

Universidad Rey Juan Carlos

Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología



INGENIERO QUÍMICO

Curso académico 2008/2009

Trabajo de Fin de Carrera

**ESTUDIO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA
EN LA PRECIPITACIÓN DE SALES
CON IMPLICACIONES EN
LA FORMACIÓN DE “SCALES”**

Autor: Sandra Cristóbal Gómez

Directores: Carmen Martos Sánchez

Rosalía Rodríguez Escudero

Colaborador: Gabriel Pastor Lomo

ÍNDICE

1.- <u>RESUMEN</u>	3
2.- <u>INTRODUCCIÓN</u>	6
2.1.- EL CRUDO DE PETRÓLEO	7
2.1.1.- Origen y formación.....	7
2.1.2.- Composición y constituyentes	8
2.1.3.- Explotación del crudo de petróleo	10
2.2.- PROBLEMAS DE ASEGURAMIENTO DE FLUJO EN CRUDOS	12
2.2.1.- Scales	14
2.2.1.1.- Origen de las incrustaciones	14
2.2.1.2.- Formación de las incrustaciones.....	16
2.2.1.3.- Métodos de eliminación y prevención	17
2.2.1.3.1.- Métodos de eliminación	18
2.2.1.3.2.- Métodos preventivos	20
2.3.- FORMAS CRISTALINAS DEL CARBONATO CÁLCICO	21
2.4.- MÉTODOS DE MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS	22
2.4.1.- Tamizado	22
2.4.2.- Sedimentación.....	23
2.4.3.- Contador Coulter.....	24
2.4.4.- Microscopía	25
2.4.5.- Difracción láser.....	26
3.- <u>OBJETIVOS</u>	30
4.- <u>METODOLOGÍA</u>	32
4.1.- REACTIVOS Y ADITIVOS EMPLEADOS	33
4.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	33
4.2.1.- Precipitación de carbonato cálcico e incorporación de aditivos.....	34
4.2.2.- Medidas de distribución del tamaño de partículas mediante difracción láser	35
4.2.2.1.- Descripción del equipo	36
4.2.2.2.- Medida de muestras	36
4.2.2.3.- Tratamiento de los resultados obtenidos.....	37
4.2.3.- Variables estudiadas.....	49
5.- <u>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</u>	41
5.1.- EFECTO DEL ADITIVO EMPLEADO	43
5.1.1.- Estudio de repetibilidad	43
5.1.2.- Comparativa del tamaño de partícula en presencia de aditivos.....	43
5.2.- EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ADITIVO	46

5.3.- ESTUDIO DE LA FUERZA IÓNICA.....	48
5.3.1.- Estudio de repetibilidad	48
5.3.2.- Comparativa del tamaño de partícula en función de la fuerza iónica.....	48
5.3.3.- Estudio conjunto del efecto de la fuerza iónica y del aditivo empleado	52
5.4.- EFECTO DEL TIEMPO DE AGITACIÓN	53
5.4.1.- Comparativa del tamaño de partícula en función del tiempo de agitación.....	53
5.4.2.- Estudio conjunto del tiempo de agitación y de la fuerza iónica.....	55
5.5.- EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL ADITIVO.....	56
5.5.1.- Comparativa del tamaño de partícula en función de la temperatura del aditivo	56
5.5.2.- Estudio conjunto del efecto de la temperatura del aditivo y de la fuerza iónica	58
6.- <u>CONCLUSIONES</u>.....	60
7.- <u>BIBLIOGRAFÍA</u>.....	63
8.- <u>APÉNDICE</u>.....	67

1.- RESUMEN

Este proyecto pertenece a la línea de investigación de la Precipitación de Sales Inorgánicas en crudos petrolíferos en el Aseguramiento de Flujo de Crudos de Petróleo del Grupo de Ingeniería Química y Ambiental de la ESCET de la URJC. Además se están desarrollando otras tres líneas de trabajo: la aplicación de métodos de caracterización de crudos y fracciones petrolíferas (análisis SARA, DSC, GC-MS, RMN, etc.) y el estudio de la precipitación de ceras (parafinas) y de asfaltenos.

El petróleo se encuentra de forma natural en yacimientos subterráneos de roca sedimentaria y suele estar acompañado por gas y agua. Los principales constituyentes del petróleo que generan problemas de deposición son las *parafinas* y los *asfaltenos*, ambos de naturaleza orgánica, y las sales inorgánicas, también denominados incrustaciones inorgánicas o *scales*.

La composición de las mezclas petrolíferas es muy compleja en cuanto a la diversidad de las especies que contiene. Un cambio en la composición del crudo, así como en la presión, la temperatura, el pH, etc. puede dar lugar a la precipitación de fases sólidas en el seno del crudo. Estos depósitos constituyen uno de los principales problemas de aseguramiento de flujo en la industria petrolífera, ya que pueden producir obstrucciones en las tuberías durante la producción, la extracción y el transporte del petróleo. Estas obstrucciones disminuyen la tasa de producción de crudo, pudiendo llegar incluso a detenerla, ocasionando elevadas pérdidas económicas. Por ello resultan de vital importancia los sistemas de prevención y/o eliminación de los depósitos sólidos.

Las incrustaciones de origen inorgánico más frecuentes están constituidas por carbonatos y sulfatos de calcio, estroncio y bario. El presente proyecto se centra fundamentalmente en el estudio de aditivos para la inhibición de depósitos de carbonato cálcico en diferentes condiciones.

La eficacia y la actividad de los aditivos estudiados se valora en base a la disminución del tamaño que producen en las partículas de carbonato de calcio obtenidas con respecto al blanco de referencia, que no contiene aditivo.

En este proyecto el carbonato cálcico se obtiene mediante un procedimiento de precipitación mezclando dos disoluciones: una de cloruro de calcio y otra de carbonato de sodio.

Después de incorporar los aditivos correspondientes en diferentes condiciones experimentales según cada ensayo, se procede a la medición de la distribución del tamaño de partícula mediante difracción láser, empleando el Mastersizer 2000.

Para evaluar la influencia que tienen las siguientes variables sobre el tamaño de las partículas de carbonato de calcio que contiene la mezcla, se realizan una serie de comparativas mediante la combinación de las distribuciones de tamaño de partícula.

Los efectos estudiados son:

- **El aditivo empleado.** En general la incorporación de cualquier aditivo en la mezcla da lugar a una reducción en el tamaño de las partículas obtenidas con respecto al blanco.
- **La concentración del aditivo.** Existe una concentración óptima para la que el tamaño de partícula obtenido es mínimo, cuyo valor es de 500 ppm para todos los aditivos.
- **La fuerza iónica y el efecto salino.** El tamaño de partícula obtenido con agua con fuerza iónica 0,6 M es menor que el obtenido con agua miliQ, para los blancos y para todos los aditivos a excepción del aditivo 2, que presenta una tendencia contraria. Al aumentar la salinidad en el sistema, los iones que constituyen el precipitado son apantallados por los iones disueltos de sodio y cloro, que provocan impedimentos para que se unan los iones calcio y carbonato y den cristales de mayor tamaño.
- **El tiempo de agitación de la mezcla.** Se produce una disminución del tamaño de las partículas de la mezcla los primeros 15 minutos, tiempo a partir del cual el tamaño de partícula prácticamente no varía. Esta reducción inicial de tamaño de partícula podría deberse a que el Mastersizer 2000 requiere un tiempo mínimo inicial para estabilizarse
- **La temperatura del aditivo.** El tamaño medio de las partículas obtenidas con aditivo a 60°C es superior al de las obtenidas con aditivo a 25°C. Esto puede deberse a que a 60°C los aditivos se degradan térmicamente y pierden eficacia ante la inhibición del crecimiento de partículas.

En todos los casos los resultados de cada ensayo se comparan entre ellos y con el blanco para poder evaluar el efecto de cada variable en las diferentes condiciones experimentales.

También se realiza un estudio conjunto del efecto de la fuerza iónica con otras variables estudiadas como el aditivo empleado, el tiempo de agitación y la temperatura del aditivo.

2.- INTRODUCCIÓN

2.1.- EL CRUDO DE PETRÓLEO

En función de su composición, el petróleo se define como una mezcla compleja de hidrocarburos y otros compuestos de carbono e hidrógeno. Frecuentemente contiene cantidades significativas de azufre, nitrógeno, oxígeno y, en menor cuantía, de metales pesados como níquel, vanadio y hierro, entre otros. Sus características y su composición química son muy variables debido a las diferentes circunstancias en que se ha producido y acumulado (Ramos, 1997).

El petróleo se encuentra de forma natural, junto con gas y agua, en yacimientos subterráneos de roca sedimentaria en la corteza superior de la tierra en estado líquido, impregnando rocas permeables y porosas, frecuentemente sometido a fuertes presiones (Adewusi, 2002).

El petróleo recibe el calificativo de “crudo” en cuanto ha sido extraído del yacimiento y estabilizado, separándolo del exceso de gas que le acompaña y que no puede permanecer disuelto en la fase líquida a presión atmosférica. El crudo de petróleo sirve de materia prima para obtener los diferentes productos petrolíferos, ya sean combustibles, carburantes o materias primas para la industria petroquímica (Wauquier, 2004).

2.1.1.- Origen y formación

Su formación, así como la del gas natural, los bitúmenes naturales y la del carbón, es consecuencia de una serie de procesos biológicos y geológicos combinados, que han tenido lugar a lo largo de millones de años (entre diez y varios centenares). Su estado fluido le ha proporcionado una gran movilidad, pudiéndose encontrar actualmente en yacimientos muy alejados de donde se inició su generación (Ramos, 1997).

Generalmente se admite que el petróleo es de naturaleza fósil, resultado de la transformación de residuos orgánicos que inicialmente han sufrido un proceso bioquímico y en las últimas etapas un proceso térmico. Un vez formado el petróleo, con el transcurso del tiempo tiene lugar su maduración térmica que consiste en un craqueo de larga duración a baja temperatura (Wauquier, 2004).

El petróleo puede sufrir cambios importantes en su composición debido al contacto con acuíferos subterráneos, ya que el agua puede disolver los compuestos más solubles del petróleo. El contacto con el agua suele estar acompañado de cierta biodegradación, debido a la presencia de bacterias y de oxígeno disuelto en ella.

Este agua contiene normalmente gran cantidad de sales inorgánicas disueltas, en particular cloruro sódico y magnésico. La presencia de agua y sedimentos en el petróleo plantea serios problemas durante el tratamiento de los crudos, como corrosión de equipos, puntos calientes en hornos que favorecen la coquización, obstrucción de intercambiadores de calor, pérdida de calidad en los

productos finales, etc. De ahí, que la primera operación a la que se somete un crudo sea su desalado para evitar los problemas indicados (Adewusi, 2002).

2.1.2.- Composición y constituyentes

En función de su origen, el petróleo varía en cuanto a color, olor y propiedades de flujo, así como en su composición, que es muy variada, tanto en los elementos como en los compuestos químicos que lo forman. Los elementos principales son el carbono (84-87% p/p) y el hidrógeno (11-14% p/p), apareciendo también azufre (hasta el 8% p/p), nitrógeno (hasta el 1,6 % p/p), oxígeno (hasta el 1,8 % p/p) y cantidades inferiores de metales pesados como níquel (desde trazas hasta 150 ppm) y vanadio (desde trazas hasta 1200 ppm), pudiendo sobrepasar en su conjunto las 1000 ppm. La presencia de no metales y sales también es característica, pero en menor cuantía (Ramos, 1997).

Sin embargo esta composición tan compleja del petróleo se puede describir en términos de tres grandes clases de compuestos:

- Hidrocarburos saturados. Se incluyen los hidrocarburos saturados de cadena abierta (alcanos o parafinas lineales), los de cadena cíclica (cicloalcanos o naftenos) y los alcanos ramificados o isoparafinas.
- Hidrocarburos aromáticos. Comprenden desde el benceno con un único anillo hasta compuestos con múltiples anillos (poliaromáticos) como el naftaleno y el fenantreno.
- Compuestos heteroatómicos. Se trata de compuestos en los que se encuentran heteroátomos como el azufre, el nitrógeno y el oxígeno.
 - *Compuestos de azufre*. El azufre es el heteroátomo más abundante en los crudos de petróleo y puede estar presente como azufre elemental, ácido sulfhídrico, sulfuro de carbonilo, mercaptanos o tioles, sulfuros o tioéteres, derivados del tiofeno, etc. (Ramos, 1997).
 - *Compuestos de nitrógeno*. El nitrógeno que se encuentra presente en los crudos se clasifica en nitrógeno básico, generalmente asociado a anillos de seis miembros formando estructuras derivados de la piridina, y nitrógeno neutro, generalmente asociado a ciclos de cinco miembros formando estructuras derivadas del pirrol (Wauquier, 2004).
 - *Compuestos de oxígeno*. El oxígeno aparece casi siempre en forma de ácidos carboxílicos y en estructuras derivadas del furano (Ramos, 1997).

- *Metales pesados*. Los más frecuentes son el vanadio y el níquel, que aparecen formando compuestos organometálicos de alto peso molecular y baja volatilidad (Wauquier, 2004).
- *Asfaltenos*. Se denominan asfaltenos a los compuestos presentes en los residuos que se mantienen insolubles en n-heptano y parafinas de bajo peso molecular pero que se disuelven en tetracloruro de carbono, tolueno o disulfuro de carbono (Ramos, 1997). Su peso molecular es muy alto, al estar constituidos por una acumulación de láminas poliaromáticas condensadas, unidas por cadenas saturadas (Wauquier, 2004).
- *Contenido en sales*. Los crudos de petróleo contienen en muy pequeña cantidad sedimentos y sales minerales, la mayoría de las cuales está disuelta en agua y el resto se encuentra en forma de cristales muy finos (Khatami et al., 2008).
- Los crudos también contienen *maltenos* que son aceites y resinas (Ramos, 1997).

La mayoría de los compuestos heteroatómicos causan serios perjuicios como la contaminación del medio ambiente generada por los gases de combustión que contienen óxidos de azufre y de nitrógeno, el envenenamiento y desactivación de los catalizadores empleados en las operaciones de conversión catalítica de las refinerías, la corrosión en los equipos, etc. En el fraccionamiento del crudo, los compuestos heteroatómicos suelen concentrarse en los cortes más pesados, tales como resinas y asfaltenos.

Los constituyentes más abundantes en las fracciones ligeras que destila un crudo de petróleo son hidrocarburos saturados. Las parafinas lineales, especialmente las de alto peso molecular, tienen un efecto importante sobre la viscosidad, ya que cristalizan con facilidad formando ceras (Waquier, 2004).

En los destilados más pesados abundan las moléculas mixtas de alto peso molecular con uno o varios anillos aromáticos, cadenas laterales parafínicas e incluso anillos nafténicos en los que aparecen dobles enlaces (Waquier, 2004).

La mayoría de los crudos se clasifican como de base nafténica, de base parafínica y de base intermedia. Sin embargo en algunos yacimientos se encuentran crudos con más del 80% de aromáticos, que se designan como de base aromática (Waquier, 2004).

2.1.3.- Explotación del crudo de petróleo

La explotación de yacimientos de petróleo exige la puesta en escena de diferentes etapas, requiriendo todas ellas la aplicación de tecnologías complejas. Estas etapas conforman lo que se denomina la Cadena Integrada del Negocio del Petróleo y son las siguientes:

a) Exploración o prospección

Para descubrir yacimientos de petróleo es preciso realizar estudios previos del terreno, empleando métodos geológicos o geofísicos, según el tipo de terreno (Ramos, 1997).

- Métodos geológicos: Se realizan estudios geológicos de la superficie, se recogen muestras de terreno, se inspecciona con Rayos X y se perfora para estudiar los estratos. Finalmente, con todos esos datos se realiza la carta geológica de la región que se estudia.
- Métodos geofísicos: Cuando el terreno no presenta una estructura igual en su superficie que en el subsuelo se recurre a la Geofísica, ciencia que estudia las características del subsuelo sin tener en cuenta las de la superficie. Para ello se utilizan técnicas magnéticas, gravitacionales y de prospección sísmica.

Aún así la presencia de petróleo no está demostrada hasta que no se procede a la perforación de un pozo.

b) Sondeo exploratorio y medidas de pozo

Este método requiere la perforación de un pozo y la realización de medidas a diferentes profundidades de propiedades como resistividad eléctrica, radioactividad, densidades, medidas acústicas, etc. (Waquier, 2004).

c) Producción o extracción

Para la perforación de los pozos generalmente se emplea el método rotativo, con lodos de perforación que mejoran las velocidades de perforación, disminuyen el coste de producción e incrementan la eficacia y la seguridad de estas operaciones.

Aprovechamiento del yacimiento

El petróleo suele estar acompañado por bolsas de gas. Ambos, por la profundidad a la que se hallan, están sometidos a altas presiones. La perforación del pozo rompe la roca impermeable provocando una disminución de la presión. Así el gas deja de estar disuelto y se expande, y el petróleo

asciende a la superficie al ser empujado por el agua salada de los acuíferos que impregna generalmente la roca porosa que se encuentra por debajo de la bolsa de petróleo. Esta producción primaria aprovecha entre un 25% y un 50% de la capacidad total del yacimiento de petróleo. Para incrementar la rentabilidad de un yacimiento y el rendimiento en la extracción del crudo se utilizan las siguientes técnicas (Ramos, 1997):

- Bombeo del petróleo: Llega un momento en que la presión interna de la bolsa disminuye hasta un punto en que el petróleo deja de ascender por sí solo, resultando necesario un sistema de bombeo para forzar su extracción.
- Inyección de agua: Consiste en un sistema de inyección de agua en el yacimiento mediante pozos paralelos al de extracción del crudo. Al inyectar agua en la bolsa, el pozo se presuriza manteniendo la presión sin que esta descienda. De este modo el petróleo sigue ascendiendo a la superficie, y de una manera más rentable que las bombas. Este sistema de recuperación secundaria permite aumentar la posibilidad de explotación de un pozo hasta un 33% o un 60% dependiendo de las características del terreno.
- Inundación miscible: Se trata de inyectar propano o butano en el yacimiento para mejorar la extracción del crudo.
- Inyección de vapor: En yacimientos con petróleo muy viscoso se utiliza la inyección de vapor, en lugar de agua. De igual forma que con el agua, se aumenta la presión de la bolsa para que siga ascendiendo libremente el crudo, pero además, el vapor reduce la viscosidad del crudo, con lo se hace más sencilla su extracción, al fluir más rápido. Otros mejoradores de flujo, además del vapor, son el dióxido de carbono, el metano y el nitrógeno. Todos ellos evitan caminos preferenciales y reducen la mojabilidad del petróleo con la roca. Este sistema de recuperación terciaria, en el que se añaden productos químicos a los fluidos de inyección, incrementa notablemente la producción de los yacimientos existentes.

