+ y Cl^- . Como puede verse, a valores bajos de fuerza iónica (de 0,04 a 0,2 M) la solubilidad se incrementa ligeramente con la temperatura. Sin embargo, a valores más altos de fuerza iónica (de 0,3 a 0,6 M), similares a la del agua del mar, la tendencia se invierte a bajas temperaturas.

Por otra parte, la influencia de la fuerza iónica sobre la solubilidad del carbonato de calcio a una temperatura dada (por ejemplo, 55 °C, temperatura media del agua de formación a la salida a la superficie) se ilustra en la siguiente figura:

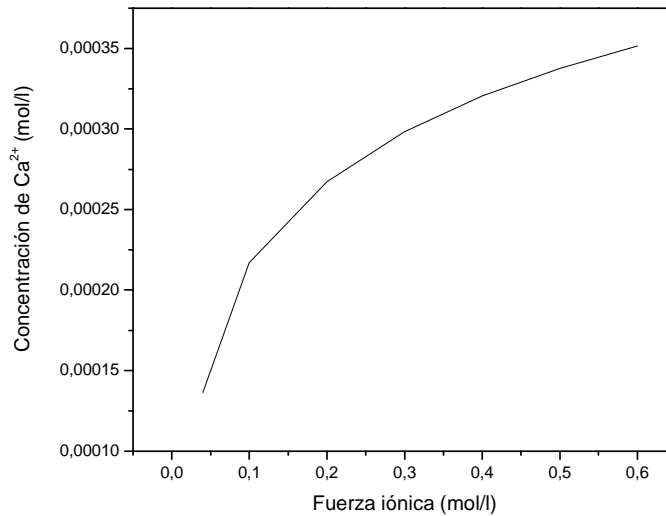


FIGURA 26. Influencia de la fuerza iónica a 55°C

Como era de esperar, los valores de solubilidad en presencia de grandes cantidades de NaCl son mayores que los obtenidos en ausencia de dicha sal. Por consiguiente, la extracción del crudo con agua del mar (máximo valor de fuerza iónica) se lleva a cabo en condiciones de máxima solubilidad del carbonato de calcio con respecto a la variable fuerza iónica, por lo que se deduce que dicha variable no es uno de los factores principales que provocan la formación de *scales* en yacimientos cuya salinidad sea próxima a la del agua del mar.

A la vista de las *Fig. 25* y *26*, se puede observar además que la temperatura ejerce una influencia despreciable sobre la solubilidad del carbonato de calcio en comparación al efecto de la fuerza iónica.

5.6.2. CONCENTRACIÓN DE CO₂

Para estudiar la influencia de la concentración de CO₂ en la disolución de carbonato de calcio, se han realizado las siguientes simulaciones:

□ EFECTO DEL CO₂ SOBRE LA SOLUBILIDAD

En la *Fig. 27* puede verse la influencia de la temperatura en la solubilidad del carbonato de calcio a distintas **presiones parciales de CO₂ en la fase gas**. La temperatura se ha variado de 25 a 95°C a una presión fija de 1 bar utilizando el modelo OLI.

