

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
Facultad de Química

**DESARROLLO DE UN METODO PARA EVALUACION
DE INHIBIDORES DE INCRUSTACION**

251

T E S I S

Que para obtener el título de

QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO

p r e s e n t a

ALICIA MUÑOZ HERRERA

México, D. F.

Noviembre 1975



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. 1975
FECHA
PROC. M7 242



QUÍMICA

Jurado asignado original
mente según el tema

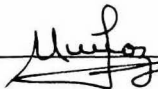
PRESIDENTE : Prof. Manuel F. Guerrero Fernández
VOCAL : Profa. Alicia Benítez de Altamirano
SECRETARIO : Profa. Socorro Salas Tavárez
1er. SUPLENTE: Prof. Mauro Cruz Morales
2° SUPLENTE: Jorge Haro Castellanos

Sitio donde se desarrolló el tema:

INSTITUTO MEXICANO DEL PETROLEO

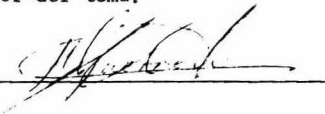
Nombre completo y firma del sustentante:

ALICIA MUÑOZ HERRERA



Nombre completo y firma del asesor del tema:

ING. MANUEL FELIPE GUERRERO F.



COMO UN TRIBUTO
A LA MEMORIA
DE MI PADRE

CON PROFUNDO CARIÑO
Y ADMIRACION A
MI MADRE AMIGA

COMO UN ESTIMULO
A MIS HERMANOS

MI AGRADECIMIENTO A LOS MAESTROS:

ING. MANUEL FELIPE GUERRERO

ING. CARLOS ISLAS S.

I N D I C E

	Pág.
<u>INTRODUCCION</u>	1
CAPITULO I GENERALIDADES	
I.1 El Petróleo. Definición y Composición química	2
I.2 Origen del Petróleo	3
I.3 Explotación del Petróleo	4
I.4 Fluidos producidos.	7
CAPITULO II INCRUSTACIONES	
II.1 Definición. Causas de incrustamiento. Mecanismo de formación	10
II.2 Tipos de incrustaciones	13
II.2.1 Incrustaciones de carbonato de calcio	13
II.2.2 Incrustaciones de sulfato de calcio	19
II.2.3 Incrustaciones de sulfato de bario	24
II.3 Predicción de depositación de incrustaciones	27
II.3.1 Métodos de predicción. Índice de saturación de Langelier. Índice de estabilidad de Stiff y Davis. Índice de estabilidad de Ryznar. Método de Stiff y Davis para predecir la tendencia de un agua a depositar sulfato de calcio. Método para predecir la incrustación de sulfato de bario.	28
II.4 Remoción de incrustaciones	40
II.5 Prevención de la formación de incrustaciones	45
CAPITULO III INHIBIDORES DE INCRUSTACION	46
III.1 Definición y mecanismo de inhibición.	46
III.2 Clasificación de inhibidores de incrustación	50
III.2.1 Inhibidores de incrustación sólidos.	52
III.2.2 Inhibidores de incrustación líquidos.	55
III.3 Técnicas de aplicación	65
III.3.1 Técnicas de aplicación de inhibidores sólidos	65
III.3.2 Técnicas de aplicación de inhibidores líquidos	66

	Pág.
CAPITULO IV DESARROLLO DEL METODO DE EVALUACION	70
IV.1 Pruebas de precipitación	72
IV.2 Pruebas de asentamiento	74
IV.3 Pruebas dinámicas de inhibición de incrustación	75
IV.4 Capacidad de adsorción en un medio poroso	77
IV.5 Velocidad de desorción de un medio poroso	78
IV.6 Compatibilidad	79
IV.7 Daño permanente ocasionado en un medio poroso	81
CAPITULO V RESULTADOS EXPERIMENTALES	82
V.1 Pruebas de precipitación	82
V.2 Pruebas de asentamiento	82
V.3 Pruebas dinámicas de inhibición de incrustación	83
V.4 Capacidad de adsorción en un medio poroso	83
V.5 Velocidad de desorción de un medio poroso	84
V.6 Compatibilidad	84
V.7 Daño permanente ocasionado en un medio poroso	84
CONCLUSIONES	85
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	86
TABLAS Y FIGURAS	94

INTRODUCCION

El petróleo en el mundo es la fuente de energía básica para el desarrollo de cualquier país. De ahí la importancia que representa la extracción de los hidrocarburos del subsuelo. Esta operación presenta diversos problemas en cada una de sus fases, uno de los más serios es la producción de agua junto con los hidrocarburos, ya que bajo ciertas condiciones puede formar incrustaciones que son causa de erogaciones considerables en el manejo de los hidrocarburos, desde el yacimiento y redes de recolección hasta las zonas de procesamiento.

En la Industria Petrolera Nacional el problema se presenta en algunos Distritos, encontrándose casos críticos en el Distrito de Poza Rica, con incrustaciones de carbonato de calcio y en el Distrito Frontera Noroeste con incrustaciones de sulfato de bario, dando como resultado una fuerte elevación en los costos de producción.

El problema de incrustación de sales en la explotación del petróleo, así como su ocurrencia en toda industria en que se manejan aguas potencialmente incrustantes, y la existencia en el mercado de diversos productos químicos que controlan la formación de incrustaciones, dieron lugar al presente estudio.

El desarrollo de este trabajo se inició con el estudio de la literatura disponible sobre el tema, observándose la necesidad de enfocarlo hacia el desarrollo de un método de evaluación de los inhibidores de incrustación que tomara en cuenta todos los factores que intervienen en el fenómeno, para finalmente contar con un método de evaluación confiable.

El método de evaluación se aplicó al estudio de seis productos químicos y fue el fundamento para la selección de los mejores inhibidores de incrustación.

CAPITULO I

GENERALIDADES

I.1 EL PETROLEO. DEFINICION Y COMPOSICION QUIMICA.

Petróleo es el término general que sirve para designar todos los hidrocarburos que se encuentran en la naturaleza.

El petróleo está compuesto de una mezcla extremadamente compleja de hidrocarburos con pequeñas cantidades de compuestos afines que contienen nitrógeno, azufre u oxígeno. Aunque la composición química del petróleo de diferentes zonas no es exactamente la misma, todos caen dentro del patrón general mostrado en la Tabla No. 1 (1)

Tabla No. 1 Composición química del petróleo.

Elemento	Aceite crudo % en peso	Asfalto % en peso	Gas natural % en peso
Carbono	82.2 - 87.1	80 - 85	65 - 80
Hidrógeno	11.7 - 14.7	8.5 - 11	1 - 25
Azufre	0.1 - 5.5	2 - 8	trazas - 0.2
Nitrógeno	0.1 - 1.5	0 - 2	1 - 15
Oxígeno	0.1 - 4.5	-	-

(2)
En general, el petróleo comprende cuatro series naturales de hidrocarburos :

1) La serie parafínica que es la más conocida. Sus miembros, de fórmula general C_nH_{2n+2} , se ordenan en una sucesión que va desde los gases ligeros (metano, etano, etc.), pasando por una larga serie de líquidos (petróleo propiamente líquido, aceite parafínico y aceite lubricante) hasta la cera mineral o parafina; 2) La serie nafténica del tipo C_nH_{2n} que proporciona aceites combustibles; 3) Serie del acetileno y sus términos superiores C_nH_{2n-2} , y -

4) Los carburos aromáticos, como la serie del benceno de fórmula general - --
 C_nH_{2n-6} .

Los aceites crudos se denominan de acuerdo al contenido de hidrocarburos de -
cada grupo. Así, se tienen crudos de base parafínica, de base nafténica o - -
aceites de base mixta (nafténica-parafínica). Los primeros tienen color claro,
con cierto matiz amarillento o verdoso; los de color pardo oscuro y verdoso
contienen una elevada proporción de la serie nafténica y al ser refinados de-
jan un residuo asfáltico oscuro, por lo que se les llama también de base as-
fáltica.

I.2 ORIGEN DEL PETROLEO

No se sabe exactamente cómo se formó el petróleo en el subsuelo. Existen va-
rias teorías acerca de su origen. ^(3,4) Algunos investigadores a principios
del presente siglo, defendieron el origen mineral a partir de procesos volcá-
nicos o químicos en la profundidad de la corteza terrestre. Otros investiga-
dores defienden la descomposición de residuos animales y vegetales que se
han transformado en aceite. Todos los indicios coinciden de modo convincente
en señalar un origen orgánico, ya que se han encontrado grandes cantidades -
de materia orgánica e hidrocarburos en los sedimentos, provenientes de los -
restos de materia orgánica de animales y plantas. Estos seres animados pro-
porcionan una abundante y ampliamente distribuida fuente de los elementos ==
esenciales del petróleo (carbono e hidrógeno). Por otra parte, algunos cons-
tituyentes del petróleo presentan actividad óptica característica de las - -
sustancias orgánicas, lo cual no sucede con los aceites de origen inorgánico.
Se cree que la actividad óptica del petróleo se debe a la presencia de coles-
terol, que se encuentra en la materia animal y vegetal ⁽⁵⁾.

Muchos aceites crudos contienen porfirinas y nitrógeno, lo cual es también -

(6,7,8)

una indicación de su origen animal o vegetal

También puede confirmar el origen orgánico, el hecho de que la mayor parte de los yacimientos en el mundo se localizan en lugares que fueron ocupados por lagos y mares abundantemente poblados hace millones de años.

1.3 EXPLOTACION DEL PETROLEO.

El petróleo se encuentra en el subsuelo ocupando, junto con el agua congénita, los espacios vacíos de las rocas (poros, fisuras, cavernas). Debido a la profundidad de las formaciones almacenadoras, el petróleo invariablemente está sometido a alta presión y alta temperatura. Bajo estas condiciones la fase líquida, llamada aceite, está saturada de gas en solución. Algunos yacimientos presentan también un casquete de gas libre.

Para confinar el petróleo se requiere que existan condiciones que propicien la no migración de los hidrocarburos a través de las rocas permeables, tales como la presencia de plegamientos sellados en su parte superior por formaciones impermeables (Fig. 1).

Para obtener el petróleo del subsuelo es necesario comunicar la formación almacenadora con la superficie. Con este fin, en una zona propicia para entrar par petróleo, se perfora un pozo atravesando las diferentes formaciones objetivo. De la información del pozo se determina la existencia de hidrocarburos Este pozo se adema con tuberías concéntricas de acero, con el objeto de evitar flujo de fluidos provenientes de las formaciones superiores. La tubería de ademe se perfora frente a la zona productora, comunicando el yacimiento con la superficie. Para controlar eficientemente la producción y poder manipular el pozo adecuadamente se introduce una tubería de menor diámetro (tubería de producción) que generalmente se "empaca" a la tubería de revestimien-

to. (Fig. 2). En los casos en que el pozo no fluya inmediatamente, se le practica una "estimulación", operación por medio de la cual se incrementa la permeabilidad de la roca de la formación, lo que facilita el flujo del aceite -- hacia el pozo.

Finalmente, se perforan varios pozos que permiten la explotación adecuada de la formación productora.

En la primera etapa de la vida productiva de un pozo petrolero, los hidrocarburos generalmente fluyen espontáneamente a la superficie debido a la energía natural del yacimiento. Cuando esta energía no es suficiente para elevar los fluidos, se implantan sistemas artificiales de producción, tales como el bombeo neumático, hidráulico, eléctrico, etc. Una vez que el yacimiento declina su producción hasta su límite económico, el considerable porcentaje de hidrocarburos que quedan en el subsuelo entrampados en los poros de la roca, obliga a la implantación de métodos de recuperación secundaria. Dentro de este tipo de métodos el más empleado es el de inyección de agua, consistente en inyectar agua a través de un pozo que desplazará el aceite residual entrampado, hacia el pozo productor, haciendo un efecto de émbolo.

Desde la boca del pozo los fluidos son enviados hasta un primer centro de recolección, llamado batería de separación, en donde se separa el aceite del gas y del agua. Cada fase se mide y la producción de aceite y gas se envía a otros centros recolectores de donde son transportados a los centros de tratamiento y refinación.

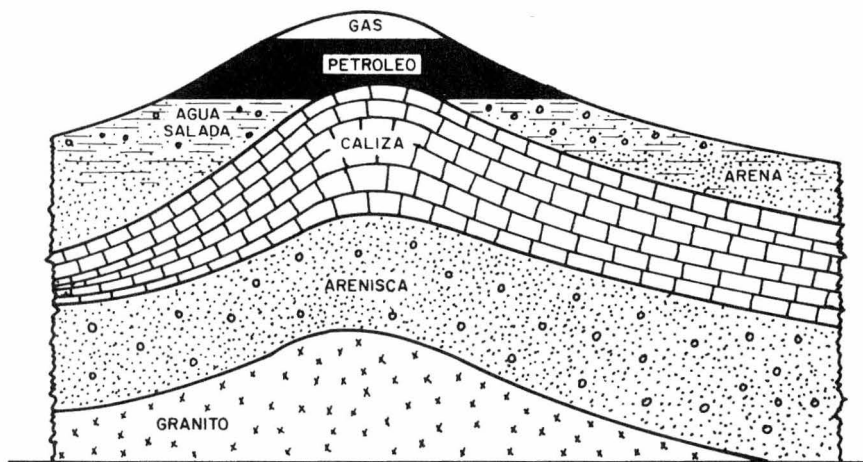


Fig.1 - DIAGRAMA DE LA POSICION NORMAL DEL GAS, ACEITE Y AGUA EN UN YACIMIENTO TIPICO DE PETROLEO

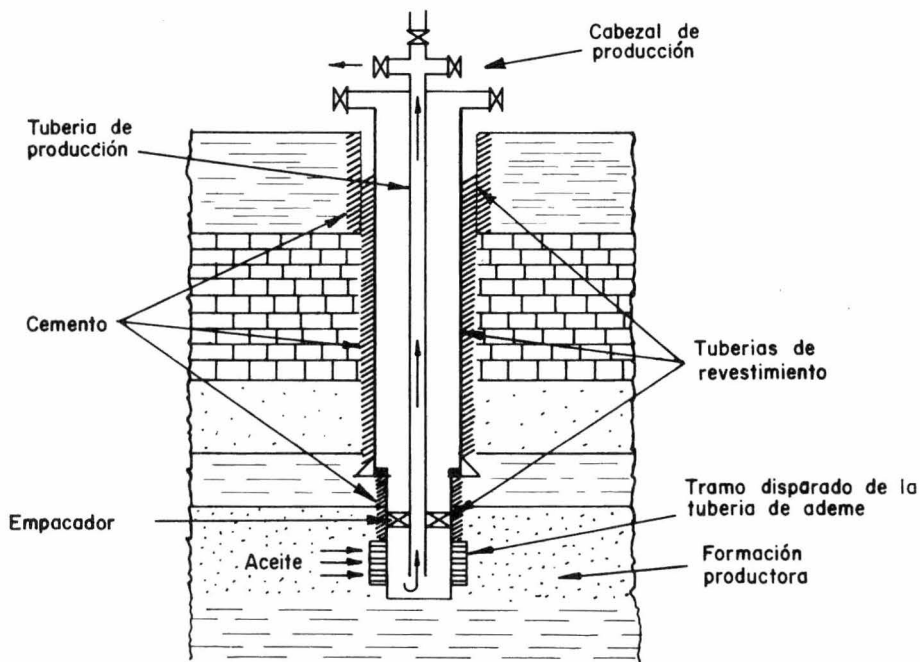


Fig.2 - DIAGRAMA DE LA TERMINACION DE UN POZO

I.4 FLUIDOS PRODUCIDOS.

Los yacimientos que producen petróleo líquido, invariablemente contienen gas natural y agua. Otros yacimientos producen gas natural seco, asociado con -- agua. Por lo tanto, los fluidos de tales yacimientos comprenden sistemas de dos a tres fases de los componentes líquidos y gaseosos.

El agua que se encuentra en los yacimientos de aceite o gas generalmente es agua congénita, retenida por capilaridad en los intersticios más pequeños de la roca, como resultado del desplazamiento incompleto durante los procesos de acumulación de aceite o gas, o bien, de la segregación gravitacional incompleta de los fluidos del yacimiento después de su acumulación.

El contenido de agua en la roca del yacimiento varía desde un porcentaje muy bajo hasta casi la saturación total. Su salinidad puede variar de 10 000 ppm a más de 200 000 ppm ⁽⁹⁾ .

Estas salmueras de campos petroleros son de origen marino y en ocasiones pueden tener un contenido de sales más elevado que el agua de mar. Los iones sodio y cloruro están presentes en mayores cantidades. Otros iones existentes son: sulfatos, carbonatos, bicarbonatos, potasio, calcio y magnesio y en menor cantidad el bario, estroncio, bromo y otros elementos.

Existen numerosas publicaciones ⁽¹⁰⁻¹⁹⁾ sobre los métodos de análisis y la composición química de las aguas de campos petroleros. En la Tabla No. 2 ⁽¹⁾ se presenta un ejemplo representativo de la composición química del agua del mar y de las aguas de varios campos petroleros.

Las sales contenidas en estas salmueras pueden haber existido en el agua inicialmente atrapada, o por su acción solvente en la migración a través de las formaciones rocosas. El yeso, anhidrita y dolomita añaden calcio al agua. La

evaporación de agua por migración de gas natural también puede explicar la - alta salinidad de las aguas intersticiales.

El bajo contenido de sulfatos en algunas salmueras puede atribuirse a la ac ción de las bacterias sulfato reductoras o agentes reductores existentes en el medio (20) , con la consecuente formación de ácido sulfhídrico. En general, el medio ambiente en que ha sido atrapada el agua o, a través del cual ha - migrado, está reflejado, por las sustancias químicas disueltas en ella.

Algunas salmueras adquieren turbidez durante la producción, debido a los cam bios de condiciones que influyen en la estabilidad química del agua. En oca- siones, pueden ocurrir reacciones químicas entre algunos compuestos disueltos en el agua produciendo insolubles que llegan a formar incrustaciones.

TABLA 2.- ANALISIS REPRESENTATIVO DEL AGUA DE ALGUNOS CAMPOS PETROLEROS

FUENTE	ROCA DEL YACIMIENTO E D A D	Cl ⁻	SO ₄ ⁻	CO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺ K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	TOTAL
		p p m							
Agua de mar	—	19,350	2,690	150	—	11,000	420	1,300	35,000
Tamaulipas Constituciones	Caliza Jurásico	19,500	1,368	—	161	10,041	1,320	930	33,320
Lagunillas Venezuela Occidental	2000-3000 pies Mioceno	89	—	120	5,263	2,003	10	63	7,548
Conroe Texas	Arenas Conroe Eoceno	47,100	42	288	—	27,620	1,865	553	77,468
Este de Texas	Arenas Woodbine U. Cretáceo	40,598	259	387	—	24,653	1,432	335	68,964
Burgan, Kuwait	Arenisca	95,275	198	—	360	46,191	10,158	2,206	154,388
Rodesia, Texas, La	Caliza Olitica L. Cretáceo	140,063	284	—	73	61,538	20,917	2,874	225,749
Davenport, Okla.	Arena Prue Pensilvano	119,855	132	—	122	62,724	9,977	1,926	194,736
Bradford, Penn.	Arena Bradford Devoniano	77,340	730	—	—	32,600	13,260	1,940	125,870
Oklahoma City Okla.	Arena Simpson Ordoviciano	184,387	268	—	18	91,603	18,753	3,468	298,497
Garber Okla.	Caliza Arbuckle Ordoviciano	139,496	352	—	43	60,733	21,453	2,791	224,868

CAPITULO II

INCRUSTACIONES

II.1 DEFINICION. CAUSAS DE INCRUSTAMIENTO. MECANISMO DE FORMACION.

Una incrustación puede definirse como un depósito mineral formado sobre las superficies en contacto con el agua ⁽²¹⁾.

En los pozos petroleros, la incrustación se puede presentar en las paredes de los poros y fracturas de la formación, paredes del pozo, equipo subsuperficial y superficial de producción, cambiadores de calor y tanques y sistemas de suministro e inyección de agua.

Los depósitos incrustados generalmente se forman como resultado de la cristalización y precipitación de sales del agua.

Los principales factores que promueven la formación de incrustaciones son:

Reducción de presión.- Antes de la producción, los fluidos del pozo permanecen en un estado estático. Cuando se inicia la explotación, los cambios en el medio ambiente, como las caídas de presión cercanas a la pared del pozo, permiten que los gases disueltos escapen de la solución. Estos cambios destruyen el estado de equilibrio y originan la precipitación y depositación de sales.

Cambios de temperatura.- El agua producida de la formación al pozo y de ahí a la superficie, sufre una disminución en temperatura. Este decremento en temperatura favorece la estabilidad de algunas sales, pero causa la precipitación de otras contenidas en una salmuera.

Concentración de iones no comunes.- La concentración de iones no comunes, como cloruros, también puede causar precipitación e incrustación de algunas sales.

La expansión de gases que provocan evaporación del agua, disminuyen el volumen total de la solución ocasionando un aumento en la concentración de iones cloruro. Bajas concentraciones de estos iones favorecen la estabilidad de algunas sales en solución; sin embargo, a determinadas concentraciones, dichas sales precipitarán.

Mezcla de aguas teniendo iones incompatibles en solución.- La mezcla de salmueras llega a ser incompatible si un agua contiene una elevada concentración de iones incrustantes, como calcio o bario, mientras que otra contiene una alta concentración de iones carbonato o sulfato. Cuando estas aguas se mezclan, la solución queda saturada con carbonato o sulfato de calcio o bario y ocurre la precipitación.

En pozos productores, al encontrarse un agua de inyección, probablemente no -
(22)
ocurrirá reacción dentro del espacio poroso de la formación . Esto se infiere debido a que el agua de inyección ocupa el espacio poroso desplazando el agua de la formación y, por tanto, no existe oportunidad de mezclado hasta que ambas aguas hacen contacto en el pozo productor. En este punto la mezcla dará como resultado la precipitación e incrustación. En los pozos que explotan varios intervalos productores, el agua puede ser producida de varios estratos. Aunque el intervalo completo puede ser de la misma edad geológica, la composición del agua puede no ser la misma. Cuando los iones que forman la incrustación están cercanos al punto de saturación, con sólo pequeñas diferencias en la mezcla de dos o más aguas, pueden causar incrustación.

En líneas superficiales también puede formarse una incrustación cuando en un punto llegan a mezclarse las aguas de diferentes zonas productoras y con un diferente contenido mineral.

Se ha visto que los factores como: caídas de presión, temperatura, iones no co

munes y mezcla de aguas incompatibles, pueden dar como resultado problemas de incrustamiento. Sin embargo, la formación de incrustaciones, generalmente es una situación dinámica y las causas no siempre son individuales. Pero, cuando ocurren cambios en el equilibrio, la interacción de estos cambios con otras condiciones ambientales en el pozo, dan como resultado la depositación de incrustaciones.

Una vez que las condiciones son adecuadas para la precipitación, la formación de un depósito incrustante se lleva a cabo en varias etapas (23,24,25). Inicialmente, en una solución sobresaturada, dos iones incrustantes se combinan para formar una molécula. Las moléculas se combinan en un enlace débil, pero con arreglo ordenado para formar el "lattice" que determina la forma del cristal. Un enlace más fuerte al combinarse varios miles de moléculas forma el núcleo o semilla que actúa como sitio de crecimiento. Según algunos investigadores, estos núcleos pueden ser cristales finos, partículas amorfas, o bien, concentraciones de iones y moléculas capaces de posteriores crecimientos.

La siguiente etapa es el crecimiento del núcleo en partículas microscópicas filtrables, que llegan a ser muy grandes para permanecer en solución y precipitan formando los cristales incrustantes visibles. Una vez formado el precipitado, algunos cristales llegan a incrustarse en la superficie rugosa del metal y actúan como semillas o núcleos a partir de los cuales crece el depósito, formando una estructura compacta y fuertemente adherida a la superficie.

El crecimiento de los cristales está gobernado por la difusión de partículas a la superficie de un cristal en crecimiento y su incorporación en la estructura cristalina. Otro proceso puede comprender la adsorción de una partícula por la superficie, su migración e incorporación a la estructura del cristal.

El hábito del cristal o la forma final del depósito incrustado depende del -

método y tiempo requerido para formarse la incrustación. Algunos depósitos son blandos y suaves, como roseta de maíz, mientras que otros pueden ser muy densos y duros. Los últimos son el resultado de un lento crecimiento, con lo que se obtiene un cristal con pocas imperfecciones y un arreglo muy compacto. Por el contrario, las incrustaciones blandas son depositadas rápidamente y contienen imperfecciones en su estructura cristalina. Las imperfecciones pueden deberse a que la incrustación se deposita con parafina o aceite incluido dentro del arreglo del cristal.

II.2 TIPOS DE INCRUSTACIONES

La composición de las incrustaciones es tan variada como la naturaleza de las aguas que las producen. Los tres principales componentes de los depósitos en campos petroleros son: carbonato de calcio o calcita (CaCO_3), sulfato de calcio ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) conocido como yeso y sulfato de bario o barita (BaSO_4). El sulfato de calcio o anhidrita (CaSO_4) se encuentra con más frecuencia en calderas y cambiadores de calor.