En la extracción del petróleo, el agua queda emulsionada en pequeñas gotas, que se separan difícilmente a baja temperatura debido a la gran viscosidad de la fase continua. En el agua normalmente se encuentran disueltas gran cantidad de sales inorgánicas, casi siempre carbonatos y sulfatos de sodio, magnesio, bario y calcio (Waquier, 2004).

Una vez extraído el crudo del yacimiento y antes de su transporte, se eliminan el agua, los sólidos y los gases que lo acompañan, mediante decantación, desalado y estabilización.

d) Transporte

Aunque todos los medios de transporte son buenos para conducir el petróleo (el mar, la carretera, el ferrocarril o la tubería), existen dos medios fundamentales de transporte masivo de este producto: los oleoductos de caudal continuo y los petroleros de gran capacidad. Los buques petroleros son el medio más económico para transportar petróleo a grandes distancias (Ramos, 1997).

e) Refino del petróleo

Se define refino del petróleo como la recuperación y/o generación de fracciones y productos de utilidad comercial a partir del crudo de petróleo, mediante la destilación y otras operaciones físicas y/o reacciones químicas, bajo los efectos del calor, la presión y los catalizadores. Se pretende obtener los productos que demanda el mercado (tanto en cantidad como en calidad) al menor coste posible, con la menor incidencia en el medio ambiente y con la máxima seguridad para los operarios y las instalaciones (Ramos, 1997).

f) Comercialización o marketing

Esta etapa supone la distribución y venta de los productos terminados.

2.2.- PROBLEMAS DE ASEGURAMIENTO DE FLUJO EN CRUDOS DE PETRÓLEO

Durante la extracción, producción, recuperación y transporte del petróleo se producen diversos problemas de aseguramiento de flujo causados por la precipitación de fases sólidas en el seno de los crudos debido a cambios de presión, temperatura, composición del crudo, etc. Se trata de un aspecto crítico ya que impide garantizar una producción y un transporte continuo de hidrocarburos en todo momento. Por ello resulta de vital importancia la prevención, el control y la eliminación de tales depósitos en el diseño de los sistemas de producción y las estrategias de funcionamiento en cualquier proyecto de producción de petróleo y gas.

La deposición de sólidos en las paredes de las tuberías de producción aumenta la rugosidad de la superficie de las mismas y reduce el área de flujo, originando un incremento en la caída de presión y un descenso del caudal, llegando incluso a bloquear el flujo normal de los fluidos. Estas obstrucciones disminuyen la tasa de producción de crudo, pudiendo llegar incluso a detenerla para proceder a costosas operaciones de limpieza, con las consecuentes pérdidas económicas que eso genera. En situaciones límite los operadores pueden verse obligados a suspender la producción para extraer la tubería afectada del pozo y hacer la limpieza en superficie o reemplazarla directamente (Cabtree et al., 1999).

Esta acumulación de sólidos también puede darse en los revestidores, las válvulas, las bombas, los equipamientos de completación del pozo y en los equipos de superficie, además de en los propios yacimientos, provocando las mismas consecuencias (Cabtree et al., 1999).

Los principales compuestos que generan problemas de deposición son las parafinas y los asfaltenos, ambos de origen orgánico, y las sales inorgánicas.

Las **parafinas** son hidrocarburos saturados de cadena lineal de elevado número de átomos de carbono, altamente hidrogenados y de olor prácticamente imperceptible, que están disueltas con el resto de los componentes del petróleo. Su fórmula general es C_nH_{2n+2} . Se caracterizan por un elevado punto de congelación y de cristalización. Las parafinas lineales, especialmente las de alto peso molecular, cristalizan con facilidad formando ceras, incluso a temperaturas superiores a la del medio ambiente. Su precipitación y deposición ocurre normalmente durante la producción de crudo o debido a descensos en la temperatura en su transporte, provocando un aumento de la viscosidad del crudo petrolífero que puede conducir incluso a la gelificación total del mismo (Ramos, 1997).

Los **asfaltenos** constituyen la fracción más pesada del petróleo y no se encuentran en él como soluciones verdaderas, sino como soluciones coloidales estabilizados por las resinas y las especies aromáticas que el crudo contiene (Dickie y Yen et al., 1969). Su precipitación se produce generalmente por cambios en la presión, dando lugar a la deposición de sólidos en las tuberías. La influencia que tienen los asfaltenos en el petróleo es muy importante ya que causan reducción de su valor económico, bloquean tuberías de transporte y de extracción, y además, por su alto contenido de azufre, desactivan la acción catalítica de catalizadores cuando se procesa el crudo.

También existen compuestos de naturaleza inorgánica que limitan el proceso de extracción y producción de crudo de petróleo, denominados **incrustaciones inorgánicas o “scales”** (Cao et al., 2006).

El aseguramiento de flujo debe encararse desde las primeras etapas de la fase de diseño del sistema de producción. En realidad el proceso de trabajo del aseguramiento de flujo comienza en la fase de perforación del programa de exploración y evaluación, con el muestreo y la caracterización de los fluidos de formación presentes en el yacimiento. Sus propiedades son determinantes para el diseño y la optimización de los pozos y de las instalaciones de superficie en cualquier proyecto de producción de petróleo y gas, permitiendo así obtener la máxima eficiencia en el proceso de extracción del crudo de petróleo (Adewusi, 2002).

2.2.1.- Scales

Los scales son depósitos de sales inorgánicas con estructura cristalina definida (total o parcialmente) o bien amorfa (Elfil et al., 2001). Su formación implica un importante problema en la producción de petróleo íntimamente ligado a los fenómenos de corrosión. En la Figura 1 se muestra el estado de una tubería debido al efecto de incrustaciones inorgánicas:



Figura 1: Scales en tubería (Cabtree et al., 1999)

Las deposiciones de carbonatos y sulfatos de calcio, estroncio y bario son los más frecuentes y comunes de los problemas originados por las incrustaciones de origen inorgánico.

La formación de carbonatos se debe a variaciones de pH, temperatura y presión, viéndose favorecida por la presencia de iones bivalentes, una elevada alcalinidad y altas temperaturas (Hamdona et al., 1994).

En cambio, la precipitación de los sulfatos se debe principalmente a la mezcla de aguas incompatibles con diferente contenido en sales, como ocurre en yacimientos subacuáticos y cuando se procede a la recuperación secundaria del crudo mediante inyección de agua de mar (Hoang et al., 2007).

2.2.1.1.- Origen de las incrustaciones

El problema de las incrustaciones minerales se presenta sólo cuando existe producción de agua. El agua que se encuentra en los yacimientos de carbonatos y areniscas cementadas con calcita por lo general contiene una gran cantidad de cationes de calcio, magnesio, bario y estroncio (Cabtree et al., 1999).

La formación de las incrustaciones comienza cuando se perturba el estado de cualquier fluido natural de tal forma que se excede el límite de solubilidad de uno o más de sus componentes (Gal et al., 1996). El punto de partida puede ser un cambio de temperatura o de presión, la liberación de un gas, una modificación del pH, el contacto entre aguas incompatibles, etc., que da lugar cambios en la composición del fluido del yacimiento, provocando la precipitación de las sales disueltas en el agua (autosedimentación). Pero no todas las aguas de producción sobresaturadas presentan problemas de incrustaciones minerales.

La solubilidad de los minerales depende de la temperatura y de la presión. Generalmente un incremento en la temperatura y en la presión provoca un aumento de la solubilidad de un mineral en agua. El carbonato de calcio, que es una sal de baja solubilidad en agua (6,9 mg/mL en agua pura), presenta en cambio, una tendencia inversa en la temperatura; su solubilidad en agua asciende ante un descenso de la temperatura. El descenso del pH también promueve su disolución en agua.

Una complejidad adicional es la solubilidad de los carbonatos en presencia de gases ácidos, como el dióxido de carbono y el ácido sulfhídrico. La solubilidad de los carbonatos aumenta con la acidez del fluido y, por tanto, con la presencia de dióxido de carbono y ácido sulfhídrico disueltos en el agua. Así el agua de formación en contacto con la roca carbónica y los gases ácidos, puede ser rica en carbonatos disueltos (Domingo et al., 2006).

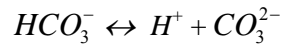
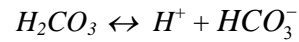
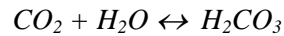
Pero la presencia de gases ácidos disueltos en el agua depende a su vez de la presión y de la temperatura de la siguiente forma: a medida que disminuye la presión y/o aumenta la temperatura, el dióxido de carbono abandona la fase acuosa provocando un incremento del pH de la misma, que conduce a la formación de incrustaciones calcáreas (Plummer et al., 1976).

En cuanto a las incrustaciones de carbonatos, los efectos de la temperatura a menudo se contraponen a los efectos de la presión. Por ejemplo, a medida que el fluido asciende por la tubería hacia el cabezal del pozo, la caída de la temperatura (que aumenta la solubilidad de los gases ácidos en el fluido producido) resultante puede anular el efecto del descenso de presión (que conduce a la liberación de gases ácidos con el consiguiente incremento de pH), reduciendo la formación de incrustaciones en la tubería.

Por otro lado, la siguiente caída de presión desde el cabezal de pozo hasta la superficie puede dar lugar a grandes depósitos minerales porque la diferencia de temperatura ya no es tan pronunciada.

Como se indicado anteriormente, el carbonato cálcico es uno de los principales componentes causantes de incrustaciones, debido a que el agua de formación es rica en iones de calcio (Ca^{2+}) y en especies carbónicas como dióxido de carbono (CO_2), iones de carbonatos (CO_3^{2-}) y de bicarbonatos (HCO_3^-). La formación de carbonatos se asocia a cambios de pH en el proceso de extracción debido

al dióxido de carbono en equilibrio con los carbonatos y bicarbonatos del agua de la disolución acuosa del carbonato cálcico (He, 1993). Los equilibrios de disociación son los siguientes:



Otros aspectos que dan lugar a la aparición de incrustaciones, y que ocurren normalmente en la producción de hidrocarburos, son los siguientes:

- **Incrustaciones inducidas por la evaporación.** Este fenómeno sólo puede darse en caso de producción simultánea de gas de hidrocarburo y salmuera de la formación (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 a elevada temperatura se evapora, produciendo una concentración de iones disueltos en el agua remanente, que si supera el límite de solubilidad del mineral da lugar a incrustaciones (Cabtree et al., 1999).
- **Inundación con gas.** Otro método de recuperación secundaria del crudo consiste en la inundación del yacimiento con dióxido de carbono. El agua que contiene este gas disuelto se vuelve ácida y disuelve la calcita del yacimiento. Al ascender a la superficie, la caída de presión puede provocar que el dióxido de carbono se separe de la solución y precipiten residuos carbónicos, dando lugar a una disminución adicional de la presión que conduce a más precipitaciones. Se trata de un proceso de autogeneración, al igual que la autosedimentación (Cabtree et al., 1999).

2.2.1.2.- Formación de las incrustaciones

La cristalización consiste en la formación de partículas sólidas cristalinas a partir de una fase homogénea. Un cristal se define como un sólido compuesto de átomos dispuestos en forma ordenada y repetida.

La cristalización a partir de una disolución se produce cuando se alcanza un estado de sobresaturación, es decir, una concentración superior a la del equilibrio en la fase líquida.

El proceso de formación de incrustaciones tiene lugar en dos etapas que se describen a continuación:

- 1) **Nucleación (nacimiento de una nueva partícula).** El proceso se inicia con la coalición de iones formando pares y agrupaciones moleculares inestables que constituyen pequeños cristales individuales (semillero de cristales). A su vez estos cristales forman agregados y crecen dando lugar a núcleos particulados, que si superan un tamaño crítico, llegan a ser estables dando inicio a la fase de nucleación. Existen dos tipos de nucleación: **homogénea**, que es aquella que se produce en fase uniforme en ausencia de cristales y de cualquier otra heterogeneidad, y **heterogénea**, que es la nucleación debida al contacto con otros cristales ya formados e incluso con las paredes de las tuberías en contacto con el líquido. Así el semillero de cristales actúa como un catalizador en la formación de incrustaciones, favorecida también por un elevado grado de turbulencia (McCabe et al., 2007).

- 2) **Crecimiento de los cristales.** Es el proceso de crecimiento de un núcleo cristalino hasta tamaño macroscópico. Generalmente el crecimiento de los cristales se produce sobre una superficie sólida debido a factores termodinámicos. Una vez formados, los cristales crecen por adsorción de iones en las zonas preferenciales, particularmente sobre las imperfecciones de la superficie de los mismos. Una vez superado el radio crítico, el cristal tiende a aumentar de tamaño empleando la energía procedente de la reducción de la energía libre superficial del cristal, que disminuye a medida que aumenta el radio. De este modo los cristales grandes tienden al continuo crecimiento, mientras que los cristales pequeños pueden redisolverse (Chong et al., 2001). El proceso global de crecimiento de cristales consta de dos etapas en serie: la difusional (cinética homogénea), que se refiere a la difusión del soluto a través de la fase líquida hasta alcanzar la superficie del cristal, y la interfacial (cinética de procesos heterogéneos), que se refiere a la integración y organización del soluto dentro de la red cristalina por adsorción o reacción en la interfase sólido-líquido. La velocidad de crecimiento de los cristales esta controlada por un proceso interfacial sólido-líquido más que por la difusión global del soluto (Mullin, 2001).

2.2.1.3.- Métodos de eliminación y prevención

Cuando se forman las incrustaciones se necesita utilizar una técnica de eliminación rápida y efectiva (Crabtree et al., 1999). Para diseñar los tratamientos necesarios para reestablecer la productividad del pozo, es fundamental conocer las condiciones que provocan este problema y saber cuándo y dónde puede ocurrir.

La estrategia óptima para reducir las pérdidas de producción y los gastos de reparación es la prevención de incrustaciones. En última instancia se debería recurrir a la limpieza de las mismas, que ocasiona pérdidas económicas importantes.

Las estrategias para el control de los problemas relacionados con las incrustaciones, se dividen en dos categorías:

- **Métodos de eliminación.** Los sistemas de eliminación de incrustaciones comprenden procedimientos químicos y/o mecánicos, cuya elección depende de la ubicación, las propiedades físicas, la composición, la textura, el tipo y la cantidad de las incrustaciones y del pozo. Cada método tiene un rango limitado de aplicabilidad. Estos métodos implican la necesidad de parada de los equipamientos, lo que compromete la producción de crudo. Entre ellos están la utilización de quelantes y complejantes, el lavado ácido (con ácido clorhídrico) y el lavado a alta presión.
- **Métodos preventivos.** Estos métodos reducen la tasa de formación de las incrustaciones, disminuyendo significativamente la necesidad de paradas de los sistemas de producción para remoción de las mismas. Estas técnicas no eliminan definitivamente la formación de depósitos, sino que la retardan ampliando el intervalo de tiempo entre paradas para proceder a su limpieza. Entre ellas están el uso de agentes químicos que actúan sobre la cinética de formación de incrustaciones, envolviendo múltiples variables de proceso, como por ejemplo los aditivos inhibidores del tamaño de partícula.

A continuación se explican con detalle cada uno de los métodos.

2.2.1.3.1.- Métodos de eliminación

Las técnicas empleadas para eliminar las incrustaciones deben cumplir ciertas condiciones: ser rápidas, no producir daños ni en el pozo, ni en las tuberías, ni en la formación petrolífera y ser efectivas en la prevención de precipitaciones en el futuro (Crabtree et al., 1999).

Las técnicas de eliminación son las siguientes:

a) Técnicas químicas

Por lo general el empleo de productos químicos es el primer sistema de eliminación que se utiliza y el más económico, en especial cuando las incrustaciones son de difícil acceso por las herramientas mecánicas de limpieza.

Un parámetro importante en la velocidad y eficacia del proceso de eliminación es la relación entre la superficie y el volumen o la masa de las incrustaciones. Un cociente elevado es característico de incrustaciones porosas, que reaccionan de forma inmediata al tener un gran volumen de reactivos alrededor de su superficie. Por el contrario, las incrustaciones gruesas y de baja porosidad reaccionan más lentamente y sólo responden a reactivos químicos más fuertes.

La primera opción para el tratamiento de las incrustaciones de carbonato de calcio es el empleo de ácido clorhídrico, ya que los carbonatos son muy solubles en dicho medio. Pero, además de la corrosión, la rápida reacción de disolución tiene el inconveniente de que las soluciones de ácido agotado constituyen un excelente iniciador para nuevos depósitos minerales. Para solucionar el problema de la reprecipitación de los carbonatos se utilizan agentes quelantes que disuelven los carbonatos bloqueando los iones indeseables de calcio en la solución. El agente quelante más empleado en estos casos es el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético). En comparación con el ácido clorhídrico, los tratamientos con EDTA son más costosos y más lentos, pero funcionan bien en incrustaciones que requieren un tratamiento químico (Gal et al.,1996).

b) Métodos mecánicos convencionales

Los depósitos que se encuentran en las tuberías de producción suelen presentar un nivel de porosidad muy bajo, por lo que la reactividad de los sistemas químicos resulta muy lenta. Por ello los métodos mecánicos son más eficientes para la eliminación de incrustaciones en las tuberías.

