

33
2eje.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
"ZARAGOZA"



EVALUACION EXPERIMENTAL DE MATERIALES PARA INHIBIR H₂S EN FLUIDOS DE PERFORACION, REPARACION Y TERMINACION DE POZOS PETROLEROS.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A .
MARIA HERLINDA USCANGA ZARRABAL

DIRECTOR DE TESIS: DR. SERGIO TREJO MARTINEZ

MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1994



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 está 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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES *ZARAGOZA*

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

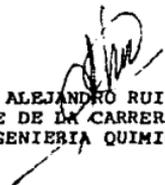
SRITA. MARIA HERLINDA USCANGA ZARRABAL
P R E S E N T E.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo - ha propuesto la siguiente designación:

PRESIDENTE:	DR. SERGIO TREJO MARTINEZ
VOCAL:	ING. JOSE BERMUDEZ MOSQUEDA
SECRETARIO:	ING. GLORIA PERALTA OTAÑEZ
SUPLENTE:	ING. NARCISO CAMPERO GARNICA
SUPLENTE:	ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

México, D.F., 12 de mayo de 1994


M. en C. ALEJANDRO RUIZ CANCINO
JEFE DE LA CARRERA DE
INGENIERIA QUIMICA

Irm

**ESTE TRABAJO FUE DESARROLLADO EN LA
FACULTAD DE QUIMICA ,CONJUNTO "E",
LABORATORIO 222**

CONTENIDO

	PAG.
RESUMEN	1
1.- INTRODUCCION	2
2.- ASPECTOS GENERALES DE LOS LODOS DE PERFORACION	
2.1 DEFINICION DE UN LODO DE PERFORACION	7
2.2 FUNCIONES DE UN LODO DE PERFORACION	7
2.3 TIPOS DE LODOS DE PERFORACION	14
2.4 CONTAMINACION DE LOS LODOS DE PERFORACION	18
3.- PROCESO DE LA CORROSION EN LOS EQUIPOS DE PERFORACION	
3.1 DEFINICION	
3.2 FACTORES QUE LA AFECTAN	22
3.3 AGENTES CORROSIVOS	23
	27
4.- ACIDO SULFHIDRICO	
4.1 ESTADO NATURAL	
4.2 REACCIONES	32
4.3 PROPIEDADES	33
4.4 PROCESOS MAS COMUNES PARA SU RECUPERACION	38
4.5 TOXICIDAD	47
5.- ASPECTOS QUIMICOS DE LOS INHIBIDORES DE H ₂ S	
5.1 TERMINOLOGIA PARA LOS SULFUROS Y LOS INHIBIDORES	51
5.2 DESCRIPCION DE UN INHIBIDOR IDEAL	52
5.3 INHIBIDORES MAS COMUNES	54
6.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	
6.1 ESTABLECIMIENTO DE LOS CRITERIOS DE SELECCION DE MATERIALES	69
6.2 EVALUACION DE LA CAPACIDAD SECUESTRANTE	77
6.3 ESTABLECIMIENTO DE LOS CALCULOS NECESARIOS PARA OBTENER LA CAPACIDAD SECUESTRANTE	86
6.4 DETERMINACIONES EXPERIMENTALES	89
7.- ANALISIS Y RESULTADOS	97
CONCLUSIONES	111
RECOMENDACIONES	114
BIBLIOGRAFIA	117
APENDICE	123

RESUMEN

En vista de los problemas ocasionados por la pérdida de equipo de perforación debido a la corrosión producida por el H_2S , el presente trabajo está enfocado a evaluar experimentalmente la capacidad secuestrante de materiales que teóricamente pudieran inhibir al H_2S , con el objeto de encontrar un agente secuestrante que pueda en un momento dado reemplazar al ZnO que es el comúnmente empleado.

En primer término se da un panorama general de los lodos de perforación que son el medio por el cual se inyecta el agente secuestrante al pozo.

Posteriormente se describen los agentes contaminantes, el efecto de la corrosión, propiedades, usos y toxicidad del H_2S , así como que tipos de inhibidores se usan actualmente.

Para poder realizar las evaluaciones experimentales, se describen las bases teóricas para la selección de materiales a probar, así como la técnica para realizar dichas evaluaciones, el método analítico para la determinación de sulfuros y el método de evaluar la confiabilidad de los resultados experimentales.

Finalmente se describe el análisis técnico-económico de los resultados obtenidos.

CAPITULO I
INTRODUCCION

En la perforación de pozos petroleros se presentan varios problemas debido a la corrosión de los equipos empleados, siendo principalmente el tiempo improductivo del equipo y pérdidas propias del mismo; por lo que es importante conocer el efecto del medio creado por el lodo de perforación sobre el equipo y los problemas relacionados con los agentes corrosivos.

Uno de los más comunes y dañinos contaminantes corrosivos dentro del fluido de perforación es el gas sulfhídrico (H_2S), el cual contribuye tanto a la corrosión superficial, como al desgaste del equipo. Generalmente el H_2S entra al lodo desde formaciones productivas de gas, sin embargo, puede emanar del mismo lodo, una fuente de H_2S proviene de los dispersantes C.L.S. (lignosulfonatos), los cuales se degradan produciendo H_2S cuando se exponen a altas temperaturas arriba de los $160^\circ C$, por grandes periodos de tiempo (24 hr.), así mismo la contaminación con H_2S puede ocurrir en los lodos, por la reacción bacteriana de sulfatos a sulfuros, desprendiéndose H_2S .

El objetivo del presente trabajo es el de intentar encontrar un agente secuestrante del H_2S , que sustituya el uso de ZnO que es el comúnmente empleado por otro que sea más económico y/o más eficiente. Considerando los problemas que presenta el ZnO cuando el pH del lodo es menor de 2,5 ó mayor de 10, al formar zincatos que en ese rango de pH son insolubles en agua y por lo consiguiente hay descomposición del sulfuro de zinc y desprendimiento de H_2S .

Se fijaron como metas el de implementar el proceso de evaluación de la capacidad secuestrante de los diversos materiales a probar y la evaluación económica de los mejores.

Para lograrlo se planeó el trabajo en dos etapas:

La primera parte consideró una:

i.- Revisión bibliográfica de:

i.- los lodos de perforación (propiedades, tipos, funciones, etc).

ii.- efectos corrosivos sobre el equipo de perforación.

iii.- propiedades, reacciones, procesos de recuperación, etc.,

del H_2S

La segunda etapa estuvo relacionada con la parte experimental.

Esta parte se desarrolló en base a la recopilación de la información de los lodos de perforación y a las reacciones del H_2S de la primera parte.

Se montó un sistema para determinar la capacidad secuestrante constituido por: un reactor de acero inoxidable de 750ml de capacidad, un cilindro con N_2 , dos rotámetros, un termopar, etc. El sistema se muestra en la figura 6.1.

El lodo al cual está enfocado el presente trabajo es un lodo a base de agua, es decir, está compuesto de bentonita y agua.

En cuanto a los materiales usados se tomó como criterio de selección las reacciones de oxidación, redox y de neutralización; así como, su relación estequiométrica con diferentes iones metálicos.

Una vez que se seleccionaron los materiales a los cuales se les

evaluaría la capacidad secuestrante, se procedió a realizar las determinaciones experimentales a cada uno de ellos ;haciéndose posteriormente un análisis para cada resultado obtenido.De acuerdo a éstos mismos se observó que una mezcla de magnetita e Ca(OH)_2 es la que mejor resultado da, en comparación con el ZnO en cuanto a capacidad secuestrante y costo ,sin embargo existen en la literatura otros óxidos de fierro susceptibles de ser probados, que posean una gran área superficial , lo que daría una mayor probabilidad de tener mejor adsorción del gas.Estos se dejaron fuera del alcance del trabajo en esta primera etapa , por no disponer de tiempo para su realización.

C A P I T U L O 2

ASPECTOS GENERALES DE LOS LODOS DE PERFORACION

2.1 DEFINICION DE UN LODO DE PERFORACION

2.2 FUNCIONES DE UN LODO DE PERFORACION

2.3 TIPOS DE LODOS DE PERFORACION

2.4 CONTAMINACION DE LOS LODOS DE PERFORACION

2.1 DEFINICION DE UN LODO DE PERFORACION

Los lodos de perforación son emulsiones ó suspensiones coloidales que tienen como funciones principales: la de enfriar la barrena, elevar los detritus de perforación y sostener las paredes del sondeo.

2.2.- FUNCIONES DE UN LODO DE PERFORACION.

Las funciones ampliadas de un lodo de perforación son:

- 1.- Remoción de los detritus debido a la trituración de las rocas durante la perforación.
- 2.- Suspensión de los detritus sólidos durante la circulación del lodo hacia la superficie.
- 3.- Fluido ayuda para impedir el asentamiento de los sólidos durante la limpieza del lodo en los equipos de la superficie.
- 4.- Formación de una costra impermeable en las paredes del sondeo.
- 5.- Auxiliar en el control de la presión de la formación.

Remoción de Recortes de la Formación

Una de la misiones más importante del lodo es elevar hasta la superficie del suelo los detritus de las rocas que produce la acción de la herramienta de trabajo. Por consiguiente es necesario que la velocidad ascensional del lodo sea superior a la velocidad de sedimentación de las partículas. (Ref.29).

Suspensión de los detritus durante la interrupción de la circulación del lodo.

Cuando la circulación del lodo es detenido temporalmente durante un viaje, los cortes que no han sido removidos deben suspenderse o caerán al fondo y causarán problemas al introducir nuevamente la barrena.El grado de caída de una partícula a través del lodo depende de la densidad y del tamaño de la misma, la viscosidad , la gelatinosidad ó tixotropía del lodo.(ref.33).

Asentamiento de los detritus en el equipo de superficie.