Otros componentes que ocasionalmente se presentan son: sulfato de estroncio o celestita (SrSO_4), carbonato de estroncio (SrCO_3), carbonato de bario - - - (BaCO_3) y carbonato de magnesio (MgCO_3). Asociados con las incrustaciones se encuentran también los productos de la corrosión, como óxido de hierro y sulfuro ferroso; sin embargo, estos compuestos no provienen de cambios en el equilibrio del sistema, sino del medio ambiente corrosivo.

Generalmente, las incrustaciones en campos petroleros no son sulfato o carbonato de calcio puro, sino una mezcla de componentes inorgánicos, producto de corrosión, aceite, parafina y otras impurezas.

II.2.1 INCRUSTACIONES DE CARBONATO DE CALCIO.- Esta incrustación de carbona

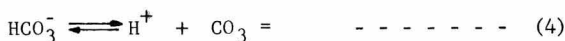
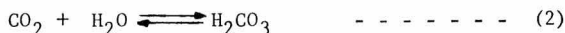
to de calcio es una de las más frecuentes en campos petroleros. Los cristales que la forman son largos, pero cuando contienen impurezas están finamente divididos y la incrustación parece uniforme. El carbonato de calcio incrustado se puede identificar por adición de un ácido mineral. La evolución de un gas inodoro indica la presencia de carbonatos; el calcio se identifica por una prueba adicional.

El carbonato de calcio se forma de acuerdo con la siguiente ecuación:



La solubilidad del carbonato de calcio en agua destilada a 25°C, con una presión parcial de dióxido de carbono, de 3.2×10^{-4} atm, es 0.053 g/1000 g. de agua. La presión parcial de dióxido de carbono, la temperatura y la concentración de otras sales en solución, tienen un marcado efecto sobre la solubilidad del carbonato de calcio.

Cuando el dióxido de carbono está en contacto con el agua, se disuelve formando ácido carbónico de acuerdo con la ecuación (2). Este ácido se ioniza en la siguiente forma:



La constante de ionización K_1 , para la ecuación (3) es 4.5×10^{-7} , a 25°C y para la ecuación (4) K_2 tiene un valor de 5.61×10^{-11} , a 25° C. Debido a que la segunda constante de disociación es mucho más pequeña, el ión hidrógeno de la primera ionización debe combinarse con el ión carbonato libre - (Ec. (1)) en el agua, para formar el ión bicarbonato. Se cree que el carbo-

nato de calcio disuelto no existe en solución, como ión calcio y ión carbonato, sino como iones calcio y iones bicarbonato. Por lo tanto, la precipitación del carbonato de calcio puede expresarse por la ecuación:



(26)

Por el principio de Le Chatelier, si se incrementa la concentración de dióxido de carbono se forma más bicarbonato de calcio. Una disminución en el contenido de dióxido de carbono, en este sistema en equilibrio, debe dar como resultado la formación de carbonato de calcio. De ahí, que la solubilidad del carbonato de calcio está fuertemente influenciada por el contenido de dióxido de carbono del agua. Este efecto fue determinado por Miller (27) y se muestra gráficamente en la Fig. 3

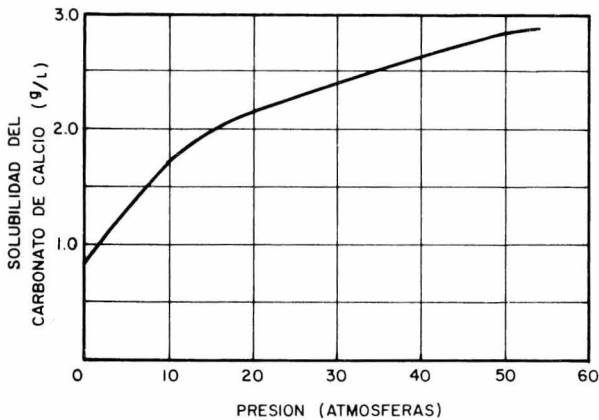


Fig.3 - INFLUENCIA DE LA PRESION DE CO₂ SOBRE LA SOLUBILIDAD DEL CaCO₃ a 24°C

Un aumento en la presión de CO_2 , de 50 atm, triplica la solubilidad. Inversamente, un decremento disminuye la solubilidad del carbonato de calcio. Este fenómeno se presenta en algunos pozos de producción, cuando disminuye la presión del sistema por el flujo de fluidos a la superficie. Esto rompe el equilibrio químico provocando la precipitación e incrustación de carbonato de calcio. La temperatura es otro factor que afecta la solubilidad del carbonato de calcio. A medida que aumenta la temperatura, disminuye la solubilidad del carbonato de calcio, como se muestra en la Fig. 4 (27).

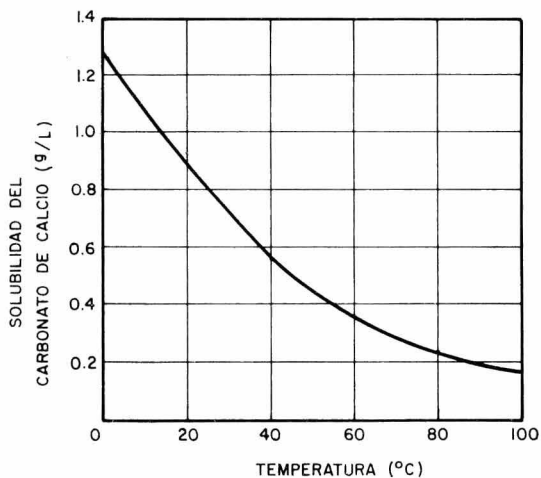


Fig.4.- EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA SOLUBILIDAD DEL CaCO_3 A UNA PRESION DE CO_2 DE 0.987 atm.

De esta figura se observa que, los cambios de temperatura pueden causar la precipitación del carbonato de calcio, de soluciones saturadas o casi saturadas.

En la producción de aceite y agua de los pozos, la temperatura afecta inversamente, incrementando la solubilidad del carbonato de calcio, sin embargo, la pérdida de bióxido de carbono por caídas de presión tiene mayor efecto sobre la solubilidad del carbonato de calcio, ocasionando la precipitación e - incrustación de calcita. La Tabla 3, muestra el efecto combinado de la temperatura y presión de bióxido de carbono sobre la solubilidad del carbonato de calcio. A medida que aumenta la temperatura, el efecto del incremento de la presión de bióxido de carbono sobre la solubilidad del carbonato de calcio - generalmente disminuye.

Tabla 3. Solubilidad de la calcita como función de la presión de bióxido de carbono y la temperatura.

pCO ₂ Atm	Temperatura °F								
	100	125	150	175	200	225	250	275	300
1	0.216	0.142	0.094	0.060	0.040	0.027	0.015	0.008	0.006
4	0.360	0.244	0.158	0.097	0.063	0.039	0.024	0.013	0.009
12	0.555	0.357	0.221	0.144	0.091	0.059	0.036	0.020	0.012
62	--	--	0.405	0.255	0.152	0.089	0.051	0.028	0.014

Solubilidad de CaCO₃ en agua (g CaCO₃ / 1000 g)

La presencia en la solución de sales que no contienen un ión común, incrementan la fuerza iónica de la solución. Esta fuerza ejerce un efecto sobre el - coeficiente de actividad de los iones calcio y bicarbonato y consecuentemente sobre la solubilidad del carbonato de calcio. En la Fig. 5, se presenta -

el efecto de la concentración de cloruro de sodio sobre la solubilidad del carbonato de calcio. La solubilidad de dicha sal, se incrementa en un aumento en la concentración de cloruro de sodio, hasta que ésta llega a ser de - (28) 120 g / 1000 g. de agua . A mayores concentraciones de cloruro de sodio, la solubilidad del carbonato de calcio empieza a declinar.

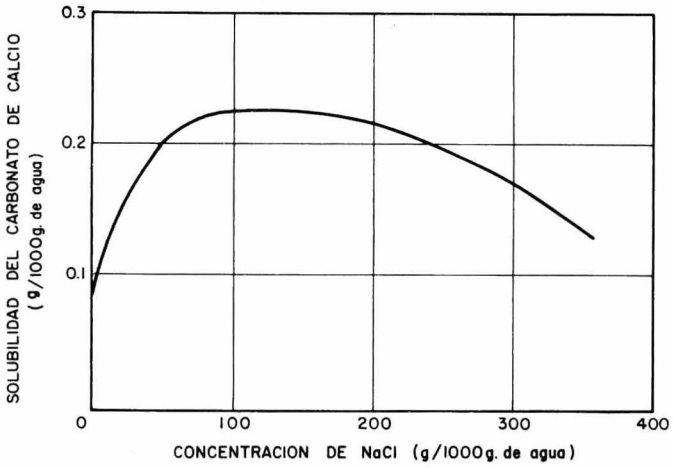


Fig.5 - SOLUBILIDAD DEL CARBONATO DE CALCIO EN SOLUCIONES DE DIFERENTES CONCENTRACIONES DE NaCl A 25° C

La presión de bióxido de carbono y la temperatura, tienen el mismo efecto sobre la solubilidad del carbonato de calcio en agua salada y en agua de baja salinidad . En la Fig. 6 se muestra el efecto de la concentración de

sal y elevadas temperaturas, sobre la solubilidad del carbonato de calcio.

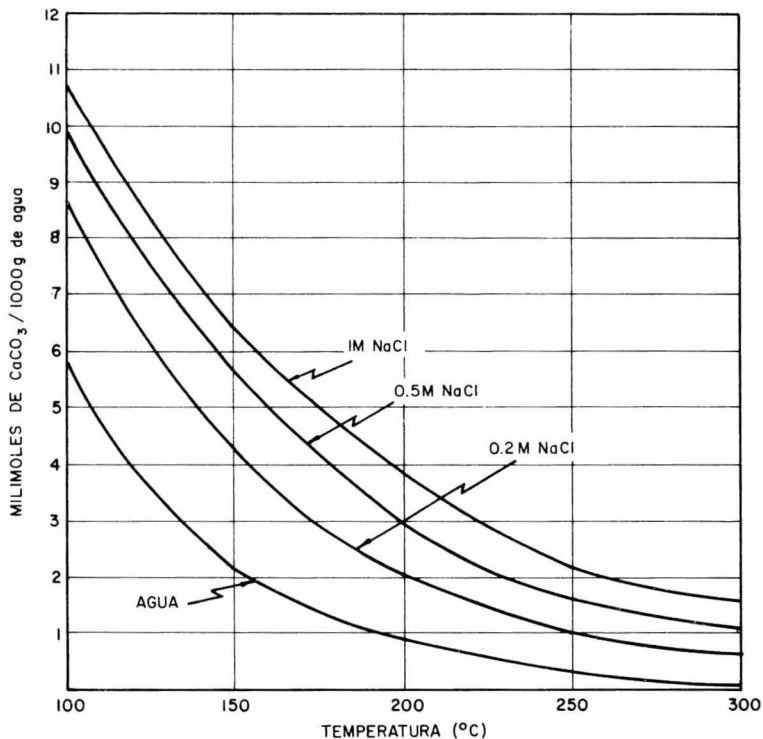


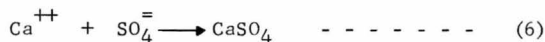
Fig.6 - SOLUBILIDAD DE LA CALCITA EN AGUA Y SOLUCIONES DE CLORURO DE SODIO A UNA PRESION DE CO₂ DE 12 atm.

De la breve exposición presentada, se comprende que la causa o causas de la depositación de incrustaciones de carbonato de calcio, es un problema complejo. Los principales factores que promueven su formación son: la pérdida de dióxido de carbono y los cambios de temperatura.

II.2.2 INCRUSTACIONES DE SULFATO DE CALCIO.- El sulfato de calcio es otro sólido que con frecuencia se deposita de salmuera de campos petroleros. Los cristales de sulfato de calcio son más pequeños que los de carbonato de calcio y consecuentemente, esta incrustación es más dura y densa que la de cal

cita. El sulfato de calcio existe como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$) y anhidrita (CaSO_4). En la naturaleza únicamente se encuentra como yeso y anhidrita, la solubilidad de estas dos sales en agua difiere. En los campos petroleros, la mayoría de los depósitos de sulfato de calcio incrustados, están constituidos de yeso, debido a las temperaturas, relativamente bajas, en las que son depositadas. En pozos profundos, las temperaturas a menudo exceden de 100°C y la anhidrita puede ser la forma estable.

La precipitación del sulfato de calcio se expresa en la siguiente forma:



El producto de solubilidad está dado por:

$$K_{sp} = \left[\text{Ca}^{++} \right] \left[\text{SO}_4^{=} \right] \quad \text{---} \quad (7)$$

Cuando el producto de los iones calcio y sulfato excede este número, el sulfato de calcio precipita hasta que el producto de las concentraciones de los iones iguala al producto de solubilidad.

La solubilidad del sulfato de calcio en agua destilada es de 209 g/l a 25°C . En las aguas sobresaturadas conteniendo iones carbonato y sulfato, además de iones calcio, el carbonato de calcio precipitará primero debido a la gran diferencia en solubilidad.

La influencia de la temperatura sobre la solubilidad del sulfato de calcio en una solución de cloruro de sodio se presenta en la Fig. 7. Se puede apreciar que en el rango de 30 a 70°C , las variaciones de temperatura no tienen gran efecto sobre la solubilidad. A temperaturas mayores de 82°C , la solubilidad disminuye rápidamente. Sin embargo, las variaciones en la temperatura no afectan tanto la solubilidad del sulfato de calcio como la del carbonato de calcio. Un incremento en la temperatura, disminuye la solubili

dad del carbonato de calcio, pero puede incrementar la del sulfato de calcio.

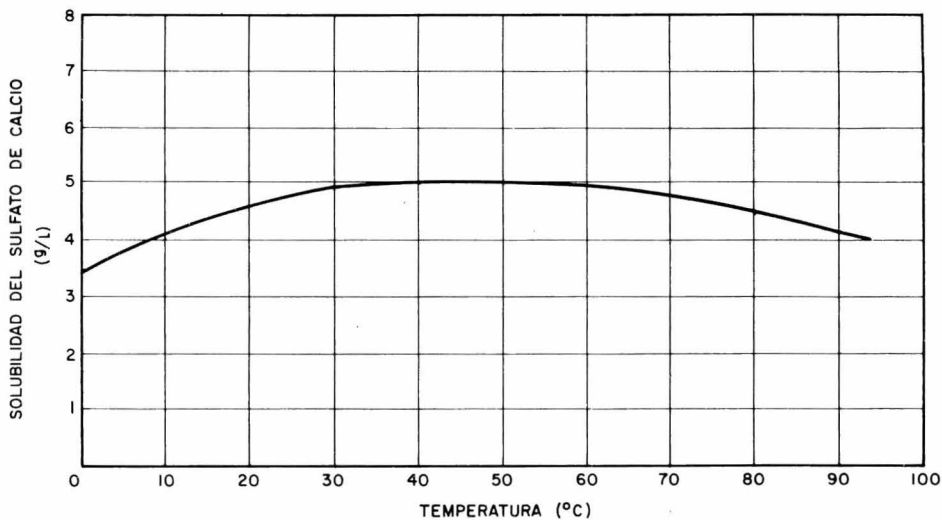


Fig.7 -EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA SOLUBILIDAD DEL CaSO_4 EN SOLUCION DE 29.4 g/l DE NaCl

La presencia de iones no comunes tiene un marcado efecto sobre la solubilidad del sulfato de calcio. Como puede observarse en la Fig. 8, hay variación en la solubilidad del sulfato de calcio a medida que se incrementa la concentración de cloruro de sodio. Existen numerosas publicaciones sobre la solubilidad del sulfato de calcio en agua y salmuera (30-34), encontrándose un efecto similar en la influencia del cloruro de sodio sobre la solubilidad del carbonato y sulfato de calcio.

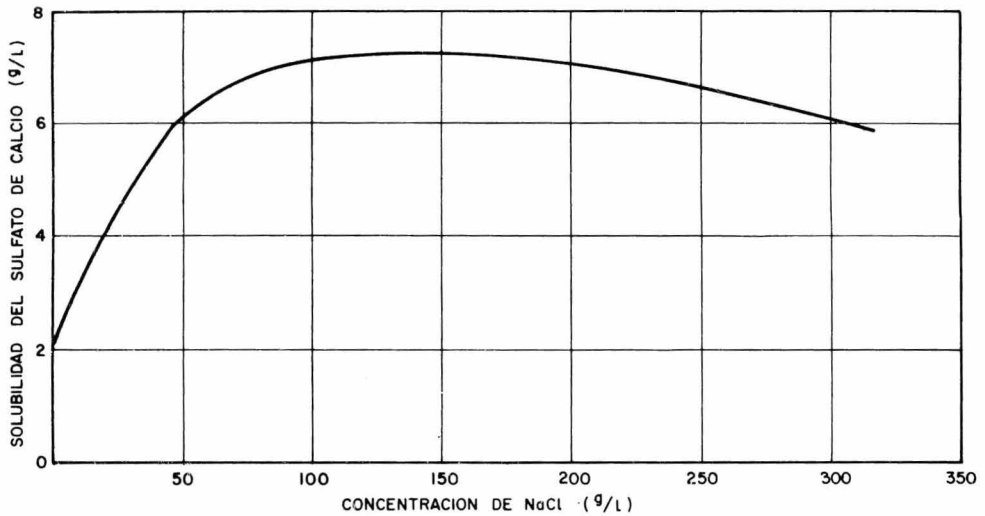


Fig.8 - SOLUBILIDAD EN SOLUCIONES DE NaCl A 25°C

En pozos profundos la presión ejercida en el fondo debido a la columna hidrostática es elevada. Recientemente se ha demostrado que la presión incrementa la solubilidad del sulfato de calcio ⁽³⁵⁾, pero no lo suficiente para compensar el incremento en temperatura.

La fig. 9 muestra este incremento en la solubilidad de la anhidrita con la presión y su disminución con el aumento en la temperatura.

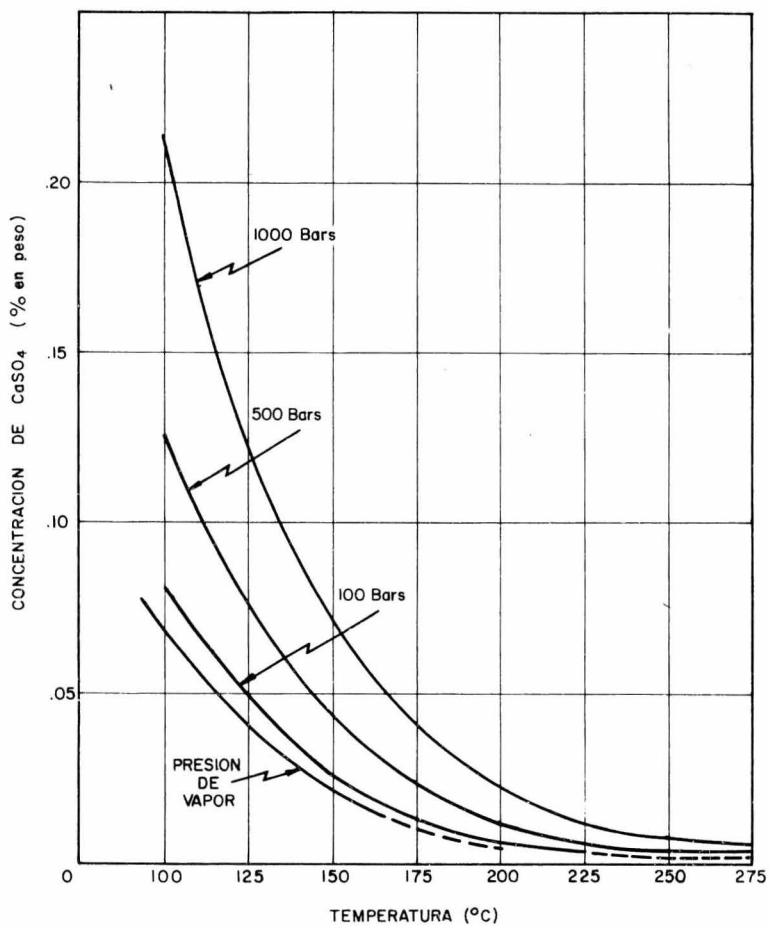


Fig.9 - EFECTO DE LA TEMPERATURA Y PRESION SOBRE LA SOLUBILIDAD DE LA ANHIDRITA EN AGUA.

(35)

Fulford encontró que la cantidad de incrustación de sulfato de calcio formada, a una caída de presión y temperatura dada, depende de la cantidad de cloruro de sodio y otras sales disueltas en la salmuera.

Las mezclas de aguas de diferentes capas o arenas pueden provocar la precipitación del sulfato de calcio. El agua de una arena puede tener una elevada concentración de iones calcio y el agua de otra arena, una gran cantidad de ión sulfato. Cuando estas aguas se mezclan, el producto de solubilidad del sulfato de calcio está excedido y ocurre la precipitación hasta que la concentración de sulfato de calcio en solución se reduce al límite de su solubilidad.

II.2.3 INCRUSTACIONES DE SULFATO DE BARIO.- Una de las incrustaciones más insolubles y la más difícil de eliminar es la de sulfato de bario. Este se forma por la reacción entre los iones bario y sulfato como se muestra en la ecuación:



La solubilidad del sulfato de bario en agua destilada a 25°C es de 0.0023 g/l. Esta es mucho menor que las solubilidades de 2.08 g/l para el sulfato de calcio y 0.053 g/l para el carbonato de calcio. El sulfato de bario es tan insoluble que los métodos de análisis cuantitativo, para bario y sulfato, se basan en su precipitación como sulfato de bario.

(36)

Templeton estudió la solubilidad del sulfato de bario a temperaturas de 25 a 95°C, en soluciones de cloruro de sodio con molalidades entre 0.1 y 5.0. Estos datos de solubilidad se presentan en la Tabla 4. Algunos de estos valores convertidos a gramos se presentan gráficamente en la Fig. 10. Estas curvas muestran que para una concentración dada de cloruro de sodio,

la solubilidad del sulfato de bario se incrementa con la temperatura.

(37)
Collins reporta solubilidades de 60 mg/l para el sulfato de bario, en algunos sistemas de salmueras.

Tabla 4. Datos de solubilidad ajustados para el sistema BaSO_4 - NaCl - H_2O a varias temperaturas.

NaCl (Molal)	K' X 10 (Molal)					
	25°C	35°C	50°C	65°C	80°C	95°C
0.1	1.54	2.00	2.70	3.34	3.76	3.97
0.2	2.70	3.36	4.76	5.93	7.06	7.74
0.4	4.49	5.63	7.92	10.61	13.69	16.13
0.6	6.08	7.74	11.03	15.38	20.45	24.97
0.8	7.74	9.60	13.69	20.16	26.57	33.49
1.0	9.22	11.24	16.38	24.02	32.76	42.02
1.5	12.54	15.38	22.20	32.40	44.94	62.00
2.0	15.63	19.04	27.23	39.60	56.17	78.96
2.5	18.23	21.90	31.33	44.94	63.50	93.64
3.0	20.74	24.65	34.97	49.73	70.23	107.57
3.5	23.41	27.56	38.81	53.82	76.73	120.41
4.0	25.92	30.63	42.44	58.08	82.94	132.50
4.5	28.56	34.23	45.80	63.00	89.40	144.40

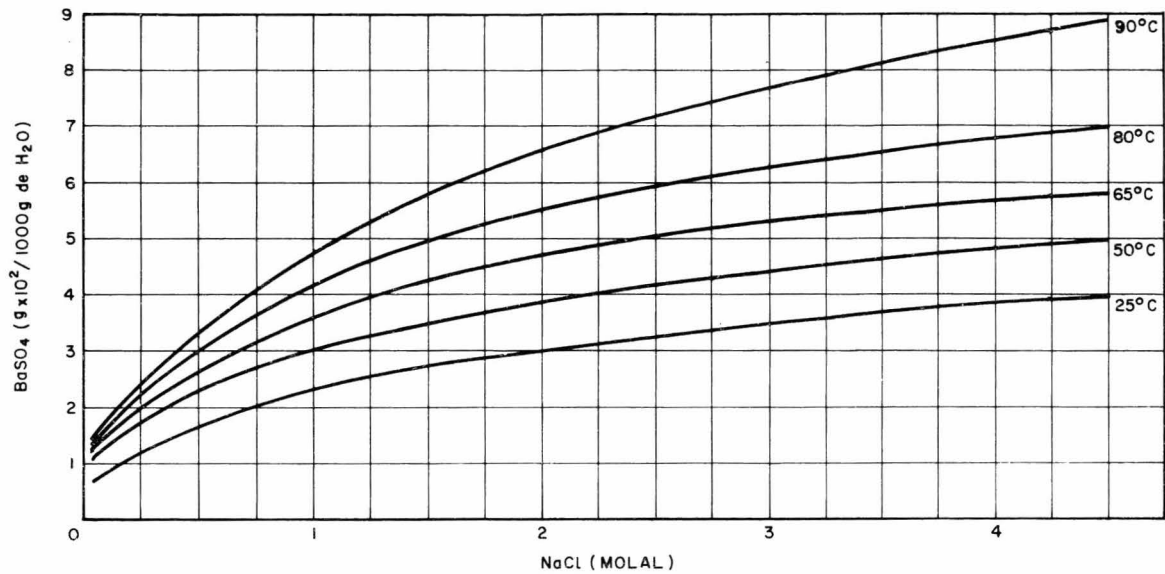


Fig-10 - SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE BARIO A DIFERENTES TEMPERATURAS Y CONCENTRACIONES DE NaCl .