Las herramientas de limpieza mecánica se basan principalmente en la tecnología de fresado y en martillos de impacto.

c) Métodos mecánicos con chorros de fluidos

Este tipo de herramientas cuenta con orificios de expulsión de fluidos a alta presión, como por ejemplo agua y productos químicos para atacar depósitos solubles.

d) Lechadas abrasivas

Consiste en la adición de sólidos abrasivos, como partículas de arena (en un intervalo de concentraciones entre un 1% y un 5% en peso), a un chorro de agua para mejorar su capacidad de atravesar las incrustaciones.

e) Abrasivos Sterling Beads

Las partículas abrasivas Sterling Beads son esféricas, muy duras y de baja friabilidad (propiedad de romperse o desmenuzarse bajo presión). Ofrecen una elevada capacidad erosiva sobre incrustaciones duras y quebradizas similar a la de la arena y a su vez minimizan notablemente el daño causado sobre las tuberías de acero con respecto al causado por la arena.

f) Sistema universal de eliminación de incrustaciones minerales

Se refiere al sistema denominado Jet Blaster que consiste en una herramienta rotativa con una cabeza expulsora de chorros, combinada con los Sterling Beads como material abrasivo.

2.2.1.3.2.- Métodos preventivos

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 (Crabtree et al., 1999).

a) Dilución

La **dilución** es la técnica preventiva más simple en las tuberías de producción. Consiste en empleo de agua dulce, que se envía de forma continua a la formación a través de un tubo de diámetro reducido. De este modo se reduce la saturación y la concentración de sales en el pozo.

b) Inhibidores de incrustaciones

Los inhibidores de incrustaciones son agentes químicos que generalmente actúan reduciendo el tamaño de las partículas y bloqueando el desarrollo de los núcleos de las incrustaciones. Otros inhibidores quelatan o paralizan las sustancias que se encuentran en forma soluble. Aunque ambos enfoques pueden resultar efectivos, se debe tener en cuenta que los dos son poco tolerantes a los cambios en el sistema de producción.

Los **agentes quelatizantes** no son adecuados desde el punto de vista económico y de su eficiencia, ya que consumen los iones de los residuos minerales en proporciones estequiométricas.

El uso de **inhibidores de iniciación** resulta mucho más efectivo, ya que reducen la formación de incrustaciones hasta concentraciones que resultan aproximadamente 1000 veces menores respecto de una proporción estequiométrica equilibrada, disminuyendo de forma considerable el costo del tratamiento. Este tipo de inhibidores interactúan químicamente con los núcleos de cristales, reduciendo significativamente su desarrollo.

La mayoría de los inhibidores son compuestos de fosfato: polifosfatos inorgánicos, ésteres de fosfato orgánico, ácidos fosfónicos, fosfonatos orgánicos, aminofosfatos orgánicos y polímeros orgánicos (Crabtree et al., 1999). Este tipo de inhibidores minimizan los depósitos minerales deteniendo su crecimiento mediante una combinación de dos procesos: dispersión y estabilización de

cristales. La dispersión impide que los pequeños cristales minerales se adhieran a las paredes de las tuberías y a otras partículas, mientras que la estabilización consiste en la adsorción del inhibidor en los sitios activos de los cristales en crecimiento, modificando la estructura de las incrustaciones para prevenir la adherencia de otros cristales.

La estructura química de algunos inhibidores fosfonados comerciales más comunes se indica a continuación en la Imagen 1:

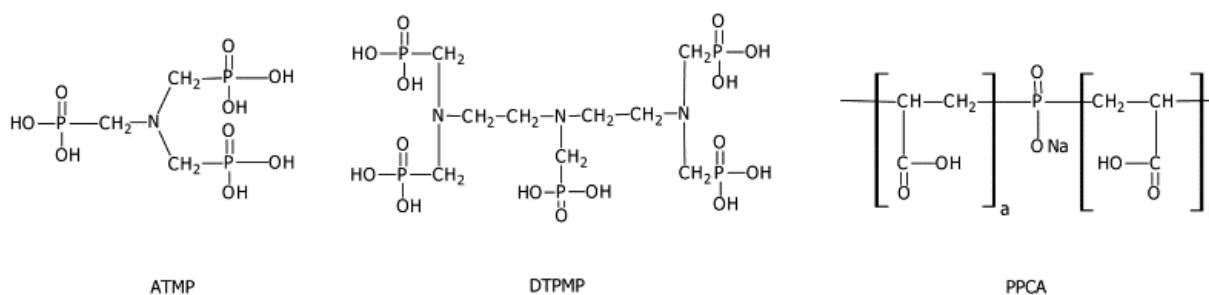


Imagen 1: Inhibidores comerciales (Tantayacom et al., 2004).

El ATMP es ácido amino-trimetilen-fosfónico, el PPCA es ácido fosfino-policarboxílico, el DTPMP es ácido dietilen-triamino-pentametilen-fosfónico.

2.3.- FORMAS CRISTALINAS DEL CARBONATO CÁLCICO

Centrándonos en el carbonato cálcico como componente mayoritario de los “scales”, se puede destacar que el carbonato de calcio puede cristalizar en distintas formas polimórficas (compuestos que tienen la misma composición química pero diferente estructura cristalina). Dentro de los más comunes están: la calcita, el aragonito y la vaterita. De estas especies polimórficas, la calcita es la más estable y la menos soluble (John et al., 1957). El aragonito y la vaterita son especies metaestables.

La forma de cristalización de la calcita es el sistema romboédrico. El **aragonito** es otra de las formas cristalinas del carbonato de calcio, más soluble en agua que la calcita. En este caso el aragonito tiene estructura acicular, es decir, cristaliza formando varillas (Wang, 2007). La vaterita también es un poliforme, pero menos común que la calcita y la aragonita, y tiene forma esférica (Plummer et al., 1982).

2.4.- MÉTODOS DE MEDICIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS

Para la medida del tamaño de partículas existen diversos métodos basados en diferentes principios físicos. Cada técnica medirá una propiedad diferente de la partícula y proporcionará, por tanto, una respuesta diferente y en este caso en concreto diferentes medidas del tamaño. De este modo sólo se podrán comparar medidas de una muestra empleando la misma técnica.

Para poder comparar entre las diferentes técnicas los estándares utilizados deben ser esféricos.

A continuación se indican algunas ventajas y desventajas de los principales métodos de medida del tamaño de partículas, analizando desde las técnicas más tradicionales como el tamizado, la sedimentación o el análisis de imagen, hasta las más modernas y desarrolladas como la difracción láser.

2.4.1. Tamizado

En principio, el tamizado se puede definir como un método físico para separar mezclas de partículas sólidas de diferentes tamaños mediante un tamiz o colador, que retiene las partículas de mayor tamaño que los poros y deja pasar las de menor diámetro (McCabe et al., 2007).

El tamizado es el método más antiguo de los descritos. Es una técnica muy barata empleada generalmente en la medición del tamaño de grandes partículas. Es un método sencillo y rápido que proporciona la distribución de tamaños del peso de material en cada tamiz y que además no exige preparación específica de la persona que lo realiza. Sin embargo esta técnica tiene los siguientes inconvenientes:

- Dificultades de reproducibilidad.
- No es posible la medida de sprays o emulsiones, ni de sustancias higroscópicas, electrostáticas o eutécticas.
- Complicaciones para materiales cohesivos y aglomerados como las arcillas.
- Complicaciones para medidas de polvo seco por debajo de 38 micras, ya que no existen tamices con una luz de malla inferior a 40 micras. En este caso resulta más conveniente el tamizado en húmedo que se efectúa con la adición de agua al material; aunque tiene la desventaja de que los resultados observados dan muy poca reproducibilidad y son más complicados de llevar a cabo.
- El método no tiene inherentemente alta resolución.

- Esta técnica requiere largos tiempos de muestreo y de medida, por lo que los métodos de operación necesitan estar muy rígidamente estandarizados.
- No se produce una correcta distribución de peso. Mas bien, esta técnica proporciona la medida de la segunda mayor dimensión de la partícula.

2.4.2. Sedimentación

El principio de medida de esta técnica está basado en la ecuación de la Ley de Stokes, en la que se define la velocidad terminal de una partícula esférica en un fluido viscoso del siguiente modo (McCabe et al., 2007):

$$v_s = \frac{g \cdot D_p^2 \cdot (\rho_p - \rho_f)}{18 \cdot \mu} \quad [1]$$

El equipo puede ser sencillo como la pipeta de Andreasen, o más complicado cuando entra a formar parte el uso de centrifugas, que reducen el tiempo de muestreo con respecto a la sedimentación convencional.

Esta técnica tiene las siguientes limitaciones y desventajas:

- **Velocidad de la medida.** Las medidas realizadas con esta técnica son lentas y tediosas de repetir. Esto se justifica con la Ley de Stokes, que es sólo válida para partículas esféricas, por lo que partículas reales con formas irregulares caerán más lentamente al tener más área superficial que la esfera.
- **Control preciso de la temperatura.** Es necesario prevenir gradientes de temperatura para evitar cambios en la viscosidad que alterarían la medida.
- **Imposibilidad de manejar ciertas muestras,** como aquellas constituidas por una mezcla de sólidos con diferentes densidades, suspensiones donde el material no sedimenta o materiales muy densos que sedimentan rápidamente.
- **Rango limitado.** El rango de tamaños de partículas aplicable está entre 2 y 50 μm , correspondiente al proceso de sedimentación gravitacional. La Ley de Stokes es inaplicable fuera del rango indicado.

2.4.3. Contador Coulter

El contador Coulter es un instrumento empleado para determinar el número y el tamaño de partículas, que se encuentran en una solución conductora.

El principio de operación es el siguiente. Una suspensión diluida de partículas en un electrolito es introducida a través de un pequeño orificio en un recipiente de cristal. Simultáneamente se aplica un voltaje a lo largo del mismo mediante dos electrodos, manteniendo una corriente eléctrica constante a través del orificio. Cuando una partícula atraviesa el orificio, desplaza al electrolito y, actuando como aislante eléctrico, produce un incremento instantáneo en la resistencia eléctrica del sistema, cuya magnitud viene determinada por el tamaño de la partícula. Esta interrupción parcial del flujo de corriente es indicada por un pequeño pulso o pico de voltaje. El número de pulsos eléctricos indica la cantidad de partículas que pasan a través de la apertura y el tamaño de los pulsos es proporcional al tamaño de las partículas (Allen, 1990).

Esta técnica es excelente para las células de sangre ya que proporciona tanto el conteo en número como la distribución de volumen. Sin embargo, para materiales industriales los principales inconvenientes son:

- **Con esta técnica es complicado medir emulsiones y sprays.** Los polvos secos necesitan ser suspendidos en un medio antes de proceder a su medida.
- **Se debe medir en un electrolito.** No es posible la medida en soluciones pobremente conductoras. Por ello resulta muy dificultosa la medición de materiales orgánicos.
- **El método requiere estándares de calibración** que son caros y cambian de tamaño si se dispersan en agua destilada o en electrolito.
- **Este método es inadecuado para materiales con una distribución de tamaño relativamente ancha.** Existe peligro de bloqueo en los orificios más estrechos, que deben ser cambiados.
- **El límite real de este método está definido por la disponibilidad del orificio más pequeño.** No es fácil la medida por debajo de 2 micras.
- **Partículas porosas dan errores significativos,** ya que se mide el contorno de la partícula.
- **Materiales densos o grandes son difíciles de conducir a lo largo del orificio** y además pueden sedimentar antes de llegar al punto de medida.

Existen otras limitaciones básicas como son que las partículas en estudio deben ser menos conductoras de electricidad que el medio en el que están disueltas; y que el tamaño de las partículas a medir debe estar entre el 2% y el 60% del diámetro del orificio.

2.4.4. Microscopía

Existe una gran variedad de microscopios, entre los que destacan (Skoog et al., 2001):

- **Microscopio óptico.** Es un instrumento que sirve para aumentar ópticamente muestras de forma clara, precisa y contrastada, permitiendo la observación de mayores detalles que los posibles a simple vista.
- **Microscopio electrónico.** Es aquél que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una mejor resolución y una capacidad de aumento muy superior a los microscopios ópticos convencionales debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones “visibles”. Se distinguen dos tipos de microscopios electrónicos:
 - **Los microscopios electrónicos de transmisión (TEM).** El mecanismo consiste en la emisión de un haz electrónico dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen de la muestra aumentada hasta un millón de veces.
 - **Los microscopios electrónicos de barrido (SEM),** que son específicos para observar las superficies de las muestras. Para su empleo en ocasiones es necesaria la metalización de la muestra, que consiste en depositar sobre su superficie una capa metálica delgada. En este caso los electrones no atraviesan la muestra, sino que son reflejados. Esta técnica permite mostrar figuras en tres dimensiones. Generalmente se usa para hacerse una idea cualitativa de la forma de las partículas pero no como método de medida de su tamaño. Los microscopios electrónicos de barrido tienen un mayor poder de resolución que los de transmisión.

La microscopía es una excelente técnica, ya que permite ver las partículas directamente. También puede ser estudiada la forma de las mismas, lo que nos permite juzgar si se ha realizado una correcta dispersión o existen aglomeraciones en el sistema. El método es bastante preciso pero posee las siguientes limitaciones y desventajas:

- Solo se puede usar para determinar la forma, no como una técnica de control de calidad debido a su baja representatividad.

- La desagregación de las partículas más pequeñas es muy complicada, ya que tienden a aglomerarse dificultando la observación de las partículas individuales.
- Los errores se incrementan si se mide una distribución en peso, ya que por ejemplo, ignorando una partícula de 10 micras se produce el mismo efecto que ignorando 1000 partículas de 1 micra.
- La medición de tamaños de partículas en la microscopía manual es un procedimiento muy tedioso, que permite examinar muy pocas partículas al operador, causándole una gran fatiga. Dependiendo de la dimensión que mida el operador, el resultado puede variar. Por ello para el uso de esta técnica es necesario ser especialista o, por lo menos, tener conocimientos previos del método.
- La microscopía electrónica requiere una preparación de la muestra muy lenta y laboriosa.

2.4.5.- Difracción láser

En contraste con los métodos de medición clásicos como el tamizado, la sedimentación o el análisis de imagen, la difracción láser ofrece múltiples ventajas como tiempos de medición cortos, facilidad de aplicación, buena reproducibilidad y precisión, calibración sencilla, amplio rango de medición y elevada versatilidad.

Esta técnica, más correctamente denominada “Low Angle Laser Light Scattering” (LALLS), es la preferida en muchas industrias para la caracterización y el control de calidad del tamaño de partícula en el rango comprendido entre 0,02 y 3500 μm .

Esta técnica opera bajo la predicción del comportamiento de las partículas utilizando el principio físico de la dispersión de las ondas electromagnéticas. Cuando un haz luminoso incide sobre un conjunto de partículas suspendidas en aire o en cualquier otro medio transparente, como el agua o un solvente, el haz en parte es dispersado, en parte es absorbido y en parte transmitido. Las partículas dispersan luz en todas las direcciones con un patrón de intensidad que es dependiente de su tamaño y del ángulo de observación. Cada partícula dispersará la luz frontalmente con un ángulo de difracción inversamente proporcional a su tamaño (Allen, 1990).

A partir de la distribución de la intensidad de la luz dispersada se puede calcular la distribución del tamaño de las partículas. Como resultado se obtiene un diámetro de partícula correspondiente a la difracción láser de una partícula esférica con un diámetro equivalente a la partícula objeto de estudio. Se mide el promedio volumétrico de diámetros y resulta una distribución del tamaño de partícula en función del volumen.

En la Figura 2 se muestra un esquema del fundamento físico de un equipo de difracción láser.

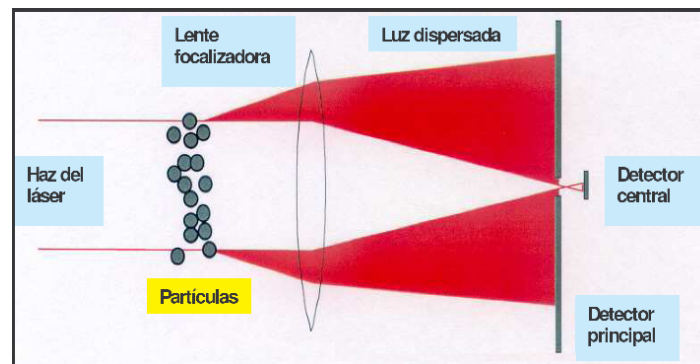


Figura 2: Diagrama de equipo de difracción láser (www.malverninstruments.com)

Los instrumentos para la determinación del tamaño de partícula basados en la difracción láser se componen generalmente de los siguientes elementos:

- Un **láser** como fuente de luz con una longitud de onda fijada. Los láseres de gas de He-Ne ($\lambda = 0,63 \mu\text{m}$) son los más comunes, ya que proporcionan una mayor estabilidad (especialmente con respecto a la temperatura) y una mejor relación señal-ruido que los láseres de diodo que disponen de altas longitudes de onda.
- Un **detector**, que suele ser una estructura de sílice fotosensible que dispone de un número determinado de detectores discretos. Existe un número óptimo de detectores (16 – 50) que al aumentarlo no se incrementa la resolución.
- **Medios de paso de la muestra a través del haz del láser.** La medida de aerosoles de sprays ha sido tradicionalmente muy complicada, pero en realidad es muy simple. Un polvo seco puede ser soplado a través del haz del láser por medio de un compresor de presión y ser recogido con la ayuda de una aspiradora para evitar la contaminación ambiental. Las partículas en suspensión pueden ser medidas mediante un sistema de recirculación, que las dirige al interior de la célula de medida, por donde pasa el haz del láser.