Es necesario limpiar el lodo de las partículas sólidas que puedan cambiar sus propiedades físico-químicas.(párrafo 2.3), así como evitar un desgaste excesivo de la herramienta de perforación , debido al carácter abrasivo de los detritus.La incorporación de productos sólidos es debido a los trozos de rocas que han sido cortados por la barrena a lo largo de la perforación.

Cuando el lodo llega a la superficie , se pasa a través , de unas cribas donde se eliminan las partículas grandes del sistema de lodos.Sin embargo, las partículas y recortes más pequeños pasarán a través de la malla y permanecerán en el sistema circulatorio del lodo.Estas partículas se eliminan en una centrifuga ó en un desarenador.

Formación de una costra impermeable y agua libre.

Cuando se perfora una formación permeable cuyas aberturas de los

poros son demasiado pequeños, para permitir el paso de los sólidos del lodo. la porción líquida del lodo se filtra dentro de la misma y los sólidos del lodo se depositan sobre la cara o pared de ésta, la costra formada gobierna el grado de filtración.

Es necesario que se deposite sobre las paredes del sondeo una costra que las sostenga, su formación es el resultado de la absorción por el terreno del agua libre del lodo. La costra debe ser simultáneamente delgada y resistente para permitir el paso de la herramienta de perforación a la vez que esto mismo asegura la estabilidad de las paredes del sondeo.

El agua libre es importante en lodos de partículas gruesas, su absorción por las arcillas, tiene el riesgo de provocar su desagregación y la costra, sería insuficiente para sujetarlas. A causa del grosor de las partículas, la costra puede ser demasiado gruesa lo que provocaría su desprendimiento por las maniobras de cambio de herramienta de perforación; también es posible que haya derrumbamientos. Un buen lodo se caracteriza por una costra delgada y resistente y por un mínimo contenido de agua libre.

Control de la presión de la formación.

La presión hidrostática del lodo de perforación debe ser mayor que la del fluido de formación para evitar una contaminación del lodo y un posible estallido de la tubería. Debido a que la presión hidrostática del lodo es función de la profundidad y de la densidad del fluido, cuando ésta es menor que la del fluido de

formación es posible aumentar la presión hidrostática aumentando la densidad del fluido.

2.3.- PROPIEDADES QUE DEBEN TENER LOS LODOS DE PERFORACION.

Las más importantes propiedades son:

- densidad
- viscosidad
- tixotropia
- pH
- resistividad eléctrica.
- filtración a través de la costra
- contenido de arena

Estas características son las que condicionan el sostenimiento de las paredes y la facilidad de poder trabajar durante la perforación.

DENSIDAD

Si la densidad relativa es alta, la presión que ejerce el lodo sobre las paredes del sondeo es grande y evita desprendimientos de tierra, al mismo tiempo que contrarresta la presión de sustancias fluidas, que se pueden encontrar en los frentes de perforación y eleva más fácilmente los detritus.

El valor de la densidad en la mayoría de los lodos es de aproximadamente 1.2. Cuando los lodos son a base de arcilla la densidad no debe ser mayor de 1.4, debido a que por encima de este valor los lodos no son bombeables (ref.33). Un lodo denso

ejerce contra las paredes del pozo una contrapresión que mantiene las formaciones en su sitio.El procedimiento para determinarla se presenta en el apéndice A.2.1.(ref 33).

VISCOSIDAD

La viscosidad de un lodo debe controlarse dentro de ciertos límites a los que el lodo pueda desempeñar sus funciones satisfactoriamente y no interfiera las operaciones de perforación.La viscosidad óptima será gobernada por el equipo de perforación, tamaño y profundidad del agujero, tipo de formación y área donde se perfora.

La viscosidad debe ser lo menor posible, para disminuir las pérdidas de carga debidas al flujo del lodo y la potencia de las bombas, así como para permitir una buena separación de las partículas de arena, arrastradas por el lodo cuando sube a la superficie.Tampoco debe ser demasiado pequeña , a fin de evitar que durante la perforación se sedimenten en los sondeos las partículas inertes.

Si es excesivamente grande dificultará la sedimentación y se requerirá mayor potencia de bombeo.Su determinación se ve en el apéndice A.2.2.y Ref.33.

TIXOTROPIA

Es la propiedad de un líquido por la que se convierte en un gel cuando no circula.El gel así formado, cada vez que se para la circulación, impide que los detritus caigan al fondo del pozo y bloqué la herramienta de perforación.Sin embargo La tixotropia

no debe ser demasiado grande ,para que no impida que se reestablezca la circulación al volver a poner en marcha las bombas, depende básicamente de los constituyentes del lodo.Det.A 2.2.y Ref.33.

RESISTIVIDAD ELECTRICA

La resistividad está influenciada por las sales disueltas en la fase líquida (agua), y los sólidos insolubles contenidos en dicha fase.La resistividad ejerce gran influencia sobre los registros eléctricos tomados en dicho lodo, por lo tanto es necesario medir la resistividad del lodo y del filtrado.A bajas resistividades el proceso de la corrosión aumenta debido a la presencia significativa de sales.Det A.2.11 y Ref.33.

FILTRACION A TRAVES DE LA COSTRA FORMADA EN LAS PAREDES DEL SONDEO

La pérdida de líquido de un lodo debido a la filtración, es controlada por la costra formada durante la perforación por los sólidos contenidos en el lodo.La pérdida de fluido por el lodo a través de una membrana permeable, da por resultado un depósito de sólidos sobre la cara de la membrana.Un factor que afecta la permeabilidad de la costra es el tamaño y la distribución de las partículas que lo forman.Las partículas de bentonita se consideran como de un tamaño tal que el claro entre las mismas es muy restringido.

Cuando el área, la presión diferencial y la viscosidad permanecen

constantes, el flujo del lodo es una función del espesor y de la permeabilidad; pero si el fluido está fluyendo más allá de la membrana, entonces, el espesor tiende a ser constante debido a la erosión dejando el flujo como una función solamente de la permeabilidad de la costra.

El efecto de la temperatura sobre sólidos arcillosos en los lodos de perforación se presenta en la floculación del lodo, lo cual da como resultado un aumento en la velocidad de filtración; la temperatura además degrada otros materiales en el lodo y causa aumentos adicionales de filtrado del lodo en la costra, esto indica la importancia de la medida de filtrado de un lodo, bajo condiciones de alta temperatura y alta presión, para obtener una mejor estimación de la pérdida real de fluido bajo las condiciones del agujero. Det.A .2.3

CONTENIDO DE ARENA

La arena se dispersa en el lodo al perforar formaciones que contienen intercalada arena en lutitas o al perforar arenas o areniscas que no están bien cimentadas, la arena es abrasiva para el equipo de perforación y si no se mantiene en un mínimo, tenderá a causar la erosión de las partes metálicas. Por lo que al subir el lodo a la superficie debe limpiarse. Det.A.2.5

pH

La influencia del pH, en el lodo y en las herramientas es grande.

la viscosidad es fuertemente afectada por el pH, subiendo bruscamente a pH superiores a 10. Sin embargo tiene la ventaja de que protege la maquinaria contra la corrosión electrolítica. A un pH débilmente básico (inferior a 8), frena la dispersión de los detritus en el lodo, mientras que es favorecida para pH entre 9 y 11. Generalmente, a excepción de emplear lodos a base de cal, el lodo se ha de mantener a un pH entre 8 y 10. Fuera de esta zona, que corresponde al punto isoelectrico de la suspensión, existe floculación y son también afectadas la viscosidad y el agua de filtrado, teniéndose peligro de derrumbes de la pared del sondeo.

2.3- TIPOS DE LODOS

Existen básicamente tres tipos de lodos que son:

LODOS A BASE DE AGUA

LODOS DE EMULSION DE ACEITE

LODOS DE ACEITE

LODOS A BASE DE AGUA

La dispersión de las arcillas en agua son la base de todos los lodos de perforación, a excepción de los lodos de aceite o almidón.

Las bentonitas sódicas, que presentan una gran aptitud de hinchamiento son las más idóneas para la confección de lodos de perforación. Las cantidades comúnmente empleadas pueden ser las

la viscosidad es fuertemente afectada por el pH, subiendo bruscamente a pH superiores a 10. Sin embargo tiene la ventaja de que protege la maquinaria contra la corrosión electrolítica. A un pH débilmente básico (inferior a 8), frena la dispersión de los detritus en el lodo, mientras que es favorecida para pH entre 9 y 11. Generalmente, a excepción de emplear lodos a base de cal, el lodo se ha de mantener a un pH entre 8 y 10. Fuera de esta zona, que corresponde al punto isoelectrico de la suspensión, existe floculación y son también afectadas la viscosidad y el agua de filtrado, teniéndose peligro de derrumbes de la pared del sondeo.

2.3- TIPOS DE LODOS

Existen básicamente tres tipos de lodos que son:

LODOS A BASE DE AGUA

LODOS DE EMULSION DE ACEITE

LODOS DE ACEITE

LODOS A BASE DE AGUA

La dispersión de las arcillas en agua son la base de todos los lodos de perforación, a excepción de los lodos de aceite o almidón.

Las bentonitas sódicas, que presentan una gran aptitud de hinchamiento son las más idóneas para la confección de lodos de perforación. Las cantidades comúnmente empleadas pueden ser las

siguientes:

- para mejorar un lodo emplear del 1 al 2%,
- para el mantenimiento de un pozo en la zona arenosa emplear del 3 al 4%,
- en el caso de pequeños desprendimientos emplear del 2.5 al 3.5%.

Para mantener la viscosidad del lodo dentro de un valor conveniente es necesario recurrir a los aditivos. Estos son principalmente fosfatos, taninos, ácidos húmicos y carbonatos.