El mismo efecto ejercido por la presencia de cloruro de sodio en la solución, fue observado sobre las solubilidades del carbonato y sulfato de calcio. El efecto de la temperatura es opuesto, ya que un incremento en la temperatura, disminuye la solubilidad del carbonato de calcio y, en algunas regiones, la del sulfato de calcio. Las aguas estables, saturadas con sulfato de bario a la temperatura de la superficie, deben ser estables a las temperaturas mayores existentes en un yacimiento de aceite o gas.

En la mayoría de los casos, las incrustaciones de sulfato de bario se forman como consecuencia de la mezcla de dos aguas incompatibles, una conteniendo iones bario y otra iones sulfato, en concentraciones que rebasan el producto de solubilidad del sulfato de bario.

II.3 PREDICCIÓN DE DEPOSITACIÓN DE INCRUSTACIONES.

En algunas operaciones de campos petroleros es importante predecir la tendencia de una salmuera a formar incrustaciones y la probable localización de los depósitos. Para lograr ésto, se determinan la composición del agua mediante un análisis químico. Simultáneamente se procede a la inspección de los puntos probables de depositación; tales como aquellos donde existen cambios de presión y temperatura, cambios de dirección, zonas de estancamiento, etc.

El análisis del agua comprende las determinaciones de; pH, alcalinidad, densidad relativa, concentración de carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, cloruros, iones fierro, calcio, magnesio y sodio, junto con los sólidos totales disueltos. Si se considera que el agua contiene gases disueltos que pueden contribuir a la corrosión, es necesario un análisis de oxígeno, bióxido de carbono o ácido sulfhídrico.

Puesto que en los métodos de predicción se utilizan estos resultados analíti

cos, es evidente la importancia de los métodos de muestreo, análisis de las muestras e interpretación de los resultados. En general, los requerimientos básicos sobre las condiciones de muestreo y análisis se siguen de acuerdo - (38) con las normas recomendadas por el API .

Con el fin de predecir la tendencia de una salmuera a depositar una incrustación, se han desarrollado diferentes criterios; los cuales, basados en índices, han tenido amplia aplicación.

II.3.1 METODOS DE PREDICCIÓN.- Los métodos comúnmente utilizados para la evaluación de la tendencia de un agua a incrustar carbonato de calcio son - (39) numerosos. Los más utilizados son: El Índice de saturación de Langelier , la extensión de este método por Stiff y Davis (40) y el Índice de estabilidad (41) de Ryznar .

En el caso del sulfato de calcio, el método de uso común es el de Stiff y - (42) Davis que incluye factores como el contenido de magnesio y la temperatura. Un enfoque similar ha sido tomado por Tate, Venable y Nathan .Mar (43) tin (44) utiliza una prueba de estabilidad excluyendo la influencia de la temperatura, por considerarla como de menor importancia. Metler y Ostroff - (31) recientemente presentaron otro método para predecir la tendencia incrustante del sulfato de calcio.

(45)
O.J. Vetter y Phillips compararon diferentes métodos de cálculo de la - depositación de sulfato de calcio. Ellos encontraron que la predicción de su depositación, a partir únicamente del análisis químico de las aguas, puede arrojar resultados erróneos al no tomarse en cuenta las condiciones de (31,35) presión y temperatura. Vetter y Phillips, así como otros autores -- proponen el uso de relaciones termodinámicas, en lugar de las ecuaciones -

empíricas. La discusión de estos métodos termodinámicos requiere de un minucioso análisis que implica otro trabajo de investigación.

Indice de saturación de Langelier.- Langelier desarrolló este índice, para las aguas de baja salinidad, en el rango de pH de 6.5 a 9.5. El método consiste en tomar una muestra representativa del agua y determinar su pH, contenido de calcio y alcalinidad total, titulada al punto final del naranja de metilo.

El índice de saturación se calcula con la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned}
 SI &= \text{pH} - \text{pH}_s \\
 &= \text{pH} - (\text{pK}'_2 - \text{pK}'_s) + \text{pCa}^{++} + \text{pAlk} \quad (9)
 \end{aligned}$$

en donde:

pH = pH del agua

pH_s = pH del agua saturada del carbonato de calcio

pCa^{++} = logaritmo negativo de la concentración de ion calcio, en moles/litro.

pAlk = logaritmo negativo de la alcalinidad total, expresada en equivalentes/litro.

pK'_2 y pK'_s constantes empíricas (valores tabulados).

Un valor positivo para el índice de saturación indica que el agua está sobresaturada y precipitará carbonato de calcio; un valor negativo indica que el agua es corrosiva.

Se ha demostrado que este método es aplicable a aguas con una concentración total de sólidos de hasta 4000 ppm. Sin embargo, la mayoría de las salmueras de campos petroleros tienen un contenido de sales mayor de 4000 ppm. Mediante un método empírico Stiff y Davis extendieron la aplicación de esta ecuación

de Langelier a aguas con una elevada concentración de sal.

Indice de Estabilidad de Stiff y Davis.- Stiff y Davis derivaron experimentalmente, a diferentes concentraciones y diferentes temperaturas, el valor del término K en la ecuación de Langelier y desarrollaron un índice de estabilidad aplicable a salmueras. Este índice se determina de acuerdo con la ecuación:

$$SI = pH - K - pCa - pAlk \quad (10)$$

dónde:

SI = Índice de estabilidad

pH = pH del agua

pCa = logaritmo negativo de la concentración de ion calcio.

pAlk = logaritmo negativo de la alcalinidad total.

K = constante empírica utilizada para compensar las diferentes fuerzas iónicas y temperaturas.

Para facilitar el cálculo de dicho índice se utilizan los factores de la tabla No. 5, con los que se obtiene la fuerza iónica multiplicando la concentración de cada uno de los iones por el factor correspondiente y sumando los resultados.

Tabla No. 5.- Factores para convertir los resultados de un análisis de agua a fuerza iónica.

Ion	Factor, ppm	Factor, meq/litro
Na	2.2×10^{-5}	5×10^{-4}
Ca	5.0×10^{-5}	1×10^{-3}
Mg	8.2×10^{-5}	1×10^{-3}
Cl	1.4×10^{-5}	5×10^{-4}
HCO ₃	0.8×10^{-5}	5×10^{-4}
SO ₄	2.1×10^{-5}	1×10^{-3}

Utilizando la Figura No. 11 se determina el valor de K para las resistencias iónicas obtenidas y la temperatura dada. Los valores de $pAlk$ y pCa se obtienen de la Figura No. 12 determinada por Langelier. En esta forma se substituyen los valores de los términos en la ecuación, obteniéndose el índice de estabilidad. Un índice positivo indica tendencia incrustante y un índice negativo, tendencia a la corrosión

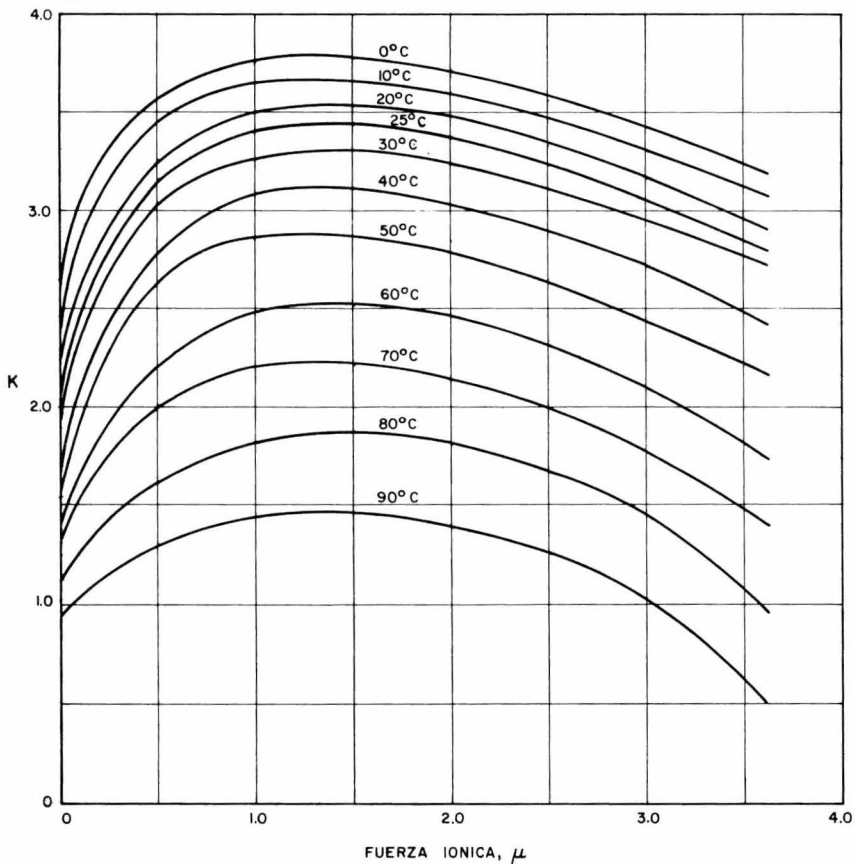


Fig.II - VALORES DE K A DIFERENTES FUERZAS IONICAS

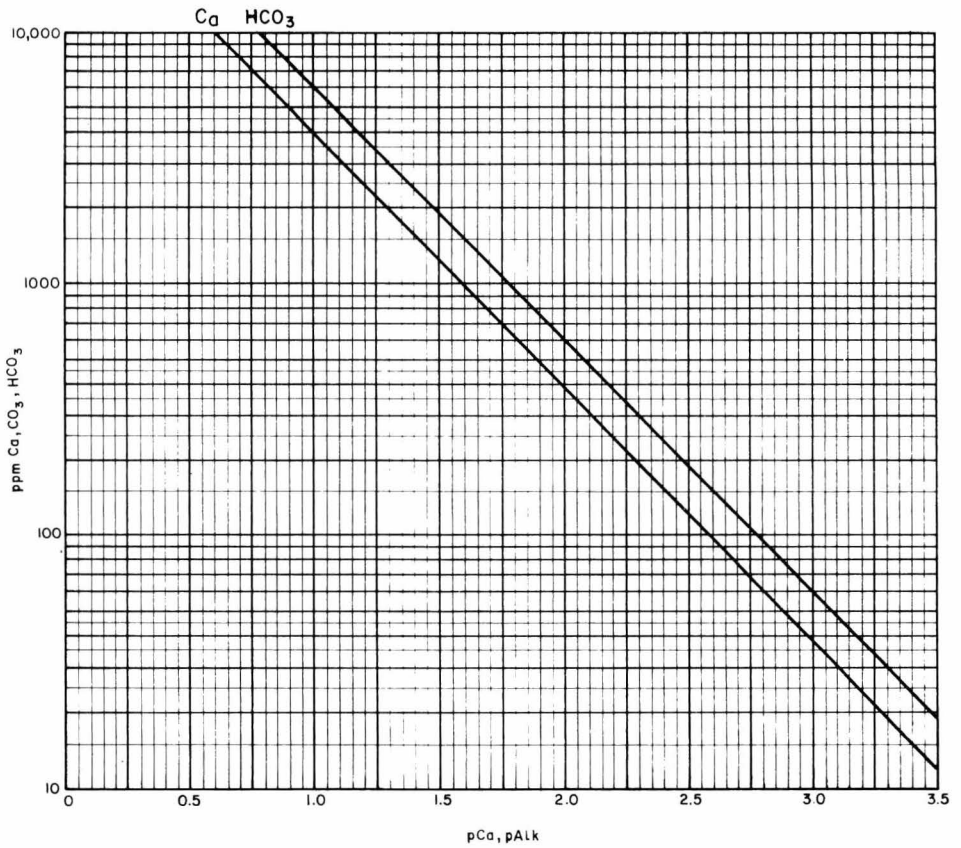


Fig. 12 - GRAFICA PARA CONVERTIR ppm DE CALCIO Y ALCALINIDAD EN pCa Y pAlk.

Índice de estabilidad de Ryznar.- Ryznar propuso un método para predecir la formación de incrustaciones de carbonato de calcio, de un agua particular, para lo cual desarrolló una ecuación empírica incluyendo la fuerza iónica del agua. El índice de estabilidad de Ryznar se calcula de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \text{Índice de Ryznar} &= 2 \text{ pH}_s - \text{pH} \\ &= 2 \left[(\text{pK}'_2 - \text{pK}'_s) - \log(\text{Ca}^{++}) - \log(\text{Alky}) \right. \\ &\quad \left. + 9.3 + \frac{2.5}{1 + 5.3 \sqrt{\mu} + 5.5 \mu} \right] - \text{pH} \quad \text{--- (11)} \end{aligned}$$

donde:

pH = pH del agua

pK'_2 y pK'_s = constantes empíricas (valores tabulados)

Ca^{++} = concentración de iones calcio, en ppm

pAlky = alcalinidad total, en ppm

μ = fuerza iónica de la solución.

Un agua cuyo índice es menor de 6.0 formará incrustaciones. Un índice de 6.0 a 7.0 corresponde a un agua que puede o no formar incrustaciones, y un agua cuyo índice es mayor de 7.0 es corrosiva.

Método de Stiff y Davis para predecir la tendencia de un agua a depositar sulfato de calcio.- Como se señaló anteriormente, la precipitación del sulfato de calcio ocurre con más frecuencia cuando se mezclan dos aguas incompatibles y la concentración de sulfato de calcio llega a ser mayor que su solubilidad. Stiff y Davis desarrollaron un método gráfico para determinar las concentraciones en que ocurre la precipitación del sulfato de calcio a diferentes condiciones.

Este método se basa en la determinación de la concentración de sulfato de --

calcio existente en un agua y el cálculo de su solubilidad a las condiciones dadas.

La solubilidad del sulfato de calcio se determina mediante la siguiente ecuación:

$$S = S_T * F_1 * F_2 * F_3 \quad \text{---} \quad (12)$$

donde:

S = solubilidad del sulfato de calcio bajo determinadas condiciones.

S_T = solubilidad del sulfato de calcio en agua destilada a la temperatura T. (Fig. 13)

F_1 = factor ion común o solubilidad del sulfato de calcio en presencia de un exceso de ion calcio o sulfato (Fig.14).

$$F_1 = \frac{\text{solubilidad del CaSO}_4 \text{ en presencia de ion común}}{\text{solubilidad del CaSO}_4 \text{ en agua destilada}}$$

F_2 = factor ion sodio o solubilidad del sulfato de calcio en presencia de ion sodio (Fig. 15)

$$F_2 = \frac{\text{solubilidad del CaSO}_4 \text{ en presencia de Na}^+}{\text{solubilidad del CaSO}_4 \text{ en agua destilada}}$$

F_3 = factor ion magnesio o solubilidad del sulfato de calcio en presencia de ion magnesio (Fig. 16)

$$F_3 = \frac{\text{solubilidad del CaSO}_4 \text{ en presencia de Mg}^{++}}{\text{solubilidad del CaSO}_4 \text{ en agua destilada}}$$

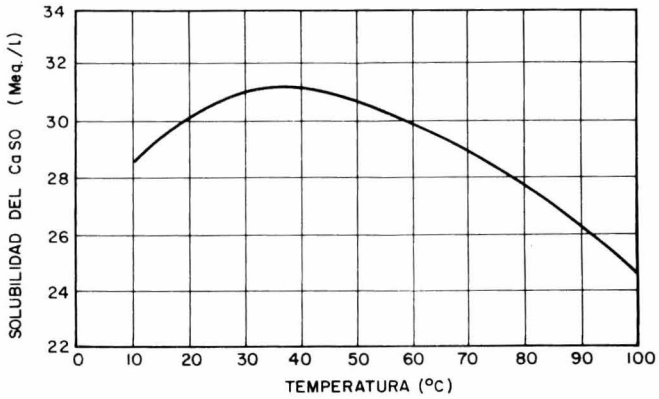


Fig. 13 - SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO EN AGUA DESTILADA A VARIAS TEMPERATURA. (S_T)

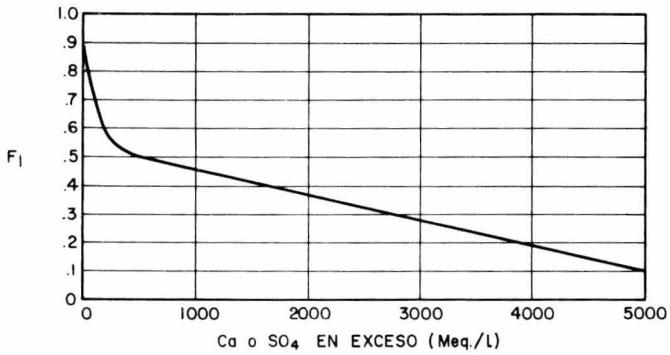


Fig. 14 - FACTOR ION COMUN, O SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO EN PRESENCIA DE UN EXCESO DE ION CALCIO O SULFATO

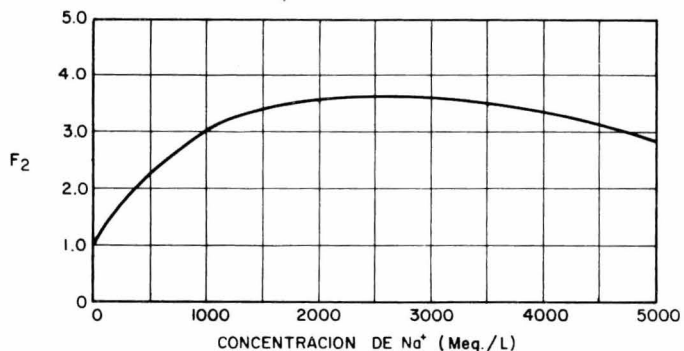


Fig. 15 - FACTOR ION SODIO O SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO EN PRESENCIA DE ION SODIO

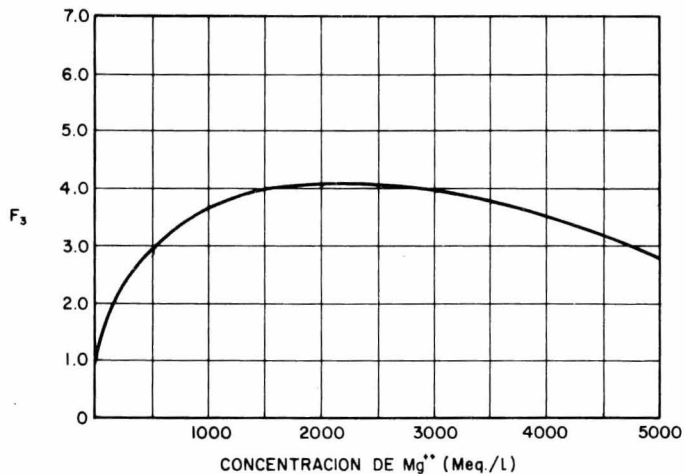


Fig. 16 - FACTOR ION MAGNESIO, O SOLUBILIDAD DEL SULFATO DE CALCIO EN PRESENCIA DE ION MAGNESIO

Una vez que se ha calculado la solubilidad del sulfato de calcio bajo diferentes condiciones, se construye una curva de solubilidad como se muestra en la Fig. 17. La precipitación del sulfato de calcio ocurrirá, a los porcentajes de mezcla de las dos aguas, en el punto donde la concentración exceda a la solubilidad. En el diagrama estos puntos están representados por el área sombreada.

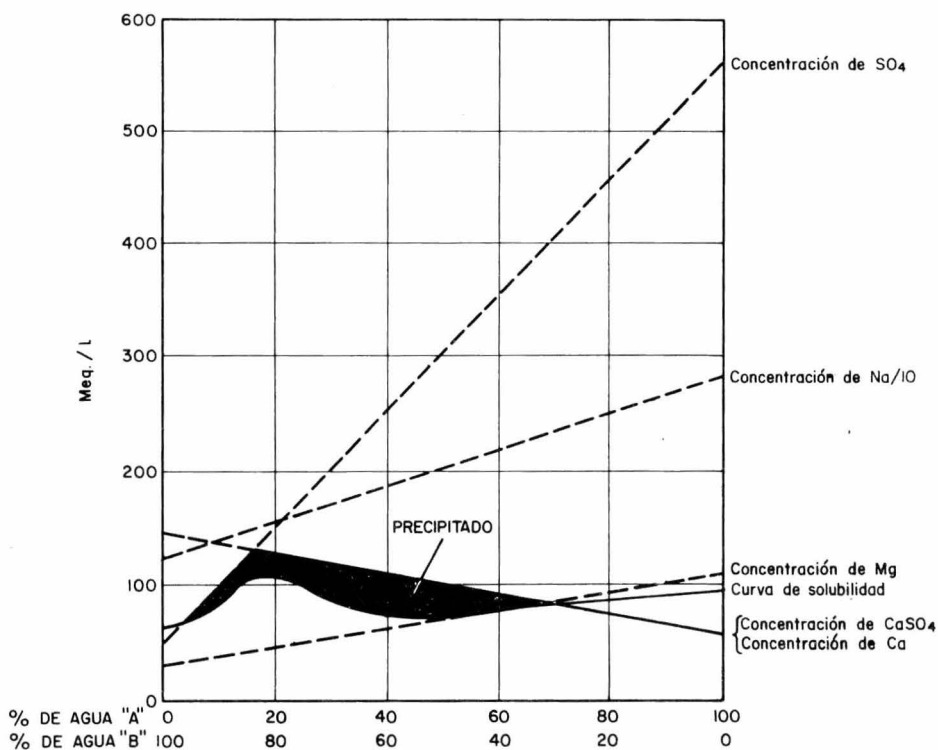


Fig. 17 = DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD, FORMACION DE DEPOSITOS DE SULFATO DE CALCIO CUANDO SE MEZCLAN DOS AGUAS.

Cuando la precipitación del sulfato de calcio se debe a la evaporación del solvente, la predicción de su depositación puede hacerse de acuerdo con la Fig. 18, graficando el contenido iónico del agua en estudio, contra el porcentaje de decremento en volumen. Se construyen las curvas de solubilidad y concentración de sulfato de calcio y se somborean las áreas de precipitación:

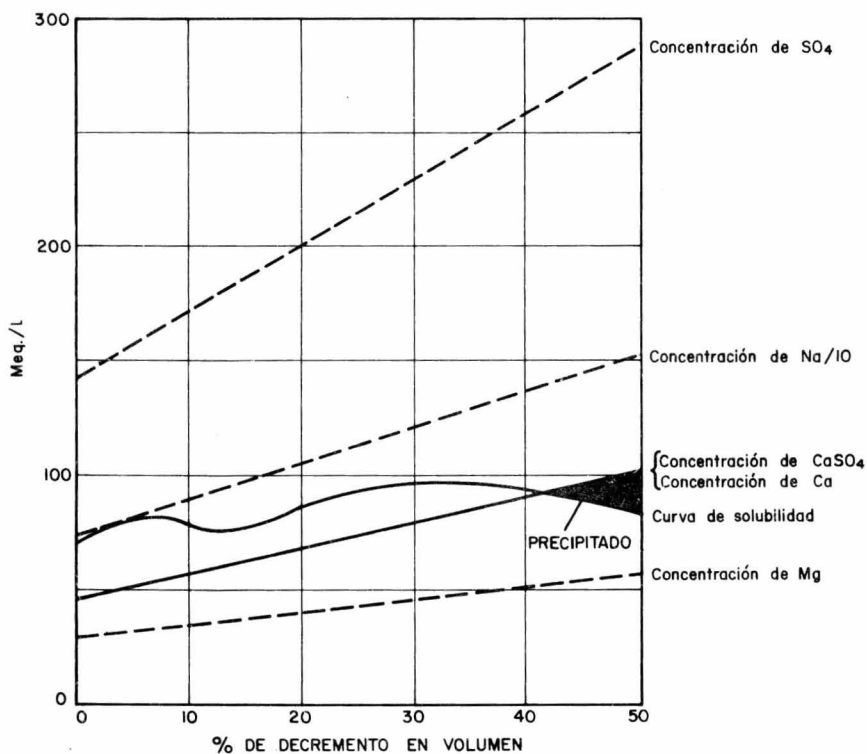


Fig. 18 - DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD, FORMACION DE DEPOSITOS DE SULFATO DE CALCIO CUANDO LA SOLUCION SE CONCENTRA

Cuando la disminución en la solubilidad del sulfato de calcio es causada por cambios en la temperatura, la predicción de la depositación de dicha sal se realiza en forma similar al caso anterior, graficando en la abscisa las diferentes temperaturas como se puede apreciar en la Fig. 19

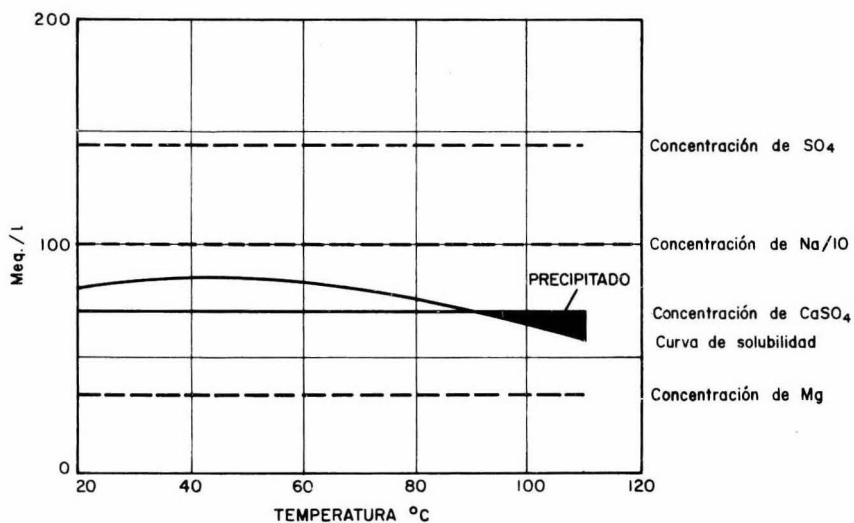


Fig.19 :- DIAGRAMA DE SOLUBILIDAD, FORMACION DE DEPOSITOS DE SULFATO DE CALCIO CON CAMBIOS DE TEMPERATURA

Método para predecir la incrustación del sulfato de bario.- La predicción de la solubilidad del sulfato de bario en salmueras de campos petroleros puede llevarse a cabo mediante el análisis del agua en estudio, determinando las concentraciones de bario y sulfato y calculando el producto de solubilidad - K'_{sp} .

$$K'_{sp} = [Ba^{++}][SO_4^{=}] \quad \text{---} \quad (13)$$

Si el producto de las concentraciones de bario y sulfato de un agua, a una concentración específica de cloruro de sodio, es menor que K'_{sp} de la Tabla 4, el agua no está saturada con sulfato de bario y si es mayor, precipitará el sulfato de bario.