Existen muchas teorías y modelos de predicción de la forma en que las partículas dispersan y absorben la luz.

Los instrumentos antiguos y algunos actuales sólo aplican la **teoría de Fraunhofer** que se basa en la difracción en el borde de las partículas, asumiendo las siguientes suposiciones:

- ✓ El tamaño de la partícula es mucho mayor que la longitud de onda empleada, normalmente 5 veces mayor ($d \geq 5\lambda$).
- ✓ La eficiencia de la dispersión de luz es igual para todos los tamaños de partícula.

- ✓ La partícula tiene forma de disco y es maciza, opaca y no transmite luz.
- ✓ Solo aplicable para ángulos de difracción pequeños.

Estas suposiciones no son correctas para muchos materiales; son muy pocas las partículas que tienen la forma de un disco y la mayor parte son transparentes o semitransparentes. Además esta teoría no es aplicable cuando el índice de refracción de la partícula es muy similar al del medio donde está suspendida.

Los últimos instrumentos desarrollados incluyen el uso de la **teoría de Mie**, que tiene en cuenta las propiedades ópticas de las partículas y permite resolver completamente las ecuaciones por interacción de la luz con la materia. Esto permite una total seguridad y precisión de la medida en todo el rango de tamaño entre 0,02 y 3500 μm .

La teoría de Mie postula que la difracción de luz es un fenómeno de resonancia y describe la radiación alrededor de una partícula esférica en un medio homogéneo y no absorbente en todas las direcciones espaciales. Las partículas pueden ser transparentes o completamente absorbentes. Según esta teoría, es posible predecir en qué ángulos se dispersará la luz y qué intensidad de luz lo hará en cada uno de ellos (Allen, 1990).

Así, cuando un rayo de luz con una longitud de onda determinada incide sobre una partícula, ésta crea oscilaciones electromagnéticas en la misma frecuencia que la luz incidente. Cada partícula es susceptible a la recepción de determinadas longitudes de onda. Cada tamaño de partícula tendrá su propia pauta característica de dispersión, distinta de la de cualquier otro tamaño de partícula.

A medida que el tamaño de la partícula disminuye, el ángulo de difracción se hace cada vez mayor y la intensidad de la luz difractada disminuye significativamente. Por consiguiente, para el rango nanométrico se requiere tecnología instrumental más precisa como el uso de la técnica de espectroscopía de correlación fotónica (PCS - Photon Correlation Spectroscopy).

La teoría Mie, asume el volumen de la partícula en contraposición de la teoría de Fraunhofer, que implica una predicción del área proyectada. El único inconveniente es la necesidad de conocer el índice de refracción y coeficiente de absorción tanto de la partícula como del medio.

Además esta técnica tiene otras desventajas, como su elevado coste económico, la necesidad de un nivel mínimo de partículas en suspensión bastante significativo, el ajuste de los resultados a un modelo matemático, etc. Sin embargo, la tecnología de Difracción Láser proporciona las siguientes ventajas:

- **Emulsiones y suspensiones líquidas** pueden ser medidas en sistemas de recirculación que proporcionan una alta reproducibilidad. Además permite la incorporación de aditivos,

dispersantes y surfactantes que ayudan a determinar el correcto tamaño de partícula. Por estas razones, el método preferido es la medida en suspensiones líquidas, ya sean acuosas u orgánicas.

- Esta técnica proporciona directamente una **distribución de volumen**, que es igual a la distribución en peso si la densidad es constante.
- Es un **método rápido**, que produce resultados en menos de un minuto y se regenera rápidamente, para volver a realizar otro análisis de una forma muy sencilla.
- Es una **técnica altamente reproducible**, permitiendo al usuario releer las muestras muchas veces y al responsable de control de calidad de una planta determinar si su producto ha cambiado.

3.- OBJETIVOS

Durante los procesos de extracción y transporte del petróleo se dan problemas de aseguramiento de flujo causados por la precipitación de las sales disueltas en el agua extraída junto al crudo del yacimiento petrolífero, dando lugar a la formación de incrustaciones inorgánicas o scales. Por ello resulta de vital importancia la prevención, el control y la eliminación de dichos depósitos sólidos en cualquier proyecto de producción de petróleo y gas.

El principal objetivo del presente trabajo es el estudio del tamaño de partícula de los sólidos en la formación de scales y la influencia de la adición de aditivos sobre dicho tamaño de partícula. De este modo se evalúa la eficacia y la actividad de cinco aditivos comerciales inhibidores de la precipitación de incrustaciones de carbonato de calcio, desde el punto de vista de la reducción de tamaño que producen sobre las partículas.

Además se plantea otro objetivo que consiste en el estudio de la influencia de un conjunto de variables en el tamaño de los cristales precipitados de carbonato de calcio en agua. Para ello se realizan comparativas entre distribuciones de tamaño de partícula, analizando:

- Efecto del aditivo empleado.
- Efecto de la concentración de aditivo.
- Efecto salino por la presencia de cloruro sódico.
- Efecto del tiempo de agitación o de contacto de la mezcla.
- Efecto de la temperatura del aditivo.

4.- METODOLOGÍA

4.1.- REACTIVOS Y ADITIVOS EMPLEADOS

Los reactivos que se utilizan para el desarrollo experimental del presente proyecto se muestran en la Tabla 1, en la que además se indican otros aspectos importantes a destacar como la casa comercial, pureza, estado y fórmula química.

Tabla 1: Reactivos empleados en la experimentación.

Reactivo	Casa comercial	Pureza	Estado	Fórmula
Carbonato sódico	Scharlab	Extra puro	Anhidro	Na_2CO_3
Cloruro cálcico	Scharlab	Grado de reactivo	Dihidratado	$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Cloruro sódico	Scharlab	Grado de reactivo	Anhidro	NaCl

También se emplean cinco aditivos (Aditivos 1, 2, 3, 4 y 5) para la inhibición de la precipitación de incrustaciones, que han sido proporcionados por REPSOL, S.A. En la Tabla 2 se indica la composición química de cada uno de ellos, así como su función.

Tabla 2: Aditivos empleados en la experimentación.

Aditivos	Composición química	Función
Aditivo 1	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Etilenglicol ▪ Ácido amino-tris-metilenfosfónico ▪ Ácido fosfórico 	Inhibidor de crecimiento
Aditivo 2	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Fosfonato de amina 	Inhibidor de crecimiento
Aditivo 3	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Glutaraldehído 	Inhibidor de incrustación
Aditivo 4	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Hidróxido sódico ▪ Base polimérica ▪ Fosfonato 	Inhibidor de crecimiento
Aditivo 5	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Polímero orgánico ácido 	Inhibidor de depósitos Dispersante

4.2.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

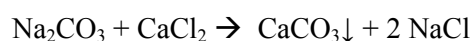
El desarrollo experimental de este proyecto se divide en dos apartados bien diferenciados, que se explican a continuación:

- A) Preparación de disoluciones, precipitación de carbonato cálcico e incorporación de aditivos.
- B) Medición de la distribución del tamaño de partículas mediante difracción láser.

4.2.1.- Precipitación de carbonato cálcico e incorporación de aditivos

El ensayo de precipitación de carbonato cálcico se realiza mezclando dos disoluciones que contienen los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} respectivamente: una de cloruro de calcio (CaCl_2) y otra de carbonato de sodio (Na_2CO_3). De este modo se pretende sobrepasar el límite de saturación del carbonato cálcico, de forma que se produzca su precipitación.

Ambas sales reaccionan produciendo, además de carbonato de calcio que precipita, cloruro de sodio, que se mantiene disuelto en el medio.



En primer lugar se preparan ambas disoluciones con agua ultra pura miliQ para evitar que los iones presentes en el agua puedan crear interferencias en las mediciones analíticas posteriores.

La concentración molar de las dos disoluciones es de 0,20 M. Es la misma, para que cuando se mezclen reaccionen por completo formando carbonato cálcico sin que quede en exceso ni cloruro cálcico ni carbonato sódico.

A lo largo del presente proyecto se hace mención a los blancos, que no contienen aditivo y sirven para comparar la eficacia de los aditivos en base a la reducción del tamaño de partícula que producen con respecto a las partículas obtenidas en el blanco de referencia.

Una vez preparadas las disoluciones de cloruro cálcico y de carbonato sódico se sigue el siguiente protocolo para preparar los blancos de agua miliQ:

Se vierte la disolución de cloruro cálcico en un vaso de precipitados de 1000 mL y la disolución de carbonato cálcico en una bureta de 100 mL, incorporándose poco a poco sobre el contenido del vaso de precipitados de 1000 mL; dando lugar a la aparición de un precipitado de color blanco, que es carbonato cálcico. Una vez finalizada la mezcla de ambas disoluciones, se añade agua miliQ hasta 800 mL, que es el volumen necesario para realizar los análisis de difracción láser, que se explican posteriormente.

Este mismo procedimiento se repite incorporando aditivos a la mezcla en diferentes cantidades. Así se añade la cantidad deseada del aditivo seleccionado sobre la disolución de cloruro cálcico, agitando la mezcla antes de proceder al ensayo de precipitación. Se agregan por separado los aditivos 1, 2, 3, 4 y 5 con una concentración en todos los casos de 100, 250, 500 y 750 ppm de aditivo.

En el caso de los ensayos realizados con aditivo, también se estudia la estabilidad de los aditivos con la temperatura y su posible pérdida de eficacia frente a la inhibición de incrustaciones de carbonato cálcico. Para ello, cada aditivo contenido en un vaso de precipitados de 100 mL se introduce

en la estufa durante un tiempo de 5 minutos a una temperatura de 60 °C. Se repite el proceso anteriormente explicado para los aditivos 1, 2, 3 y 4. El ensayo a 60°C no se ha podido realizar con el aditivo 5 ya que se solidificaba al introducirlo en la estufa.

Además se realiza un estudio adicional preparando las mismas disoluciones pero empleando agua con fuerza iónica 0,6 M como disolvente en lugar de agua miliQ. Para ello se prepara una disolución de cloruro sódico al 2,5 % en peso. Este valor corresponde a la concentración media de cloruro sódico en agua de mar. De esta forma se pretende un acercamiento a las condiciones de extracción y de transporte de petróleo, ya que el agua que acompaña al crudo de petróleo en los yacimientos subterráneos tiene mayor concentración y mayor fuerza iónica que la del mar.

En la tabla 3 se muestra un resumen de los ensayos llevados a cabo:

Tabla 3: Ensayos experimentales.

Aditivos	Dispersante (Medio)	Temperatura de Aditivos
1, 2, 3, 4 y 5	Agua miliQ	25 °C (Ambiente)
1, 2, 3, y 4	Agua miliQ	60 °C (Estufa)
1, 2, 3, 4 y 5	Agua Salada	25 °C (Ambiente)
1, 2, 3 y 4	Agua Salada	60 °C (Estufa)

4.2.2.- Medidas de distribución del tamaño de partículas mediante difracción láser

Una vez formado el carbonato cálcico se procede a la medida de la distribución de los diferentes tamaños de partículas de cada muestra mediante difracción laser. Para ello se emplea un equipo MASTERSIZER 2000 de MALVERN-INSTRUMENTS. Este equipo es un instrumento de análisis del tamaño de partículas basado en la tecnología de difracción láser y que permite medir tamaños de partícula desde 20 nanómetros hasta 2 milímetros.

El mecanismo de funcionamiento del Mastersizer 2000 es el siguiente: La fuente de luz láser emite un haz cuyo flujo es expandido y radiado sobre la celda de medición que contiene las partículas suspendidas en un medio. La parte del haz de luz que es difractada en dirección frontal es capturada por los detectores, que recogerán la luz en diferentes ángulos característicos y con una intensidad característica, según el patrón de dispersión de la muestra analizada. El equipo posee múltiples detectores colocados de forma circular alrededor de la celda de medida que barren gran cantidad de ángulos de dispersión alrededor de la muestra a analizar, y permiten cuantificar el porcentaje de luz incidente que llega a cada detector. El patrón de difracción que se obtiene corresponde a la

distribución de tamaños de partículas. El cálculo será tanto más preciso cuanto más información se conozca de la muestra (índice de refracción, de absorción, etc).

4.2.2.1.- Descripción del equipo

En la Figura 3 se muestra un sistema típico del Mastersizer 2000, que está constituido por los siguientes módulos clave:

- 1) **Unidad óptica.**
- 2) **Sistema dispersante HYDRO 2000**, que es un accesorio para la dispersión de las muestras **húmedas**, creando una suspensión de partículas en agua u otro medio líquido. Este accesorio incluye una bomba que se conecta al conectar la agitación, un sistema de ultrasonidos de baja potencia y un temporizador. Además usa un vaso de precipitados estándar de 1000 mL de capacidad como tanque de muestreo.
- 3) **Sistema informático** y software de adquisición de datos.



Figura 3: MASTERSIZER 2000 (www.malverninstruments.com)

4.2.2.2.- Medida de muestras

La medida de una muestra con el Mastersizer 2000 se puede llevar a cabo de dos maneras: de forma manual o mediante un Procedimiento Operativo Estándar (SOP). Las SOP son procedimientos automáticos de medida en los que se programa la velocidad de agitación, la necesidad de ultrasonidos o agentes tensioactivos, la cantidad de muestra a añadir al dispersante y/o el número de repeticiones para calcular el valor medio de la medida.

En este proyecto en concreto se lleva a cabo la medición de las muestras de manera manual.

En primer lugar el equipo efectúa la medida del blanco, que en este caso se refiere al sistema sólo con dispersante limpio (que en concreto para este proyecto será agua miliQ o agua con fuerza iónica 0,6 M) en el tanque de muestreo. La magnitud de los efectos de fondo eléctrico y óptico del blanco se resta a la medición de la muestra.

Entonces se coloca el vaso de precipitados que contiene la mezcla preparada para cada ensayo, como tanque de muestreo en el módulo HYDRO 2000 y se selecciona una velocidad de agitación de 1500 rpm sin aplicar ultrasonidos. Al conectar la agitación, la bomba del sistema entra en funcionamiento y toma una muestra que es conducida a la unidad óptica del equipo, donde se lleva a cabo la medición mediante difracción láser propiamente dicha.

Además el sistema determina la cantidad de muestra que se añade mediante la medida de la cantidad de luz láser que se pierde debido a la adición de la muestra al dispersante.

Para mejorar la coherencia de los datos y reducir errores, se realizan tres repeticiones de cada medida instantánea efectuada en cada ensayo.

El sistema también dispone de una amplia base de datos de materiales, en la que se indican propiedades ópticas como su índice de refracción y la absorción de cada elemento, y donde se seleccionan la muestra y el dispersante a utilizar en una medición. En este caso se especifica CaCO_3 (1,69) como material y agua como dispersante.

4.2.2.3.- Tratamiento de los resultados obtenidos

Es necesario exportar los datos del Mastersizer 2000 a cualquier programa de tratamiento de datos; en este caso se emplea el Origin. De este modo se puede realizar un estudio correcto de los resultados, permitiendo presentar las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas en gráficas comparativas.

Para interpretar correctamente los resultados del Mastersizer hay que tener en cuenta los siguientes conceptos fundamentales:

- La medida de la distribución del tamaño de partículas obtenida está basada en el volumen. De todos modos el Mastersizer 2000 permite conversiones a formas de distribución que no sean por volumen (como por ejemplo por área superficial, longitud o número).
- El resultado se expresa en términos de esferas equivalentes, ya que se basa en la teoría de Mie que presupone que las partículas que se están midiendo son esféricas. El problema básico del análisis del tamaño de partículas es describir una partícula tridimensional por medio de una sola dimensión lineal. Para ello se mide alguna propiedad característica de la partícula real

objeto de estudio y se relaciona con la misma propiedad de una partícula con forma regular. En concreto en el Mastersizer 2000 se utiliza el volumen de la partícula como propiedad para medir su tamaño. Como forma regular de referencia se elige la esfera, que es la única forma que puede ser descrita con un único número, su diámetro o radio. De este modo los tamaños de partículas reales pueden ser descritos como equivalentes a una esfera de diámetro “d”.

El Mastersizer proporciona resultados en términos de: Media (Media aritmética de los datos), Mediana (Valor del tamaño de partícula que divide la población de partículas en dos partes iguales, quedando un 50% de la distribución por encima y un 50% por debajo) y Moda (Valor más común de la frecuencia de la distribución, es decir, el punto más alto de la curva de frecuencia); cuyos valores no tienen por qué ser similares sino que dependen de la simetría de la distribución.

Además para cada medida realizada se obtiene un Informe Técnico de Análisis Granulométrico. Se muestra un ejemplo en la Figura 4.