Los fosfatos se dividen en ortofosfatos y polifosfatos. Son muy numerosos y se destruyen a alta temperatura. A medida que el lodo envejece su acción se hace cada vez más y más débil. Los taninos desempeñan el papel de coloides protectores contra los agentes contaminantes si éstos están poco concentrados. Se clasifican por su orden de importancia y de eficacia decreciente: quebracho, mangle, mimosa, castaño, roble. Este último produce una acción extremadamente fugaz que se traduce al cabo de algunas semanas en un aumento del agua libre, de la costra y de la viscosidad del lodo. Ref. 28.

LODOS DE EMULSION DE ACEITE

Se obtiene un lodo emulsionado añadiendo a un lodo de arcilla, que esté bien acondicionado del 5 al 25 % de gas-oil, además de un emulsificante orgánico soluble destinado a reforzar la acción

emulsificante de la arcilla. Se obtiene de este modo una emulsión aceite-agua en la que las gotitas de aceite tienen un diámetro comprendido entre 0.5 y 7 micras .

Los lodos emulsionados se caracterizan por:

- filtrados de la torta poco importantes y constituidos únicamente por una fase acuosa teniendo las gotitas de aceite una acción colmatante.

- existencia de una tensión superficial del filtrado de la torta muy pequeña.

- promover una penetración muy débil de la costra del sondeo en los capilares del terreno. Estabilidad del lodo emulsionado frente a las grandes temperaturas mayor que la de los lodos con base de agua.

LODOS DE ACEITE

El petróleo bruto o el gas-oil, que se usan normalmente para estos lodos no pueden emplearse solos. Aunque su viscosidad sea suficiente , no son tixotrópicos.

Al mezclarse con agua cuando se perforan mantos acuíferos, se producen dos fases separadas que destruyen la homogeneidad del lodo. Para corregir estos defectos se adicionan al aceite numerosos productos entre los que se encuentran: el bitumen oxidado o soplado. Con éstos aditivos se reduce el volumen filtrado a través de la costra a un valor casi nulo, pero aumenta también la viscosidad y hace rígido el lodo. Adicionando emulsificantes se logra rápidamente una emulsión de agua en el

aceite como sucede en todos los estados coloidales.

Las ventajas de estos lodos son las siguientes:

- No se enmohecen ni fermentan. La costra es extremadamente delgada, el filtrado a través de ella es prácticamente nulo.
- Permiten la posibilidad de fabricar lodos muy pesados o muy ligeros.
- Impiden la contaminación cuando se perforan margas que se hinchan con agua, bentonita, cemento, cal, anhídrita, yeso, etc.
- Lubrican la herramienta de perforación y los tubos, aumentando de este modo el tiempo de empleo de la primera y reduciendo la torsión de los segundos.
- Durante la testificación reducen a un mínimo el desgaste de la corona a causa de su pequeño contenido en partículas sólidas y de su poder lubricante.
- Pueden ser regeneradas para su nueva utilización.

Las desventajas son:

- Son significativamente más caros que un lodo con base de agua y si no son para una aplicación especial, resulta en general más económico un buen lodo de aceite emulsionado.
- Hacen más lenta la perforación en el caso de arenas y de margas pizarrosas. Ref. 28.

Algunas otras combinaciones de lodos son:

Lodos a base de agua y de arcilla:

i-. Lodos de agua dulce

-lodo ordinario no tratado

-lodo con fosfatos

-lodo rojo con quebracho y sosa cáustica

-lodo con calcio

ii.-lodos de agua salada

-lodos de cloruro sódico

-lodos de cloruro cálcico

iii.-lodos de silicato sodico

Lodos con base de agua

i.- lodos de aceite combinado

ii.- lodos de aceite

2.4.- CONTAMINACION DE LOS LODOS

Durante la perforación los lodos pueden perder sus propiedades , ya sea por la incorporación de cuerpos cuya aparición se debe a la profundización de la perforación, o bien por un cambio de las condiciones físicas en la que se encuentran.

Los cuerpos extraños al lodo pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos, y los cambios en las condiciones físicas pueden provenir del aumento de la temperatura con la profundidad (grado geotérmico).Este incrementa en general la viscosidad del lodo.Se tiene por consiguiente una contaminación física y una contaminación química de los lodos de perforación.Cada una de estas contaminaciones pueden deberse a sólidos o a líquidos o a gases.

2.4.1.- CONTAMINACION FISICA

Debido a sólidos: Durante la perforación los lodos se cargan de partículas cuyas dimensiones pueden ser mucho mayores que las del lodo. De este modo se obtiene una suspensión que se puede calificar como heterogénea. Las arenas se sedimentan con facilidad y no tienen prácticamente ninguna acción sobre la coagulación de la suspensión. En cambio su presencia provoca el desgaste de las bombas, tubos y trépanos y el aumento de agua libre y costras que permiten mucha filtración.

Los sedimentos menores se clasifican en la categoría de limos. Si no se reemplaza por una nueva suspensión de arcilla coloidal, el lodo tiene una cantidad de agua libre elevada, con el riesgo además de coagularse al primer incidente en el trabajo que se realiza, provocando una parada de la circulación del lodo. Esta coagulación se hace de una forma limosa, formándose grumos de materias casi secas a causa de la pérdida de agua libre en la formación.

Debido a líquidos: cuando se trata de lodos con base de agua, un incremento de ésta no puede más que disminuir su viscosidad y aumentar su agua libre.

2.4.2.- CONTAMINACION QUIMICA

En los lodos de agua-arcilla la contaminación química, no proviene de una reacción química propiamente dicha, si no que corresponde a uno de los fenómenos siguientes:

- intercambio de iones entre la arcilla y la sal disociada cuyo efecto consiste en aumentar la viscosidad, la hidratación y la ionización de las suspensiones arcillosas.

- la modificación del pH del lodo, repercute sobre la estabilidad de las suspensiones.

Los iones calcio y sodio son los que producen la mayor parte de la contaminación química.

El sodio se presenta en estado natural como cloruro sódico o disuelto. El calcio es mucho más frecuente, bien porque se encuentra naturalmente en el terreno, bajo la forma de yeso o de anhidrita o bien por su introducción en la perforación en el momento de la cementación.

Se dice que hay un efecto de desplazamiento de los iones H, absorbidos por la arcilla y reemplazados por los cationes incorporados, Ca o Na según el caso.

El efecto más patente de esta influencia es el aumento del agua libre del lodo, la formación de una costra de sondeo frágil y gruesa y la reducción del pH, empieza por un aumento de la viscosidad y termina por la floculación completa del lodo.

En la contaminación por gases, los efectos que se producen en el lodo es un aumento de viscosidad y una disminución de la densidad, cuando son de carácter ácido CO_2 , H_2S , etc., provocan un descenso del pH en el lodo. Afectando la viscosidad y el agua de filtrado del lodo a través de la costra, teniéndose el peligro de derrumbes en la pared del sondeo.

CAPITULO 3

PROCESO DE LA CORROSION EN LOS EQUIPOS DE PERFORACION

3.1.- Definición

3.2.- Factores que la afectan

3.3.- Agentes Corrosivos

3.1.- DEFINICION

La corrosión es la destrucción del metal por reacciones químicas o electroquímicas con su medio ambiente.

Como estándar de medida , la corrosión es un problema severo y costoso en la industria de la perforación, debido a que, el material de construcción de los tubos es de fierro y la mayoría de los lodos son siempre a base de agua , por lo que la corrosión es inevitable.

Son cuatro los factores que deben existir para que la corrosión se de :

- i) que exista un ánodo y un cátodo,
- ii) que el ánodo y el cátodo estén inmersos en un medio electrolítico.
- iii) Que exista una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo.
- iv) Que se complete el circuito eléctrico

El ánodo y el cátodo existen sobre la tubería de perforación. El lodo de sirve como medio electrolítico y la unión es creada por el acero del tubo de perforación. La diferencia de potencial se hace con los diferentes metales usados en la tubería de perforación.

3.1.- DEFINICION

La corrosión es la destrucción del metal por reacciones químicas o electroquímicas con su medio ambiente.

Como estándar de medida , la corrosión es un problema severo y costoso en la industria de la perforación, debido a que, el material de construcción de los tubos es de fierro y la mayoría de los lodos son siempre a base de agua , por lo que la corrosión es inevitable.

Son cuatro los factores que deben existir para que la corrosión se de :

- i) que exista un ánodo y un cátodo,
- ii) que el ánodo y el cátodo estén inmersos en un medio electrolítico.
- iii) Que exista una diferencia de potencial entre ánodo y cátodo.
- iv) Que se complete el circuito eléctrico

El ánodo y el cátodo existen sobre la tubería de perforación. El lodo de sirve como medio electrolítico y la unión es creada por el acero del tubo de perforación. La diferencia de potencial se hace con los diferentes metales usados en la tubería de perforación.

3.2-FACTORES QUE AFECTAN LA VELOCIDAD DE CORROSION

Las relaciones básicas que afectan la velocidad de corrosión son:

Temperatura,presión,pH,sales disueltas.

TEMPERATURA

Debido a la temperatura pueden ocurrir dos efectos:

i) A un incremento de temperatura la velocidad de corrosión se incrementa.Si todos los demás factores permanecen constantes, la velocidad de corrosión se incrementa al doble cada 53°F.

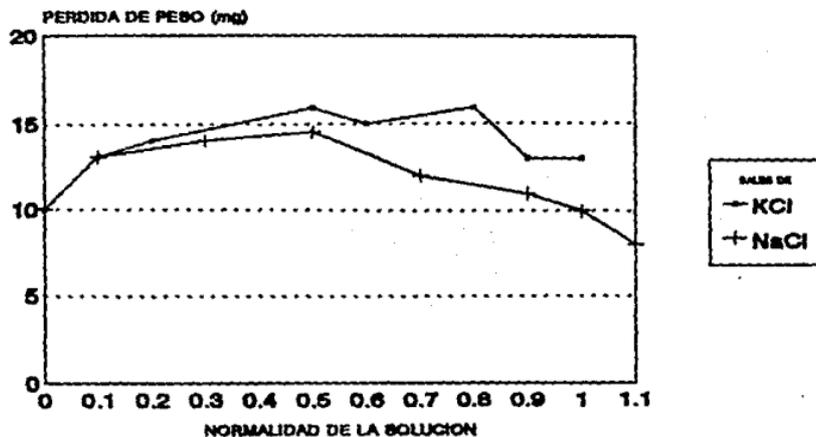
ii) A un incremento de temperatura decrece la solubilidad de los gases corrosivos (O_2,CO_2,H_2S). Esto hace disminuir la velocidad de corrosión del fluido.Aquí la solubilidad se refiere a la solubilidad del gas a la presión atmosférica y no se incluye la reacción química de los gases, CO_2 y H_2S con el fluido.Ref.39.