II.4 REMOCION DE INCRUSTACIONES

Cuando se ha identificado una incrustación, por métodos de campo o análisis de laboratorio ⁽⁴⁶⁾, es necesario determinar la severidad del problema y seleccionar un método de remoción adecuado.

Las incrustaciones de carbonato de calcio son las más sencillas de eliminar, ya que se disuelven rápidamente en ácido clorhídrico al 5, 10 o 15%. Se pueden utilizar también soluciones de ácido acético, fórmico o sulfámico ⁽⁴⁷⁾.

El fierro y otros metales son atacados por el ácido clorhídrico y deben ser protegidos mediante la adición al ácido de 0.2 a 1% de un inhibidor de corrosión.

El fierro, proveniente de los productos de la corrosión, es tal vez, el problema más comúnmente encontrado en la remoción ácida de incrustaciones. La mayoría de las soluciones de ácido gastado, contienen compuestos de fierro disueltos, la concentración de los cuales varía considerablemente debido al tipo de in-

crustación eliminada y a las condiciones de la tubería. Para evitar la pre cipitación del fierro (como hidróxido) cuando el ácido llega a gastarse, - existen varios aditivos de los cuales se selecciona aquel que mantenga el - fierro en solución durante el tiempo necesario para evitar su reprecipita - ción. Algunos compuestos secuestran al fierro por un corto período de tiem po, mientras que otros lo hacen casi indefinidamente.

El cálculo requerido para el tratamiento, se basa en el tipo y espesor de la incrustación. Shryock y Knox ⁽⁴⁸⁾ han presentado tablas para determinar la cantidad de incrustación existente en el fondo del pozo. Esto, a su vez permite el cálculo de los volúmenes de solución de ácido necesarios para la remoción de la incrustación. En todos los casos se debe hacer un balance de costos y tiempo de control y seleccionar el tratamiento que cumpla las condi ciones específicas.

La remoción de los depósitos de sulfato de calcio es bastante difícil, a me nos que contengan suficiente carbonato, para que puedan ser desintegrados - por una solución ácida ⁽⁴⁹⁾. El sulfato de calcio solo es ligeramente solu - ble en ácido, por lo que los depósitos, compuestos principalmente de este - mineral, deben ser removidos mediante otros métodos. En general, existen - dos métodos de remoción de sulfato de calcio que comprenden la conversión de la incrustación, con la subsecuente eliminación por tratamiento con áci do, y la quelación.

Hay dos tipos de agentes de conversión, comúnmente utilizados para remoción de incrustaciones de sulfato de calcio. Estos convertidores incluyen solu - ciones de carbonato e hidróxidos y los convertidores orgánicos ⁽⁵⁰⁾.

Las soluciones de carbonato son efectivas únicamente en depósitos ligeros y delgados. Atacan la incrustación por reacción de superficie. En teoría, el

carbonato en solución intercambia con los iones sulfato y deja un depósito de carbonato que después se eliminan con ácido. Este tipo de tratamiento es económico pero no efectivo sobre incrustaciones duras comúnmente encontradas en el equipo de fondo del pozo.

Las soluciones convertidoras de hidróxidos son más efectivas sobre las incrustaciones duras de sulfato de calcio. El primer tratamiento con estas soluciones de hidróxidos, es bastante efectivo; sin embargo, retratamientos subsecuentes bajan de eficiencia ya que los depósitos van siendo menos permeables a la solución cáustica. Esto siembra un depósito incrustado que no es removido en el posterior tratamiento con hidróxido.

(25)
Smith y Nolan , realizaron pruebas con varias soluciones cáusticas para determinar el agente de remoción de sulfato de calcio más efectivo, encontrando que inicialmente el hidróxido de potasio convierte la incrustación mucho más rápido que el hidróxido de sodio. Sin embargo, los productos de conversión del hidróxido de potasio (Ca(OH)_2) tienden a inhibir la velocidad de la reacción. El hidróxido de sodio parece penetrar la incrustación más efectivamente; sin inhibir su proceso de conversión. El hidróxido de potasio también mostró una inesperada disminución en la eficiencia de remoción, a concentraciones entre 10 y 45% lo cual no sucedió con el hidróxido de sodio.

Los convertidores orgánicos, como citrato de sodio, glicolato de potasio y acetato de potasio, difieren de los inorgánicos en que no se requiere una etapa de acidificación para remover los productos de reacción. Los productos de reacción de estos compuestos orgánicos con las incrustaciones tienden a desprenderla de la superficie formando una suspensión o lodo bombeable que puede ser circulado hacia la superficie. Debido a esta acción de -

desprendimiento hay una mayor penetración en el depósito. Las cantidades residuales del producto de reacción, pueden ser eliminadas como una dispersión -- con el agua producida, una vez que se restablece la producción. En ocasiones, después del tratamiento de remoción sigue una etapa de acidificación para estimular el pozo, ésto asegura la remoción de cualquier remanente del producto de reacción, ya que es soluble en ácido.

Los agentes quelantes, principalmente las sales de los ácidos etilen diamin - tetraacético, conocido como EDTA y del ácido nitril triacético (NTA), proporcionan el método más efectivo de remoción de incrustaciones de sulfato de calcio.

El EDTA es un agente quelante que, bajo condiciones adecuadas forma un complejo soluble y estable con la mayoría de las sales de calcio y otros metales - polivalentes. La reacción de quelación es lenta, pero es el único método realmente efectivo para remover depósitos laminados y duros.

Los tratamientos con EDTA son más costosos que los de tipo convertidor, sin embargo, son más aplicables en la remoción de sulfato de calcio de una fractura o una formación donde el precipitado de reacción sólido pudiera causar taponamiento.

La cantidad de EDTA necesaria para quelar 1 ppm de ion calcio depende de la sal de sodio del EDTA que se utiliza y la cantidad de moléculas de agua de cristalización que contenga.

(51)
Charleston reportó el uso de una sal de sodio del EDTA como un método - de campo económico y efectivo para restaurar la productividad de pozos incrustados con sulfato de calcio. La reacción se aceleró por calentamiento, mediante la circulación de aceite previamente calentado, y por la adición -

al EDTA utilizado de agentes humectantes aniónicos o no iónicos y un agente penetrante, con el objeto de remover la película de aceite y permitir el -- contacto directo de la solución de EDTA con la incrustación.

Un problema que permanece sin resolver es la remoción de incrustaciones de sulfato de bario. Estos depósitos son muy duros, altamente cristalinos y resistentes a los agentes químicos normalmente utilizados en la remoción de - incrustaciones.

Con estas incrustaciones de sulfato de bario es necesario recurrir a los métodos mecánicos de remoción, los cuales tienen uso restringido ya que únicamente pueden aplicarse cuando la incrustación que se trata de desprender se encuentra accesible a herramientas especiales.

Los métodos mecánicos de remoción comprenden el uso de herramientas tales como barrenas y escariadores para desprender la incrustación de líneas superficiales o subsuperficiales.

Cuando las perforaciones se encuentran selladas por la incrustación de sulfato de bario, el método más efectivo es la reperforación, el chorro hidráulico, o bien, la utilización de explosivos.

Todos los métodos de remoción no eliminan el problema en sí mismo. Aun en -- los casos en que los depósitos incrustados son eliminados totalmente y la producción se restaura a la normalidad, el pozo se incrusta nuevamente en unos cuantos meses y la producción declina rápidamente a niveles antieconómicos. Además, los tratamientos de remoción son costosos y llevan tiempo. Es mucho **mejor** prevenir la depositación de incrustaciones mediante el uso de agentes químicos o por métodos de tratamiento de aguas, que depender de los métodos de remoción de incrustaciones.

II.5 PREVENCIÓN DE LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES

Cuando se ha determinado la posibilidad de formación de una incrustación, así como los factores que promueven su depositación, la solución más práctica es eliminar las causas. Si la incrustación se forma como resultado de la mezcla de aguas incompatibles, el aislamiento de estas aguas puede ser la solución al problema.

Si no se pueden eliminar las causas de la depositación de una incrustación, el camino a seguir es la utilización de otro método de prevención.

La formación de una incrustación puede prevenirse por dos métodos:

- 1) Control de pH,
- 2) Uso de inhibidores de incrustación.

La aplicación del primer método está limitada a los pozos de inyección y equipo superficial, donde se puede utilizar ácido para disminuir el pH del agua. Este tipo de tratamiento estabiliza el bicarbonato y bisulfato, por abatimiento del pH. Sin embargo, esto tiende a establecer un medio ambiente corrosivo. En la mayoría de los casos, resulta más efectiva la aplicación de compuestos químicos que poseen propiedades de inhibición de incrustación.

CAPITULO III

INHIBIDORES DE INCRUSTACION

III.1 DEFINICION Y MECANISMO DE INHIBICION

Un inhibidor de incrustación es un producto químico que impide el desarrollo y precipitación de los cristales que forman un depósito de sales.

En general, los inhibidores de incrustación, dependiendo de sus características (25,52) químicas, trabajan en dos formas ;

- 1) Formando complejos solubles al combinarse con los iones que tienden a precipitar.
- 2) Modificando el crecimiento de los cristales, permitiendo la nucleación, pero impidiendo su posterior crecimiento.

Con respecto al primer mecanismo, el aditivo forma complejos estables y solubles, con uno de los iones de la fase precipitante. Esto propicia una reducción en la concentración efectiva de iones libres en solución, por lo que se incrementa su solubilidad. En otras palabras, se presenta una reacción estequiométrica entre los aditivos secuestrantes (inhibidores de incrustación) y los cationes presentes en la solución. Este mecanismo de inhibición de precipitación de sales, es económico cuando la concentración de los iones incrustantes es muy pequeña. Sin embargo, si la concentración es relativamente grande, la inhibición por este mecanismo resulta antieconómica, puesto que se requieren relaciones 1:1, 2:1 o aun mayores, de agente quelante a iones incrustantes.

El segundo mecanismo mencionado, resulta más económico y ocurre cuando el inhibidor forma una película que cubre el núcleo microcristalino, inhibiendo su

posterior crecimiento.

Los productos químicos que trabajan bajo este mecanismo, propician que unas - cuantas partes por millón, estabilicen cientos de miles de partes por millón del catión formador de la incrustación. La actividad de superficie y la forma ción de película sobre pequeñas partículas, depende del carácter iónico del aditivo. Se han efectuado numerosos estudios (53-55) para ayudar a entender - los fenómenos implicados en este mecanismo. Estos estudios han demostrado la existencia de áreas preferenciales de adsorción (56), probablemente sobre pla nos de núcleo ricos en iones positivos.

(49) Se ha determinado que cuando las moléculas se combinan para formar un -- cristal, los iones de aditivo son atraídos hacia la superficie del cristal in cipiente; con lo que aparentemente se detiene el posterior desarrollo del nú cleo cristalino y se impide la formación de un nuevo cristal. Lo anterior da como resultado una disminución en la velocidad de cristalización, cambiando la forma del cristal e incrementando la solubilidad por la formación de partí culas de muy pequeñas dimensiones (57-59). Los microcristales permanecerán en suspensión en forma coloidal y no formarán depósitos incrustantes.

En general, los inhibidores que trabajan bajo este mecanismo presentan lo que se conoce como efecto "THRESHOLD" (60).

Efecto "THRESHOLD".- Las propiedades "Threshold" de los inhibidores de incrus tación, son diferentes a las propiedades secuestrantes de estos productos. La diferencia principal radica en que el comportamiento "Threshold" se efectúa en superficies sólidas o sitios activos del núcleo microcristalino (61). En cambio, la acción secuestrante comprende una reacción en solución, donde es tán presentes iones complejos y no pequeñas partículas. Otra importante dife rencia entre la inhibición y la quelación o secuestación es que un sistema

incrustante que está inhibido, permanece termodinámicamente inestable; el sistema está controlado cinéticamente (62,52)

En raras ocasiones se alcanza el equilibrio. Esto ocurre cuando la concentración en solución, de los iones que forman la incrustación es casi la misma que un sistema no inhibido (56)

Estos efectos, secuestrante y "Threshold", también pueden diferenciarse en términos de la relación de inhibidor a aniones y cationes que forman la incrustación y las reacciones resultantes. Considerando qué sucede con la adición del inhibidor a un agua conteniendo los componentes aniónicos y catiónicos que forman una incrustación, se puede observar lo siguiente:

- 1) Cuando se añaden al agua unas cuantas partes por millón de los inhibidores "Threshold", no ocurre interacción o precipitación entre el inhibidor y los componentes iónicos del agua. Este es el rango de concentración "Threshold" y existe cuando la relación de concentraciones del inhibidor a cationes que forman la incrustación, es de 0.5:1 o menor.
- 2) Cuando la relación de peso del inhibidor a catión que forma la incrustación se incrementa de 2:1 a 5:1, aparece una turbidez y precipitación, como resultado de la reacción entre el catión y el inhibidor. A medida que se añade más inhibidor, el precipitado se redisuelve lentamente y la solución llega a ser clara a una relación de 7:1 a 10:1. Esta es la zona secuestrante donde el inhibidor forma un complejo soluble con el catión, impidiendo que éste reaccione con los precipitantes aniónicos.

A pesar de lo expuesto anteriormente, se debe tomar en cuenta que la concen

tración de inhibidor requerida para mantener en solución determinada cantidad de iones incrustantes, no es una constante.

Esta magnitud varía y depende de tres principales factores ⁽⁶³⁾ :

- 1) Nivel de sobresaturación
- 2) Temperatura
- 3) Composición química de la incrustación y del inhibidor de incrustación.

Nivel de sobresaturación.- Debido al importante papel de la sobresaturación en todas las fases del proceso de cristalización, la efectividad de los inhibidores de incrustación está fuertemente influenciada por el nivel de sobresaturación.

La principal fuerza que maneja la nucleación y el crecimiento de los cristales, es el nivel de sobresaturación. Este efecto es tan pronunciado que aun el mecanismo de crecimiento del cristal, cambia con el grado de sobresaturación ⁽⁶⁴⁾ . La morfología de los cristales precipitados y la distribución del tamaño del cristal es una función compleja de la sobresaturación.

Si la sobresaturación tiene gran efecto sobre la velocidad de nucleación y el inhibidor previene la cristalización, suprimiendo la nucleación, el resultado es una disminución en la eficiencia del inhibidor al incrementar la sobresaturación. Por lo tanto, a mayor sobresaturación, debe ser mayor la concentración de inhibidor necesaria para producir la precipitación de una incrustación.

Temperatura.- La sobresaturación, a su vez, entre otros parámetros, es una función de la temperatura; por lo tanto la temperatura también tiene gran influencia sobre la acción de los inhibidores de incrustación. La efectivi-

dad del inhibidor disminuye al incrementarse la temperatura, por lo que las concentraciones necesarias para inhibir, también se incrementan. Esta relación "temperatura-efectividad" es diferente para cada inhibidor y cambia -- con la composición química de la incrustación. Cada inhibidor presenta una temperatura crítica, arriba de la cual no hay inhibición. A medida que se incrementa la sobresaturación, disminuye la temperatura a la cual se presenta la inhibición.

Composición química de la incrustación y del inhibidor de incrustación.- La composición química de la incrustación y del inhibidor también tienen un - marcado efecto sobre las concentraciones de producto necesarias para inhibir la formación de una incrustación. No todos los inhibidores tienen la misma eficiencia. Vetter ⁽⁶³⁾ realizó un estudio comparativo sobre el efecto de las tres principales familias químicas de inhibidores, (Polímeros, - Esteres de ácido fosfórico y Fosfonatos) sobre las incrustaciones más comunes (CaCO_3 , BaSO_4 y CaSO_4) encontrando los siguientes resultados:

Polímeros.- Bastante efectivos en la inhibición de BaSO_4 , menos en CaCO_3 y una inhibición aun menor en el caso del CaSO_4 .

Esteres.- Bastante efectivos en la inhibición del CaSO_4 y un poco menos en el BaSO_4 ; menos eficiencia en la inhibición del CaCO_3 inefectivos a elevadas temperaturas.

Fosfonatos.- Estos compuestos son los mejores inhibidores de incrustación de CaCO_3 . También son buenos inhibidores de CaSO_4 y BaSO_4 aun a elevadas temperaturas.

III.2 CLASIFICACION DE INHIBIDORES DE INCRUSTACION

Hace varios años, en un estudio sobre la cristalización de sulfato de estron

cio, se observó que cuando se prepararon las soluciones con agua desionizada, fue muy lenta la velocidad de crecimiento de los cristales sembrados. Además, se observó que la reacción de cristalización se detuvo cuando sólo se había cristalizado el 25% del SrSO_4 . Fue evidente que las resinas de intercambio iónico utilizadas para la preparación del agua desionizada, fueron efectivas en la casi completa inhibición del crecimiento de los cristales del sulfato de estroncio.

(65)
En los años treinta, Resenstein observó que pequeñas cantidades de polifosfatos retardaron efectivamente la precipitación del carbonato de calcio. En 1939, Hatch y Rice (60) y otros (66,67), reconocieron que estos polifosfatos estabilizaron el carbonato de calcio mediante una reacción de superficie. Al mismo tiempo aparecieron las primeras publicaciones sobre la aplicación de campo de estos polifosfatos en el área Bradford (68,69), en los campos del norte de Oklahoma y sobre la costa del Golfo (70).

El primer progreso real sobre inhibidores de incrustación apareció en 1957 (71), en que se publicó un trabajo acerca del uso de fosfatos de solubilidad controlada, en una operación de fracturamiento hidráulico. Feathersen y colaboradores (72) en 1958, definieron las propiedades químicas de varios fosfatos, y en especial, de los fosfatos de solubilidad controlada. Esto trajo como consecuencia su empleo exhaustivo en la mayoría de los campos con problemas de incrustaciones. Sin embargo, los inhibidores tipo fosfato inorgánico, presentaron varios inconvenientes y a finales de 1957 y mediados de 1968 se desarrollaron nuevos productos en forma líquida, que resolvieron muchos de los problemas presentados con la aplicación de los fosfatos inorgánicos sólidos. Entre los inhibidores de incrustación líquidos, se encuentran los polímeros, ésteres de ácido fosfórico, alquil y aril sulfonatos, agentes quelantes y los fosfonatos.

Para hacer una breve revisión de los inhibidores de incrustación, en forma convencional y de acuerdo con la forma física en que se presentan, se clasi-

fican en:

- 1) Inhibidores de incrustación sólidos.
- 2) Inhibidores de incrustación líquidos.

III.2.1 INHIBIDORES DE INCRUSTACION SOLIDOS.- Entre éstos se encuentran los polifosfatos y fosfatos de solubilidad controlada.

Los polifosfatos más ampliamente usados como inhibidores de incrustación -- son los polimetafosfatos inorgánicos. Los polimetafosfatos originalmente -- utilizados, son las sales de sodio de los ácidos metafosfóricos, entre los que se encuentran el pirofosfato tetrasódico ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), trifosfato de sodio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), tripolifosfato trisódico ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) y el hexametrafosfato de sodio ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$). Este último es uno de los más valiosos compuestos comerciales para tratamiento de aguas (60,69,70); muchas de sus características pueden ser alteradas sustituyendo el sodio por otro metal, con lo que se obtienen los fosfatos de solubilidad controlada, conocidos también como fosfatos dimetálicos o molecularmente deshidratados. En apariencia, estos productos son sólidos claros, no tóxicos y no irritantes. Químicamente, los fosfatos de solubilidad controlada son fusiones de fosfatos de sodio-calcio, sodio-magnesio o sodio-zinc, con lo que se obtienen combinaciones de óxidos de calcio, zinc o magnesio, con óxido de sodio y pentóxido de fósforo --- ($\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5$; $\text{Na}_2\text{O}:\text{MgO}:\text{P}_2\text{O}_5$; $\text{Na}_2\text{O}:\text{ZnO}:\text{P}_2\text{O}_5$). Cada metal sustituido imparte diferentes propiedades. Se pueden obtener otras combinaciones, variando la relación de óxidos metálicos o las técnicas de manufactura.

Tanto los polifosfatos, como los fosfatos dimetálicos inhiben la incrustación adsorbiéndose sobre la superficie del núcleo cristalino, con lo que previenen el crecimiento del cristal y la depositación de una incrustación.

Propiedades de los fosfatos de solubilidad controlada.- Hay tres grupos de -

factores que influncian la velocidad de solución (solubilidad) de los fosfa-
(73)
tos de solubilidad controlada :

- 1) Composición química.
- 2) Tamaño de partícula
- 3) Temperatura y naturaleza de la salmuera.

El efecto de la composición química sobre la velocidad de solución, se muestra en la Fig. 20. A medida que aumenta el porcentaje del óxido de calcio en la fórmula generalizada $\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, la velocidad de solución declina rápidamente.

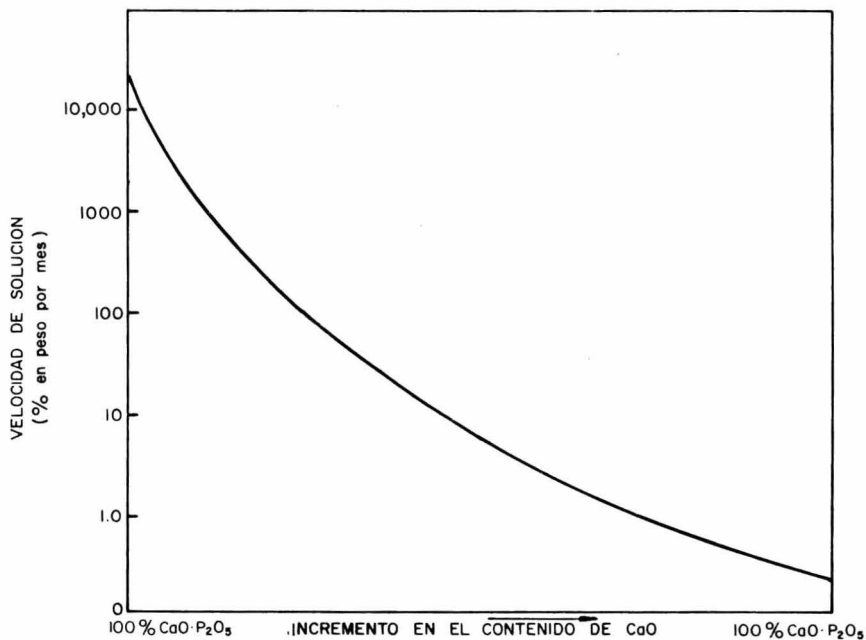


Fig. 20 - VELOCIDAD DE SOLUCION DEL SISTEMA DE SOLUBILIDAD CONTROLADA $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ COMO UNA FUNCION DE LA COMPOSICION QUIMICA.

Como con otras sustancias solubles, la velocidad de solución de estos fosfatos de solubilidad controlada es proporcional al tamaño de partícula o al área de superficie expuesta al agua. Al ser más pequeño el tamaño de partícula, es mayor el área de superficie. En la Fig. 21 se presenta este efecto para un fosfato dimetálico, observándose una fuerte elevación en la velocidad de solución, a medida que disminuye el tamaño de partícula

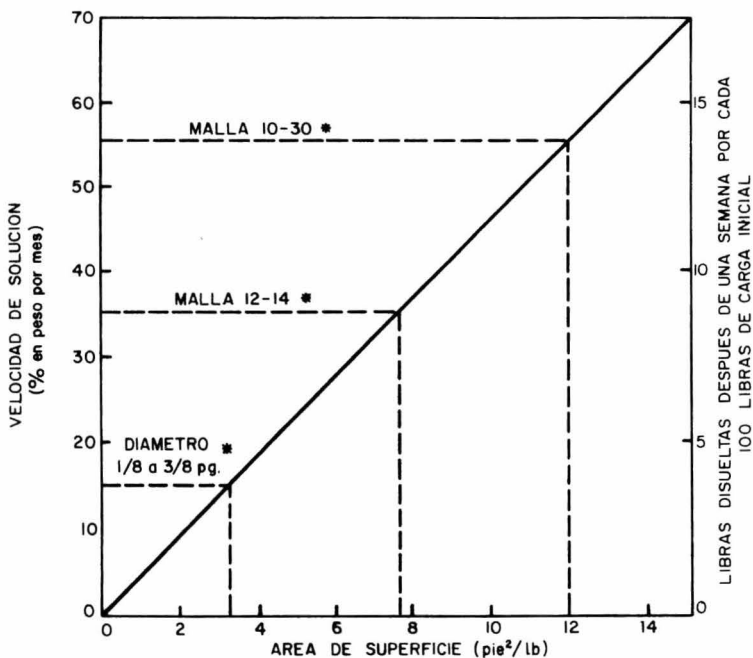


Fig. 21- VELOCIDAD DE SOLUCIÓN DEL SISTEMA DE SOLUBILIDAD CONTROLADA $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ COMO UNA FUNCIÓN DEL ÁREA DE SUPERFICIE POR LIBRA

(* Tamaño de partícula)

La temperatura tiene una gran influencia sobre la velocidad de solución. La Fig. 22 muestra que la velocidad de solución de los fosfatos dimetálicos se incrementa en un 35% por cada 10°F de elevación en la temperatura de la salmuera.