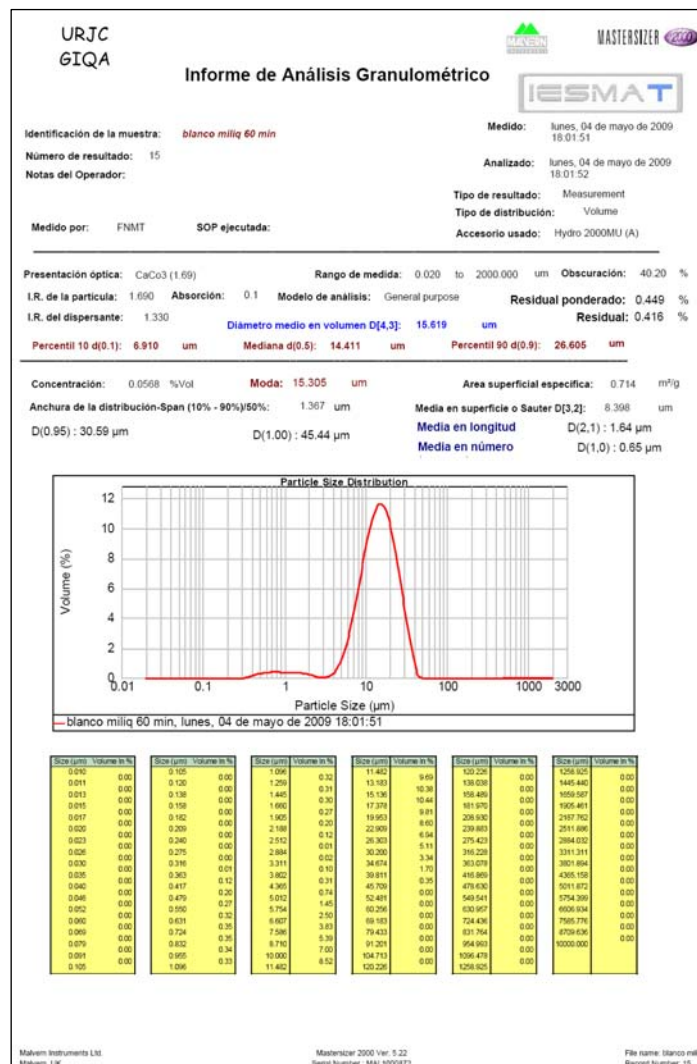


Figura 4: Informe Técnico de Análisis Granulométrico (Software del Mastersizer 2000)

A continuación se indican los parámetros más interesantes de dicho informe:

- Los puntos percentiles (en μm) del 10%, 50% y 90% muestran el porcentaje de volumen cuyas partículas son menores que el tamaño indicado. El punto percentil del 50% corresponde a la mediana en volumen o diámetro medio en masa.
- A partir de los resultados también se calculan los valores estadísticos de la distribución, empleando el método de los diámetros derivados $D[m,n]$ aceptado internacionalmente para definir la media y otros momentos del tamaño de las partículas. Se presentan valores como el diámetro medio en volumen, el diámetro medio del área superficial o media de Sauter, etc.

De estos informes se toman los valores del diámetro medio en volumen, que se indican en algunos casos en el apartado de Resultados.

4.2.3.- Variables estudiadas

Principalmente se lleva a cabo el estudio del efecto que producen las siguientes variables en el tamaño de las partículas que constituyen las incrustaciones de carbonato cálcico precipitado en agua:

- **El aditivo empleado.** Para valorar la eficacia de cada aditivo en la inhibición de scales se comparan ensayos llevados a cabo en las mismas condiciones en los que intervienen los diferentes aditivos.
- **La concentración de aditivo.** En este caso se comparan los ensayos realizados añadiendo diferentes cantidades de aditivo en la mezcla.
- **La fuerza iónica y el efecto salino.** En este caso se comparan ensayos iguales que difieren únicamente en el diluyente empleado: agua miliQ o agua con fuerza iónica 0,6 M.
- **El tiempo de agitación o de contacto de la mezcla.** Para ello se realizan diferentes medidas de cada mezcla a lo largo del tiempo, en concreto cada 15 minutos durante una hora.
- **La temperatura del aditivo.** Para ello se contrastan los ensayos realizados con aditivos a dos temperaturas distintas: 25°C y 60°C.

En todos los casos los resultados de cada ensayo se comparan con el blanco para poder evaluar el efecto de cada variable en las diferentes condiciones experimentales.

Además se realiza un análisis conjunto del efecto de la fuerza iónica con diferentes variables como el aditivo empleado, el tiempo de agitación y la temperatura del aditivo. Así se puede comprobar la influencia individual de cada variable y analizar cual de ellas prevalece sobre la otra.

También se evalúa la repetibilidad de los resultados obtenidos para los blancos de agua miliQ en el apartado del efecto del aditivo empleado y para los blancos de agua con fuerza iónica 0,6 M en el apartado del efecto salino.

5.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se realiza el análisis del tamaño de las partículas que constituyen las incrustaciones de carbonato cálcico precipitado en agua en diferentes ensayos. Así la eficacia y la actividad de los cinco aditivos comerciales estudiados se valora en base a la reducción del tamaño que producen sobre las partículas obtenidas en cada caso.

Se evalúa también la influencia que tienen las siguientes variables sobre el tamaño de los cristales precipitados de carbonato de calcio en agua:

- El aditivo empleado.
- La concentración de aditivo.
- La fuerza iónica y el efecto salino por la presencia de cloruro sódico.
- El tiempo de agitación o de contacto de la mezcla.
- La temperatura del aditivo.

Para poder evaluar el efecto de cada variable en las diferentes condiciones experimentales, los resultados de cada ensayo se comparan entre ellos y principalmente con el blanco, que está constituido por la mezcla de las disoluciones de cloruro cálcico y carbonato sódico con el diluyente empleado en cada caso, pero en ausencia de aditivo.

Todos los resultados se expresan como distribuciones de tamaño de partícula, realizando también comparativas en cuanto al diámetro medio en volumen. Tanto el trazado de las distribuciones como el valor del diámetro medio en volumen son proporcionados por el Mastersizer 2000 quedando recogidos en Informes Técnicos de Análisis Granulométrico, una vez realizada cada medición mediante difracción láser. De este modo se puede evaluar el desplazamiento de las distribuciones en función de cada variable, así como su ensanchamiento, estrechamiento, ascenso y/o descenso, además de la tendencia en la variación del tamaño de partícula mayoritario y del diámetro medio en volumen.

5.1.- EFECTO DEL ADITIVO EMPLEADO

5.1.1.- Estudio de repetibilidad

En primer lugar se realiza un estudio de la repetibilidad de los resultados obtenidos para los blancos de agua miliQ a temperatura ambiente y en ausencia de aditivos. Para ello se han llevado a cabo cuatro repeticiones, efectuando medidas para un tiempo de agitación de 30 minutos.

En la Figura 5 se representan gráficamente las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes a los blancos de agua miliQ.

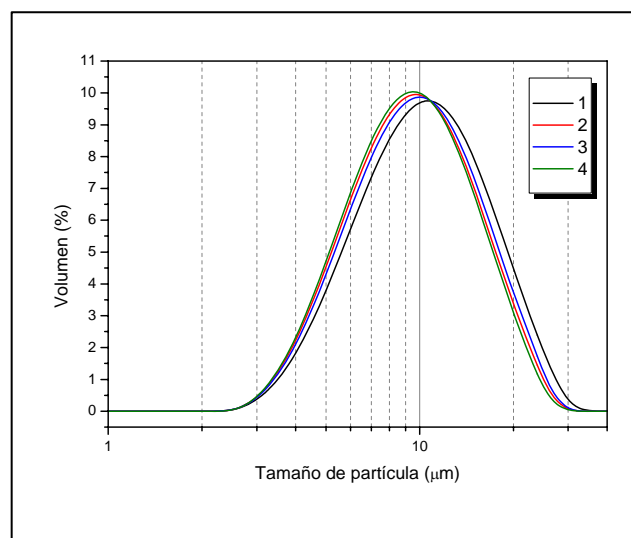


Figura 5: Repetibilidad de blancos de agua miliQ.

El tamaño de partícula mayoritario obtenido para los cuatro blancos de agua miliQ medidos es de 10 µm. La diferencia entre las distribuciones es mínima.

Según el proveedor del Mastersizer 2000, las distribuciones por debajo de un tamaño de partícula de 1 µm son válidas aunque no se ajustan al modelo matemático con tanta exactitud.

5.1.2.- Comparativa del tamaño de partícula en presencia de aditivos

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. Por ello se pretenden obtener partículas lo más pequeñas posibles; para 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 6, se muestran las distribuciones de tamaño de partícula para el blanco y para los cinco aditivos a una concentración fijada de 500 ppm de aditivo a temperatura ambiente y empleando agua miliQ como diluyente. Estas distribuciones corresponden a los datos obtenidos para un tiempo de agitación de 30 minutos.

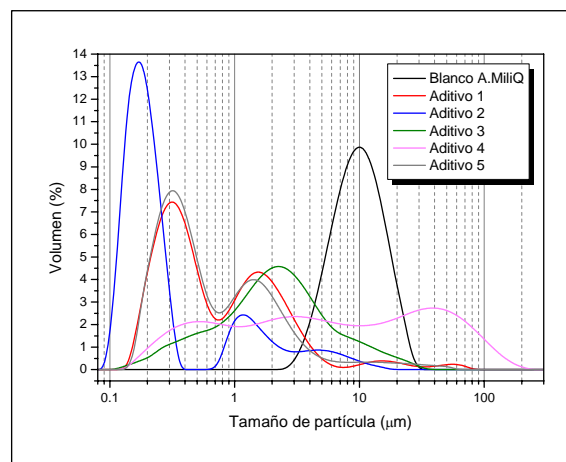


Figura 6: Efecto del aditivo empleado para 500 ppm y agua miliQ.

Para cada aditivo la tendencia es diferente pero se puede utilizar para hacerse una idea general permitiendo realizar una comparativa entre la eficacia de los distintos aditivos y una correcta discriminación.

En general la presencia de cualquiera de los aditivos da lugar a una disminución del tamaño de partícula mayoritario con respecto al blanco de referencia, que proporciona partículas con un tamaño mayoritario alrededor de 10 µm. Mientras que para el blanco la distribución de tamaño de partícula es más homogénea, para el resto de los aditivos las distribuciones suelen desdoblarse y hacerse más amplias e irregulares.

El aditivo que menor tamaño de partícula proporciona es el número 2, en cuya distribución aparecen principalmente dos picos. El pico más alto corresponde a un tamaño de 0,2 µm, mientras que el menor de ellos corresponde a un tamaño de 1,1 µm, suponiendo aproximadamente una reducción del tamaño de partícula en un orden de magnitud en comparación con el blanco.

Las distribuciones de los aditivos 1 y 5 son muy similares; ambas son bimodales. Para los dos aditivos la moda correspondiente al punto más alto tiene un valor de $0,3 \mu\text{m}$ y la correspondiente al pico menor es de $1,4 \mu\text{m}$.

El tamaño de partícula mayoritario proporcionado por el aditivo 3 es de $2,2 \mu\text{m}$, ligeramente superior al obtenido con los aditivos 1, 2 y 5.

El aditivo 4 se caracteriza por una distribución muy ancha característica de tamaños de partícula muy diversos, dando lugar a partículas de mayor tamaño que el resto de los aditivos.

En la Figura 7 se muestran los diámetros medios en volumen de las partículas obtenidas con el blanco y con los cinco aditivos, empleando agua miliQ como diluyente y una concentración de 500 ppm de aditivo a temperatura ambiente, excepto en el blanco que no contiene aditivo. El tamaño de partícula representado en cada caso se ha calculado como la media aritmética de los diámetros medios en volumen para unos tiempos de agitación de 15, 30, 45 y 60 minutos, cuyos valores se presentan en la Tabla 4 del Apéndice.

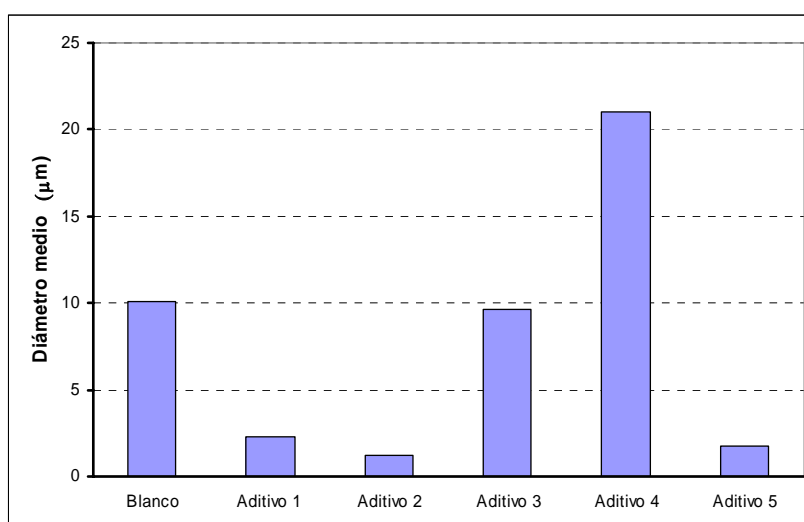


Figura 7: Efecto del aditivo empleado con respecto al diámetro medio en volumen.

La incorporación de cualquier aditivo en la mezcla debería dar lugar a una reducción en el tamaño de las partículas obtenidas con respecto al blanco, que no contiene ningún aditivo inhibidor de incrustaciones de carbonato de calcio. Según la Figura 7, esto se cumple para todos los aditivos a excepción del número 4 que proporciona un tamaño de partícula doble que el del blanco, que puede ser debido a la aglomeración de partículas pequeñas. En cuanto al resto de aditivos, el número 1 conduce a partículas aproximadamente un 77% inferiores al tamaño de las obtenidas con el blanco, mientras que para el aditivo 5 la reducción de tamaño es del 83%, alcanzándose un tamaño de partícula mínimo con el aditivo 2 que produce una disminución del 88%. Con el aditivo 3 se generan partículas de menor tamaño a las producidas en ausencia de aditivos, pero solo un 5% más pequeñas.

5.2.- EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ADITIVO

Se realizan ensayos a diferentes concentraciones de aditivo para determinar cual es el valor de la concentración óptima a la que el tamaño de las partículas obtenidas es mínimo.

El efecto de la concentración de aditivo en el tamaño de partícula solo se ha estudiado para los aditivos 1, 2 y 3. Para ello se han realizado ensayos con agua miliQ y diferentes concentraciones de aditivos a temperatura ambiente: 100, 250, 500 y 750 ppm.

En las Figuras 8, 9 y 10 se presentan las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes a un tiempo de agitación de 30 minutos para las distintas concentraciones de aditivo indicadas y para los aditivos 1, 2 y 3, respectivamente.

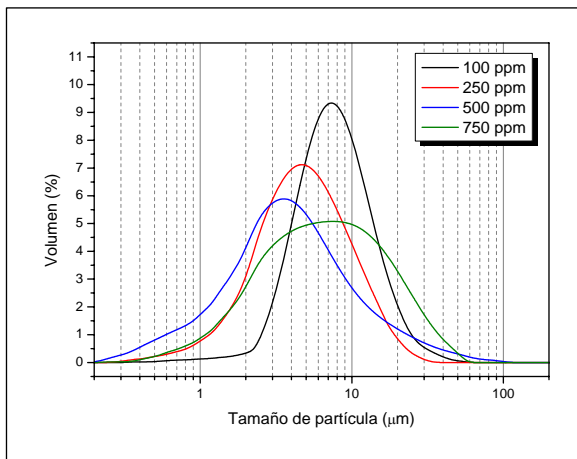


Figura 8: Efecto de la concentración para el aditivo 1.

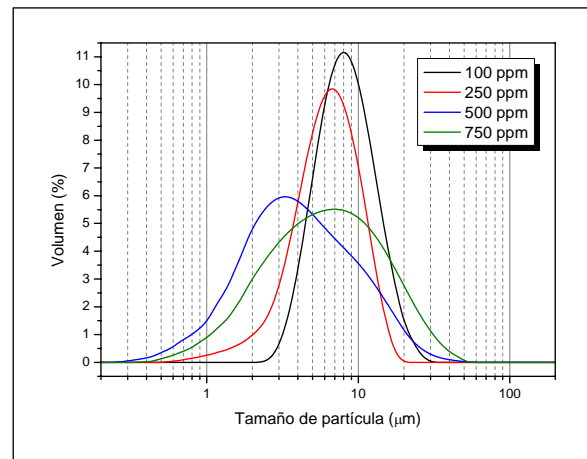


Figura 9: Efecto de la concentración para el aditivo 2.

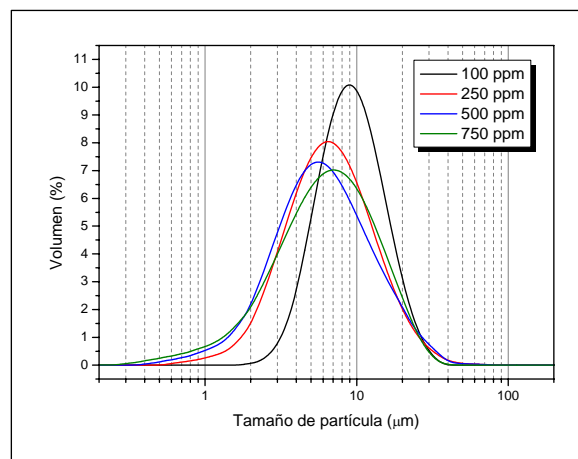


Figura 10: Efecto de la concentración para el aditivo 3.

Como puede observarse para los tres aditivos, a medida que se incrementa la cantidad de aditivo añadida la distribución de tamaños de partícula se ensancha; lo que significa que hay más variedad de tamaños de partícula. Además las curvas se desplazan hacia menores tamaños de partícula

desde 100 hasta 500 ppm de aditivo, lo que implica una disminución del tamaño de partícula al aumentar la concentración de aditivo hasta dicho límite; ya que la distribución correspondiente a 750 ppm de aditivo está desplazada a la derecha con respecto a la de 500 ppm. Esto implica que existe un límite superior a partir del cual el aditivo no disminuye tanto el tamaño de partícula.

Para poder evaluar el efecto de la concentración de aditivo, en la Figura 11 se representa gráficamente el tamaño de partícula correspondiente al máximo de la distribución obtenido en cada caso con respecto a la cantidad de aditivo adicionada a la mezcla. Los datos numéricos correspondientes a la Figura 11 se encuentran recogidos en la Tabla 5 del Apéndice.