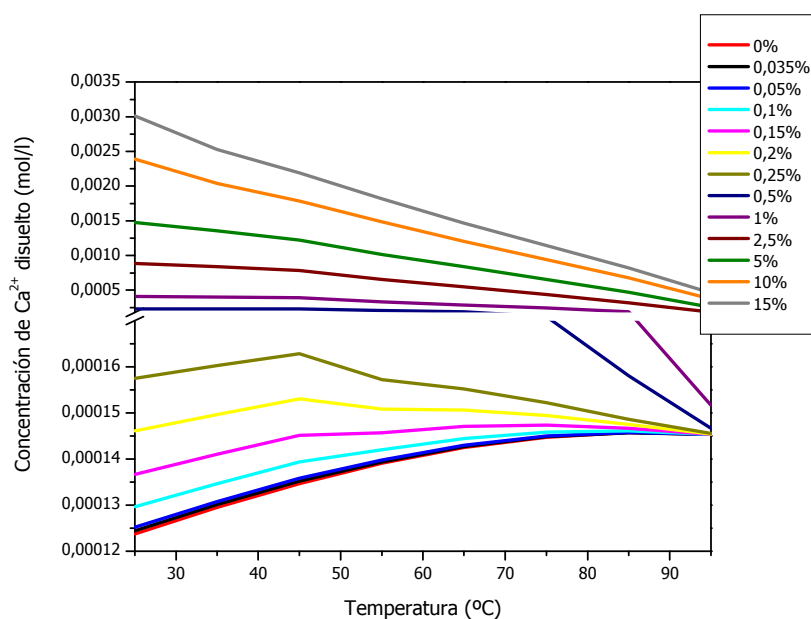


FIGURA 27. Influencia del CO₂ sobre la solubilidad

Como puede observarse en la *Fig. 27*, a una misma temperatura, **al incrementarse la presión parcial de CO₂ en la fase gas** (aumento de la concentración de CO₂ disuelto) **aumenta la solubilidad**. También se observa un cambio de tendencia de la curva de solubilidad (alrededor de los 45°C) a bajas concentraciones de CO₂.

Esto es debido a que al aumentarse la concentración de CO₂ disuelto el equilibrio de la reacción de precipitación del carbonato de calcio se desplaza hacia la no formación del mismo, según el principio de Le Chatelier:



□ EFECTO DEL CO₂ SOBRE EL pH

En la siguiente figura puede observarse que a altas **presiones parciales de CO₂ en la fase gas**, el valor de pH es menor, como era de esperar al aumentar la acidez del medio por el aumento de la concentración de CO₂ disuelto que, teniendo en cuenta el principio de Le Chatelier, desplaza la reacción de equilibrio hacia la formación de ácido carbónico. Otra apreciación es que la tendencia de las líneas correspondientes a cada concentración de CO₂ disuelto se invierte cuando se sobrepasan los 80 °C.

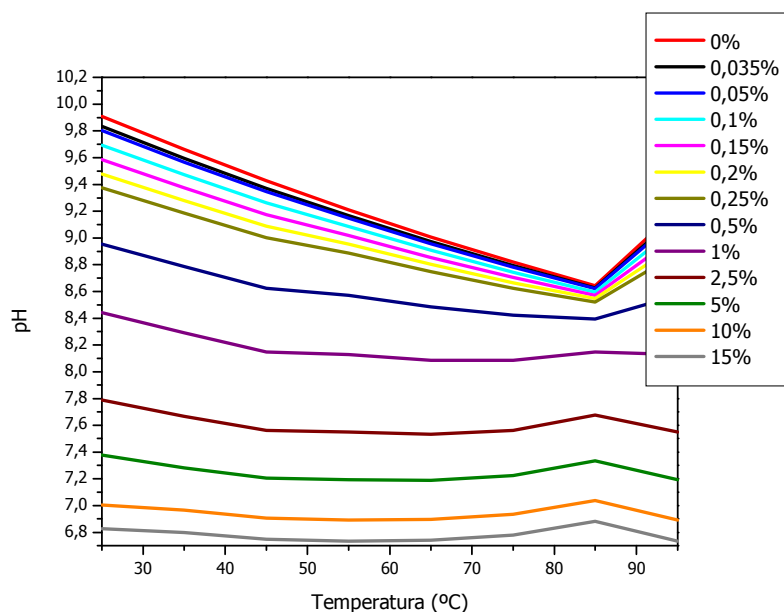


FIGURA 28. Influencia del CO₂ sobre el pH

A la vista de los resultados obtenidos, se puede decir que el carbonato de calcio es ligeramente soluble en agua pura, pero aumenta su solubilidad en presencia de CO₂ disuelto.