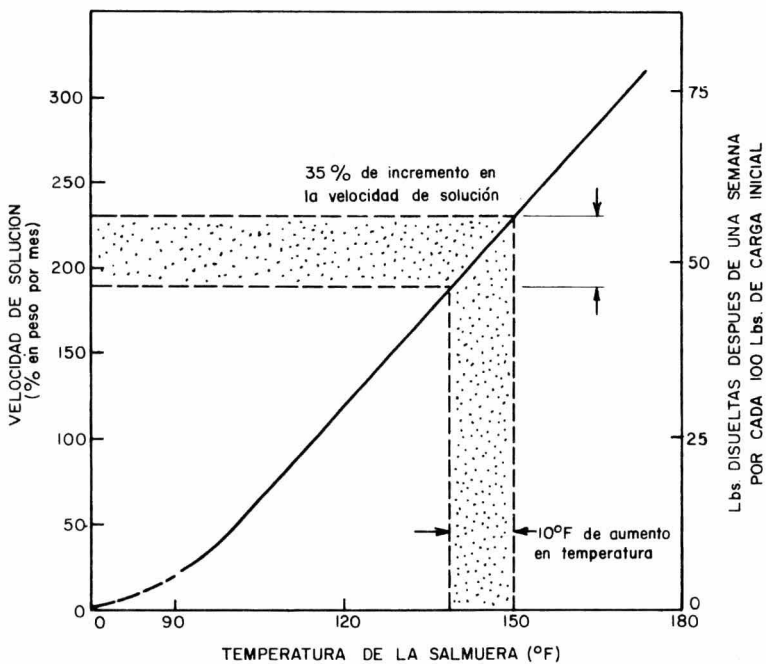


Fig.22 - VELOCIDAD DE SOLUCION DEL SISTEMA DE SOLUBILIDAD CONTROLADA, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, COMO UNA FUNCION DE LA TEMPERATURA DE LA SALMUERA

Es posible ajustar la velocidad de solución para el sistema $\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ en un amplio rango de temperatura y características de una salmuera, mediante la selección de una combinación adecuada de composición química y tamaño de partícula.

La naturaleza de la salmuera también tiene un efecto sobre la velocidad de solución de los fosfatos. Como se muestra en la Fig. 23, los incrementos en el contenido de cloruros de una salmuera, incrementan la velocidad de solución. Esta velocidad se incrementa en un 65% por cada incremento de 2000 ppm en el contenido de cloruros. Este efecto disminuye a concentraciones de cloruros mayores de 15000 ppm.

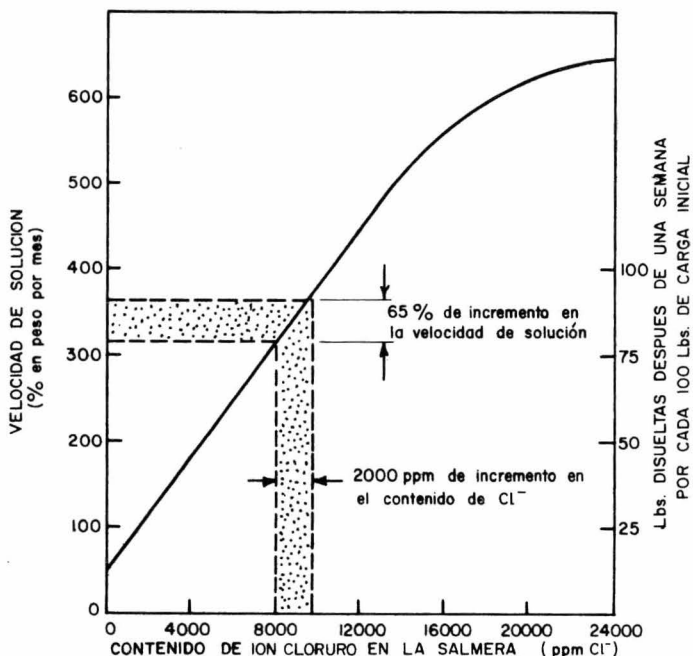


Fig.23 - INFLUENCIA DE LA CONCENTRACION DE ION CLORURO SOBRE LA VELOCIDAD DE SOLUCION DEL FOSFATO DE SODIO-CALCIO, A UNA DUREZA CERO

Es posible tener un sobretratamiento cuando se disuelve en la salmuera un exceso del fosfato de solubilidad controlada. Si el contenido de sólidos disueltos en una salmuera es elevado, puede ocurrir la precipitación del fosfato. - La Fig. 24 ilustra el efecto de los sólidos totales disueltos sobre la cantidad de fosfato que una salmuera mantendrá en solución verdadera. Es importante notar que no ocurrirá reprecipitación hasta que la concentración de fosfato exceda al requerimiento normal para un tratamiento "threshold" ⁽⁷²⁾.

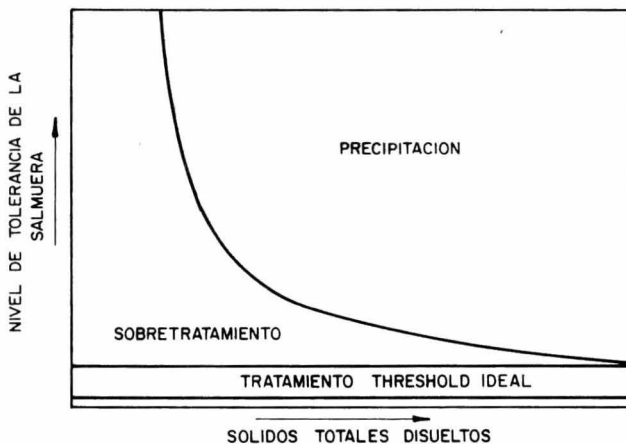
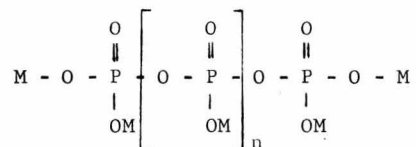


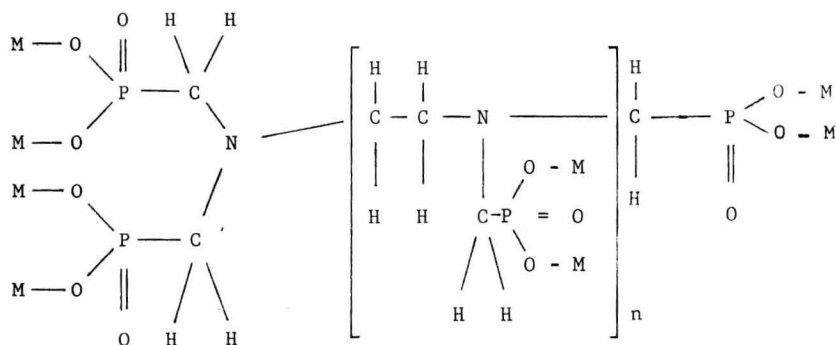
Fig.24 - EFECTO DE LOS SOLIDOS TOTALES DISUELTOS SOBRE LA CANTIDAD DE FOSFATO DE SOLUBILIDAD CONTROLADA QUE UNA SALMUERA MANTENDRA EN SOLUCION VERDADERA.

etiliden difosfonato. Ambos, polifosfatos inorgánicos y las sales de los ácidos amino alquilen fosfónicos, tienen estructuras tipo polímero. Los polifosfatos tienen en su estructura, grupos repetidos - P - O - P - y el polímero puede representarse en la siguiente forma:

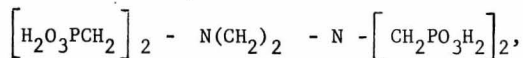


Cuando la unidad polimérica, n, es igual a uno, la composición es la forma pirofosfato y cuando n es igual a dos, la composición se identifica como el ---tripolifosfato ($Na_5P_3O_{10}$).

La estructura de los amino alquilen fosfonatos tiene unidades repetidas - - - N - C - P -, con la siguiente estructura polimérica:



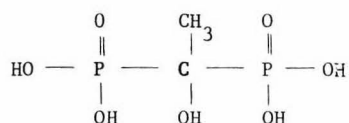
Cuando n es igual a cero, la estructura representa el amino metilen fosfonato. En la composición del ácido etilen diamin tetrametilenfosfónico - - -



n = 1. Se han investigado composiciones poliméricas con unidades repetidas, (61) en las que n=14, encontrándose que poseen magníficas propiedades de

inhibición de incrustación.

La composición del ácido difosfónico, tiene los mismos grupos activos, - PO(OH)₂ (80), que los ácidos amino alquilen fosfónicos, pero los grupos fosfonatos están unidos por un arreglo - P - C - P - y tiene la fórmula:



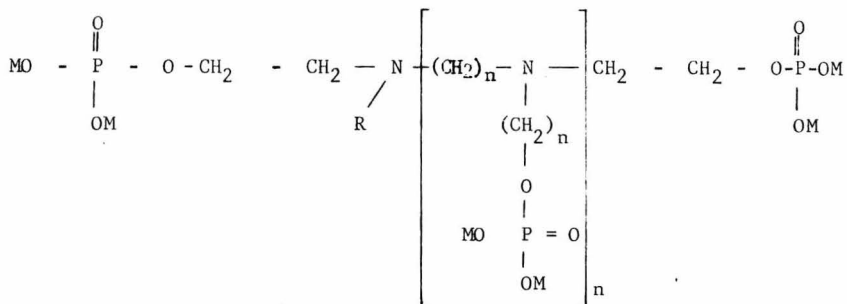
Se pueden formar las sales de los ácidos fosfónicos o difosfónicos, combinándolos con muchos cationes monovalentes y polivalentes, con lo que se disminuye la velocidad de solución de los fosfonatos, permitiendo una lenta liberación del fosfonato activo.

Estos productos inhiben la formación de incrustaciones modificando el crecimiento de los cristales de CaCO₃, BaSO₄ y CaSO₄, al adsorberse sobre -- ciertos sitios del núcleo microcristalino (53,81).

Los fosfonatos pueden formularse en productos líquidos concentrados en un amplio rango de valores de pH de la solución. Debido al arreglo P - C, los fosfofonatos tienen una estabilidad a la temperatura, considerablemente mayor - que los polifosfatos. Además, los productos de degradación de los fosfonatos no afectan al fosfonato activo como sucede cuando los productos de degradación de los polifosfatos coexisten con el plifosfato activo.

Esteres de ácido fosfórico.- Existe una gran variedad de ésteres de ácido fosforífico que poseen propiedades de inhibición de incrustación. Los compuestos de este tipo más utilizados son: los ésteres fosfóricos de hidroxilaminas - (81,83). Las hidroxilaminas tienen por lo menos uno de los hidroxilos reemplazados por grupos éster de fosfato, derivados del ácido polifosfórico. La es-

estructura de estos ésteres tiene unidades repetidas - N - C - O - P con la siguiente fórmula general:



Las hidroxilaminas pueden ser relativamente simples, como dietanol o trietanol amina, o bien, aminas más complejas como las mono o poliaminas oxialquiladas. Los compuestos derivados de aminas conteniendo más de un grupo hidroxilo, y especialmente, aquellos con 3 a 6 hidroxilos, son más efectivos y pueden utilizarse a menores concentraciones.

También se han encontrado efectivos algunos ésteres fosfóricos de polioles (84) y nonil fenol etoxilado (85).

La unión - C - O - P -, común a todos los ésteres del ácido fosfórico en un arreglo estructural más estable que el correspondiente a los polifosfatos inorgánicos. Pueden formularse como productos líquidos concentrados en amplios rangos de pH de la solución y no se revierten a ortofosfato. Al igual que los fosfonatos, trabajan modificando el crecimiento de los cristales incrustantes. Sin embargo, pierden sus propiedades a elevadas temperaturas y pueden formar emulsiones estables al estar en contacto con el aceite crudo (63).

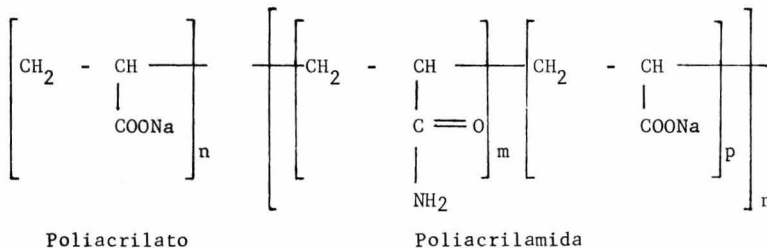
Polímeros.- Otra importante clase de inhibidores líquidos comprende los polímeros orgánicos, sintéticos y naturales.

Los productos sintéticos más utilizados son los polímeros del ácido acrílico y meta acrílico (86).

Los más efectivos son los primeros, entre los que se encuentran: 1) los poliacrilatos de sodio con un peso molecular de 1000 a 15000, y 2) los polímeros acrílicos conteniendo grupos amida y carboxilo en una relación de 1 a 4 -- grupos amida por cada 6 a 9 grupos carboxilo y un peso molecular de hasta 40000 (87).

Ambos son polielectrolitos solubles en agua; a elevadas concentraciones forman soluciones con alta viscosidad. Sus soluciones acuosas trabajan bien en un intervalo amplio de pH y temperatura y son compatibles con la mayoría de las salmueras y aceites crudos.

La estructura de sus monómeros es la siguiente:



Estos polímeros inhiben la formación de una incrustación en la etapa de nucleación, retardando el crecimiento de los cristales incrustantes (63).

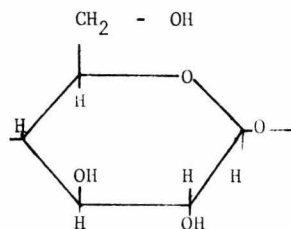
Los polímeros orgánicos naturales que inhiben la depositación de sales son los taninos, ligninas y algunos derivados de celulosa, los taninos y ligninas son compuestos poliméricos con varios anillos bencénicos y grupos hidroxilo. Se cree que el tamaño molecular y los grupos hidroxilo son los responsables de las propiedades de prevención de incrustación de estos aditivos (88).

Con respecto a los derivados de celulosa, son polímeros de largas cadenas con-
sistentes de unidades de configuración isomérica con uniones éster. Jones (89)
realizó un estudio comparativo sobre la eficiencia de inhibición de una varie-
dad de estas substancias orgánicas que forman soluciones coloidales en agua.
A bajas concentraciones ningún producto fue efectivo para inhibir el crecimien-
to de los depósitos. Sin embargo, la incrustación formada en presencia de ta-
les coloides, es más suave y, por lo tanto, se elimina más fácilmente. Unica-
mente la carboximetil celulosa proporcionó excelentes resultados en las prue-
bas con sulfato de calcio. Esto es sorprendente en vista de la similitud es-
tructural de los productos probados (Fig. 25)

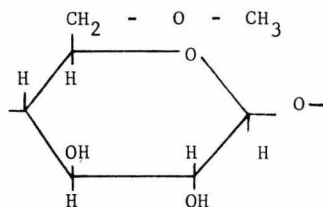
Compuesto

Unidad Básica

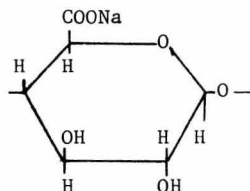
Celulosa o
guar (ramificada)



Metil celulosa



Alginato de sodio



Carboximetil celulosa
de sodio

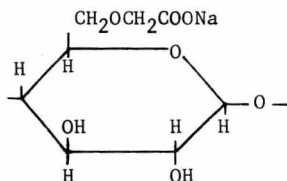


Figura 25. Unidades estructurales básicas de algunos coloides.

La goma guar difiere de la celulosa en que posee ramificaciones en las unidades alternas. La metil celulosa tiene un grupo metoxi sustituido en el 30% de los hidroxilos. El alginato de sodio contiene el grupo carboxilo en

la posición cinco. La importante diferencia probablemente radica en el grupo carboximetil y el peso molecular, ya que no todos los tipos de carboximetil celulosa son igualmente efectivos.

Estos aditivos retardan el crecimiento de los cristales incrustantes haciendo que permanezcan dispersos y en solución aparente. Debido a la elevada viscosidad de sus soluciones concentradas y la pérdida de efectividad por descomposición bacteriana, estos productos tienen un uso restringido.

Ambos, polímeros sintéticos y naturales tienen una mayor aplicación como inhibidores de incrustación en sistemas de enfriamiento de agua, calentadores, superficies calientes (en la generación de vapor), etc.

III.3 TECNICAS DE APLICACION.- No basta que el inhibidor tenga excelentes propiedades de inhibición de incrustación de alguna sal, sino también es de suma importancia la forma y las condiciones prevaletientes en que se aplica.

Con la finalidad de inhibir la incrustación de sales en la explotación del petróleo, se han experimentado diversas técnicas de aplicación de los productos mencionados en unidades anteriores. En esta sección se presenta una breve discusión de todas las técnicas aludidas.

III.3.1 TECNICAS DE APLICACION DE INHIBIDORES SOLIDOS.- En un principio los polifosfatos inorgánicos se aplicaron como soluciones acuosas concentradas, en tres diferentes formas: a) La solución acuosa del inhibidor sólido fue inyectada forzándola dentro de la formación. b) Las soluciones mencionadas se aplicaron lubricando el espacio anular. c) Finalmente, se utilizaron inyectándose hasta el fondo del pozo a través de una tubería tipo maccarrón.

Con respecto a la primera técnica, los resultados no fueron satisfactorios.

Las otras dos técnicas debido principalmente al equipo necesario y a la continua supervisión requerida, no fueron atractivas.

Los polifosfatos en forma granular, con una baja velocidad de solución en -- agua, fosfatos de solubilidad controlada, han sido aplicados bajo tres técni
(90)
cas principales :

- a) Colocando barras en una pichancha, en el fondo del pozo.
- b) Como un empaque en el fondo del agujero
- c) Propiciando un fracturamiento con arena mezclada con el fosfato - dimetálico.

El principal inconveniente de la utilización de los polifosfatos inorgánicos, tanto en soluciones acuosas concentradas como en forma granular, radica en su reversión y reprecipitación a temperaturas mayores de 60°C. A temperaturas menores, la utilización de estos productos bajo las diferentes técnicas mencionadas, con sus desventajas intrínsecas, puede proporcionar resultados satisfactorios para evitar la incrustación.

III.3.2 TECNICAS DE APLICACION DE LOS INHIBIDORES LIQUIDOS.- Los inhibidores líquidos, generalmente fosfatos y fosfonatos orgánicos, se aplicaron inicialmente lubricando el espacio anular y como fluidos fracturantes, en fracturamientos hidráulicos. Los inconvenientes principales fueron las limitaciones de equipo y la continua supervisión requerida y el corto período de protección, respectivamente.

Posteriormente, a raíz de trabajos realizados por Kerver y colaboradores - - (91, 92) sobre la inyección forzada de inhibidores de corrosión a la formación, se inició la técnica de aplicación de los inhibidores de incrustación líqui
dos, que hasta la fecha ha tenido gran aceptación.

Esta técnica conocida como inyección forzada, consiste en inyectar a la matriz de la roca, alrededor del pozo productor, el inhibidor de incrustación líquido. El principio fundamental consiste en las características de adsorción - desorción de los productos químicos en el medio poroso. Teóricamente, se supone que por ser un producto con propiedades activas de superficie, los fosfatos o fosfonatos orgánicos al inyectarse al medio poroso se adsorben físicamente en la pared de los poros. Posteriormente, a medida que la producción de fluidos hacia el pozo se restablece, el agua producida de la formación desorbe lentamente el producto químico con lo cual se produce una dosificación que permite la inhibición de la incrustación de una sal.

Esta técnica en sí, no es un procedimiento sofisticado sino la única forma de aplicación que perdura de seis meses a un año. De las pruebas de campo realizadas bajo esta técnica, las formaciones de arenisca han respondido mejor que en otros tipos de formaciones. La técnica consiste en inyectar el inhibidor diluido, dentro de la formación a una presión inferior a la presión de fracturamiento.

Después del tratamiento, el pozo se cierra durante un período del orden de veinticuatro horas y a continuación se induce a producción. El control de la desorción del producto se efectúa muestreando periódicamente los fluidos producidos y detectando la concentración de inhibidor en el agua.

Muchos investigadores han estudiado los fenómenos implicados en esta técnica y de su estudio se han ideado variantes de la misma.

(21)
Miles sugirió un tipo diferente de técnica de inyección forzada. El procedimiento consiste en la inyección de un compuesto químico disuelto antes de ser inyectado a la matriz. Una vez inyectado se precipita a cierta distancia de la pared del pozo y posteriormente, se redisuelve parcialmente con

la salmuera producida, dando concentraciones muy bajas pero aun efectivas. - Esta técnica tiene como inconveniente el producir un posible daño a la formación.

(93)
Tinsley y colaboradores propusieron otra técnica de inyección forzada.- El método de colocación es independiente de las propiedades de adsorción del inhibidor. La técnica se basa en la inyección forzada de la solución de inhibidor, a una baja velocidad pero con suficiente presión para iniciar y extender una fractura. La solución de tratamiento se filtra a través de las caras de la fractura o la formación, y más tarde regresa lentamente en el flujo - del agua producida, en cantidades suficientes para controlar la incrustación.

(94)
Finalmente, Springgs y Hover desarrollaron una técnica por etapas de inyección forzada, intentando una distribución del inhibidor líquido sobre toda la sección productora. El procedimiento consiste en inyectar a la formación, la mitad de la solución del inhibidor, a un ritmo de inyección bajo para evitar el fracturamiento; desplazar con agua o aceite y posteriormente -- bombear una solución de polímero que desviaré el inhibidor para mejorar su - distribución a través de todo el intervalo productor. A continuación se inyecta la otra mitad de la solución de inhibidor y se desplaza dentro de la formación con aceite o agua. El regreso del inhibidor se controla detectando - periódicamente la concentración de aditivo en el agua producida.

Debido al elevado costo involucrado en estas operaciones, las modificaciones hechas a las diferentes técnicas tienen como objetivo colocar el inhibidor en la zona adecuada, permitiendo una dosificación del producto en el agua - producida y dando como resultado un mayor tiempo de protección contra la - incrustación.

Los inhibidores de incrustación también se han aplicado en forma de microcápsulas diseñadas para dar una óptima velocidad de liberación del compuesto químico, a la temperatura de fondo de pozo. La cápsula es soluble en agua y tiene diferente coeficiente de expansión que el producto químico dentro de la misma. La liberación del aditivo está en función de esta diferencia de coeficientes, así como de la velocidad de solución de la cápsula a ciertas temperaturas.

CAPITULO IV

DESARROLLO DEL METODO DE EVALUACION

La primera y más importante etapa para un efectivo control de incrustaciones radica en la adecuada evaluación de los inhibidores de incrustación. La mayoría de los estudios realizados no consideran los aspectos básicos de cristalización e inhibición, así como los mecanismos y cinética de reacción; por lo que a menudo, los datos reportados por diferentes autores son contradictorios. Como consecuencia, hay muchas fallas en los procedimientos de tratamiento en campos de aceite y gas. Esto es sorprendente ya que la formación de incrustaciones es un problema bastante costoso a la Industria Petrolera. Varios investigadores se han interesado en el desarrollo de equipos de prueba (56, 89, 95, 98) , con el objeto de simular las condiciones de depositación en el campo. También se han utilizado en el campo cupones, que se colocan en un punto determinado de las líneas de flujo y señalan la efectividad de un inhibidor, de acuerdo con la cantidad de depósito incrustado. El método de evaluación comúnmente empleado, es la llamada prueba de precipitación - que mide la efectividad de los inhibidores, sobre la cristalización. Sin embargo, en muchos casos (63) , un inhibidor se aplica quedando sujeta la bondad del producto al éxito de la prueba de campo. Este procedimiento debe evitarse, ya que en la mayoría de los casos, ya sea por la ineffectividad del inhibidor o por el uso de concentraciones no adecuadas, se forma la incrustación y se rechaza un producto que probablemente bajo determinadas condiciones, y a concentraciones suficientes, pudiera inhibir efectivamente la formación de un depósito incrustante.

El uso de cupones testigo no da resultados confiables. El hecho de que no se forme incrustación en el cupón, no necesariamente significa que el inhibidor previene la formación de la incrustación, ésta puede depositarse en otro pun

to alejado del cupón. Por lo tanto, un inhibidor que se ha considerado excelente, de acuerdo con el resultado de la prueba, puede ser totalmente inefectivo.