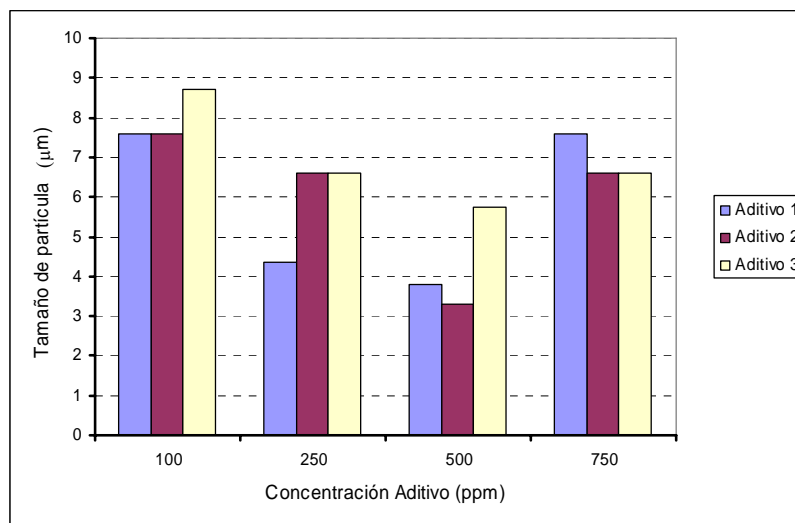


Figura 11: Efecto de la concentración de aditivo para los aditivos 1, 2 y 3.

Observando la Figura 11, se deduce que los tres aditivos tienen una tendencia similar: al aumentar la concentración de aditivo en la mezcla, el tamaño de partícula disminuye hasta alcanzar un valor de la concentración de 500 ppm de aditivo a partir del cual el tamaño de partícula aumenta. Esto implica que existe una concentración de aditivo óptima para la cual el tamaño de partícula obtenido es mínimo. Se toma como referente esta concentración óptima, ya que se pretende que el tamaño de las incrustaciones inorgánicas de carbonato de calcio sea lo más pequeño posible.

La reducción del tamaño de partícula de los aditivos 1 y 2 desde una concentración de 100 ppm hasta 500 ppm es en torno al 50%, mientras que para el aditivo 3 la disminución de tamaño en el rango de concentraciones indicado es menor y aproximadamente igual al 34%.

Para el estudio del resto de variables se emplean los resultados obtenidos para una concentración óptima de aditivo, que en todos los casos es de 500 ppm.

5.3.- ESTUDIO DE LA FUERZA IÓNICA

5.3.1.- Estudio de repetibilidad

Además de estudiar la repetibilidad de los datos obtenidos para los blancos de agua miliQ, se realiza el mismo análisis para los blancos de agua con fuerza iónica 0,6 M. En este caso también se llevan a cabo cuatro repeticiones y los ensayos se realizan a temperatura ambiente y en ausencia de aditivos para un tiempo de agitación de 30 minutos.

En la Figura 12 se representan gráficamente las distribuciones de tamaño de partícula correspondientes a los blancos de agua con fuerza iónica 0,6 M.

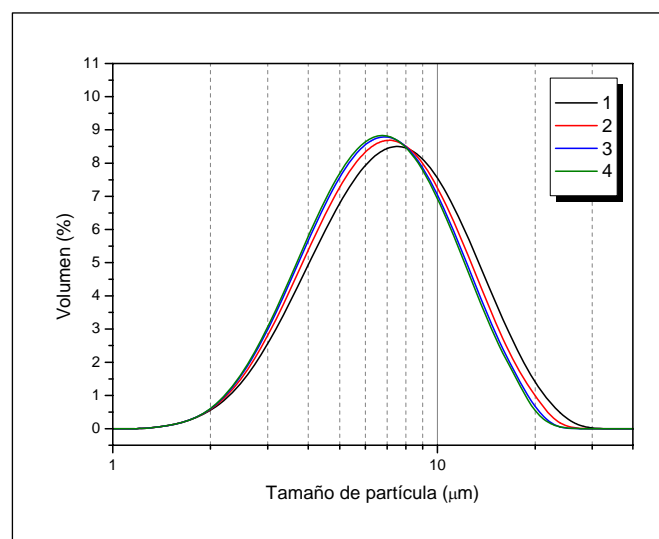


Figura 12: Repetibilidad de blancos de agua con fuerza iónica 0,6 M.

El tamaño de partícula mayoritario obtenido para los blancos 1 y 2 es de 7,6 µm, mientras que para los blancos 3 y 4 es de 6,6 µm.

Comparando las medias aritméticas del tamaño de partícula mayoritario para todos los ensayos de repetibilidad realizados para ambos blancos, el tamaño de partícula obtenido con agua miliQ es superior al obtenido con fuerza iónica semejante a la del agua de mar. El tamaño obtenido para agua miliQ es de 10 µm mientras que para agua con fuerza iónica 0,6 M es aproximadamente de 7 µm.

5.3.2.- Comparativa del tamaño de partícula en función de la fuerza iónica

En este apartado se evalúa la variación de la fuerza iónica de la disolución de carbonato de calcio debido a la presencia de cloruro sódico en la mezcla.

La influencia del efecto salino en el tamaño de partícula se ha estudiado comparando los resultados de los ensayos realizados en diferentes medios: agua miliQ y agua con fuerza iónica 0,6 M.

Se muestran las distribuciones de tamaño de partícula para el blanco y para los cinco aditivos, con una concentración de 500 ppm de aditivo a temperatura ambiente, a excepción del blanco que no contiene aditivo. Estas distribuciones corresponden a los datos obtenidos para un tiempo de agitación de 30 minutos.

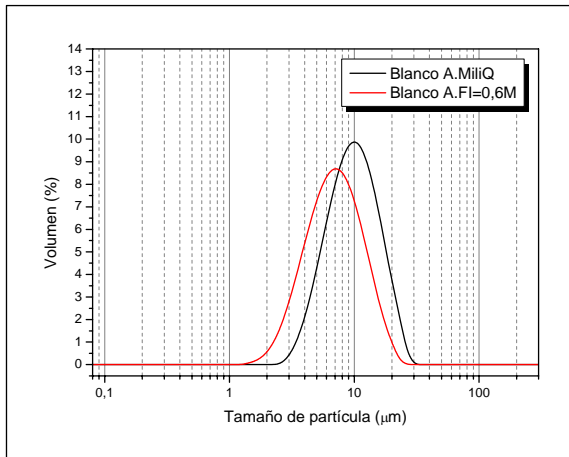


Figura 13: Efecto salino para los blancos.

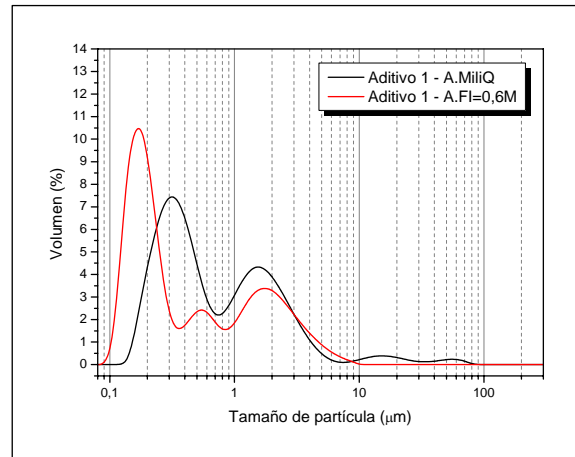


Figura 14: Efecto salino para el aditivo 1.

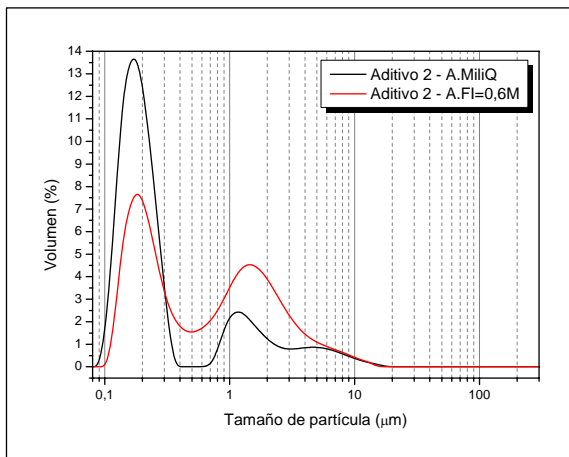


Figura 15: Efecto salino para el aditivo 2.

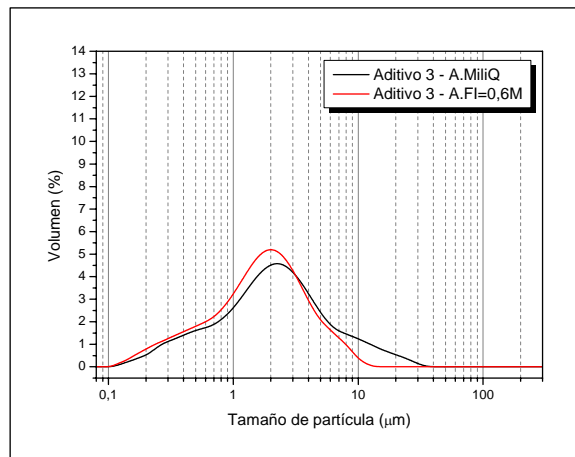


Figura 16: Efecto salino para el aditivo 3.

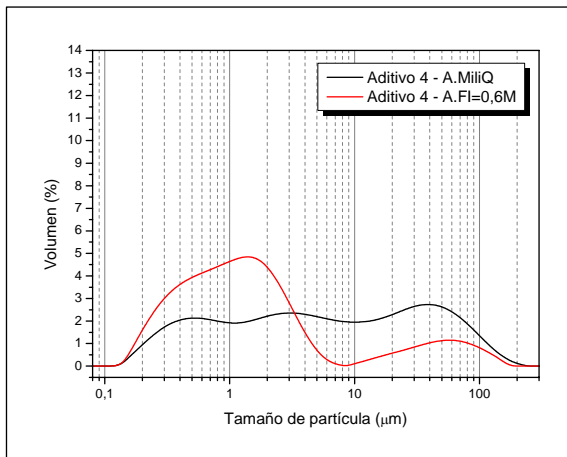


Figura 17: Efecto salino para el aditivo 4.

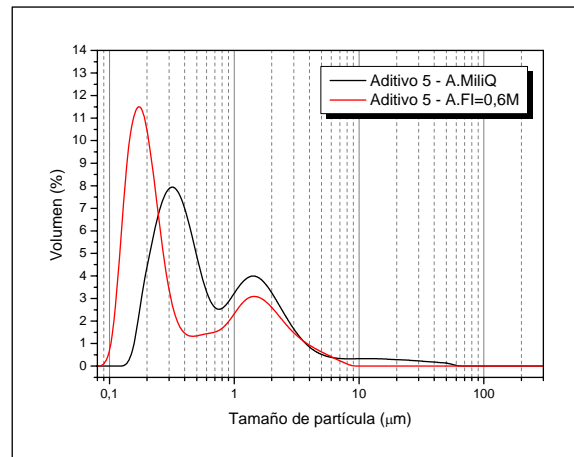


Figura 18: Efecto salino para el aditivo 5.

Observando la Figura 13, se puede apreciar que la distribución del blanco de agua con fuerza iónica 0,6 M es más ancha y más baja y, además, se encuentra desplazada a la izquierda con respecto a la distribución del blanco de agua miliQ. Así, el tamaño de partícula mayoritario obtenido con agua con fuerza iónica 0,6 M es menor que el obtenido con agua miliQ.

La presencia de aditivo modifica en algunos casos la tendencia general del efecto salino explicada para los blancos, en los que se obtienen partículas más pequeñas con agua con fuerza iónica 0,6 M que con agua miliQ.

Observando las Figuras 14, 15 y 18 para los aditivos 1, 2 y 5 respectivamente, las distribuciones correspondientes a ambos diluyentes son fundamentalmente bimodales.

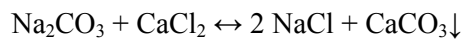
En cuanto a las Figuras 14 y 16, correspondientes a los aditivos 1 y 3, las distribuciones de tamaño obtenidas con ambos medios son muy parecidas entre sí. De hecho las distribuciones de tamaño de partícula del aditivo 3 con agua miliQ y con agua con fuerza iónica 0,6 M son similares. En concreto para el aditivo 1 las partículas obtenidas utilizando agua con fuerza iónica 0,6 M como diluyente son ligeramente más pequeñas que las obtenidas con agua miliQ.

La tendencia en la Figura 18 correspondiente al aditivo 5 es la siguiente: partículas de menor tamaño con agua con fuerza iónica 0,6 M que con agua miliQ, aunque la diferencia de tamaño de partícula mayoritario es prácticamente imperceptible entre ambos medios.

Como puede observarse en la Gráfica 17, correspondiente al aditivo 4, las distribuciones son muy anchas y planas, características de un rango muy amplio de tamaños de partícula. De forma general las partículas resultantes con agua miliQ son más grandes que las resultantes con agua con fuerza iónica 0,6 M.

Para el aditivo 2 el uso de agua con fuerza iónica 0,6 M conduce a partículas de mayor tamaño que el empleo de agua miliQ. Aunque la diferencia de tamaño de partícula mayoritario entre ambos diluyentes no es muy significativa, la tendencia observada en el aditivo 2 es contraria a la observada para los blancos.

En este proyecto el carbonato cálcico se obtiene mediante un procedimiento de precipitación que consiste en mezclar conjuntamente dos sales en disolución: carbonato de sodio y cloruro de calcio. Ambas sales reaccionan dando lugar a dos nuevas especies salinas: carbonato de calcio, que precipita, y cloruro de sodio, que se mantiene disuelto en el medio.



Cuando se emplea como diluyente agua con fuerza iónica 0,6 M en lugar de agua miliQ, se incrementa la concentración de cloruro sódico en el sistema.

Así al aumentar la salinidad del agua, en este caso con iones ajenos a los constitutivos del precipitado, se produce un incremento de la fuerza iónica del medio y de la solubilidad del carbonato cálcico, desfavoreciendo su precipitación en forma sólida y, consecuentemente, la formación de incrustaciones.

El efecto salino tiene su origen en las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión entre los iones de los electrolitos y los iones de los precipitados. En el caso concreto de la formación de precipitados de carbonato cálcico empleando como diluyente una disolución de cloruro sódico, cada ion de calcio disuelto se rodea de una atmósfera iónica con una pequeña carga negativa por la atracción de los iones cloruro y la repulsión de los iones sodio. Del mismo modo, cada ion de carbonato estará rodeado de una atmósfera de iones ligeramente positiva. Estas capas con carga hacen que los cationes de calcio sean un poco menos positivos y los aniones de carbonato un poco menos negativos, de los que serían en ausencia del electrolito. La consecuencia de este efecto es una disminución de la atracción global entre los iones de calcio y de carbonato y un aumento en la solubilidad, la cual se hace mayor a medida que aumenta el número de iones del electrolito.

De este modo los iones que constituyen el precipitado son apantallados por los iones disueltos de sodio y cloro, que provocan impedimentos para que se unan los iones calcio y carbonato y den cristales de mayor tamaño. Así el efecto salino contribuye a disminuir las concentraciones efectivas de los iones de calcio y carbonato constitutivos del precipitado, favoreciendo su disolución.

5.3.3.- Estudio conjunto del efecto de la fuerza iónica y del aditivo empleado

En la Figura 19 se muestran las distribuciones de tamaño de partícula para el blanco y para los cinco aditivos correspondientes a un tiempo de agitación de 30 minutos con una concentración fijada de 500 ppm de aditivo a temperatura ambiente y empleando agua con fuerza iónica 0,6 M como diluyente.

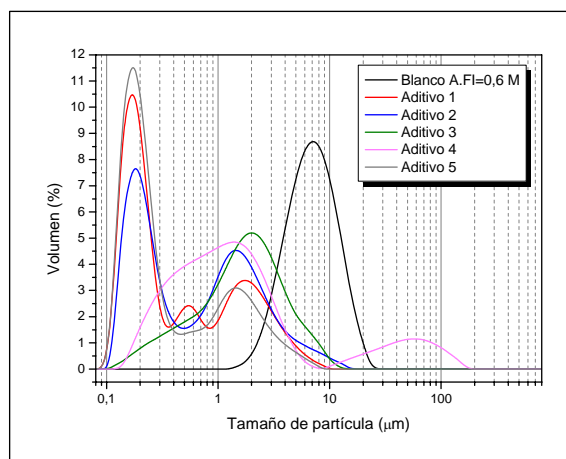


Figura 19: Efecto del aditivo para 500 ppm y agua con FI = 0,6 M.

La diferencia más notable entre las Figuras 6 y 19 es que las distribuciones de tamaño de partícula obtenidas con agua con fuerza iónica 0,6 M están desplazadas a la izquierda con respecto a las obtenidas con agua miliQ; ya que al aumentar la salinidad del agua, se incrementa la solubilidad de las incrustaciones y se reduce el tamaño de las partículas resultantes.

Observando la Figura 19, el tamaño de partícula mayoritario para el blanco de agua con fuerza iónica 0,6 M es de 7,6 µm, mientras que para el blanco de agua miliQ, cuya distribución se ha representado en la Figura 18, es de 10 µm; tal y como cabría esperar.

Normalmente los aditivos dan lugar a partículas más pequeñas que las obtenidas con el blanco de referencia. Las distribuciones correspondientes a los aditivos 1, 2 y 5 son bimodales. En particular las distribuciones de los aditivos 1 y 5 son muy similares. El tamaño de partícula mayoritario proporcionado por el aditivo 3 es de 1,9 µm, superior al obtenido con los aditivos 1, 2 y 5. El aditivo 4 se caracteriza por una distribución bastante irregular con un amplio rango de tamaños de partícula.