PRESTION

Al incrementarse la presión , se incrementa la solubilidad de los gases.

La entrada y salida de aire rápidamente dentro de la solución de lodo incrementa la presión,esto sucede al momento de bombear el fluido.Por lo que se afecta dramáticamente el contenido de oxígeno dentro del fluido incrementándose de esta manera la corrosividad.Ref.39.

FIGURA 3.1
EFECTO DE LA CONCENTRACION DE SALES SOBRE LA CORROSION



FUENTE: REF. 33

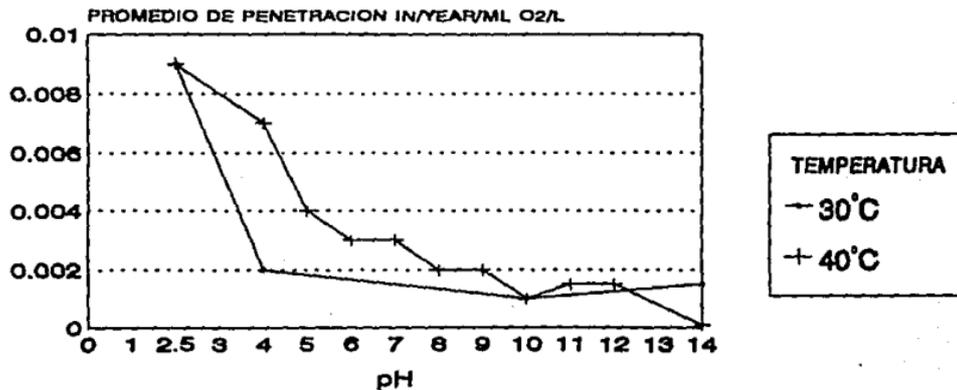
pH

Generalmente la velocidad de corrosión decrece a medida que el pH se incrementa , esto a temperatura ambiente. En fluidos alcalinos es menor la velocidad de corrosión, que en fluidos ácidos. Se obtiene una pequeña reducción en la velocidad de corrosión al incrementarse el pH arriba de 10.5. Ref.39.

SALES DISUELTAS

- i) Al incrementarse la concentración de sales la conductividad eléctrica aumenta incrementándose la velocidad de corrosión.
- ii) Al incrementarse la concentración de sales , sin embargo reduce la solubilidad de oxígeno decreciendo la velocidad de corrosión.

FIGURA 3.2
EFECTO DEL pH SOBRE LA CORROSION
DE LA TUBERIA



FUENTE, REF. 33

3.3.- AGENTES CORROSIVOS

Los principales agentes corrosivos son:

3.3.1 OXIGENO

3.3.2 DIOXIDO DE CARBONO

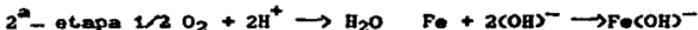
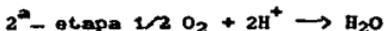
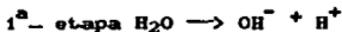
3.3.3 H₂S (SE HABLARA DE EL AMPLIAMENTE EN EL CAPITULO SIGUIENTE)

3.3.1.- OXIGENO

La corrosión del hierro por el oxígeno es en términos de una reacción redox. Básicamente donde el agua y el oxígeno se encuentran aparecen las siguientes reacciones.

EN EL CATODO

EN EL ANODO



El oxígeno es requerido para manejar la reacción en el cátodo para suplir los $(\text{OH})^-$ en el ánodo. La forma de ataque son picaduras localizadas o en general distribuidas en toda la tubería. REF.39.

Agentes de tratamiento:

1) Sulfito de sodio

ii) Bisulfato de amonio

iii) Cromato de zinc

iv) Cromato de sodio

La acción de estos agentes es el de reductores frente la acción oxidante del oxígeno.

Métodos de tratamiento:

i) Sulfito de Sodio. Puede adicionarse al sistema del lodo ó premezclarse previamente con la solución de agua. Inyectarse en el punto de succión de la bomba o adicionarse el químico a través de una línea sumergida. Mantener de 75 a 125 mg/l de sulfito residual. Cuando los niveles de calcio son intratables o hay un exceso de cal mantener únicamente el sulfito residual indicado. Ref.39

ii) Bisulfito de amonio. Inyectar en el punto de succión de la bomba. Ajustar la velocidad de inyección del sulfito residual como sulfito de sodio. Ref.39

iii) Cromato de sodio y Cromato de zinc. Los cromatos son excelentes inhibidores de corrosión anódico, para sistemas que tienen un bajo contenido orgánico y para áreas donde la regulación del medio ambiente permite su uso. Puede adicionarse al sistema a través de un barril o de una tolva.

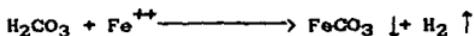
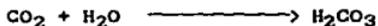
Se debe adicionar suficiente cromato para mantener un mínimo de 500mg/l.

Puede adicionarse sosa para mantener el pH requerido .Bajo ninguna circunstancia deben usarse los cromatos en compañía de algun tipo de polímero, fluidos conteniendo aceite ó lodos tratados con compuestos de sulfitos.Se deben hacer pruebas en planta piloto para determinar la compatibilidad y adversidad con el sistema de lodos.Ref.39

3.3.2.- DIOXIDO DE CARBONO

Su fuente de abastecimiento es la degradación bacteriana de los lodos.

Reacciones:



Ataca formando severas picaduras.

Agentes de Tratamiento:

i) NaOH

ii) Cal

La acción de estos agentes es el de neutralización del CO₂.

En la TABLA 3.1 se resume el tipo de agente corrosivo, su fuente de formación y su tratamiento más común.Ref.39

TABLA 3.1

AGENTES CORROSIVOS EN LOS POZOS DE PERFORACION¹

AGENTE CORROSIVO	FUENTE	TRATAMIENTO TIPICO
OXIGENO	AERACION	ELIMINAR CAUSAS MECANICAS DE AERACION, SUMERGIENDO MAS LAS PISTOLAS EN LAS PRESAS, REDUCIR LA GEL DEL LODO, MANTENER pH DE 9 O MAS ALTO USAR UN INHIBIDOR AMINICO Y DISPERSANTES ORGANICOS QUE ACTUEN COMO SECUESTRADORES DE OXIGENO
SULFURO DE HIDROGENO	ACTIVIDAD BACTERIANA	AGREGAR UN BIOCIDO, MANTENER pH ALTO
	DEGRADACION POR TEMPERATURA FORMACION	CAMBIAR EL SISTEMA DE LODOS A SURFACTANTE O BASE ACEITE EN LODOS DE BAJOS SOLIDOS, MANTENGA pH ALTO O USE INHIBIDOR, PARA LODOS DENSIFICADOS USE EMULSION INVERSA
DIOXIDO DE CARBONO	ACTIVIDAD BACTERIANA	AGREGAR UN PRESERVATIVO AL LODO
	FORMACION	AUMENTE LA DENSIDAD DEL LODO PARA PREVENIR LA ENTRADA DE GAS - MANTENGA pH ALTO, PARA LODOS DE BAJOS SOLIDOS USE INHIBIDOR
	ADITIVOS DE ESTIMULACION	DAR PRETRATAMIENTO CON INHIBIDORES

¹ Fuente: Ref.39

CAPITULO 4

ACID O SULFHIDRICO

4.1.- Estado Natural

4.2.- Reacciones

4.3.- Propiedades

4.4.- Procesos más comunes para su recuperación

4.5.- Toxicidad

El ácido sulfhídrico H_2S , peso molecular 34.08 es un gas incoloro que tiene un olor muy desagradable. Está muy difundido en la naturaleza y en la industria, se le encuentra muchas veces como impureza rechazable. De él se producen abundantes toneladas de azufre elemental, de ácido sulfúrico y otros productos químicos. Aunque su olor debe haber sido reconocido en tiempos primitivos, el ácido sulfhídrico no fue descrito por los escritores griegos. Este gas fue estudiado por primera vez intensamente por Scheele, quien informó, en 1777, que lo había obtenido por la acción de los ácidos sobre el polisulfuro de calcio, el sulfuro de manganeso y el sulfuro ferroso. También observo que podía prepararse calentando azufre y haciéndolo reaccionar con el hidrógeno. Vió la solubilidad de este gas en el agua y su oxidación por el ácido nítrico o el cloro con formación de azufre. Notó que el gas reacciona con las soluciones de numerosas sales metálicas; sin embargo, fue Berthollet quien lo analizó en 1796 y lo definió como sulfuro de hidrógeno.

4.1.-ESTADO NATURAL

El ácido sulfhídrico y otros compuestos de azufre se presentan en alguna proporción en la mayor parte de los depósitos de petróleo y de gas natural. Cantidades considerables que permiten la explotación industrial se encuentran en las operaciones de minería de la hulla, en la mayor parte de los gases volcánicos, probablemente producidos por la acción del vapor de

agua sobre los sulfuros a altas temperaturas; también se encuentra en numerosas fuentes sulfurosas. La acción bacteriana de los sulfatos explica la presencia del H_2S en numerosos cuerpos de agua. También se forma en la descomposición bacteriana de las proteínas, particularmente en los de origen animal. Se le puede encontrar como un subproducto de muchos procesos industriales. En el proceso para la producción de tiofeno por reacción del azufre con butano a altas temperaturas ; en la refinación de azufre por destilación ; en la coagulación del rayón viscosa ; en los líquidos de desecho en la industria del papel.