Los equipos de prueba no reproducen las condiciones reales de incrustación en el campo, sin embargo, sí dan una idea del efecto de un inhibidor sobre la precipitación y adherencia de los cristales a una superficie.

La prueba de precipitación es un método confiable para la evaluación de inhibidores de incrustación, si se toma en cuenta los parámetros que controlan la cinética de cristalización.

Dada la magnitud del problema de incrustaciones en nuestro medio, es necesario recurrir a los inhibidores de incrustación como medida preventiva y evaluarlos antes de ser utilizados.

En los siguientes párrafos se presenta un conjunto de pruebas desarrolladas, que constituyen un método de evaluación de los inhibidores de incrustación.

Método de evaluación.- Como se estableció en capítulos anteriores, los inhibidores de incrustación de sales actúan mediante dos mecanismos: combinándose con los iones que tienden a precipitar, para formar complejos solubles y/o modificando el crecimiento del cristal, permitiendo la nucleación, pero impidiendo su posterior crecimiento. De las características químicas de cada inhibidor depende el mecanismo de acción del mismo, y en consecuencia el procedimiento empleado para su evaluación. Por lo anterior, se elaboró el siguiente programa de pruebas:

- 1) Pruebas de precipitación.
- 2) Pruebas de asentamiento.
- 3) Pruebas dinámicas de inhibición de incrustación.

- 4) Capacidad de adsorción en un medio poroso.
- 5) Velocidad de desorción de un medio poroso.
- 6) Compatibilidad.
- 7) Daño permanente ocasionado en un medio poroso.

Estas pruebas se efectuaron con cuatro inhibidores de incrustación de BaSO_4 y dos de CaCO_3 .

Con el objeto de hacer más críticas las condiciones de prueba, en todos los casos se emplearon soluciones con una elevada concentración de iones incrustantes. Con niveles de sobresaturación mayores de los utilizados, las pruebas resultan altamente costosas y el precipitado obtenido tiene poca adherencia.

Las soluciones aniónicas son varias veces más concentradas que las catiónicas ya que, bajo estas condiciones, se forman incrustaciones más duras y adherentes (95).

Las soluciones de BaCl_2 y Na_2SO_4 se mantuvieron en la relación de concentraciones de Ba^{++} a SO_4^{--} , existentes en el campo.

Como se aprecia en la Fig. 10, a la temperatura y concentración de NaCl seleccionada (25°C y 30000 ppm de NaCl), la solubilidad de BaSO_4 es muy baja, con lo que se tienen más severas condiciones de incrustación.

Para hacer comparativas las pruebas de laboratorio, se mantuvieron constantes todas las variables mencionadas.

IV.1 PRUEBAS DE PRECIPITACION.- Cuando se mezcla una solución que contiene SO_4^{--} , con otra que contiene Ba^{++} , se forma un precipitado blanco y cristalino de BaSO_4 . Si a una de las soluciones se le añade un inhibidor de in-

inhibidor de incrustación, que forme complejos solubles con el Ba^{++} , la cantidad de precipitado disminuirá de acuerdo con la eficiencia del inhibidor. -- Cuando el mecanismo de inhibición del producto consiste en la modificación del cristal, la concentración de Ba^{++} en solución será similar a la de una prueba en blanco, pero el precipitado formado tendrá una apariencia diferente a la del blanco.

Por lo anterior, y con la finalidad de conocer el mecanismo de inhibición de los productos a fin de evaluarlos apropiadamente, se efectuaron pruebas de precipitación.

Estas pruebas consisten en mezclar 50 ml de una solución de $BaCl_2$ de 1500 ppm de Ba^{++} con 50 ml de una solución de Na_2SO_4 de 8000 ppm, a la que previamente se añade la concentración deseada del inhibidor por probar. La segunda solución contiene, además, la cantidad necesaria de $NaCl$ para obtener una concentración final de 30000 ppm de esta sal.

Después de combinar las soluciones incompatibles, el sistema se mantiene en observación durante 24 horas a temperatura ambiente, se filtra y se toma una alícuota de la solución en la que se determina la concentración de Ba^{++} , por el método de Crook y Yardley (99).

En el caso del $CaCO_3$, en todas las pruebas se empleó el mismo procedimiento. Las concentraciones de las soluciones de $CaCl_2$ y Na_2CO_3 empleadas fueron de 2000 ppm de Ca^{++} y 9000 ppm de $CO_3^{=}$, respectivamente. Dado que la solubilidad del $CaCO_3$ disminuye con el incremento de la temperatura, estas -- pruebas se efectuaron a $80^\circ C$ con el objeto de tener las condiciones más -- críticas y simular las del campo. La cuantificación de Ca^{++} en solución se llevó a cabo titulando el Ca^{++} con EDTA (99).

La valoración de esta prueba se obtiene determinando el porcentaje de la concentración de Ba^{++} mantenido en solución y observando la apariencia del precipitado formado en función del tiempo.

Se considera que un producto, que forma complejos solubles con el catión in crustante, es un buen inhibidor si mantiene en solución el 80% del Ba^{++} o Ca^{++} .

Por otro lado, la apariencia amorfa del precipitado formado indica, cualitativamente, que el mecanismo de inhibición corresponde al de modificación de cristales. La variación de esta apariencia con el tiempo permite conocer el período efectivo de acción del producto.

IV. 2 PRUEBAS DE ASENTAMIENTO.- Cuando el mecanismo de inhibición de un producto consiste en la modificación del cristal, el tamaño y la densidad del mismo se alteran. En consecuencia, la velocidad de asentamiento del cristal cambia, de acuerdo con lo establecido por la ley de Stokes (26) .

Existe una relación directa entre la concentración de partículas sólidas suspendidas en el seno de un fluido y la absorbancia del sistema (100) . La variación de la absorbancia con el tiempo, proporciona una medida indirecta de la velocidad de asentamiento de las partículas suspendidas.

Con fundamento en lo expuesto, se determinó, indirectamente, la modificación de los cristales al graficar la absorbancia del sistema contra el tiempo. Se puede considerar esta gráfica como la velocidad de asentamiento del precipitado.

Las pruebas de asentamiento consisten en mezclar 5 ml. de solución de $BaCl_2$ de 1500 ppm de Ba^{++} con 5 ml de solución de Na_2SO_4 de 8000 ppm de SO_4^{--} conteniendo el inhibidor en la concentración deseada y $NaCl$ en la cantidad ne-

cesaria para dar una concentración final de 30000 ppm de NaCl.

En un fotocolorímetro Klett Summerson se determina, a diferentes tiempos, la absorbancia del sistema contra un blanco a 450 m μ utilizando un filtro azul No. 42.

De acuerdo con el comportamiento presentado por los productos, se estableció que una velocidad de asentamiento con una pendiente máxima de 10° al cabo de 4 horas, indica una buena inhibición de incrustación por modificación de cristales.

IV. 3 PRUEBAS DINAMICAS DE INHIBICION DE INCRUSTACION.- La formación de incrustaciones en el campo, se efectúa en un sistema dinámico. Esto hace necesario incluir en la evaluación de inhibidores, una prueba dinámica que simule el proceso de formación de una incrustación.

Las pruebas dinámicas efectuadas son comparativas entre sí y permiten conocer el comportamiento de los inhibidores sobre la precipitación y adherencia de los cristales formados a una superficie.

Estas pruebas se llevan a cabo en un equipo que consiste de dos celdas; una contiene la solución aniónica (Na_2SO_4 o Na_2CO_3) y la otra la solución cationica (BaCl_2 o CaCl_2). El diagrama esquemático se muestra en la Fig. 26.

El procedimiento de prueba consiste en mezclar 4 l. de solución de $BaCl_2$ de 1500 ppm de Ba^{++} con 4 l. de solución de Na_2SO_4 de 8000 ppm de $SO_4^{=}$, a la que se ha añadido la cantidad de NaCl necesaria para dar en la solución final 30000 ppm de dicha sal.

La solución aniónica y catiónica se desplazan con nitrógeno hacia una "Y" y de ahí a un cupón de prueba donde se mezclan.

La mezcla de las dos aguas incompatibles da como resultado una solución sobresaturada de $BaSO_4$ y se deposita la incrustación en el cupón. Antes y después de cada experimento se pone a peso constante el cupón. La diferencia de peso del cupón antes y después de la prueba, proporciona la cantidad de $BaSO_4$ incrustada.

Las pruebas con el inhibidor se llevan a cabo en la misma forma, adicionando la concentración deseada del mismo a la solución aniónica.

Para el $BaSO_4$ las pruebas se efectuaron a temperatura ambiente durante 5 minutos; en el caso del $CaCO_3$ la temperatura de prueba fue de $80^\circ C$.

Los resultados que se obtienen en esta prueba se expresan como eficiencia de inhibición, de cada producto, a diferentes concentraciones.

La eficiencia de inhibición en por ciento, se obtuvo mediante la fórmula:

$$E_f. \text{ de inh.} = \frac{100 - \text{mg de } BaSO_4 \text{ incrustados a X ppm de inhibidor} \times 100}{\text{mg de } BaSO_4 \text{ incrustados a 0 ppm de inhibidor}}$$

Se consideró que un producto con una eficiencia mayor de 80%, es un buen inhibidor de incrustación.

Cuando los inhibidores de incrustación se van a aplicar a un pozo mediante la técnica de inyección forzada, es necesario conocer la capacidad que tie-

nen estos productos para adsorberse en la roca de la formación. Dicha adsorción debe ser reversible, es decir, el inhibidor debe desorberse lentamente con el agua producida de la formación, con el objeto de obtener una dosificación del aditivo, que permita la inhibición de la incrustación de una sal durante un tiempo prolongado.

Si el inhibidor se aplica en líneas superficiales dosificándolo continuamente, la evaluación del mismo queda concluida con las pruebas antes mencionadas.

En este trabajo, los inhibidores de incrustación de $BaSO_4$ fueron evaluados para aplicarse mediante inyección continua en líneas superficiales. Los inhibidores de $CaCO_3$ se pretenden aplicar dentro del pozo mediante una técnica de inyección forzada, por lo que fue necesario realizar con ellos las pruebas 4, 5, 6 y 7, antes mencionados.

IV. 4 CAPACIDAD DE ADSORCION EN UN MEDIO POROSO.- Cuando dos fases inmiscibles se ponen en contacto, en ocasiones, la concentración de una fase es mayor en la interfase que en el seno de su solución. Esta tendencia del soluto a acumularse en una superficie se denomina adsorción (101). Dicho fenómeno se presenta debido a que los átomos en cualquier superficie están sujetos a fuerzas de atracción no balanceadas, perpendiculares al plano de la superficie, y por lo tanto poseen una cierta insaturación.

La superficie de muchas sustancias son inertes en el sentido de que los requerimientos de valencia de sus átomos están satisfechos por enlaces con átomos adyacentes. Con este tipo de superficies, la adsorción tiene a efectuarse simplemente mediante fuerzas de atracción físicas. Esta clase de adsorción se denomina adsorción física o de Van der Waals. Por otra parte, algunas superficies están mucho más insaturadas y los requerimientos de sus átomos superficiales no están completamente satisfechos por enlaces con los

átomos cercanos. En la adsorción, dicha superficie tenderá a formar enlaces químicos con una fase vecina y este proceso se denomina adsorción química.

La diferencia entre la adsorción química y física radica en que en la primera hay una transferencia de electrones entre el adsorbente y el adsorbato, lo cual no sucede en la adsorción física.

La adsorción de un producto en un medio poroso, es un fenómeno de carácter predominantemente físico, que depende principalmente de la superficie específica del medio (102-103). Su evaluación comparativa puede efectuarse en forma confiable en medios porosos homogéneos, formados por arena empacada (104).

En esta prueba se utilizaron empaques de arena Ottawa limpia y seca, mallas 30-50, el procedimiento consistió en saturar el empaque de arena con 150 ml de la solución de inhibidor por probar a una concentración de 100 ppm y a la temperatura ambiente. Al cabo de 4 horas se drenó el exceso de solución de la arena, cuantificando en el fluido drenado la cantidad de inhibidor no adsorbida por la arena. Esta concentración de inhibidor se determinó mediante una prueba estándar de análisis de fosfatos (105). La diferencia entre la cantidad de inhibidor introducida al empaque y la detectada en la solución drenada, proporcionó la adsorbida por el medio poroso. Esta cantidad, expresada como un porcentaje de la cantidad introducida a la arena, se reporta como la capacidad de adsorción del producto en el medio poroso.

De acuerdo con los resultados obtenidos se consideró que un producto tiene buenas propiedades de adsorción si su capacidad de adsorción es mayor del 90%.

IV. 5 VELOCIDAD DE DESORCION DE UN MEDIO POROSO.- Aun cuando un producto tenga buenas propiedades de adsorción, puede presentar un pobre comportamiento en una prueba de campo, a consecuencia de su rápida desorción de -

la formación. En estas condiciones el período de protección es extremadamente corto y su utilización incosteable, por tanto, la velocidad de desorción que presentan los inhibidores del tipo estudiado, es una de las principales propiedades para su selección y aplicación.

El procedimiento de prueba consistió en formar empaques de arena Ottawa limpia y seca, mallas 30-50. El equipo empleado se presenta en la Fig. 27

El empaque de arena se saturó con agua destilada y se calentó a 180°F. Manteniendo la temperatura, se introdujeron al empaque 100 ml de la solución de inhibidor a 500 ppm. y se dejaron en contacto con la arena durante 4 horas. Al cabo de este tiempo se inició la circulación de agua destilada a través del empaque, lo que propició la liberación paulatina del inhibidor previamente adsorbido. Los volúmenes del efluente se recolectaron para detectar la cantidad de inhibidor desorbida, como una función de los volúmenes porosos circulados.

Los resultados obtenidos en esta prueba se expresan gráficamente como el porcentaje de la cantidad de inhibidor en el empaque, en función de los volúmenes porosos circulados. Estos resultados son comparativos entre sí, por lo que no deben considerarse sus valores absolutos, puesto que las pruebas se desarrollan con un método confiable de laboratorio, mas no simulan las condiciones de campo.

Se considera que el inhibidor que permanece en la arena, queda adsorbido, químicamente y permanecerá en el medio poroso. Esta cantidad de inhibidor no desorbible depende tanto de las características del medio poroso, como la de las del inhibidor.

IV.6 COMPATIBILIDAD.- Algunos inhibidores previenen la formación de incrustaciones, pero pueden producir efectos negativos y causar daño a la formación.

El inhibidor puede reaccionar con los iones normalmente disueltos en las sal



mueras, formando sales poco solubles dentro de una formación productora, que se depositan como una verdadera incrustación; o bien pueden formar emulsiones estables con el aceite crudo y provocar un bloqueo por emulsión. Por esta razón es necesario efectuar pruebas de compatibilidad de los inhibidores con los fluidos producidos y aquellos empleados normalmente en tratamientos al pozo. Las pruebas de compatibilidad se efectuaron con los siguientes fluidos:

- 1) Agua destilada
- 2) Agua potable
- 3) Solución de cloruro de sodio (50,000 mg/l)
- 4) Agua dura (2,500 mg/l de CaCl_2 y 50,000 mg/l de NaCl)
- 5) Acido clorhídrico al 15%
- 6) Crudo del campo Poza Rica
- 7) Agua de la formación Tamabra de Poza Rica

El procedimiento de prueba consistió en colocar en vasos de precipitado de 250 ml, 50 ml de cada fluido enumerado. Se adicionó a cada vaso el inhibidor, en una concentración de 10,000 ppm. Los recipientes se taparon y se dejaron reposar durante 24 horas en un baño de aceite a 180°F . Al cabo de este período se extrajeron las muestras del baño de aceite, observándose la compatibilidad de los productos con los fluidos aludidos.

Por lo que respecta a las pruebas con el crudo de Poza Rica, el procedimiento consistió en determinar la tendencia de los productos a formar emulsiones. El método consiste en mezclar volúmenes iguales de la solución del inhibidor y aceite crudo, sometiéndolos a agitación durante 3 minutos, a 1000 rpm, con un agitador de alto ritmo de corte. La emulsión formada se dejó reposar en un baño de temperatura de 80°C y se tomaron, a diferentes tiempos, lecturas de la fase acuosa liberada.

La evaluación de la tendencia de los productos a formar emulsiones, se - -

efectuó comparando los tiempos de separación de las fases crudo-agua con una prueba en blanco.

IV. 7 DAÑO PERMANENTE OCASIONADO EN UN MEDIO POROSO.- Estas pruebas se -- efectuaron con la finalidad de determinar el daño que puede ocasionar la inyección de un inhibidor que forma grumos al mezclarse con el agua de la formación. El procedimiento que se siguió está basado en las normas estableci-
(106)
das por el Instituto Americano del Petróleo . Estas pruebas consisten en medir la permeabilidad de un núcleo a un fluido de referencia, antes y después de circular el fluido que interesa probar. La comparación de las - permeabilidades mencionadas indica el grado de daño ocasionado a la forma-
ción.

La determinación del daño se efectuó sobre núcleos de arenisca Berea. Los fluidos empleados fueron: solución del inhibidor a 5000 ppm, salmuera de - 2500 ml/l de CaCl_2 y 50000 mg/l de NaCl y aceite soltrol.

Los resultados obtenidos en esta prueba se expresan como el porcentaje de - recuperación de la permeabilidad de referencia (permeabilidad de referencia = permeabilidad medida después de inducir el daño/ permeabilidad medida antes de provocar el daño).

CAPITULO V

RESULTADOS EXPERIMENTALES

V.1 PRUEBAS DE PRECIPITACION

Los resultados obtenidos en estas pruebas, para el BaSO_4 y CaCO_3 se presentan en las Tablas 6 y 7, respectivamente. Se observa que, excepto el inhibidor "E" ninguno de los productos probados formó complejos solubles con el Ba^{++} o Ca^{++} ; sin embargo se notaron diferencias sustanciales en cuanto a la apariencia del precipitado obtenido con el inhibidor y sin él.

El inhibidor "E" a elevadas concentraciones mantuvo el 10% del Ca^{++} en solución, y la apariencia del precipitado formado, a cualquiera de las concentraciones probadas, fue diferente a la observada en una prueba en blanco.

De estos resultados, se considera que los inhibidores probados actúan principalmente modificando los cristales incipientes de BaSO_4 y CaCO_3 , a excepción del producto "C", el cual no presenta propiedades de inhibición.

V.2 PRUEBAS DE ASENTAMIENTO

Los resultados obtenidos para cada uno de los productos probados, a diferentes concentraciones, se presentan en las Figuras 28 a 33.

De estas figuras se observa que el producto "A" (Fig. 28) inhibe la deposición de BaSO_4 a concentraciones mayores de 1500 ppm.

De la Figura 29 se aprecia que el producto "B" inhibe la deposición de BaSO_4 a concentraciones mayores de 500 ppm. El producto "C" (Fig.30) presenta un comportamiento similar al blanco, lo cual indica que no inhibe la deposición de BaSO_4 .

De la Fig. 31, correspondiente al producto "D", se observa un comportamiento efectivo de inhibición de depositación de $BaSO_4$ entre las concentraciones de 200 a 3000 ppm.

El producto "E" de acuerdo con la Fig.,32, inhibe la depositación de $CaCO_3$ a concentraciones mayores de 500 ppm.

El producto "F" (Fig. 33) inhibe la depositación de $CaCO_3$ a concentraciones mayores de 500 ppm.

V.3 PRUEBAS DINAMICAS DE INHIBICION DE INCRUSTACION

Los resultados obtenidos en estas pruebas se presentan en las Figuras 34 a 39.

De los inhibidores de incrustación de $BaSO_4$ probados, únicamente los productos "B" y "D" (Figs. 35 y 37) alcanzaron una eficiencia mayor del 80%. El primero, a concentraciones mayores de 500 ppm y el producto "D" de 200 a 1000 -- ppm, a concentraciones mayores disminuye su eficiencia de inhibición.

El producto "A" (Fig. 34) presentó una eficiencia menor de 80% a todas las -- concentraciones probadas.

Los dos inhibidores de $CaCO_3$ presentaron una eficiencia mayor de 80% a concentraciones arriba de 500 ppm. El producto "E" (Fig. 38) a bajas concentraciones produce una inversión en el proceso, promoviendo el incrustamiento de $CaCO_3$, lo que resulta en una mayor incrustación que la obtenida en las pruebas a 0 ppm.

De la Figura 39 se observa que el producto "F" a concentraciones mayores de 10000 ppm, disminuye su eficiencia de inhibición.

V.4 CAPACIDAD DE ADSORCION EN MEDIO POROSO

Los resultados de esta prueba se presentan en la Tabla 8, donde se observa -

que en cuanto a capacidad de adsorción los productos "E" y "F" se comportan en la misma forma, ambos poseen buenas propiedades de adsorción.

V.5 VELOCIDAD DE DESORCIÓN DE UN MEDIO POROSO

Los resultados obtenidos en esta prueba se presentan en la Figura 40. Los dos inhibidores de incrustación de CaCO_3 presentan un comportamiento similar, que puede considerarse adecuado en cuanto a velocidad de desorción.

V.6 COMPATIBILIDAD.

Los resultados de esta prueba se presentan en la Tabla 9. Como se observa, el producto "F" presenta mejor compatibilidad con todos los fluidos probados que la exhibida por el producto "E". El primero forma una solución turbia con -- agua dura, en cambio el producto "E" presenta formación de grumos con dicha solución.

V.7 DAÑO PERMANENTE OCACIONADO EN UN MEDIO POROSO

Los resultados obtenidos de reducción permanente de permeabilidad, para los productos "E" y "F" se presentan en la Tabla 10. Estos resultados indican el daño ocasionado en los núcleos, por la inyección de los inhibidores "E" y "F", es reducido.

CONCLUSIONES

De la investigación tanto bibliográfica como experimental realizada en el presente trabajo se propone: un método de evaluación de inhibidores de incrustación de sales que consta de siete pruebas referidas en el texto.

Esta serie de pruebas proporciona resultados comparativos, tomando en - cuenta los diferentes mecanismos de acción de los productos químicos, así como las técnicas de aplicación de los mismos.

El método de evaluación permite la selección de los mejores inhibidores - para prevenir la formación de depósitos de sales, propiciada por aguas -- potencialmente incrustantes.

La aplicación de este método de evaluación no está restringida a los productos que se utilizan para controlar la incrustación de sales en la explotación del petróleo, sino que puede hacerse extensiva a la industria en - general, en donde se presente formación de incrustaciones y sea necesario emplear un inhibidor.

Aunque el método de evaluación objeto de este trabajo se restringió a los depósitos de BaSO_4 y CaCO_3 , también puede utilizarse para incrustaciones de CaSO_4 y otras menos frecuentes.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- Levorsen, A.I.
Geology of Petroleum
Second Edition
Pág. 177
W.H. Freeman and Co.
San Francisco (1967)
- 2.- Holmes, A.
Geología Física
2a. Ed.
Pág. 343
Ediciones Omega, S. A.
Barcelona (1952)
- 3.- Hollis D.Hedberg, "Geologic Aspects of Origin of Petroleum", Bull
Amer.Assoc.Petrol. Geol., Vol.48, No. 11 (November 1964), pp.1755-1803
- 4.- Wigglesworth, F. C. "Inorganic and Organic Theories of the Origin of
Oil", Data of Geochemistry, Bull.770, U.S. Geol.Surv., 5th ed. (1924),
pp. 731-755.
- 5.- Engler, C., "Die Entstehung des Erdöls", Zeit. für Angew, Chemie, Vol.21
(1908), pp. 1585-1597
- 6.- Dunning, H.N. and Moore, J. W., "Porphyrin Research and Origin of Pe-
troleum", Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol. Vol. 41 (November 1957), -
pp. 2403-2412.
- 7.- Treibs, A. "Porphyrin in bituminösen Gesteinen und Erdöl-Kohlen: Zur
Entstehung Erdöles", Angew. Chem. Vol. 44 (1936), p.551.
- 8.- Treibs, A. "Chlorophyll und "Häminderivata in bituminösen Gesteinen",
Angew, Chem., Vol. 44 (1936), pp. 683-686.
- 9.- Uren, L.C.
Petroleum Production Engineering. Oil Field Explotation.
3a. Ed.
Pág. 30
McGraw-Hill Book Co., Inc.
New York (1953).
- 10.- Case, L.C. et al., "Selected Annotated Bibliography on Oil Field Waters"
Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., Vol. 26 (Mayo 1942), pp. 865-881.
- 11.- Washburne, C. W., et al., "Oil Field Waters", Problems of Petroleum
Geology American Association of Petroleum Geologists, (1934), part
VI, pp. 833-985.
- 12.- Reistle, C. E. "Identification of Oil Field Waters by Chemical Analysis"
U.S. Bur Mines. Tech. Paper, 404 (1927), pp. 1-25.