5.6.3. INFLUENCIA DEL PH

La evolución que presenta el pH de las disoluciones de carbonato de calcio en el intervalo de temperaturas estudiado (25 – 95°C) mediante simulación con ASPEN-OLI se muestra en la siguiente figura:

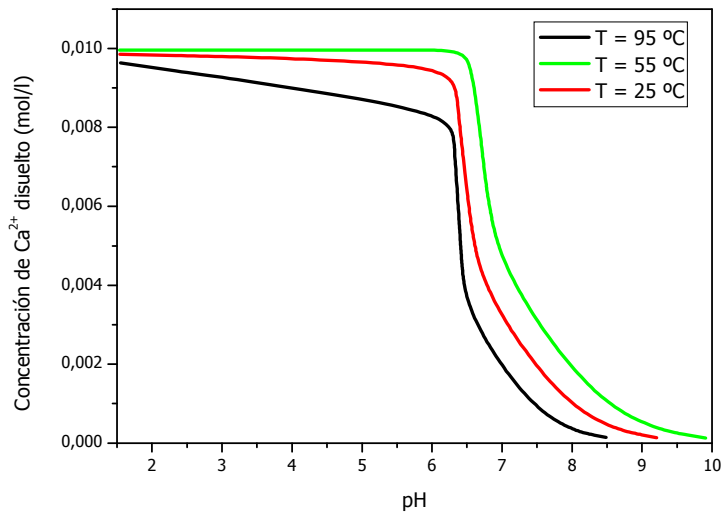


FIGURA 29. Influencia del pH sobre la solubilidad

Como se ha mencionado anteriormente, la presencia de CO_2 disuelto está asociada al cambio de pH. Teóricamente, cuando la presión parcial de CO_2 en fase gas se reduce, disminuye la solubilidad del CO_2 y se produce un aumento de pH, desplazando la reacción de equilibrio hacia la formación de precipitado de carbonato de calcio. Igualmente, en la *Fig. 29* se observa que para pH inferior a 6,5, la solubilidad del carbonato de calcio es máxima y permanece aproximadamente constante hasta dicho valor para las tres temperaturas estudiadas. A partir de 6,5 se produce un cambio brusco en la pendiente que indica una disminución de la solubilidad muy grande a pequeñas variaciones de pH.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

6. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES FUTURAS

Los resultados experimentales obtenidos en el presente proyecto han dado lugar a las siguientes **conclusiones**:

PUESTA A PUNTO DEL MÉTODO EXPERIMENTAL

- La concentración de calcio disuelto, en el caso del carbonato de calcio, aumenta a medida que transcurre el tiempo hasta alcanzar un valor máximo aproximadamente a los cuatro días de iniciar el experimento.
- Por el contrario, cuando se trata de sulfato de calcio, la concentración de calcio disuelto disminuye con el tiempo. Se considera que este fenómeno es una anomalía debida a la formación de una sal soluble de CaSO_4 que inicialmente está hidratada y que a medida que pasa el tiempo va perdiendo las moléculas de agua y se transforma disminuyendo así su solubilidad.
- La presencia de cloruro de sodio reduce el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio.
- El estudio de repetibilidad realizado en la determinación de la curva de solubilidad del carbonato de calcio ha dado lugar a errores relativos de cada

medida muy similares en todos los casos. Dado que se trabaja en un rango de concentraciones muy bajo no es posible afinar más de forma experimental.

SOLUBILIDAD EXPERIMENTAL DEL CARBONATO Y SULFATO DE CALCIO

- Se ha demostrado experimentalmente que la concentración de calcio en disolución (y por tanto la solubilidad) disminuye al aumentar la temperatura, tanto en el caso del carbonato de calcio como en el sulfato de calcio.