4.2.- REACCIONES DEL H_2S

El ácido sulfhídrico se oxida fácilmente por muchos oxidantes. Los productos varían según la naturaleza y concentración del oxidante y de la relación molar al ácido sulfhídrico y de las condiciones de la reacción. Algunos de los oxidantes y sus productos están citados en la tabla 4.4 . La reacción $H_2S + I_2 \longrightarrow 2HI + S$ se emplea en el análisis del ácido sulfhídrico; el ácido completamente seco sea gas ó líquido no tiene propiedades ácidas; en el estado líquido es en general mal disolvente de las sales. Sin embargo disuelve cantidades apreciables de haluros de aluminio anhidros , Cl_2 , $FeCl_3$, H_2Cl_2 , PCl_3 , y $SiCl_4$. Su temperatura de ignición es de $250^\circ C$, es explosivo en el aire si éste lo contiene en cantidad de 4.5 a 45.5 %, termodinámicamente estable a la temperatura ordinaria, a altas temperaturas se descompone en sus elementos:

$$2H_2S \longrightarrow 2H_2 + S_2$$

Las soluciones acuosas son débilmente ácidas; la constante de disociación para el primer hidrógeno a 18°C es de 9.1×10^{-8} para el segundo hidrógeno es de 1.2×10^{-15} . En solución el ácido sulfhídrico reacciona con los metales alcalinos, se forma primero el sulfuro normal y después el sulfuro ácido o hidrosulfuro ,ref.34, ejemplo:



Con los carbonatos alcalinos ,la reacción avanza solo hasta el estado de bicarbonato:el ácido sulfhídrico no tiene fuerza para liberar el anhídrido carbónico:



Los metales alcalinos reaccionan en caliente con el ácido sulfhídrico y forman sulfuros ácidos; el estaño y otros metales forman sulfuros normales:

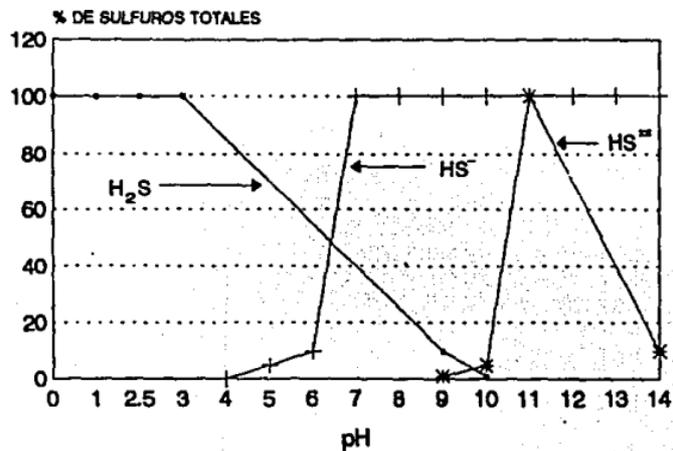


El H₂S seco no reacciona con el Hg , la plata ó el cobre; pero en presencia del aire y el agua la reacción es rápida :



precipita sulfuros en muchas soluciones de sales de metales pesados.Debido a la muy pequeña constante de disociación del segundo hidrógeno del H₂S, la concentración del ión sulfuro en las soluciones de ácido sulfhídrico puede regularse en un amplio intervalo por ajuste del pH.Este control permite la precipitación

FIGURA 4.1
DISTRIBUCION DE LOS SULFUROS EN
FUNCION DEL pH



FUENTE. REF. 33

selectiva de los sulfuros de metales pesados. Ref.35.

TABLA 4.1

IONES METALICOS QUE PRECIPITAN CON EL SULFURO

V	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
U										

Estas reacciones son útiles para la separación primaria de los metales en la marcha general del análisis cualitativo.

Algunos de los factores que afectan la precipitación de sulfuros son:

a.- el comportamiento ácido-base del H_2S .

En disoluciones de elevada acidez la concentración de S^{2-} alcanza valores extremadamente bajos. Por lo tanto, en estos medios, el H_2S aporta muy poco ión sulfuro, a pesar de lo cual son muchos los iones metálicos que precipitan en estos medios debido a su baja solubilidad.

b.- el comportamiento como precipitante del H_2S .

Dado que el ión precipitante es el S^{2-} puede deducirse del diagrama ácido-base el pH necesario para dejar en solución la cantidad de S^{2-} suficiente para alcanzar el producto de solubilidad de un sulfuro determinado.

c.- formación de complejos:

El ión S^{2-} puede actuar como ligando en la formación de sulfocomplejos (tiosales) del tipo MeS_m^{n-} . La formación de estos complejos está favorecida por la concentración de S^{2-} . Ref.35.

d.- propiedades redox.

El sulfuro en cualquiera de sus formas es un reductor moderado, en medio ácido puede ser oxidado a azufre elemental y a sulfato dependiendo del oxidante; en medio neutro o alcalino es oxidado únicamente a sulfato.

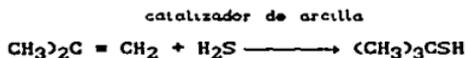
Estas oxidaciones pueden ser llevadas a cabo por oxidantes como el agua regia, el HNO_3 concentrado, etc.ó bien por iones metálicos que simultáneamente pueden dar lugar a reacciones de precipitación.

e.- la temperatura.

A altas presiones y bajas temperaturas, reacciona con el agua para formar el hidrato cristalino $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

El bromuro de aluminio , fundido' o en solución en disulfuro de carbono reacciona con el H_2S para formar el compuesto cristalino incoloro $\text{AlBr}_3 \cdot \text{H}_2\text{S}$.

El tricloruro de boro reacciona con el ácido sulfhídrico para formar el compuesto cristalino blanco $\text{B Cl}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{S}$; con el azufre líquido a elevadas temperaturas forma polisulfuros de hidrógeno de cadena larga; con las olefinas a altas temperaturas forma mercaptanos:



Otros catalizadores que han sido empleados para esta reacción son los sulfuros metálicos y el azufre. Como los mercaptanos pueden adicionarse a las olefinas , los sulfuros son subproducto de la reacción. Al hacer pasar un alcohol y ácido sulfhídrico sobre óxido de torio a temperaturas elevadas también produce

mercaptanos.



Con los aldehidos y/o las cetonas, se producen los tioaldehidos y las tiocetonas correspondientes. No siempre es necesario el catalizador para la reacción con los aldehidos; pero se necesita un ácido inorgánico ó cloruro de zinc, para promover la reacción con las cetonas. Las tiocetonas y los tioaldehidos tienen tendencia más fuerte a polimerizarse que los aldehidos o cetonas de origen.



Algunas reacciones de los compuestos carbonílicos polifuncionales con el ácido sulfhídrico son diferentes de los miembros sencillos de la serie; por ejemplo: de las 1,4 dicetonas se han obtenido tiofenos.

4.3.- PROPIEDADES DEL H₂S.

Las principales propiedades físicas, químicas y termodinámicas se observan de la tabla 4.2 a la tabla 4.6.

TABLA 4.2

PROPIEDADES FISICAS DEL H₂S₁

P.f	-82.9 ⁰ C
P.eb.	-61.80 ⁰ C
DEN.(GAS)	1.189
DEN.(LIQ)	d ⁴⁰⁰ 40. 00
Cp entre 25 y 1500 °c	0.236 + 9.74 × 10 ⁻⁵ cal/gramo (t=0 ⁰ c)
CALOR DE VAPORIZACION	-61.4 CAL/GRAMO
CALOR DE FORMACION	154 CAL/GRAMO
PRESION CRITICA	88.9 atm
TEMP.CRITICA	100.4 ⁰ C
CONDUCTIVIDAD TERMICA	0.01131 kcal/m ² hora (0 ⁰ C/m) a 0 ⁰ c

1 Fuente:Ref.44

TABLA 4.3
TEMPERATURA/PRESION DE VAPOR₁

TEMPERATURA °C	PRESION DE VAPOR ATM
0.0	10.8
10.0	14.1
20.0	18.3
30.0	23.6
40.0	29.7
50.0	36.5
60.0	44.5
70.0	53.1
80.0	64.0
90.0	72.6
100.0	88.7

1 Fuente:Ref.44

TABLA 4.4
 CONDICIONES Y PRODUCTOS DE REACCION DEL H₂S
 CON SUS OXIDANTES¹

OXIDANTE	CONDICIONES	PRODUCTO PRINCIPAL
O ₂ (AIRE)	Llama, aire en exceso	SO ₂
O ₂ (AIRE)	Llama, H ₂ S en exceso	azufre
O ₂ (AIRE)	Solución acuosa de H ₂ S	azufre
SO ₂	Temp.alta más catalizador	azufre
SO ₂	Solución acuosa	azufre
H ₂ SO ₄	Acido concentrado	azufre, SO ₂
H ₂ O ₂	Solución alcalina	S ₂ O ₃ ⁻² , SO ₄ ⁻²
H ₂ O ₂	Solución neutra	azufre
Na ₂ O ₃	Sistema seco a alta temp.	NaS, Na ₂ S _x
O ₃	Solución acuosa	azufre, H ₂ SO ₄
HNO ₃	Solución acuosa concentrada	H ₂ SO ₄
NO	Catálisis con gel de sílice	azufre
NO ₂ ⁻	pH 5-7	azufre, NO
NO ₂ ⁻	pH 8-9	azufre, NH ₃
Cl ₂	Reacción gaseosa, Cl en exceso	SCl ₂
Cl ₂	Reacción gaseosa, H ₂ S en exceso	azufre
Cl ₂	Solución acuosa, Cl ₂ en exceso	H ₂ SO ₄
I ₂	Solución acuosa	azufre
Fe ⁺³	Solución acuosa	azufre