- 13.- Stiff, H. A., "The Interpretation of Chemical Water Analysis by Means of Patterns", Jour. Petrol. Technol., Vol. III (October, 1951).
- 14.- Sage, J.F., "Water Analysis", Subsurface Geology in Petroleum Exploration (Colorado School of Mines, 1958), pp. 251-263.
- 15.- McKinnell, J. C., "Identification of Mixtures of Waters from Chemical Water Analysis", Jour. Petrol. Technol., Vol. 10 (September, 1958), pp. 79-85.
- 16.- Jensen, J., "California Oil - Field Waters", Problems of Petroleum -- Geology, Amer. Assoc. Petrol. Geol. Tulsa, Okla (1934), pp. 935-985
- 17.- Crawford, J.F., "Oil Field Waters of Montana Plains", Bull. Amer. --- Assoc. Petrol. Geol. Vol. 26 (August, 1942) pp. 1317-1374
- 18.- Wood, C.E., "Methods of Analysis of Oil Field Waters", The Science of Petroleum, Oxford University Press, London and New York, Vol. 1 - (1938), pp. 646-652.
- 19.- Rall, C.G. and Wright Jack, "Analysis of Formation Brines in Kansas", RI4973, U.S. Bur. Mines (May 1953)
- 20.- Ginsberg-Karagitschewa, T.L., "Origin of the Small Sulphate Content of Oil Field Waters", petr. Z., Vol. 33. No. 1 (1937), pp. 7-12; - - reviewed by Jour. Inst. Petrol. Technol., Vol. 23 (1937), p. 227 A.
- 21.- Miles, L., "A New Concept in Scale Inhibitor Formation Squeeze - - - Treatments", Paper No. 7041, presented at the Spring Meeting of API, (April 8-10, 1970).
- 22.- Bernard, G.C., "Effect of Reactions Between Interstitial and Injected Waters on Permeability of Rocks", Producers Monthly, Vol. 20. No. 2, pp. 26-32, (December 1955).
- 23.- Petrov, T.G., "Growing Crystals from Solutions". Consultants Bureau, Inc. New York (1969).
- 24.- Khamskii, E. V., "Crystalization from Solutions". Consultants Bureau, Inc. New York (1969).
- 25.- Smith, C.F. and Nolan, T.J., "Removal and Inhibition of Calcium Sulfate Scale in Waterflood Projects", J. Pet. Tech., Vol. 20, 1249 (November 1968).
- 26.- Maron, H.S. and Prutton, C.F.
Principles of Physical Chemistry
4a. Ed.
Pág. 236
The MacMillan Co.
New York (1965)
- 27.- Miller, J.P., "A Portion of the System Calcium Carbonate, Carbon - - Dioxide, Water", Am. J. Sci., Vol. 250 (1952), 161.

- 28.- Shternina, E.B. and Frolova, E. V. , "The Solubility of Calcite in the Presence of CO₂ and NaCl", Izv. Sektora Fiz.- Khim. Analiza Inst. Obshch Neorgan. Khim., Akad. Nauk SSSR, 21 (1952), 271.
- 29.- Cameron, F.K., "Solubility of Gypsum in Aqueous Solutions of Sodium - - Chloride", J. Phys. Chem., 5 (1901), 562.
- 30.- Marshall, W.L., Slusher, R., and Jones, E., "Aqueous Systems at High Temperature. XIV. Solubility and Thermodynamic Relationships for CaSO₄ in NaCl - H₂O solutions from 40° to 200°C, 0 to 4 Molal NaCl", J. Chem Eng. Data, 9, 187, (1964).
- 31.- Metler, A.V. and Ostroff, A.G., "The Proximate Calculation of the Solubility of Gypsum in Natural Brines from 28° to 70° C," Environmental - - Science and Techn. 1, 815-819, (1967).
- 32.- Zen, E-An, "Solubility Measurements in the System CaSO₄ - NaCl - H₂O at 35°, 50°, and 70°C and One Atmosphere Pressure", Journal of Petrology Vol. 6 Part. I, 124 - 64, (1965).
- 33.- Bock, E., "On the Solubility of Anhydrous Calcium Sulphate and of Gypsum in Concentrated Solutions of Sodium Chloride at 25°C, 30°C, 40°C, and - 50°C", Canadian J. Chem. 39, 1746 - 51, (1961).
- 34.- Calberg, B.L., and Matthews, R.R., "Solubility of Calcium Sulfate in - - Brine", SPE Paper 4353, presented at the Oil Field Chemistry Symposium of the Society of Petroleum Engineers of AIME, May-24-25, (1973).
- 35.- Fulford, R. S., "Effects of Brine Concentration and Pressure Drop on - - Gypsum Scaling in Oil Wells", SPE Paper 1830, 42nd Annual Fall Meeting - of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Houston, Texas, (Oct. 1-4, 1967).
- 36.- Templeton, C.C., "Solubility of Barium Sulfate in Sodium Chloride Solutions from 25 to 95°C", J. Chem. Eng. Data, 5 (1960), 514.
- 37.- Collins, G. A. and Zelinski, W.P., "The Solubilities of Barium and - - Strontium Sulfates in Oilfield Brine", Paper presented before the Div. of Water, Air and Waste Chemistry, ACS, Pittsburgh (March 22-31, 1966).
- 38.- "A.P.I. Recommended Practice for Analysis of Oil - field Waters". API - RP - 45, (November 1968).
- 39.- Langelier, W.F., "The Analytical Control of Anti-Corrosion Water Treatment", J. Am. Water Works Assoc., 28 (1936) 1500.
- 40.- Stiff, H. A. and Davis, L.E., "A Method for Predicting the Tendency of Oil Field Waters to Deposit Calcium Carbonate", Trans. AIME, 195 (1952) 213.
- 41.- Ryznar, J.W., "A New Index for Determining Amount of Calcium Carbonate Scale Formed by Water", J. Am. Water Works Assoc., 36 (1944), 472.
- 42.- Stiff, H.A. and Davis. E.L., "A Method for Predicting the Tendency of - Oil Field Waters to Deposit Calcium Sulfate", Trans. AIME, 195 (1952), 25.

- 43.- Tate, J.F., Venable, R., and Nathan, C., "The Solubility of Gypsum in - Oil Field Brines", Paper presented to Division of Petroleum Chemistry, ACS, Chicago. III, Meeting, (August 1964).
- 44.- Martin, W.C. "Scale Prediction from Analysis", 15 th Ann. Sw. Petrol. Short Course (Lubbock, 4/18 - 19/68) Proc., pp. 241 - 244, (1968).
- 45.- Vetter, O.J. and Phillips, R. C., "Prediction of Deposition of Calcium Sulfate Scale Under Downhole Conditions", SPE Paper 2620, 44th Annual Meeting of SPE, Denver, Colorado, (September 28 October 1, 1969).
- 46.- Case, L.C., "Here's a look at solid deposits formed in water - injection systems", The Oil and Gas J. (July 13, 1970) 67 - 71
- 47.- Scale Deposition, Removal and Prevention, Boletín Técnico de Halliburton Services, Agosto (1968).
- 48.- Shryock, S. and Knox, J.A., "Stimulating Water Inyection Wells", The - Oil and Gas Jounal (January 4, 1965).
- 49.- Alderman, E.N. and Woodard, G. W., "Prevention of Secondary Deposition from Water - Flood Brines", Paper 851 - 31 - A, presented at the Spring Meeting of the Mid - Continent District Division of Production, Tulsa, Okla., (April 1957).
- 50.- Jewell, R. J., Brogdon, B. R. and Lasater, R., "New Products to Solve- Scale Problems", SPE 3550, 46th Annual Fall Meeting os SPE, New Orleans, La., (Oct. 3 - 6, 1971).
- 51.- Charleston, J., "Scale Removal in the Virden, Manitoba, Area", SPE 2160, 43rd Annual Fall Meeting of SPE, Houston, Tex., (Sep. 29 - Oct. 2, 1968).
- 52.- Nancollas, G.H. and Reddy, M.M., "The Kinetics of Crystallization of - Scale Forming Minerals", SPE 4360, presented at the Oil Field Chemistry Symposium of the Society of Petroleum Engineers of AIME, (May 24-25, 1973).
- 53.- Nancollas, G. H. and Liu, S.T., "Crystal Growth and Dissolution of Barium Sulfate", SPE 5300, presented at the International Symposium on - Oilfield Chemistry of the Society of Petroleum Engineers of AIME, (Jan. 16-17, 1975).
- 54.- Sears, G.W.
Growth and Perfection of Crystals
John Wiley & Sons, Inc.
New York (1958)
- 55.- Hansen, G.D. and Nathan, Ch. C., "Structural Relations of Organic Corrosion Inhibitors and Scale Preventives as Applied to Oil Field Chemistry" SPE 4351, presented at the Oilfield Chemistry Symposium of the Society of Petroleum Engineers of AIME, (May-24-25- 1973).

- 56.- Weintritt, D.J., and Cowan, J.C., "Unique Characteristics of Barium Sulfate Scale Deposition", SPE Paper 1523, 41st Annual Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Dallas, Tex., (Oct. 2-5, 1966).
- 57.- Alexander, A.E., et al., "The effect of Additives on the Process of -- Crystallization", J. Coll. Sci., 13 , 383 (1958).
- 58.- Michaels, A.S. and Tausch, F.W., MIT Bulletin 6b (1970).
- 59.- Smith, B.P. and Alexander, A. E., "The Effect of Additives on the Process of Crystallization", J. Coll. Sci., 34, No. 1, (September 1970).
- 60.- Hatch, G.B. and Rice, O., "Surface Active Properties of Hexametaphosphates", Ind. and Eng. Chem. 31, (1939) 54 - 57.
- 61.- Ralston, P.H., "Scale Control with Aminomethylenephosphonates", SPE 2294 43rd Annual Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME (Sept. 29 - Oct. 2, 1968).
- 62.- Corsaro, G. et al., "Mechanism of Polyphosphate Threshold Action", - - J.A.W.W.A. (June, 1956) 683.
- 63.- Vetter, O.J., "An Evaluation of Scale Inhibitors", SPE 3188, 41st Annual California Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers of -- AIME, (Oct. 28 - 30, 1970).
- 64.- Doremus, R.H., "Crystallization of Slightly Soluble Salts from Solution", J. Phys. Chem., 74, 1405 - 1408, (1970).
- 65.- Rosenstein, L., "Process of Treating Water", U.S. Patent No. 2,038,316 - (April 21, 1936)
- 66.- Reitemeir, R.F. and Buehrer, T.F. "The Inhibiting Action of Minute - - - Amounts of Sodium Hexametaphosphate on the Precipitation of Calcium Carbonate from Ammoniacal Solutions I", Jour. of Physical Chemistry (May, - 1940), Vol. 44, No. 5, 535 - 551.
- 67.- Buehrer, T.F. and Reitemeir, R.F., "The Inhibiting Action of Minute --- Amounts of Sodim Hexametaphosphate on the Precipitation of Calcium Carbo nate from Ammoniacal Solutions II", Jour. of Physical Chemistry (May, -- 1940), Vol. 44, No. 5, 552 - 574.
- 68.- Yuster S.T., "The Gypsum Problem in Water Flooding", Prod. Monthly (April 1939) 27.
- 69.- Burcik, E.J. "The Inhibition of Gypsum Precipitation by Sodium Polyphosphates", Prod. Monthly (Nov., 1954) 42.
- 70.- Jessen, F.W., and Battle, J.L., "Brine Stabilization with Sodium Hexame taphosphate", Ind. and Eng. Chem. (1943) 35, 650.
- 71.- Earlougher, R.C. and Love, W.W., "Sequestering Agents for Prevention of Scale Deposition", Jour. Pet. Tech. (April, 1957) IX , No. 4, 17.

- 72.- Featherston, A.B., Mihram, R. G. and Waters, A. B., "Minimization of Scale Deposits in Oil Wells by Placement of Phosphates in Producing Zones" Jour. Pet. Tech. (March, 1959) XI , No. 3, 29.
- 73.- Sloat, B., "Controlled Solubility Phosphates - A Versatile Solution to -- Oilfield Scale Problems", SPE 1317 - G, 34th Annual Fall Meeting of SPE - AIME, (Oct. 4-7, 1959).
- 74.- Green, J., "Reversion of Molecuлаты Dehydrated Sodium Phosphates", Ind -- & Eng. Chem. (1950) 42 , 1542.
- 75.- Ralston, P.H., "Method of Inhibiting Precipitation and Scale Formation", U.S. Patent No. 3,336,221 (August 15, 1967)
- 76.- Ralston, P.H., "Methods of Scale Inhibition", U.S., Patent No. 3,393,150 (July 16, 1968).
- 77.- Hatch, G.B. and Ralston, P.H., "Aminomethylenephosphonates - Zinc Mixtures Control Oxigen Corrosion", Materials Protection and Performance (January, 1972). 39 - 42.
- 78.- King, T.M. "Precipitation Inhibition by Phosponates", Paper Presented - Before American Society, (September, 1969).
- 79.- Coffey, M.D., "A Particle Electrophoresis Study of Barium Sulfate Inhibition", SPE 5302, presented at the International Symposium on Oilfield Chemistry of the Society of Petroleum Engineer of AIME, (Jan. 16 - 17, 1975).
- 80.- Kerst, A.F., "Methods of Scale Inhibition", U.S. Patent No. 3,733,270, - (May 15, 1973).
- 81.- Ralston, P.H., "Phosponates - A Chemical Answer to Oilfield Water Problems", SPE 4350, presented at the Oilfield Chemistry Symposium of the SPE - AIME, (May 24 - 25, 1973).
- 82.- Oleen, D.C., "Waterflood Process using Phosphated Hydroxyamines as Scale Inhibitors", U.S. Patent No. 3,528,502, (Sept. 15, 1970).
- 83.- Stanford, J.R. and Vogelsang, P.G., "Inhibition of Deposits from Water or Brine in Underground Formations", U.S. Patent No. 3,584,687, (June 15 1971).
- 84.- Vogelsand, P.G., "Scale Inhibiting Compounds", U.S. Patent No. 3,462,365 (Aug. 19, 1969).
- 85.- Tate, J.F., "Composition and Method for Treating Scale", Gr. Brit. Patent No. 1,237,529, (June 30, 1971).
- 86.- Miles, L.H. and King, G.E., "Inhibition of Scale Formation", Can. Patent No. 880,849, (September 14, 1971).
- 87.- Newman, T.R., "Method of Inhibiting Scale Formation", Ca. Patent No. -- 876,077, (July 20, 1971).

- 88.- Zeleny, R. A. and Vithani, K., "The Role of Organic Additives in Preventing Scale Formation on Heating Surfaces", *Combustion*, (February 1963).
- 89.- Jones, L.W., "Development of a Mineral Scale Inhibitor", *Corrosion*, 17, 110 - 114, (1961).
- 90.- Bezemer, C. and Bauer, K.A., "Prevention of Carbonate - Scale Deposition: A Well - Packing Technique with Controlled Solubility Phosphates", SPE 2176, 43 rd. Annual Fall Meeting of SPE - AIME , (Sept. 29 Oct.2, 1968).
- 91.- Kerver, J.K. and Morgan, F. A., "Corrosion Inhibitor Squeeze Technique: "Laboratory Adsorption-Desorption Studies", *Materials Protection* (1965) 4, No. 7, 69-78
- 92.- Kerver, J.K. and Hanson, H.R., "Corrosion Inhibitor Squeeze Technique: Field Evaluation of Engineered Squeezes", *J. Pet. Tech.* (Jan. 1965) 50-58
- 93.- Tinsley, J.M. et al., "Design Techniques for Chemical Fracture Squeeze Treatments", SPE 1771, presented at the SPE Rocky Mountain Regional - - Meeting, (May 22-23- 1967).
- 94.- Springgs, D.M. and Hover, G. W., "Field Performance of a Liquid Scale - Inhibitor Squeeze Program to Prevent Wellbore Damage in a Dolomite Reservoir", SPE 3545, 46 th Annual Fall Meeting of SPE-AIME, (Oct. 3-6, 1971).
- 95.- Bsharad, L., "Test unit evaluates scale inhibitors", *The Oil Gas Journal*, 166-170, (April 7, 1969).
- 96.- Stone, P.J., Carpe, J.R. and Cowan, J.C., "Mineral Scale Deposition in Production Equipment", Second Biennial Symposium on Microbiology, (Nov.30 Dec. 1, 1964).
- 97.- Ostroff, A.G. and Metler, A.V., "Apparatus for Testing Scale and Corrosion Inhibitors", *Producers Monthly*, (May 1965).
- 98.- Bradley, B.W., "Environment Simulator for Oil Well Scale Inhibition", U.S. Patent 3,470,735, (1969).
- 99.- Welcher, F. J.
The Analytical uses of Ethylenediamine - tetraacetic Acid.
Pág. 146 , 268
D.Van Nostrand Company, Inc.
New York (1965)
- 100.- Ewing, G.W.
Instrumental Methods of Chemical Analysis
2a. Ed.
Pág. 60-62
McGraw-Hill Book Company, Inc.
New York (1960)
- 101.- Hayward, Ma.A. and Trapnell, B.M.
Chemisorption
2a. Ed.
Pág. 1-4
Butterworth & Co.
London (1964)

- 102.- Gregg, S.J. and Sing, K.S.
Adsorption, Surface Area and Porosity
Pág. 278
Academic Press Inc.
New York (1967)
- 103.- Vetter, O.J., Adsorption - Desorption - Is it the Basis for Chemical -
Squeeze Technique" SPE 3544, 46th Annual Fall Meeting of SPE - AIME --
(Oct. 3 - 6 , 1971).
- 104.- Lasater, R.M. et. al., "Scale Deposits are Controlled now with Liquid
Inhibitors", The Oil and Gas Journal, (January 15, 1968).
- 105.- Snell and Snell
Colorimetric Methods of Analysis
Vol. 2
3a. Ed.
Pág. 669 - 670
D. Van Nostrand Co. Inc.
New York (1963)
- 106.- "A.P.I. Recommended Practice for Determining Permeability of Porous -
Media". A.P.I-RP-27, (Oct. 1967).

TABLA No. 6.- RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE PRECIPITACION DE BaSO₄

PRODUCTO	Concentración (ppm)	% Ba ⁺⁺ en solución	Observaciones*		
			Inicial	4 Horas	24 Horas
Blanco	0	1.0	PC	PCS	PCS
Inhibidor "A"	500	1.0	PA	PCS	PCS
Inhibidor "B"	500	1.0	PA	PPAS	PAS
Inhibidor "C"	500	1.0	PC	PCS	PCS
Inhibidor "D"	500	1.0	PA	PAD	PPAS
Inhibidor "A"	1500	1.0	PA	PAD	PAS
Inhibidor "B"	1500	1.0	PA	PAD	PPAS
Inhibidor "C"	1500	1.0	PC	PCS	PCS
Inhibidor "D"	1500	1.0	PA	PAD	PPAS
Inhibidor "A"	3000	1.0	PA	PAD	PAS
Inhibidor "B"	3000	1.0	PA	PAD	PAD
Inhibidor "C"	3000	1.0	PC	PCS	PCS
Inhibidor "D"	3000	5.0	ST	ST	ST
Inhibidor "A"	5000	2.0	ST	ST	ST
Inhibidor "B"	5000	5.0	ST	ST	ST
Inhibidor "C"	5000	1.0	PC	PCS	PCS
Inhibidor "D"	5000	5.0	ST	ST	ST
Inhibidor "A"	8000	2.0	ST	ST	ST
Inhibidor "B"	8000	5.0	ST	ST	ST
Inhibidor "C"	8000	1.0	PC	PCS	PCS
Inhibidor "D"	8000	5.0	ST	ST	ST

* PC : Precipitado cristalino

PA : Precipitado amorfo, tipo coloidal

ST : Solución extremadamente turbia

PCS : Precipitado cristalino asentado

PPAS: Poco precipitado amorfo asentado

PAD : Precipitado amorfo disperso, en suspensión

PAS : Precipitado amorfo asentado

TABLA 7.- RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE PRECIPITACION DE CaCO_3

<u>Producto</u>	<u>Concentración (ppm)</u>	<u>% Ca^{++} en solución</u>	<u>Inicial</u>	<u>Observaciones</u>	
				<u>4 horas</u>	<u>24 horas</u>
Blanco	0	0.25	PC	PCS	PCS
Inhibidor "E"	500	0.25	PA	PCS	PCS
Inhibidor "F"	500	0.25	PA	PCS	PCS
Inhibidor "E"	1500	4.0	ST	PA	PAS
Inhibidor "F"	1500	0.25	PA	PCS	PCS
Inhibidor "E"	3000	10.0	ST	PPAS	PAS
Inhibidor "F"	3000	0.25	ST	PPAS	PAS
Inhibidor "E"	5000	10.0	ST	PAD	PAS
Inhibidor "F"	5000	1.0	ST	PAD	PAD
Inhibidor "E"	8000	10.0	ST	PAD	PAD
Inhibidor "F"	8000	1.0	ST	PAD	PAD

* Especificaciones en la Tabla 6

TABLA No. 8.- CAPACIDAD DE ADSORCION DE LOS INHIBIDORES "E" Y "F"

<u>Inhibidor</u>	<u>% Adsorción</u>
"E"	98
"F"	98

TABLA No. 9.- COMPATIBILIDAD DE LOS INHIBIDORES "E" Y "F" CON DIVERSOS FLUIDOS

<u>Producto</u>	<u>Agua des</u> <u>tilada</u>	<u>Agua Po</u> <u>table</u>	<u>Solución Salmuera</u> <u>de NaCl</u>	<u>NaCl+CaCl₂</u>	<u>HCl</u> <u>15%</u>	<u>Agua de</u> <u>Formación</u>	<u>Crudo de</u> <u>Poza Rica</u>
Inhibidor "E"	S	T	S	G	S	G	C
Inhibidor "F"	S	S	S	T	S	S	C

S: Soluble.- El producto forma una solución verdadera con el fluido de prueba

C: Compatible.- No se forman emulsiones estables.

T: Turbiedad.- Se observa turbiedad sin llegar a formar grumos.

G: Forma grumos.- El producto forma grumos que se aglomeran con el tiempo y la temperatura.

TABLA No. 10.- RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS DE DAÑO POR INYECCION DE SOLUCIONES DE INHIBIDORES DE INCRUSTACION DE CaCO_3

<u>Prueba Número</u>	<u>Volumen poroso (cm^3)</u>	<u>Fluido de daño (Sol. a 5000 ppm)</u>	<u>Recuperación de la permeabilidad (%)</u>
1	12	Inhibidor "E"	98.60
2	13	Inhibidor "F"	99.25

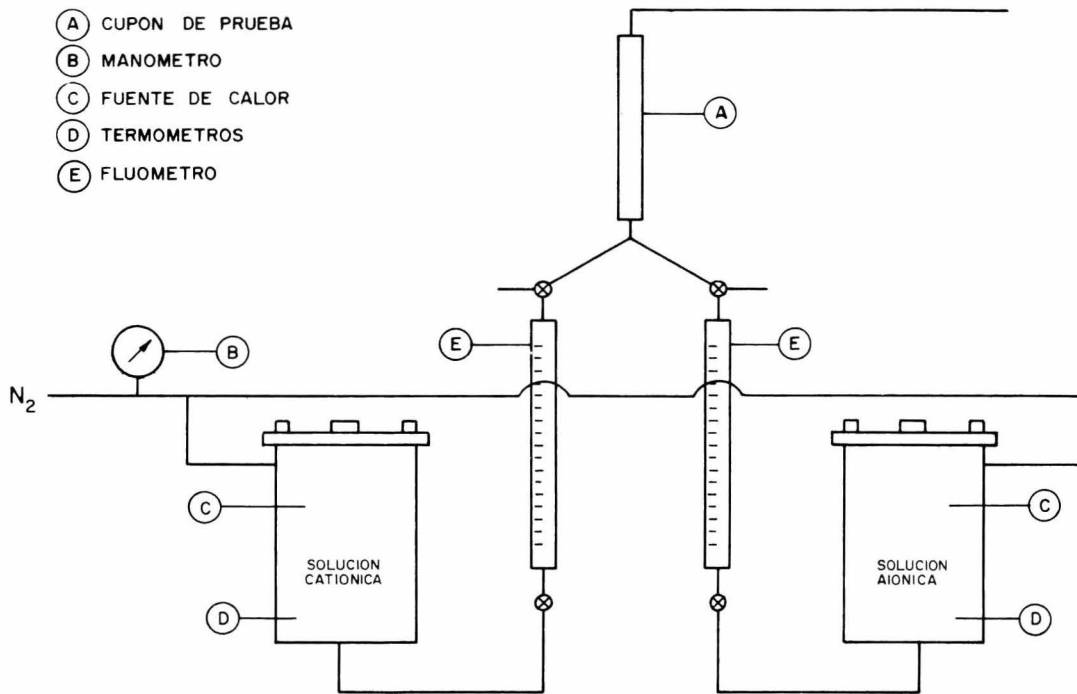


Fig.26 - APARATO PARA PRUEBAS DINAMICAS DE INCRUSTACION

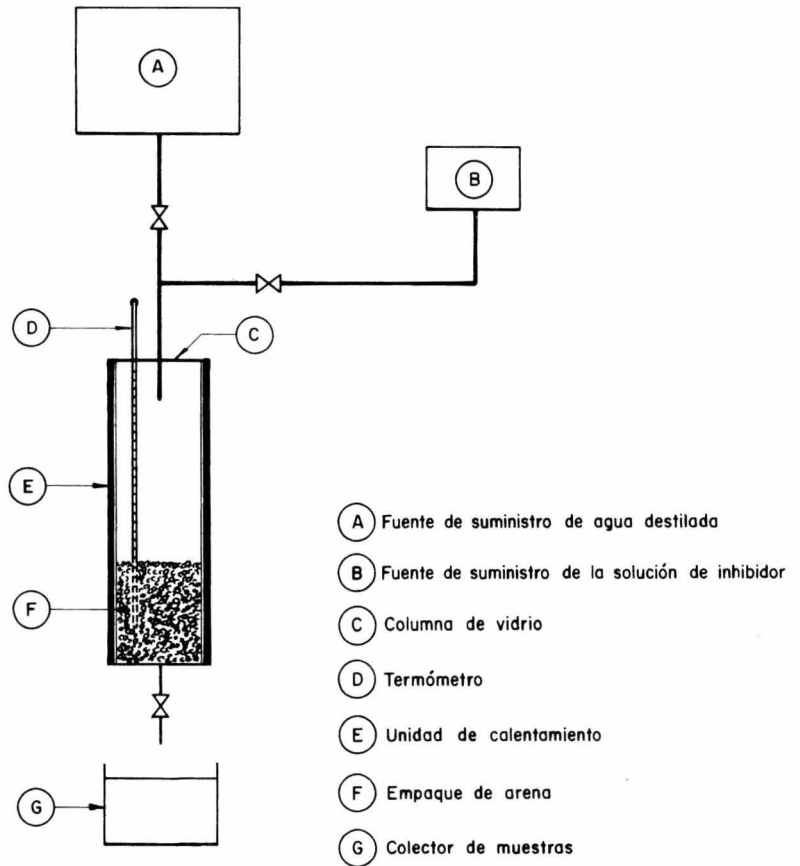


Fig.27 -EQUIPO UTILIZADO PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE DESORCION DE INHIBIDORES.