RESULTADOS DE LAS SIMULACIONES

- Ninguno de los modelos probados se ajusta totalmente, especialmente a fuerzas iónicas elevadas, por lo que se propone estudiar otros modelos.
- La predicción realizada por ASPEN-OLI para el carbonato de calcio sigue la misma tendencia que los datos experimentales, sin embargo a altas temperaturas se produce una desviación bastante acusada. En este caso, la validez del modelo no puede ser demostrada porque tampoco se ha encontrado en bibliografía ningún otro dato experimental en las mismas condiciones en las que se ha realizado el experimento en el presente proyecto.
- El hecho de emplear el modelo NRTL para el sulfato de calcio es que el ASPEN-OLI no genera precipitado de sulfato de calcio en la simulación, por lo que no resulta válido para predecir este tipo de problemas de aseguramiento de flujo.
- En el caso del sulfato de calcio, la predicción del modelo ASPEN-NRTL se ajusta bastante bien a los datos de solubilidad de CaSO_4 experimentales obtenidos por Hoang y cols. y los datos experimentales de este proyecto coinciden con los de dichos autores para el caso del sulfato de calcio dihidratado. Por lo que se ha verificado la validez del modelo y de los datos experimentales, confirmando a su vez, que lo que se obtiene experimentalmente es sulfato de calcio dihidratado, como se suponía cuando se realizó el estudio de la cinética de solubilidad de dicho compuesto.
- A temperatura constante, si se aumenta la fuerza iónica del medio, disminuye la formación de precipitados de carbonato y sulfato de calcio. Por consiguiente, la extracción del crudo con agua del mar (máximo valor de fuerza iónica) se

lleva a cabo en condiciones de máxima solubilidad del carbonato de calcio con respecto a la variable fuerza iónica, por lo que se deduce que dicha variable no es uno de los factores principales que provocan la formación de *scales* en yacimientos cuya salinidad sea próxima a la del agua del mar.

- La temperatura ejerce una influencia despreciable sobre la solubilidad del carbonato de calcio en comparación al efecto de la fuerza iónica.
- Al aumentar la presión parcial del CO₂ en la corriente gaseosa utilizada para llevar a cabo la simulación con ASPEN-OLI, se produce un aumento de la solubilidad y se ha observado un cambio de tendencia a 45°C.
- A pH inferior a 6,7, la calcita no precipita. A partir de dicho valor de pH se produce un cambio brusco de la solubilidad.

Para mejorar los resultados de trabajos futuros a continuación se deja constancia de las siguientes **recomendaciones**:

- Optimizar el procedimiento del análisis de calcio mediante ICP para mejorar la precisión de los datos obtenidos.
- Modificación del montaje experimental. Elaborar un procedimiento experimental en paralelo, con el que se puedan realizar varios experimentos simultáneamente (multirreactor) y así reducir el tiempo de los experimentos.
- Mejorar el procedimiento de toma de muestra. Pesar la jeringilla con la que se toma la muestra para minimizar los errores y trabajar con cantidades másicas en vez de volumétricas.
- Se ha demostrado que el pH es un factor crítico en la precipitación de *scales* y por tanto habría que controlarlo de una manera más exhaustiva.
- Medir la concentración de CO₂ experimental.



BIBLIOGRAFÍA

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wauquier, J.P. *El Refino del petróleo. Petróleo crudo. Productos petrolíferos. Esquemas de fabricación*. Ed. Díaz de Santos. 1ª Edición: 2004.

- [2] Boyer, C.; Kieschnick J.; Suárez-Rivera, R.; Lewis, R. E.; Waters, G. *Producción de gas desde su origen*. Schlumberger Oilfield Review: Winter 2006, 36-49.

- [3] Skinner, B. J.; Porter, S. C. *Dynamic Earth: An Introduction To Physical Geology*. Second Edition. John Wiley & Sons: New York, 1991.

- [4] Tiab, D.; Donaldson, E. C. *Petrophysics*. Second Edition. Gulf Professional Publishing, Elsevier: United States of America, 2004.

- [5] Sotomayor, J. C; Lijó, A. *El origen de las aguas de formación*. G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L. Nota Técnica N° 19. Argentina.