1 Fuente: Ref.44

TABLA 4.5
PROPIEDADES TERMODINAMICAS 1

TEMP. °K	ENTROPIA CAL./GDO. MOL	ENERGIA LIBRE CAL./GDO. MOL	CONT. DE CALOR KILOCAL./MOL	C.p CAL./GDO.MOL
298.	49.15	41.18	2.38	8.14
400.	51.36	43.53	3.13	8.48
500.	53.30	45.53	3.99	8.81
600.	54.97	46.83	4.89	9.14
700.	56.40	48.13	5.82	9.47
800.	57.73	49.27	6.78	9.81
900.	58.96	50.30	7.78	10.14
1000.	59.81	51.24	8.81	10.47

1 Fuente:Ref.44

TABLA 4.6
CONSTANTE DE EQUILIBRIO A DIFERENTES TEMPERATURAS 1

TEMP.°K	$K = \frac{P^2(H_2)P(S_2)}{P^2(H_2S)}$
298	$1.7 \cdot 10^{-26}$
300	$2.7 \cdot 10^{-26}$
400	$7.6 \cdot 10^{-19}$
500	$2.6 \cdot 10^{-14}$
600	$2.9 \cdot 10^{-11}$
700	$4.6 \cdot 10^{-9}$
800	$2.2 \cdot 10^{-8}$
900	$2.2 \cdot 10^{-6}$
1000	$4.8 \cdot 10^{-5}$
1250	$3.8 \cdot 10^{-3}$
1500	$7.1 \cdot 10^{-2}$
1750	0.95

1 Fuente:Ref.44

4.4.- PROCESOS MAS COMUNES PARA LA RECUPERACION DEL H₂S

PROCESO GIBBOTOL

Es el más empleado para la separación del ácido sulfhídrico del gas natural y de los gases de refinería. El absorbente es una solución acuosa de monoetanolamina o de dietanolamina. La trietanolamina que fue empleada en las primitivas instalaciones en la época en que era la única alcanolamina comercial, ha sido después reemplazada en gran parte, en el tratamiento del gas natural por la monoetanolamina, que es más reactiva. La dietanolamina, a causa de su inercia para el sulfuro de carbonilo, se emplea extensamente en el tratamiento de los gases de refinería, que con frecuencia contienen esa impureza. La monoetanolamina reacciona con el sulfuro de carbonilo para formar la dietanolurea, $\text{CO}(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$, compuesto relativamente estable al calor.

El costo relativamente alto de las etanolaminas exige precauciones especiales para evitar las pérdidas físicas o químicas del absorbente. Así, las impurezas en los gases fabricados (principalmente alquitrán, cianógeno y oxígeno), impiden el empleo de las aminas en la purificación industrial de aquellos gases. Se necesita una cantidad relativamente pequeña de vapor para desalojar el ácido sulfhídrico de la solución de amina hasta que solo queden unos centigramos de ácido por litro. Esta separación completa del ácido de la solución permite igualmente la separación eficaz del ácido sulfhídrico del gas tratado en el

ciclo de absorción. Por estas ventajas, se ha extendido el uso del procedimiento GIRBOTOL. Ref.4

PROCESO DEL FOSFATO SHELL

Es semejante al GIRBOTOL, pero emplea soluciones que contienen más del 40% de fosfato tripotásico como absorbente. La reacción es la siguiente :



La baja volatilidad del fosfato tripotásico permite el empleo de vapor efluente para el desalojo en lugar de un rehervidor y hay algún ahorro en la inversión .

El material es así mismo algo más estable químicamente , lo que reduce las pérdidas de absorbente . Otra ventaja de este procedimiento , es que posee alguna selectividad en la absorción del ácido sulfhídrico en presencia del anhídrido carbónico por la mayor solubilidad del primero. Contra estas ventajas hay el inconveniente de que se requiere un 30 % más de vapor para la reactivación que la exigida en el proceso GIRBOTOL. Ref.17

PROCESO DE CARBONATO AL VACIO

Fué descubierto por la KOPPERS Company como modificación de su procedimiento SEABORD del carbonato. El absorbente es una solución de carbonato sódico de 3.0 al 3.5 %.

La reacción es la siguiente:



Con objeto de reducir la cantidad de vapor necesaria para el

desalajo, se lleva a cabo la reactivación en vacío de 25 pulgadas aprox. Esto da por resultado un triple ahorro:

1.- El volumen del vapor empleado para el desalajo es el mismo que se emplearía a la presión atmosférica.

2.- El desalajo puede ser realizado aproximadamente a la misma temperatura (53 °C), que la absorción y por consecuencia disminuye la necesidad de transferir calor sensible.

3.- La baja presión de la operación permite el empleo de vapor de escape a baja presión para la reactivación.

El bajo costo de la solución absorbente y su relativa estabilidad química permiten el empleo de este procedimiento en la recuperación del ácido sulfhídrico de los gases fabricados. Ref. 5

PROCESO DEL ALKAZID Y DEL FENOLATO

El procedimiento Alkazid fué descubierta y empleado antes de la segunda guerra mundial en Alemania, donde se extraían cerca de 30000 metros cúbicos de H_2S diariamente por este procedimiento. Se emplean tres absorbentes: Las soluciones "DIK" contienen la sal potásica de la dimetilglicina, que se emplea para la separación selectiva del ácido sulfhídrico en presencia del anhídrido carbónico. La solución "M" contiene alanina sódica y se emplea para la separación de H_2S y el anhídrido carbónico. La solución "S" contiene fenolato de sodio. El proceso que opera con las soluciones "M" o "DIK" presenta graves problemas de corrosión. El proceso del fenolato fué descubierta por la Koppers company para

la separación del H_2S de los gases fabricados. El absorbente es una solución de fenolato de sodio. Por las dificultades de operación las pocas fábricas que empleaban este procedimiento lo han transformado en otros procesos. Ref.4.

PROCESO DE LA CAJA SECA

En este procedimiento se deposita óxido férrico hidratado sobre virutas u otro material de soporte extendido en bandejas rectangulares. El gas al cual se ha añadido suficiente aire para que tenga una concentración de oxígeno de 0.6 a 1.0 % , pasa sobre el óxido férrico. El H_2S reacciona y forma sulfuro férrico y azufre. Después de emplearlo cierto tiempo, es necesario separar el óxido de hierro y dejarlo que se reactive en el aire antes de devolverlo a las cajas para nuevo empleo. Finalmente se retira cuando el contenido total de azufre llega a 50- 60%. Cuando se emplea para la limpieza final, el óxido se desecha cuando contiene 30% de azufre. Las ventajas de la caja seca son la separación completa del ácido sulfhídrico y la sencillez del procedimiento, que es uno de los más selectivos en presencia del anhídrido carbónico. Otra variante de este proceso es : el gas , al cual se ha añadido la cantidad estequiométrica de oxígeno y de 0.229 a 0.343 gramos de amoníaco por metro cúbico se hace pasar sobre carbón activado. De este modo el ácido sulfhídrico se convierte en azufre, el cual puede entonces recuperarse por

extracción con solución de sulfuro de amonio. El contenido de ácido sulfhídrico en el gas tratado se reduce a 0.918 mg por metro cúbico.

PROCESO SEABOARD

Este proceso es semejante al del carbonato al vacío, solo que en lugar de emplear el vapor a presión para reactivar la solución de carbonato, se emplean grandes volúmenes de aire para arrastrar el ácido sulfhídrico del absorbente. El ácido sulfhídrico no es ordinariamente recuperable por este procedimiento. El aire empleado en la reactivación oxida algo del ácido sulfhídrico y forma tiosulfato; por esta causa es necesario desechar periódicamente algo del absorbente y añadir solución nueva para mantener la composición deseada. No se consigue la separación completa del ácido sulfhídrico contenido en el gas tratado.

Otros procedimientos semejantes al SEABOARD son los que recuperan, el ácido sulfhídrico como azufre elemental. También éstos absorben el ácido sulfhídrico en una solución diluida de carbonato sódico, pero en lugar de reactivarse la solución por absorción del gas, se oxida en presencia de un catalizador para dar azufre elemental. Ref. 1.

PROCESO FERROX

En este proceso se emplea como catalizador una suspensión de óxido férrico, y en el procedimiento con níquel se emplea

generalmente el sulfato de níquel.Ref.1.

4.5.- TOXICIDAD

El H_2S es uno de los materiales más peligrosos por su toxicidad y su naturaleza explosiva cuando se mezcla con el aire o con el anhídrido sulfuroso. Acaso es de mayor importancia su gran toxicidad. Su concentración máxima de seguridad es aproximadamente de 13 partes por millón. Si bien esta concentración se reconoce por su olor, el ácido sulfhídrico puede paralizar los nervios olfatorios hasta el punto de no sentir ya la presencia del gas. Por consiguiente, el olor de este gas no es salvaguardia que merezca confianza o que avise de sus efectos venenosos. El ácido sulfhídrico, en su acción tóxica, ataca los centros nerviosos. Los primeros síntomas de envenenamiento son ligero dolor de cabeza, ardor en los ojos y visión nebulosa.

Algunas precauciones contra el envenenamiento que deben tomarse en cuenta cuando se trabaja con el H_2S , son las siguientes:

- 1.- Los espacios cerrados deben ventilarse bien, de preferencia con tiro de aire forzado.
- 2.- El equipo que contenga ácido sulfhídrico debe mantenerse cerrado herméticamente.
- 3.- El sistema debe de tener válvula de seguridad.
- 4.- Los recipientes deben ser purgados antes de ser abiertos.
- 5.- El personal que tenga probabilidad de estar expuesto al gas debe usar máscara que suministre aire puro.
- 6.- El personal que pueda estar expuesto a bajas concentraciones

del gas debe salir frecuentemente a las áreas de aire libre.