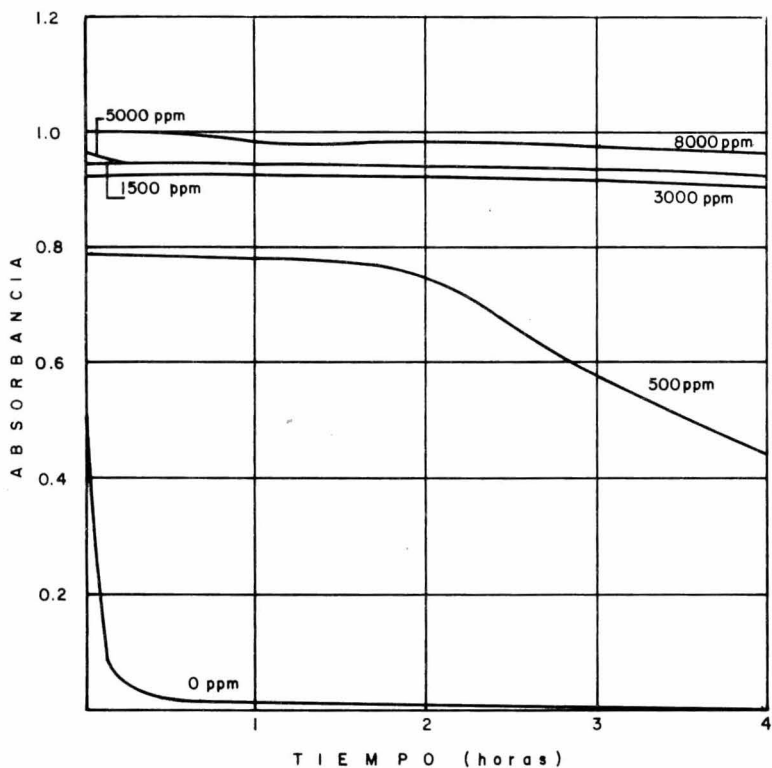


Fig.28 .- VELOCIDAD DE ASENTAMIENTO DE Ba SO₄ CON EL INHIBIDOR "A"

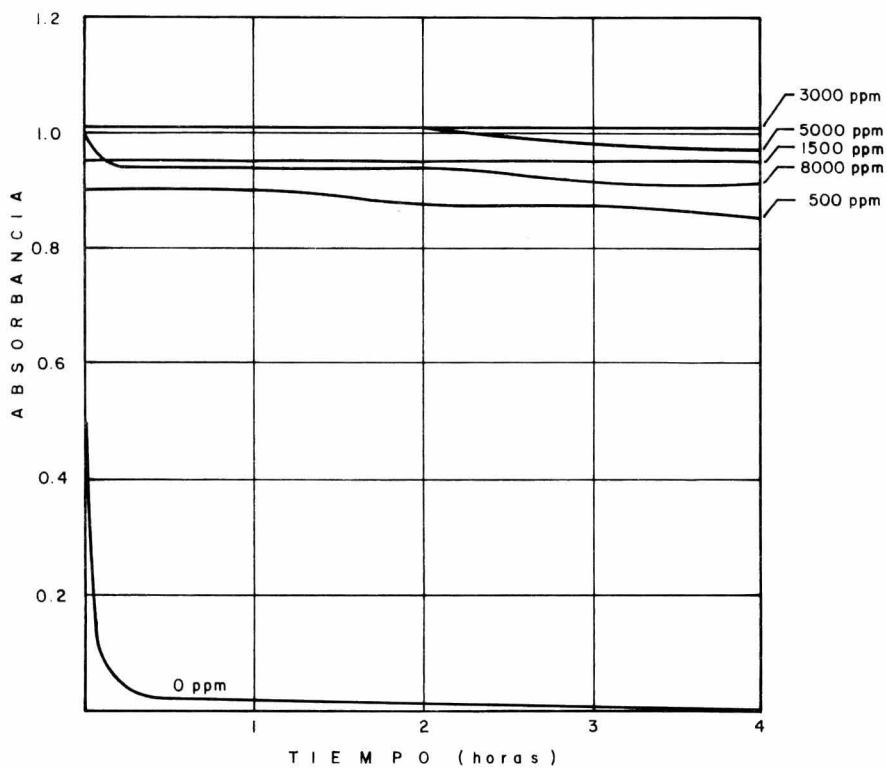


Fig.29.- VELOCIDAD DE ASENTAMIENTO DE $BaSO_4$ CON EL INHIBIDOR "B"

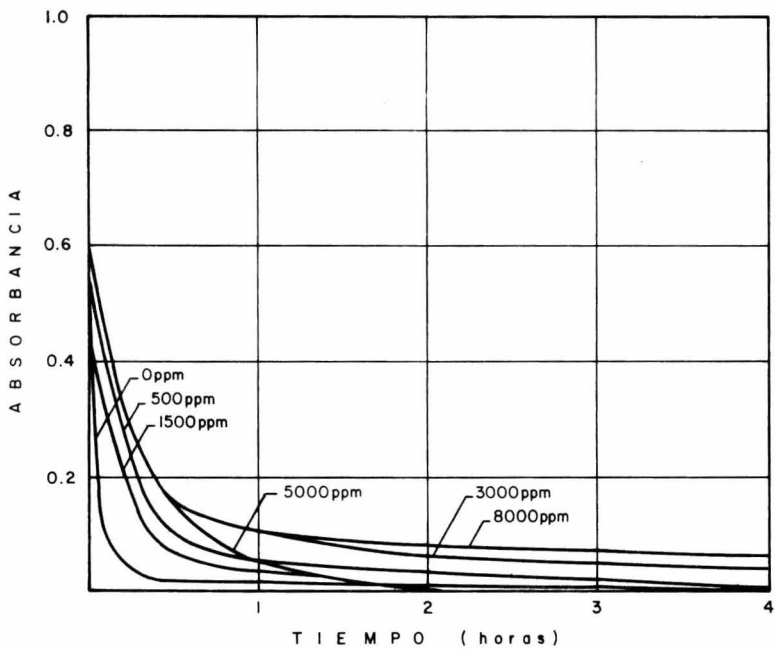


Fig.30.- VELOCIDAD DE ASENTAMIENTO DE BaSO₄ CON EL INHIBIDOR "C"

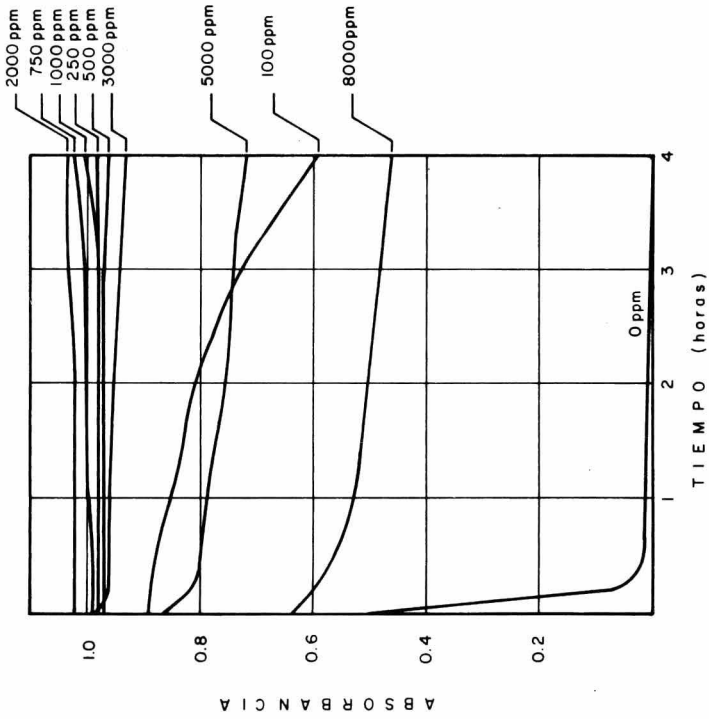


Fig. 31 - VELOCIDAD DE ASENTAMIENTO DE BaSO₄ CON EL INHIBIDOR "D"

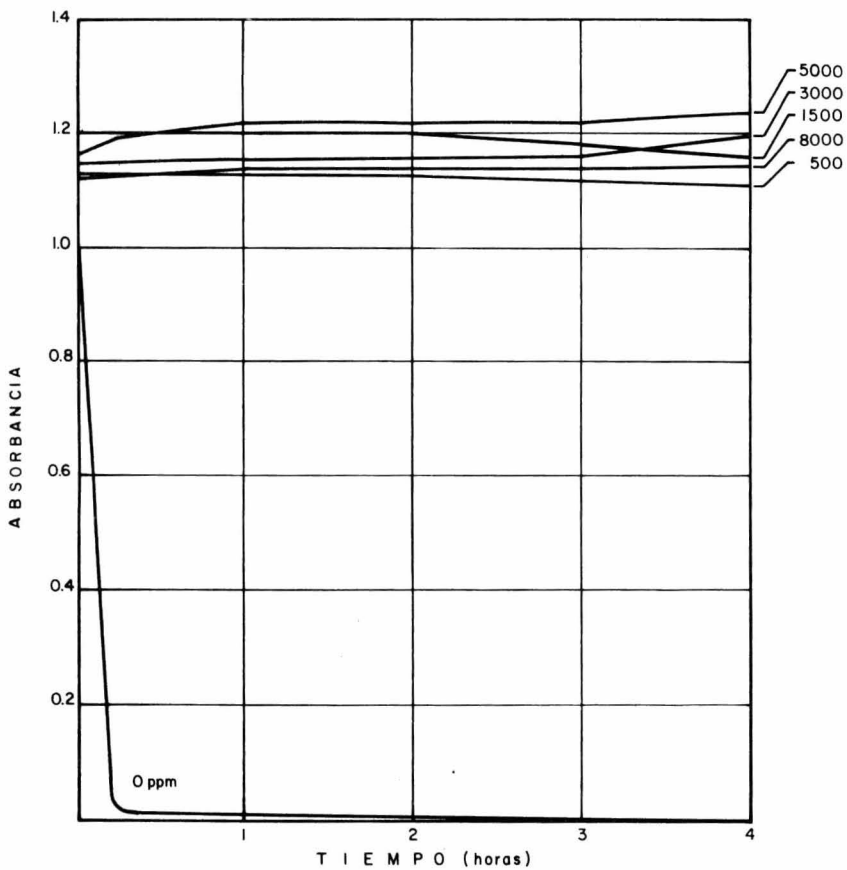


Fig. 32.- VELOCIDAD DE ASENTAMIENTO DE CaCO_3 CON EL INHIBIDOR "E"

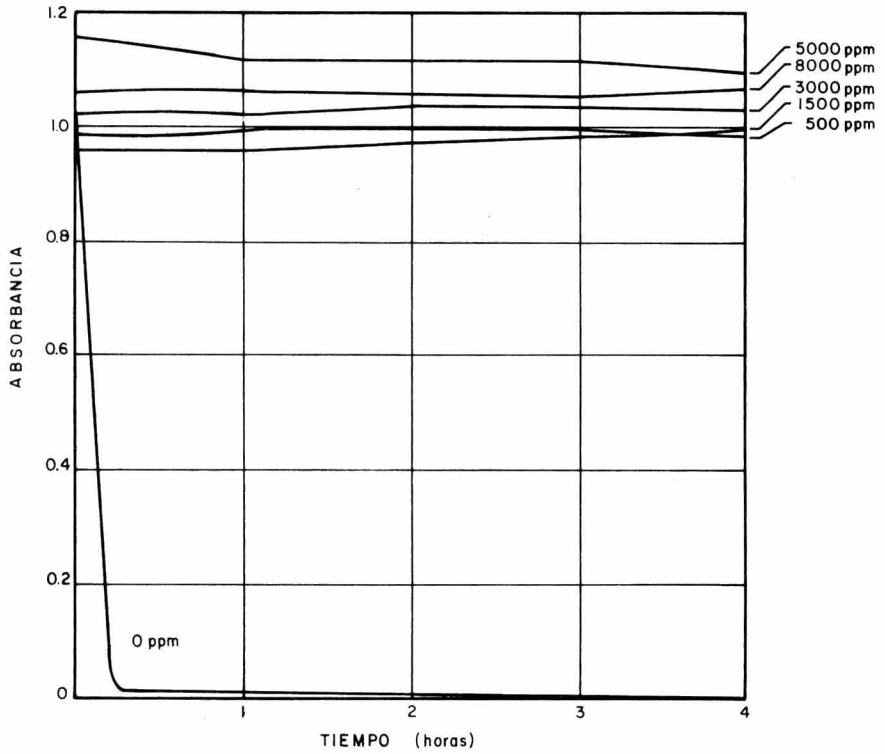


Fig- 33.- VELOCIDAD DE ASENTAMIENTO DE CaCO_3 CON EL INHIBIDOR "F"

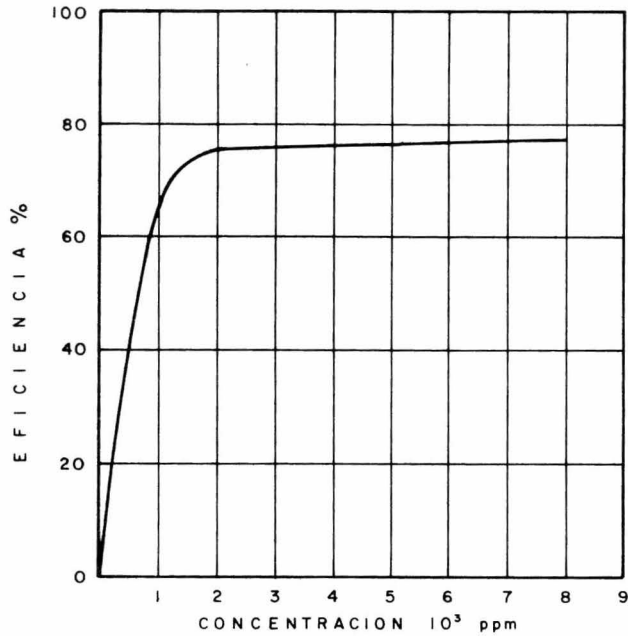


Fig.34.- CURVA DE EFICIENCIA DE INHIBICION DE INCRUSTACION DE BaSO₄ PARA EL INHIBIDOR "A"

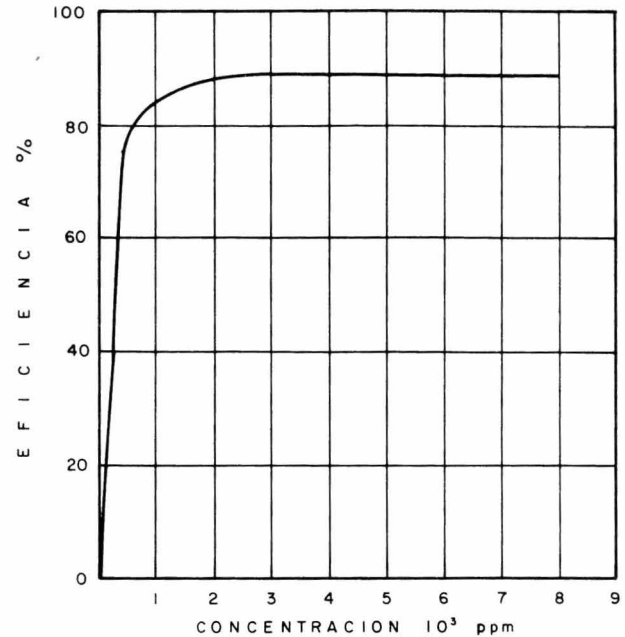


Fig.35.- CURVA DE EFICIENCIA DE INHIBICION DE INCRUSTACION DE BaSO₄ PARA EL INHIBIDOR "B"

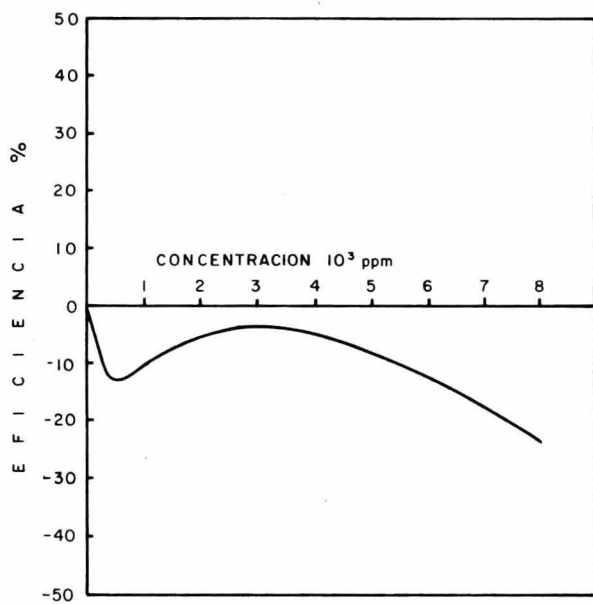


Fig.36.- CURVA DE EFICIENCIA DE INHIBICION DE INCRUSTACION DE $BaSO_4$ PARA EL INHIBIDOR "C"

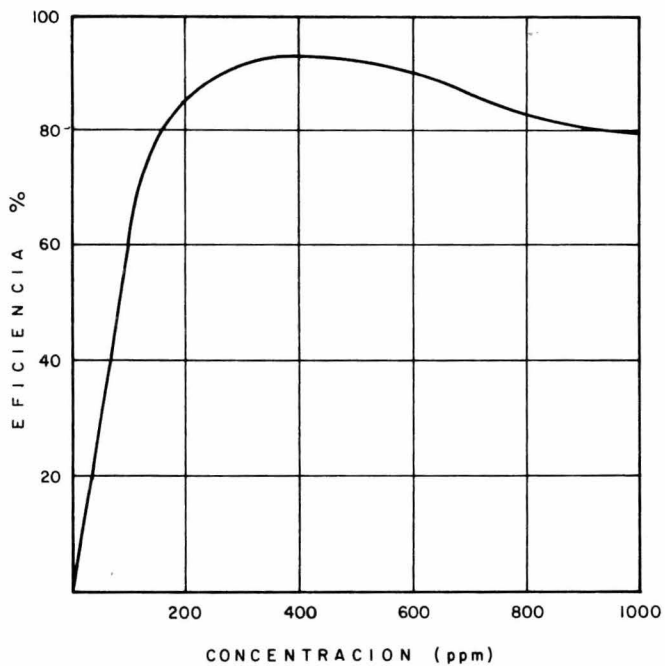


Fig.37 - CURVA DE EFICIENCIA DE INHIBICION DE INCRUSTACION DE BaSO₄ PARA EL INHIBIDOR "D"

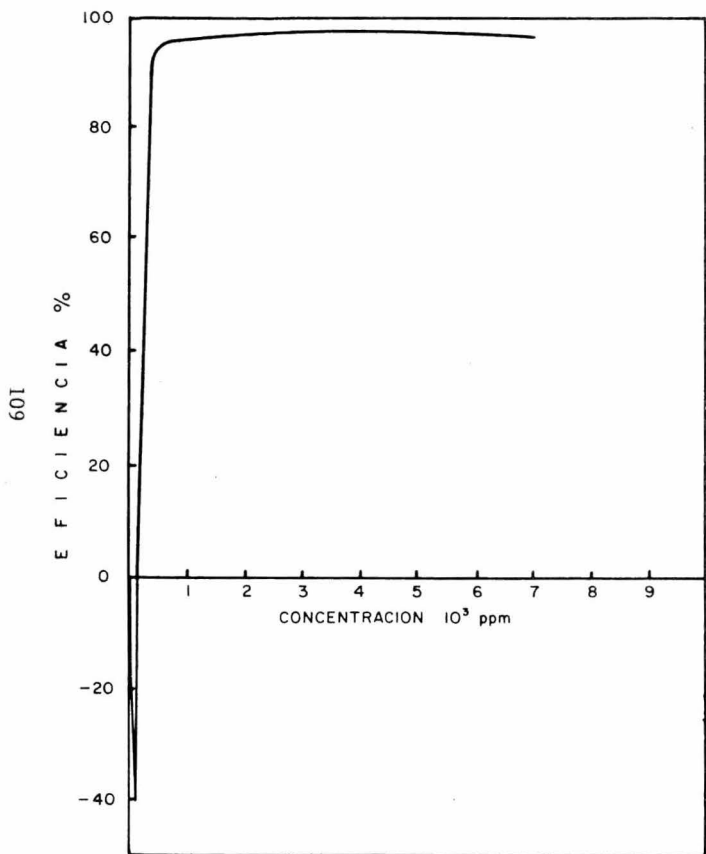


Fig.38.- CURVA DE EFICIENCIA DE INHIBICION DE INCRUSTACION DE CaCO_3 PARA EL INHIBIDOR "E"

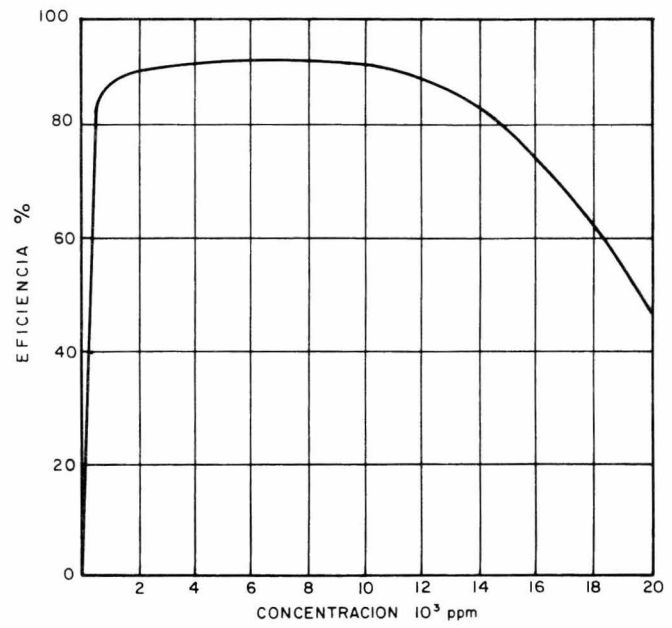


Fig.39.- CURVA DE EFICIENCIA DE INHIBICION DE INCRUSTACION DE CaCO_3 PARA EL INHIBIDOR "F"

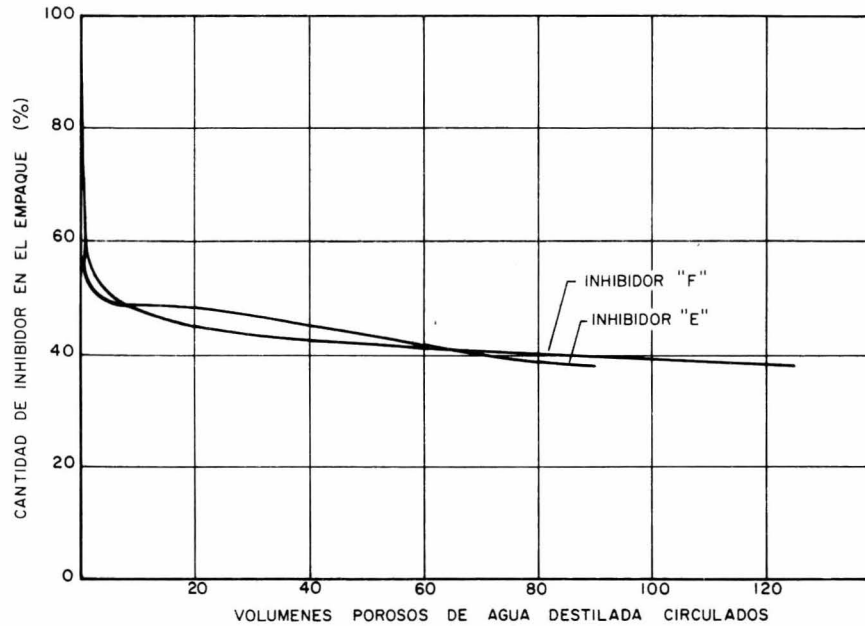


Fig.40.- VELOCIDAD DE DESORCION DE LOS INHIBIDORES "E" y "F"