Los cinco aditivos se pueden ordenar por orden creciente de tamaño de partícula obtenido, aunque la diferencia de tamaño entre ellos no es muy acusada: Aditivo 2, Aditivo 1, Aditivo 5, Aditivo 3 y, por último, el aditivo que produce partículas de mayor tamaño es el número 4. Esta tendencia es similar a la determinada tras la comparativa de las distribuciones obtenidas empleando agua miliQ como diluyente.

5.4.- EFECTO DEL TIEMPO DE AGITACIÓN

5.4.1.- Comparativa del tamaño de partícula en función del tiempo de agitación

Se lleva a cabo el estudio de la variación del tamaño de partícula con el tiempo de agitación de la mezcla con objeto de analizar los posibles cambios en el tamaño de partícula por efecto cizalla durante el proceso de agitación en el Mastersizer 2000.

En las Figuras 20, 21, 22, 23, 24 y 25 se presentan las distribuciones de tamaño de partícula para el blanco y para los cinco aditivos, empleando agua miliQ como diluyente y una concentración de aditivo de 500 ppm a temperatura ambiente, a excepción del blanco que no contiene aditivo. Se representan gráficamente las distribuciones de tamaño de partícula para tiempos de agitación de 0, 15, 30, 45 y 60 minutos, realizando a continuación una comparativa con respecto a la variación de la forma de las distribuciones y del valor del tamaño de partícula mayoritario con el tiempo.

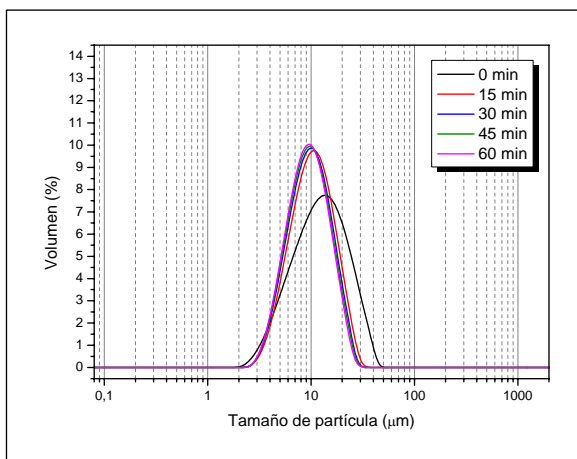


Figura 20: Efecto del tiempo de agitación para el blanco.

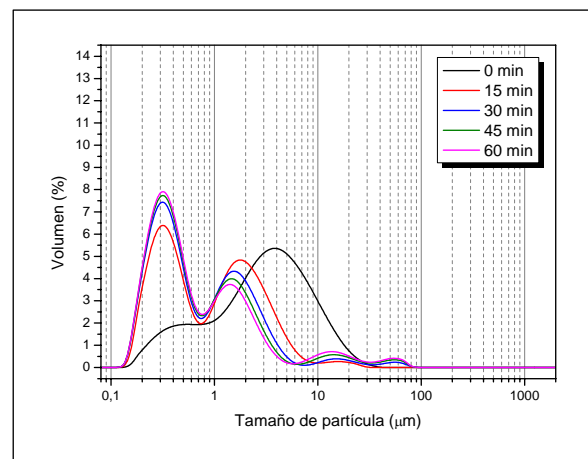


Figura 21: Efecto del tiempo de agitación con el aditivo 1.

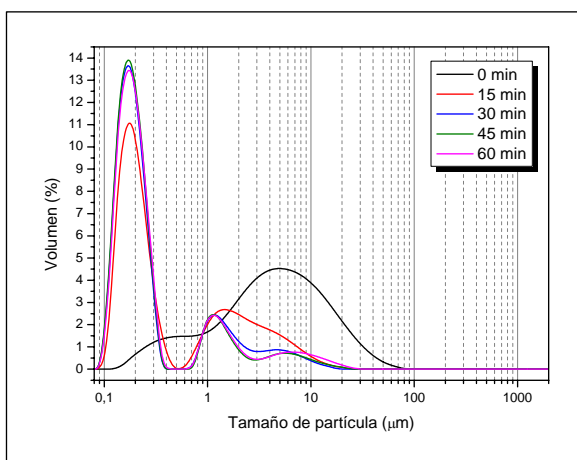


Figura 22: Efecto del tiempo de agitación con el aditivo 2.

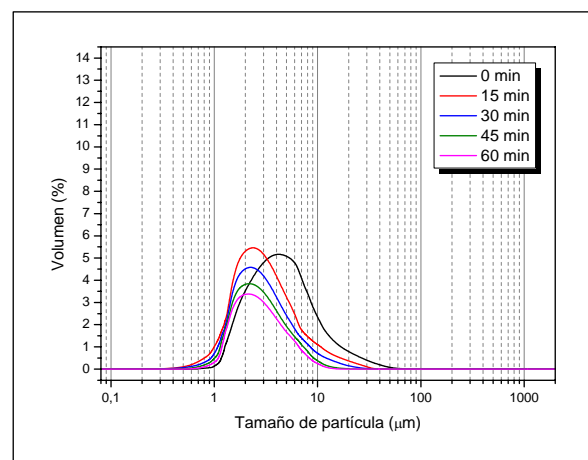


Figura 23: Efecto del tiempo de agitación con el aditivo 3.

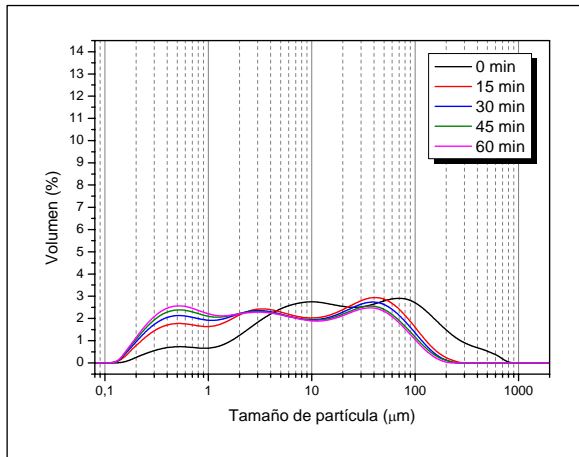


Figura 24: Efecto del tiempo de agitación con el aditivo 4.

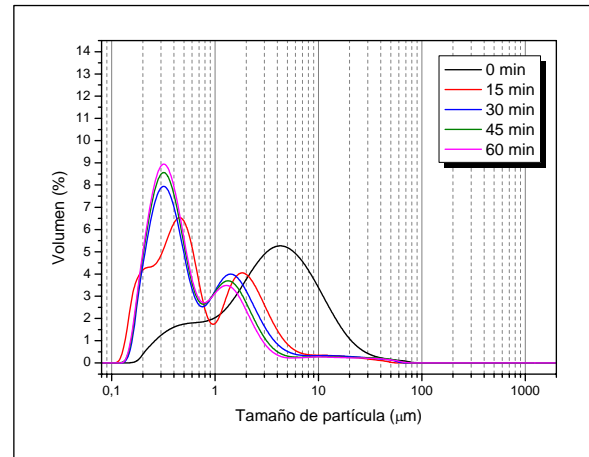


Figura 25: Efecto del tiempo de agitación con el aditivo 5.

En general se observa un ligero desplazamiento de las distribuciones a menores tamaños de partícula para tiempos superiores o iguales a 15 minutos con respecto a la distribución correspondiente a tiempo cero. De esta manera, el tamaño de partícula mayoritario disminuye notablemente al aumentar el tiempo de agitación de 0 a 15 minutos. A partir de 15 minutos de agitación, el tamaño de partícula mayoritario permanece prácticamente constante.

Así para el blanco de agua miliQ en la Figura 20, al aumentar el tiempo de agitación de 0 a 15 minutos se observa una reducción en el tamaño de partícula mayoritario de 3 μm aproximadamente, desde 13,1 hasta 10,0 μm .

Para el aditivo 3, cuyas distribuciones se representan en la Figura 23, la reducción del tamaño de partícula mayoritario es muy acusada en el rango de 0 a 15 minutos de agitación. El porcentaje de reducción es aproximadamente del 42%, pasando desde 4,4 μm a 0 minutos hasta 2,5 μm a 15 minutos.

Como puede observarse en las Figuras 21, 22 y 25, correspondientes a los aditivos 1, 2 y 5 respectivamente, las distribuciones para tiempos de agitación de 15, 30, 45 y 60 minutos son esencialmente bimodales. De este modo fijándonos en el segundo pico, el tamaño de partícula mayoritario disminuye significativamente con el tiempo de agitación en el rango de 0 a 15 minutos. A partir de 15 minutos de agitación, el descenso del tamaño de partícula mayoritario es mucho menos pronunciado, casi imperceptible.

En particular para el aditivo 5, en el rango de tiempo de 15 a 30 minutos también se percibe una reducción del tamaño pero mucho menor que en el rango de tiempo de 0 a 15 minutos. A partir de 30 minutos de agitación, el tamaño de partícula mayoritario no varía.

En referencia al aditivo 4, observando la Figura 24, las distribuciones del tamaño de partícula a diferentes tiempos de agitación son muy similares entre sí. Son distribuciones muy anchas y planas,

características de tamaños de partícula muy variados. En este caso en un rango desde 0,2 micras hasta 200 micras aproximadamente para tiempos de agitación superiores o iguales a 15 minutos y hasta 800 micras para 0 minutos.

Esta reducción inicial del tamaño de partícula puede ser debida a que el Mastersizer 2000 requiere un tiempo mínimo para estabilizarse, que según las distribuciones obtenidas, sería de 15 minutos. Por consiguiente la disminución del tamaño de las partículas los primeros 15 minutos no se debe al efecto cizalla del agitador, que daría lugar a distribuciones más estrechas y de mayor intensidad, que se caracterizan por un tamaño de partícula más uniforme. Así se deduce que el tiempo de agitación no influye en el tamaño de las partículas.

5.4.2.- Estudio conjunto del efecto del tiempo de agitación y de la fuerza iónica

En la Figura 26 se representa la variación del diámetro medio en volumen con el tiempo de agitación, tanto para los blancos como para los cinco aditivos estudiados. Estos datos se han obtenido como resultado de los ensayos realizados empleando con agua con fuerza iónica 0,6 M y una concentración de 500 ppm de aditivo a temperatura ambiente. En la Tabla 5 del Apéndice se muestran los valores de los tamaños de partícula para 0, 15, 30, 45 y 60 minutos de agitación y en la última fila de cada tabla se han determinado las medias aritméticas de los diámetros medios en volumen en cada caso pero sin tener en cuenta el valor para cero minutos.

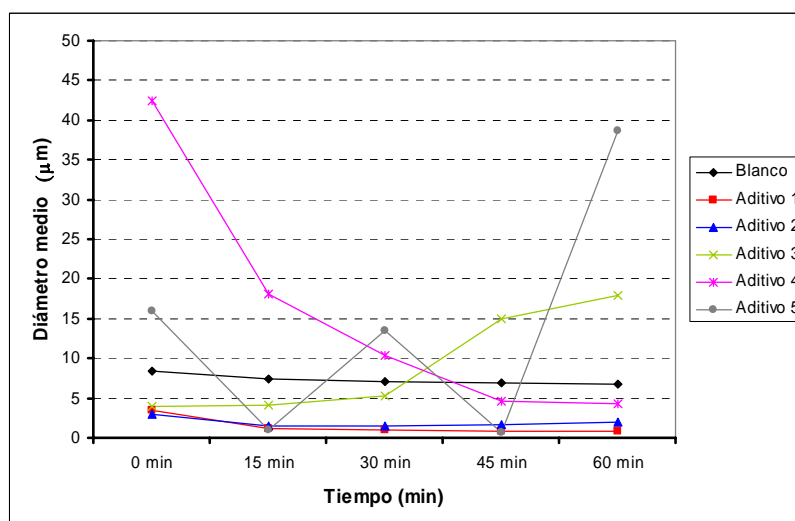


Figura 26: Efecto del tiempo en el diámetro medio para agua con FI = 0,6 M y 500 ppm de aditivo a 25°C.

Según la Figura 26, el blanco de agua con fuerza iónica 0,6 M y los aditivos 1 y 2 se caracterizan por una mayor estabilidad del diámetro medio en volumen con respecto al tiempo que el resto de los aditivos. En el blanco y en el aditivo 1 se observa un ligero descenso del tamaño de partícula con el transcurso del tiempo de agitación. La tendencia del aditivo 2 es descendente desde 0

hasta 15 minutos, tiempo a partir del cual el tamaño de partícula se incrementa. Con el aditivo 3, el diámetro medio en volumen aumenta con el tiempo, ocurriendo lo contrario con el aditivo 4 en el que se observa una disminución muy acusada del tamaño de partícula en función del tiempo. En este caso el aditivo 5 tiene una tendencia muy variable con dos mínimos a 15 y a 45 minutos.

5.5.- EFECTO DE LA TEMPERATURA DEL ADITIVO

5.4.1.- Comparativa del tamaño de partícula en función de la temperatura del aditivo

Se procede al estudio de la influencia que tiene la temperatura del aditivo sobre el tamaño de las partículas de carbonato cálcico obtenidas, permitiendo determinar si se degradan térmicamente y el valor de temperatura a la cual la eficacia de los aditivos es mayor.

El efecto de la temperatura del aditivo en el tamaño de partícula se ha estudiado comparando los resultados de los ensayos realizados con los aditivos 1, 2, 3 y 4 a dos temperaturas diferentes: 25°C y 60°C. Para llevar a cabo los análisis a 25°C se toman los aditivos a temperatura ambiente, mientras que para realizar los ensayos a 60°C previamente se introducen los aditivos en la estufa a dicha temperatura. El ensayo a 60°C no se ha podido realizar con el aditivo 5 ya que se solidificaba al introducirlo en la estufa. Debido a que el aditivo 5 cristaliza a dicha temperatura no se ha podido comprobar si se ha degradado térmicamente y ha perdido su eficacia como inhibidor de precipitados de carbonato cálcico.

Las distribuciones de tamaño de partícula, representadas en las Figuras 27, 28, 29, y 30, se han obtenido para 30 minutos de tiempo de agitación, empleando agua miliQ como diluyente y 500 ppm de aditivo a las dos temperaturas indicadas. El diluyente en ambos casos se encuentra a temperatura ambiente, por lo que el blanco es el mismo para ambas temperaturas, ya que no contiene aditivo.

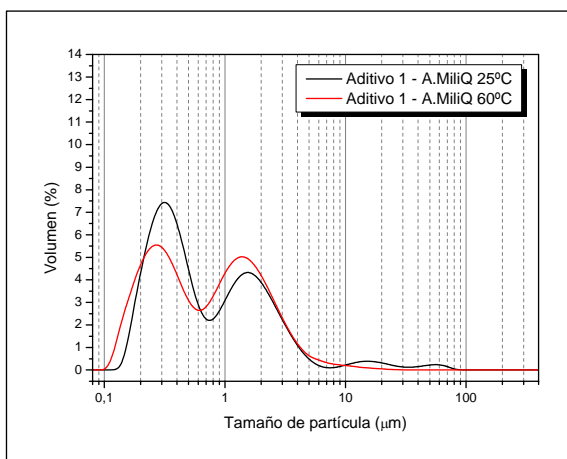


Figura 27: Efecto de la temperatura para el aditivo 1.

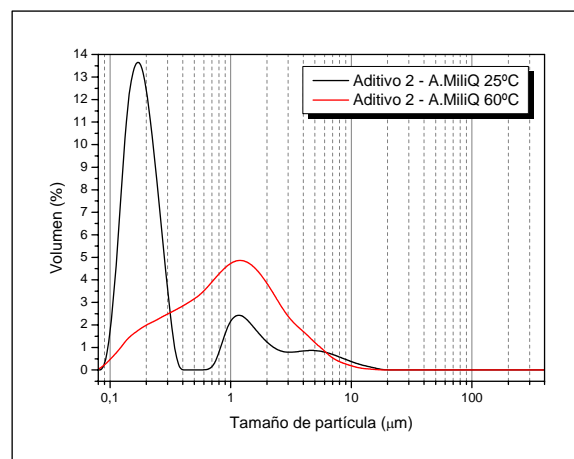


Figura 28: Efecto de la temperatura para el aditivo 2.

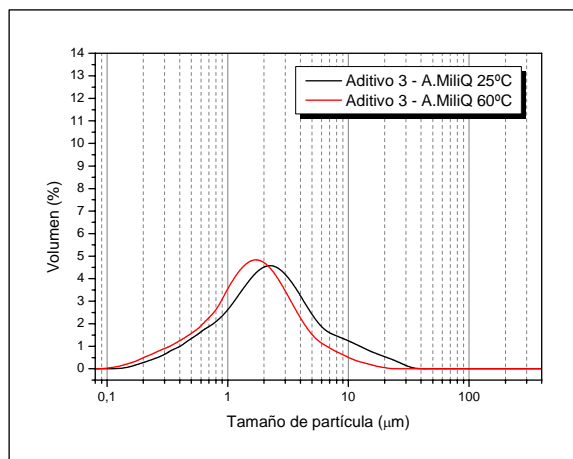


Figura 29: Efecto de la temperatura para el aditivo 3.

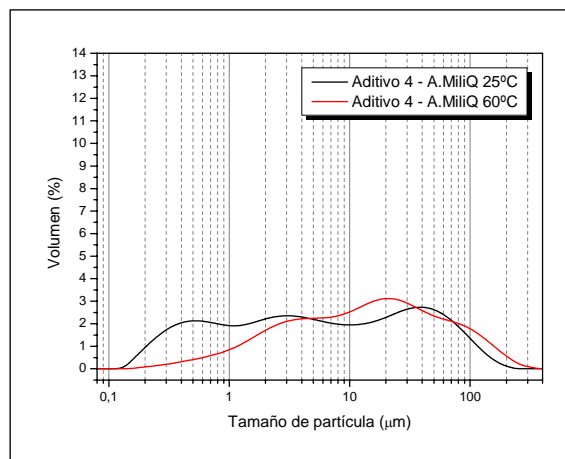


Figura 30: Efecto de la temperatura para el aditivo 4.