7.- Todo el personal debe conocer los primeros síntomas de envenenamiento.

En la tabla 4.7 se da el % de H_2S que es permitido por el hombre a diferentes tiempos de exposición.

TABLA 4.7
TOXICIDAD DEL H₂S AL HOMBRE

H ₂ S	TIEMPO DE EXPOSICION					
	0-15MIN	2-15MIN	15-30 MIN	30MIN-1 HR	1-4 HR	4-8HR
0.003				CONJUNTIVITIS		
0.010				SUAVE IRRITACION EN LAS VIAS RESPIRATORIAS		
0.010		IRRITACION DE LOS OJOS PERDIDA DEL SENTIDO DEL OLFATO	RESPIRACION INTRANQUILA DOLOR DE OJOS	IRRITACION EN LA GARGANTA		
0.015					SALIVACION Y DESCARGA DE LA MUCCOSA	SE INCREMENTAN LOS SINTOMAS
0.015		PERDIDA DEL SENTIDO DEL OLFATO	SUEÑO, IRRITACION EN OJOS Y GARGANTA	IGUAL		
0.020			IRRITACION DE OJOS		DIFFICULTAD PARA RESPIRAR	EFFECTOS SERIOS DE IRRITABILIDAD
0.025		IRRITACION DE LOS OJOS PERDIDA DEL SENTIDO DEL OLFATO		IGUAL		HEMORRAGIA
0.030					DOLOR EN OJOS	MUERTE
0.035		IGUAL AL ANTERIOR	DIFFICULTAD AL RESPIRAR		DIFFICULTAD PARA RESPIRAR	
0.040		COLAPSO		SE INCREMENTAN LOS SINTOMAS		
0.050			IGUAL POCOS CASOS DE MUERTE	MUERTE	INCREMENTO DE LA IRRITACION PARA	MUERTE
0.060	COLAPSO INCONCIENCIA	MUERTE				
0.080						
0.070						
0.080	COLAPSO					
0.120						MUERTE

C A P I T U L O 5
ASPECTOS QUIMICOS DE LOS INHIBIDORES DE H₂S

5.1 -TERMINOLOGIA PARA LOS SULFUROS Y LOS INHIBIDORES

5.2- DESCRIPCION DE UN INHIBIDOR IDEAL

5.3 -INHIBIDORES MAS COMUNES

5.1.- TERMINOLOGIA PARA LOS SULFUROS Y LOS INHIBIDORES

El termino plural sulfuros usado aqui incluye las especies solubles en agua, H_2S , HS^- y S^{2-} , los cuales coexisten en el sistema sulfuro - agua. La proporción relativa de cada especie depende del pH. A temperatura y presión ambiente, predomina H_2S en el rango ácido donde el pH está abajo de 7. En el rango de pH 7 a 13 predomina HS^- , el cual es el rango para los lodos. Arriba de pH 13 predomina el divalente S^{2-} .

El termino " inhibidor sulfhídrico " se refiere a todos los aditivos químicos (usualmente aditivos comerciales), que pueden reaccionar con una ó más especies de sulfuros en los lodos.

Debido al equilibrio mutuo que existen entre las especies en solución, la remoción completa e irreversible de una especie sirve para remover los tres. Una reacción química incompleta entre una especie y un inhibidor no puede remover todos los sulfuros presentes. Ref.17

En un lodo pueden presentarse una cantidad limitada de sulfuros, dentro de las formas de azufre, entre los que tenemos H_2S , HS^- y S^{2-} . Todos tienen el azufre en el estado de oxidación - 2. Estos sulfuros no persisten por más de unas pocas horas en un lodo activo.

Dos tipos generales de reacciones de sulfuros solubles pueden ocurrir, los cuales pueden identificarse como de tipo A y de tipo B. Los del tipo A involucran una simple precipitación de los

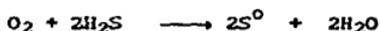
sulfuros solubles, por unión con un ión metálico, para formar un sulfuro metálico insoluble.

En el tipo A no hay cambio en el estado de oxidación menos dos. Las reacciones del tipo B, son más complejas, involucran reacciones redox que convierten los sulfuros en otro estado de oxidación del azufre. Con ambas reacciones el peligro potencial de los sulfuros disminuye al ser convertidos en insolubles o inertes y menos peligrosos que la forma molecular del H_2S . Un ejemplo de la reacción A es la siguiente:



En esta reacción no hay cambio en el estado de oxidación y la insolubilidad del ZnS lo hace inerte.

Las reacciones de tipo B son numerosas. Un ejemplo puede ilustrarse por la oxidación de los sulfuros a un estado elemental del azufre por medio de oxígeno molecular:



Este es un camino para hacer desaparecer de la circulación el H_2S al estar en contacto con el aire. En la reacción redox existe la competencia entre oxidantes y reductores presentes en los lodos complejos.

5.2.- DESCRIPCION DE UN INHIBIDOR IDEAL

Un inhibidor debe de ser confiable porque la seguridad del

personal y del equipo dependen de él. Algunas características deseables son listadas abajo:

1.- Debe de remover todas las especies de sulfuros. Estas reacciones deben de ser completas, rápidas y predecibles. Los productos de la reacción formados deben de ser inertes bajo todas las condiciones del lodo.

2.- Las reacciones deben ocurrir en todos los sistemas y todos los medios químicos y físicos. Esto incluye un gran rango de pH, temperatura, presión, reacciones de competencia, condiciones de esfuerzo, todos en la presencia de una gran cantidad de compuestos químicos activos y sólidos, que se encuentran en los lodos.

3.- Las propiedades reológicas y de filtración, no deben alterarse por un exceso de inhibidor en el lodo, a altas temperaturas.

4.- La verdadera cantidad de secuestrante aprovechable para reaccionar en un lodo debe ser fácil y rápidamente medible en el lugar de su uso.

5.- Debe tener buenos productos de reacción que no sean corrosivos a los materiales que estén en contacto con él.

6.- El uso del inhibidor debe ser seguro a la salud del personal y al medio ambiente.

7.- Debe tener un costo bajo y una alta eficiencia bajo todas las condiciones usadas. Ref.17.

Únicamente dos tipos de inhibidores se encuentran en la industria de la perforación:

1.- químicos a base de zinc.

2.- óxidos de fierro.

Los compuestos de cobre fueron usados en el pasado, hoy en día no son considerados por la corrosión en los tubos de perforación, causados por la reacción de los iones cobre con el fierro.

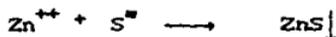
Un inhibidor puede no ser necesariamente el mejor control de los sulfuros que resultan de la perforación ó de cantidades pequeñas que entran al lodo.

Una neutralización por alcalinidad puede ser suficiente para controlar estas pequeñas cantidades o bien reducirla a cantidades despreciables y no necesitarse inhibidor.

Es necesario un monitoreo continuo del H₂S para preparar la adicción de inhibidor, si persiste la filtración de sulfuros.

5.3.- INHIBIDORES A BASE DE ZINC.

La reacción que ocurre entre el ión Zn y el ión sulfuro es la siguiente:



Los compuestos de Zn que más se han utilizado son :carbonato, el

hidróxido, el óxido de Zinc y los quelatos. El producto de la reacción (ZnS), es insoluble e inerte en un gran rango de pH. Cuando el pH del lodo es mayor de 11 ó menor de 2, el lodo empieza a tener un desequilibrio en sus propiedades, haciéndose indispensable el tener que agregarle aditivos para volver a llevarlo a sus propiedades adecuadas. Si el pH es mayor de 11 se forman los zincatos, los cuales son solubles en agua debido al exceso de iones hidróxidos.

En cuanto a los compuestos quelatos estos presentan poca estabilidad con el zinc, por lo que comercialmente su uso se ha visto limitado. Ref.17

5.4.- INHIBIDORES CON BASE DE FIERRO

Los químicos usados a base de fierro en los lodos de perforación, son los óxidos de fierro, los cuales son insolubles en ambos en el agua y en el lodo.

El mecanismo de reacción entre los óxidos de fierro y los sulfuros solubles que causan la formación de varios compuestos de azufre-fierro, puede involucrar cambios en el estado de oxidación o precipitación del tipo A y/o del tipo B. La transformación de la estructura cristalina del sulfuro de fierro puede ocurrir con el tiempo.

Las variables importantes para la reacción de los óxidos de fierro con el H_2S son: estados de oxidación Fe^{++} o Fe^{+++} del óxido de fierro, pH de la solución, temperatura, tiempo de reacción,

tiempo de posreacción y la presencia ó ausencia del exceso de sulfuros u oxígeno. Los principales óxidos naturales de fierro aparecen en la tabla 5.1, junto con sus reacciones y los productos de las mismas.

TABLA 5.1
PRINCIPALES OXIDOS NATURALES DE FIERRO Y SUS
REACCIONES CON EL H₂S ¹

óxido	fórmula	reacción
hematita	(Fe ₂ O ₃)	Fe ₂ O ₃ + 3H ₂ S → 2FeS + S ^o + 3H ₂ O mackinawite
magnetita	(Fe ₃ O ₄)	Fe ₃ O ₄ + 4H ₂ S → 3FeS + S ^o + 4H ₂ O o Fe ₃ O ₄ + 6H ₂ S → 3FeS ₂ + 4H ₂ O + 2H ₂
limonita	FeO(OH)	
siderita	FeCO ₃	

¹ REF.36

Al reaccionar la mackinawite con mas H₂S se forma la pirita:FeS₂

Uno de los compuestos a base fierro que tienen una mayor área superficial es la magnetita.Ref.24.

En la naturaleza existen seis minerales de azufre-fierro, que son estables ; todos contienen el fierro en forma de ión.

Los minerales con una relación de fierro - azufre 1:1(FeS) son la mackinawite y la pirrotita.Ref.36.