- [6] Crabtree, M.; Eslinger, D.; Fletcher, P.; Johnson, A.; King, G. *La lucha contra las incrustaciones- Remoción y prevención*. Schlumberger Oilfield Review: Otoño 1999.
- [7] Civan, F.; *Reservoir Formation Damage*. Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 2000.
- [8] Bader, M. S. H. *Sulfate scale problems in oil fields water injection operations*. Desalination 201 (2006) 100–105.
- [9] Becker, J. R. *Corrosion scale handbook*. Pennwell. Tulsa, USA, 1998.
- [10] Kuchuk, F.; Mahmut, S. *The challenge of water control*. Middle East Well Evaluation Review—Volume 22. Schlumberger. 1999.
- [11] Sotomayor, J. C. *Empleo del análisis de agua en la interpretación de perfiles*. G.P.A. Estudios y Servicios Petroleros S.R.L. Nota Técnica Nº 12. Argentina.
- [12] Amaefule, J. O., Ajufo, A., Peterson, E., & Durst, K., *Understanding Formation Damage Processes*. SPE 16232 paper, SPE Production Operations Symposium, 1987, Oklahoma City, Oklahoma.
- [13] Sorbie, K. S.; Mackay, E. J. *Mixing of injected, connate and aquifer brines in water-flooding and its relevance to oilfield scaling*. Journal of Petroleum Science & Engineering (2000), 27(1-2), 85-106.
- [14] Mackay, E. *Predicting In Situ Sulphate Scale Deposition and the Impact on Produced Ion Concentrations*. Trans IChemE, Vol 81, Part A, March 2003.
- [15] Chen, T.; Nevillea, A.; Yuan, M. *Calcium carbonate scale formation—assessing the initial stages of precipitation and deposition*. Journal of Petroleum Science and Engineering Volume 46, Issue 3, 15 March 2005, 185-194.

- [16] Pedersen, J. S., Christensen, P. L. *Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids*. Taylor & Francis: United States, 2007.
- [17] Aguilar Sanjuán, M. *Introducción a los equilibrios iónicos*. 2ª Edición, Reverté, 1996.
- [18] Hoang, T. A.; , Ang, H. M.; Rohl, A. L. *Effects of temperature on the scaling of calcium sulphate in pipes*. Powder Technology 179: 31-37.
- [19] Patton. C. C. *Applied water technologies*. 1ª edición, junio 1986.
- [20] Shaughnessy, C. M., & Kline, W. E. *EDTA Removes Formation Damage at Prudhoe Bay*. Journal of Petroleum Technology, October 1983, pp. 1783-1792.
- [21] Shaughnessy, C. M., & Kline, W. E. *EDTA Removes Formation Damage at Prudhoe Bay*. SPE 11188 paper, presented at the SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, September 26-29, 1982.
- [22] Dyer, S.J; Gram., G.M. *The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation*. Journal of Petroleum Science and Engineering 35 (2002) 95– 107.
- [23] Bromley, L. A. *Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions*. AIChE Journal (1973), 19(2), 313-320.
- [24] Cameron, F.K., 1901. *Solubility of gypsum in aqueous solutions of sodium chloride*. J. Phys. Chem. 5, 556-576.
- [25] Cameron, f.K., Seidell, A., 1901. *Solubility of gypsum in aqueous solutions of certain electrolytes*. J. Phys. Chem. 5, 643-655.
- [26] Cameron, F.K., Bell, J.M., Robinson, W.O., 1907. *The solubility of certain salts present in alkali soils*. J. Phys. Chem. 11, 396-420.

[27] Rza-Zade, P.F., Rustamov, P.G., 1963. *Solubility isotherm in the system NaCl-CaCl₂-CaSO₄-H₂O at 25°C*. Azerb. Khim. Zh. 1, 57-63.

[28] Bravo, E. *Los impactos de la explotación petrolera en ecosistemas tropicales y la biodiversidad*. Acción Ecológica, mayo 2007.

PÁGINAS WEB DE INTERÉS

[29] <http://www.corrosionsource.com/technicallibrary/corrdoctors/Modules/NaturalWaters/Waters.htm>

[30] <http://www.ionis.com.ar/agua/incrustacion.htm>

[31] <http://www.statoilhydro.com/no/TechnologyInnovation/FieldDevelopment/FlowAssurance/Scale/Pages/default.aspx>

[32] http://www.hydrifact.com/Salt_Deposition.html