Como puede observarse en la Figura 27, las dos distribuciones correspondientes al aditivo 1 son esencialmente bimodales. Globalmente el tamaño de partícula es similar para las dos temperaturas resultando ligeramente inferior para 60°C, al igual que ocurre en el aditivo 3.

En cuanto a la Figura 28, correspondiente al aditivo 2, se obtienen partículas más pequeñas a 25°C que a una temperatura superior de 60°C. Globalmente la diferencia de tamaño de partícula mayoritario entre ambas temperaturas resulta más acusada.

Las distribuciones representadas en la Figura 30, referentes al aditivo 4, son muy anchas y planas, características de tamaños de partícula muy diversos. Globalmente las partículas resultantes con aditivo 4 a 60°C son más grandes que las resultantes con aditivo 4 a 25°C.

En la Figura 31 se representan los diámetros medios en volumen para los aditivos 1, 2, 3 y 4, a 25°C y a 60°C, empleando agua miliQ como diluyente. Estos tamaños de partícula son el resultado de las medias aritméticas de los diámetros medios en volumen obtenidos para los tiempos de agitación de 15, 30, 45 y 60 minutos. Los datos numéricos se encuentran recogidos en la Tabla 7 del Apéndice.

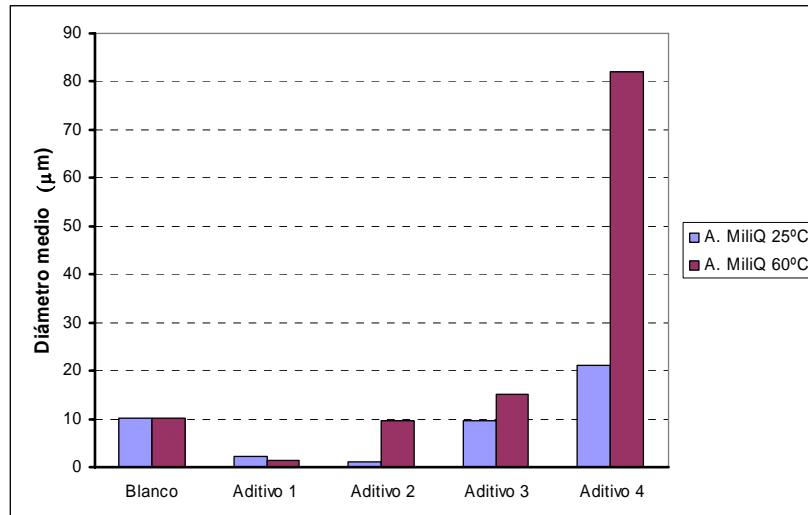


Figura 31: Efecto de la temperatura de aditivo con respecto al diámetro medio en volumen.

En referencia al efecto de la temperatura del aditivo sobre el diámetro medio en volumen para los cuatro aditivos estudiados en este caso, el tamaño medio de las partículas obtenidas con el aditivo a 60°C es superior al tamaño de las partículas obtenidas con el aditivo a 25°C, a excepción del aditivo 1 en el que ocurre lo contrario. La mayor diferencia de tamaños en función de la temperatura de aditivo se da en el aditivo 4. En general el tamaño de partícula obtenido aumenta con la temperatura del aditivo. Esto puede ser debido a que a 60°C los aditivos se degradan térmicamente y pierden eficacia ante la inhibición del crecimiento de partículas.

5.4.2.- Estudio conjunto del efecto de la temperatura del aditivo y de la fuerza iónica

Para estudiar el efecto conjunto de ambas variables se comparan los ensayos realizados una concentración de 500 ppm de aditivo a una temperatura de 60°C, empleando como diluyentes agua miliQ y agua con fuerza iónica 0,6 M.

En la Figura 32 se representan los diámetros medios en volumen para los blancos y los aditivos 1, 2, 3 y 4, obtenidos como resultado en los ensayos indicados. Estos tamaños de partícula se han determinado realizando las medias aritméticas de los diámetros medios en volumen obtenidos para 15, 30, 45 y 60 minutos de agitación en cada caso. Estos datos se recogen en la Tabla 8 del Apéndice.

A continuación se realiza una comparativa en cuanto al efecto salino con respecto a los diámetros medios en volumen.

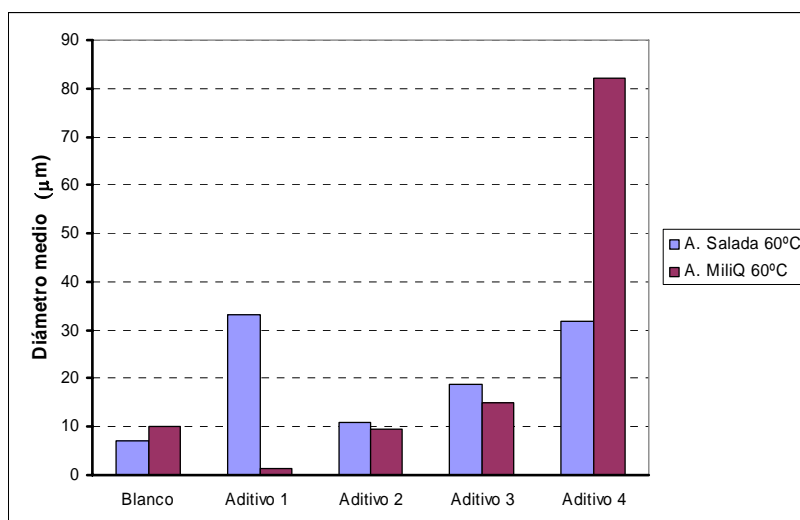


Figura 32: Efecto salino con respecto al diámetro medio en volumen.

Observando la Figura 32 para el blanco y el aditivo 4, el diámetro medio en volumen de las partículas obtenidas con agua con fuerza iónica 0,6 M es inferior al tamaño de las partículas obtenidas empleando agua miliQ como diluyente. La mayor diferencia de tamaños en función del diluyente se da en el aditivo 4.

Cuando se emplea como diluyente agua con fuerza iónica 0,6 M en lugar de agua miliQ, se incrementa la concentración de cloruro sódico en el sistema, aumentando la solubilidad del carbonato cálcico debido a que los iones sodio y cloro apantallan los iones calcio y carbonato, impidiendo su unión. Así se forman partículas de menor tamaño y, consecuentemente, se reduce la formación de incrustaciones.

Para los aditivos 1, 2 y 3 ocurre lo contrario; las partículas resultantes con agua salada son más grandes que las resultantes con agua miliQ. Esto puede deberse a una composición y estructura diferentes de dichos aditivos con respecto al resto.

6.- CONCLUSIONES

Basándose en el estudio de las distribuciones del tamaño de partícula realizado en este proyecto, las conclusiones obtenidas en el presente trabajo son las siguientes:

- **Presencia de aditivos.** La incorporación de los aditivos 1, 2, 3 y 5 en la mezcla da lugar a una reducción en el tamaño de las partículas obtenidas con respecto al blanco de referencia, que no contiene ningún aditivo inhibidor de la precipitación de incrustaciones de carbonato de calcio. Esto nos indica que estos aditivos actúan a través de un mecanismo de inhibición del crecimiento de cristales. Los cuatro aditivos se pueden ordenar por orden creciente de tamaño de partícula obtenido del siguiente modo: Aditivo 2 < Aditivo 1 < Aditivo 5 < Aditivo 3. Por último, el aditivo número 4, produce partículas de mayores tamaños y distribuciones más anchas posiblemente debido a que este aditivo actúa mediante otro mecanismo.
- **La concentración del aditivo.** En este caso todos los aditivos tienen una tendencia similar: al aumentar la concentración de aditivo en la mezcla, el tamaño de partícula disminuye hasta alcanzar un valor de la concentración de 500 ppm de aditivo a partir del cual el tamaño de partícula aumenta. Esto implica que existe una concentración óptima en el rango de concentraciones estudiado para la cual el tamaño de partícula obtenido es mínimo.
- **La fuerza iónica y el efecto salino.** Para todos los aditivos y para los blancos, el tamaño de partícula mayoritario obtenido en un medio con fuerza iónica 0,6 M (disolución de cloruro sódico) es menor que el obtenido con agua miliQ, a excepción del aditivo 2 que presenta la tendencia opuesta.
- **El tiempo de agitación de la mezcla.** En general, el tamaño de partícula mayoritario disminuye notablemente los primeros 15 minutos, tiempo a partir del cual, el tamaño de partícula mayoritario permanece prácticamente constante. Esta reducción inicial de tamaño de partícula podría deberse al efecto cizalla durante el proceso de agitación de la mezcla, pero si fuera así se obtendrían distribuciones más estrechas y de mayor intensidad, que se caracterizan por un tamaño de partícula más uniforme. Por ello es posible que dicha variación se deba a que el Mastersizer 2000 requiere un tiempo mínimo para estabilizarse.
- **La temperatura del aditivo.** En general, el tamaño medio de las partículas obtenidas con el aditivo a 60°C es superior al tamaño de las partículas obtenidas con el aditivo a 25°C. Esto puede ser debido a que los aditivos se degradan térmicamente y pierden eficacia ante la inhibición del crecimiento de partículas.

RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

Como trabajos futuros se proponen realizar ensayos similares a los desarrollados en este proyecto pero con las siguientes variaciones:

- Trabajar empleando como diluyente agua con mayor fuerza iónica, superior a la del mar, y semejante a la que caracteriza al agua que acompaña al petróleo en los yacimientos subterráneos.
- Aumentar la temperatura del aditivo para aproximarse a las condiciones reales de un pozo de extracción de crudo cuya temperatura es de 120°C aproximadamente.
- Disminuir la concentración de aditivo empleada.

7.- BIBLIOGRAFÍA

- **Adewusi, V.A.**, “*Studies on carbonate deposition in oilfield operations*”, Petroleum Science and Technology (2002), 20(5-6), 465-483.
- **Allen, Terence**, “*Particle Size Measurement*”, Editorial Chapman & Hall. 5ª Edición (1990).
- **Baraka-Lokmane, S.; Sorbie, K. S.** “*Scale Inhibitor Core Floods in Carbonate Core: Chemical Interactions and Modelling*”, Society of Petroleum Engineers (SPE) International (2006). 1-14.
- **Cao, Z; Chen, J.; Liu, Y.; Luo, P.; Zhang, Y.; Lu, C.**, “*Effect of electrolytes in oil field produced water on solubility of scale forming minerals $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3* ”, Oilfield Review (2006), 35 (6), 473-476.
- **Chen, T.; Neville, A.; Sorbie, K.; Zhong, Z.** “*Using Synchrotron Radiation Wide-Angle X-Ray Scattering (WAXS) To Study the Inhibition Effect of DiEthylene Triamine Penta (Methylene Phosphonic Acid) (DETPMP) on CaCO_3 Scale Formation*”, Society of Petroleum Engineers (SPE) International (2006). 1-5.
- **Chong, T. H.; Sheikholeslami, R.**, “*Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulphate precipitation*”, Chemical Engineering Science (2001), 56(18), 5391-540.
- **Cotton, F.A; Wilkinson G.**, (1998), “*Química Inorgánica Avanzada*”, 4ª Edición. Limusa.
- **Crabtree M.; Eslinger D.; Fletcher P.; Miller M., Jonhson A.; King G.**, “*Fighting Scale - Removal and Prevention*”, Oilfield Review (1999), 30-45.
- **Dickie, John P.; Yen, Teh Fu; Haller, Martin N.**, “*Electron microscopic investigations on the nature of petroleum asphaltics*” Journal of Colloid and Interface Science (1969). 475-484.
- **Domingo, C.; Loste, E.; Gomez-Morales, J.; Garcia-Carmona, J.; Fraile, J.**, “*Calcite precipitation by a high-pressure CO_2 carbonation route*”, Journal of Supercritical Fluids, ElSevier Science (2006), 36(3), 202-215.
- **Elfil, H.; Roques, H.**, “*Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon*”, ElSevier Science (2001), 137(1-3), 177-186.
- **Gal, J.-Y.; Bollinger, J.-C.; Tolosa, H.; Gache, N.**, “*Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition*”, ElSevier Science (1996), 43(9), 1497-1509.
- **Hamdona, S.K.; Khader, A. M.**, “*Influence of some metal ions on the spontaneous precipitation of calcite crystals*”, ElSevier Science (1994), 51(450), 117-121.

- **He, S.**, “*The carbonic acid system and soly of calcium carbonate and sulphate in aqueous solutions over a wide range of solution composition, temperature and pressure*”, Diss. Abstr. Int. B (1993), 54(1), 128.
- **Hoang T.A.; Ming Ang H.; Rohl A. L.** “*Effects of temperature on the scaling of calcium sulphate in pipes*”, Powder Technology (2007).
- **John, L.; Daniels, F.**, “*Precipitation of calcite and aragonite*”, Journal of the American Chemical Society (1957). 2031-2034.
- **Kevin Smith, J.; Hammons, Julie; Boyd, Galyn; Fu, Quiang.** “*Performance of scale inhibitors under carbonate and sulphide scaling Conditions*”, Society of Petroleum Engineers (SPE) International (2008). 1-19.
- **Khatami, H. R.; Ranjbar, M.; Schaffie, M.; Emadi, M. A.**, “*Prediction of calcium carbonate precipitation in oilfields based on a fuzzy solubility model*”, Geochimica and Cosmochimica. Acta (2008), 34(2), 78-83.
- **McCabe, W. L.; Smith, J. C.; Harriot, P.** “*Operaciones unitarias en ingeniería química*”, Editorial Mc Graw Hill. 7ª Edición (2007). 972-992.
- **Mullin, J.W.**, (2001) “*Crystalization*”, Biddles Ltd, 4ª Edición, Gran Bretaña.
- **Plummer L. N.; Wigley T.M.L.** “*The dissolution of calcite in CO₂-satured solutions at 25 °C and 1 atmosphere total pressure*”, Geochimica and Cosmochimica Acta (1976), 40, 191-202.
- **Plummer L. N.; Busenberg, E.** “*The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutios between 0 and 90 °C, and an evaluation of aqueos model for model the system CaCO₃-CO₂-H₂O*”, Geochimica and Cosmochimica Acta, (1982), 46, 1011-1040.
- **Ramos Carpio, M. A.**, “*Refino de Petróleo, Gas Natural y Petroquímica*”, Fundación Fomento Innovación Industrial, Madrid (1997). 25-41.
- **Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A.** “*Principios de Análisis Instrumental*”, Editorial Mc Graw Hill. Quinta Edición (2001).
- **Skoog, D. A.; West, D.M.; Holler, F.J.** “*Química Analítica*”, Editorial Mc Graw Hill. Sexta Edición (1995). 140-145.
- **Tantayakom, V.; Sreethawong, T.; Scott Fogler, H.; De Moraes, F.F.; and Chavadej, S.** “*Scale inhibition study by turbidity measurement*” ElSevier Science (2004). 58-65.

- **Wang, Chengyu.** “Control the polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitation from a calcium acetate end urea solution”, Elsevier Science (2008). 2377-2380.
- **Wauquier, J.-P.,** “El Refino de Petróleo”, Fundación Repsol-YPF, Madrid. ISE. Editorial Díaz de Santos (2004).
- www.malverninstruments.com

8.- APÉNDICE

Tabla 4: Diámetros medios obtenidos para 500 ppm de aditivo y agua miliQ.

t (min)	Diámetro medio en volumen (μm)					
	BLANCO	ADITIVO 1	ADITIVO 2	ADITIVO 3	ADITIVO 4	ADITIVO 5
15 min	10,6	1,7	1,9	4,1	24,7	1,7
30 min	10,1	2,2	0,9	9,0	21,4	1,8
45 min	9,9	2,4	0,8	11,7	19,5	1,7
60 min	9,7	2,9	1,2	13,6	18,3	1,6
Medias	10,1	2,3	1,2	9,6	21,0	1,7

Tabla 5: Efecto de la concentración de aditivo para los aditivos 1, 2 y 3.

Conc. Aditivo (ppm)	Tamaño de partícula (μm)		
	ADITIVO 1	ADITIVO 2	ADITIVO 3
100	7,58	7,59	8,71
250	4,36	6,61	6,61
500	3,80	3,31	5,75
750	7,58	6,61	6,61

Tabla 6: Diámetros medios obtenidos con agua con FI=0,6 M para 500 ppm de aditivo a 25°C.

t (min)	Diámetro medio en volumen (μm)					
	BLANCO	ADITIVO 1	ADITIVO 2	ADITIVO 3	ADITIVO 4	ADITIVO 5
0	8,5	3,5	3,0	4,0	42,4	16,0
15	7,5	1,2	1,5	4,1	18,1	1,0
30	7,1	0,9	1,4	5,3	10,3	13,5
45	6,9	0,8	1,7	14,9	4,6	0,7
60	6,8	0,8	1,9	18,0	4,3	38,6
Medias	7,0	0,9	1,6	10,6	9,3	13,4

Tabla 7: Diámetros medios obtenidos con agua miliQ para 500 ppm de aditivo a 25°C y 60°C.

Temperatura Aditivo	Diámetro medio en volumen (μm)			
	ADITIVO 1	ADITIVO 2	ADITIVO 3	ADITIVO 4
25°C	2,3	1,2	9,6	21,0
60°C	1,4	9,6	15,1	82,0

Tabla 8: Diámetros medios obtenidos para 500 ppm de aditivo.

Diluyente	Temperatura Aditivo	Diámetro medio en volumen (μm)				
		BLANCO	ADITIVO 1	ADITIVO 2	ADITIVO 3	ADITIVO 4
A. MiliQ	60°C	10,1	1,4	9,6	15,1	82,0
A. FI=0,6 M	60°C	7,0	33,1	10,9	18,9	31,8