Los que tienen una relación 3:4 (Fe₃S₄), son la greigita y la esmatita.Todos los sulfuros con una relación 1:1 y 3:4, son solubles en acidos diluidos con formación de H₂S.Los minerales con relación fierro-azufre 1:2 (FeS₂), son la pirita y la

marcasita. Estas últimas se diferencian de las otras cuatro formas de sulfuros de fierro por su insolubilidad en HCl concentrado. La pirita es estable a altos pH y temperatura. Esta propiedad de la pirita la hace deseable como producto de reacción en la remoción de sulfuros, usando un inhibidor a base de fierro.

Son varios los sulfuros de fierro que pueden formarse químicamente, a las condiciones ambientales en sistemas acuosos.

La solubilidad de los óxidos de fierro en agua y en lodos alcalinos es extremadamente baja. La reacción entre sulfuros solubles (fase acuosa), y los óxidos de fierro (fase líquida), ocurren en la interfase.

Siendo estas reacciones heterogéneas dependen del área superficial expuesta y el eficiente contacto con las especies de sulfuros. En otras palabras los factores químicos y físicos son importantes para que las reacciones heterogéneas procedan. Ref.25

5.4.1 QUELATOS DE FIERRO

La unión de iones metálicos con ligandos orgánicos para formar quelatos estables, ha sido aplicada como agente secuestrante de H_2S . Aprovechando la habilidad de los iones metálicos de reaccionar con los sulfuros y de formar quelatos, es como se han utilizado como agentes secuestrantes de H_2S . En donde hay una competencia entre el ión sulfuro y el ligando orgánico para reaccionar con el ión metálico.

Los quelatos de fierro como desulfurador es un ejemplo del gran

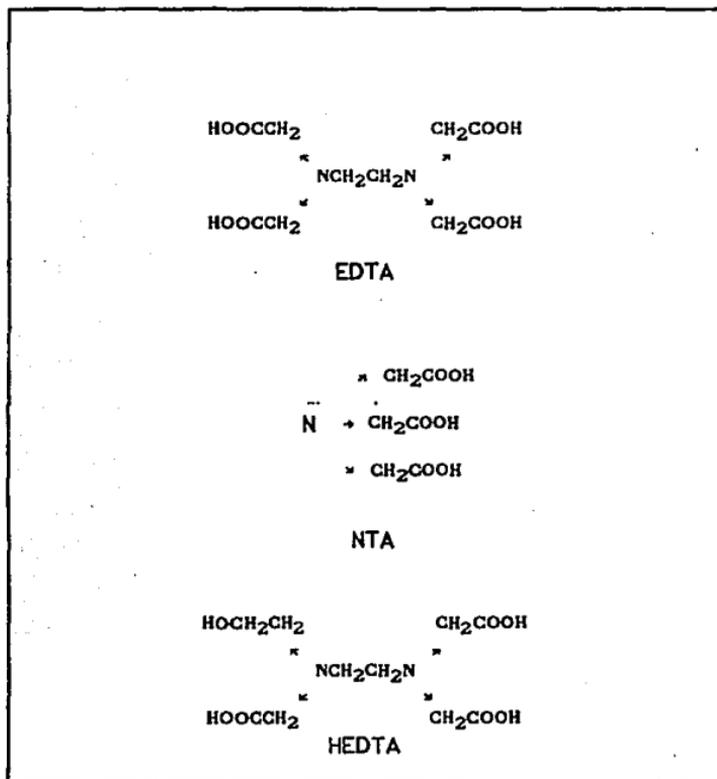
potencial de usos de los metales quelatos en el tratamiento de gases. La habilidad del Fe^{3+} de reaccionar con los sulfuros y la facilidad de formar quelatos de fierro se ha aprovechado para utilizarlo como desulfurador en una gran cantidad de procesos. Ref.3. Los agentes quelatantes más comúnmente empleados son los ácidos aminopolicarboxílicos, que son:

- ácido nitrilotriacético (NTA)
- " etilendiaminotetracético (EDTA)
- " hidroxetil-etilendiaminotriacético (HEDTA)

cuyas estructuras se representan en la fig.5.1

FIG 5.1

ESTRUCTURA MOLECULAR DE LOS ACIDOS AMINOPOLICARBOXILICOS¹



¹ FUENTE:Ref.3

De los anteriores ácidos que han sido utilizados como agentes secuestrantes, el EDTA es el de mayor aplicación. Para fines explicativos lo utilizaremos como ejemplo, pues sus propiedades

físicas y químicas son las típicas de todo el grupo.

La fuerza de enlace entre el ión metálico y el ligando va a depender de las propiedades de los metales, tales como su número atómico, potencial de ionización, radio iónico y orbital d.

Su estabilidad va a estar afectada por pH, reacciones de solubilización, electrolitos y formación de complejos hidrox.

EFEECTO DEL pH

La reacción de un ión metálico divalente con un ácido aminopolycarboxílico se caracteriza por el desplazamiento de iones hidrógeno del ligando. La formación de quelatos es un proceso competitivo entre un ión metálico y un protón para apoderarse del anión del ligando, y la afinidad del ligando hacia el ión metálico o hacia el hidrógeno es función de su fuerza básica.

Su constante de estabilidad es función de la fuerza de unión entre el metal y el ligando, y de la fuerza ácida del ligando unido al protón. De ahí que la cantidad de iones metálicos combinada con el secuestrante, a cualquier pH, es función de la constante de estabilidad del quelato y de la concentración del ión hidrógeno.

REACCIONES DE SOLUBILIZACION

La capacidad de los agentes secuestrantes para impedir la formación de un precipitado puede deducirse del producto de solubilidad del compuesto poco soluble y de la constante de

estabilidad del quelato metálico solubilizado.

EFEECTO DE LOS ELECTROLITOS

La formación de quelatos de los ácidos aminopolicarboxílicos se lleva a cabo mediante la acción de iones polivalentes de cargas opuestas. Por lo que la fuerza iónica de la solución afecta directamente a la estabilidad de los quelatos. Los electrolitos polivalentes reducen aún más la estabilidad de un quelato.

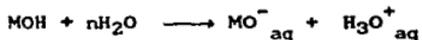
COMPLEJOS HIDROXO

La esfera de coordinación del metal en los complejos del EDTA con hierro (III), aluminio, cromo(II) y manganeso (III), contiene una molécula de H₂O. La solución en el agua de un material iónico da, como resultado la formación de iones metálicos hidratados e iones hidróxido.



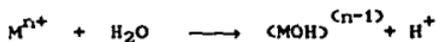
y la sustancia es una base fuerte.

Cuando el enlace es muy covalente M-O, la disociación tendrá lugar de modo diferente:



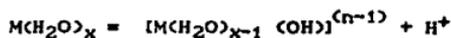
y la sustancia debe considerarse ácida.

Las reacciones de hidrólisis de muchos iones metálicos puede escribirse así:



Puesto que esos iones están coordinados por moléculas de H₂O, una

ecuación más real es:



Mientras mayor sea la carga positiva del metal, mayor será el carácter ácido de los átomos de hidrogeno de las moléculas de agua coordinados.

EFFECTO DE LOS DISOLVENTES

Una disminución de la constante dieléctrica del disolvente eleva la estabilidad de los quelatos. La estabilidad mayor de los quelatos en soluciones acuosas de disolventes orgánicos miscibles con agua se debe a la reducción de la constante dieléctrica del disolvente mixto y a la naturaleza electrostática del proceso de quelación.

A continuación en la tabla 5.2 se dan las constantes de estabilidad para varios iones metálicos.

TABLA 5.2
CONSTANTES DE ESTABILIDAD DE LOS QUELATOS
METALICOS DE EDTA

ION	LOG K ₂	ION	log K ₂
Li ⁺	2.79	Mn ²⁺	13.47
Na ⁺	1.66	Co ²⁺	16.10
Mg ²⁺	8.69	Cu ²⁺	18.38
Ca ²⁺	10.59	Ni ²⁺	18.54
Sr ²⁺	8.63	Cd ²⁺	16.48
Ba ²⁺	7.76	Pb ²⁺	18.20
Zn ²⁺	16.58	La ³⁺	15.4
Fe ²⁺	14.22	Fe ³⁺	25.0

1 FUENTE:Ref.3

5.5.- INHIBIDORES POR INTERCAMBIO DE IONES

La estabilidad de muchas sales está directamente relacionada al contenido de arcillas y a la mineralogía. La composición de cada una de ellas está influenciada por su tendencia a hidratarse y a hincharse en la presencia de fluidos de perforación a base de agua.

Los cationes que más frecuentemente se involucran son Na^+ , NH_4^+ , K^+ , H^+ , Mg^{++} y Ca^{++} .

Estos cationes son absorbidos sobre la superficie de la arcilla entre la coraza y el centro de la unidad estructural.

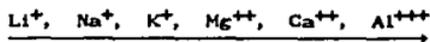
Algunos factores que afectan el intercambio de iones en las arcillas son:

- 1.- El poder de renovación de los cationes aprovechables.
- 2.- El grado de sustitución entre la estructura cristalina de la arcilla y la correspondiente deficiencia de carga.
- 3.- La concentración de los cationes inhibidores en solución.
- 4.- La relación de hidratación de los cationes reemplazados.

El poder de renovación de varios cationes es controlado por dos factores: la valencia (el número de carga del ión) y el tamaño del ión (radio iónico).

Con la mayoría de los cationes a mayor número de valencia mayor es su poder de reemplazo. El ión H^+ , sin embargo actúa como un ión de valencia similar al Ca^{++} o Mg^{++} . El poder de reemplazo de los cationes con la misma valencia se incrementa tanto como el tamaño iónico decrece.

De acuerdo a su poder de reemplazamiento tenemos:



incremento del poder de reemplazamiento

La cantidad de intercambio de iones (y su grado de inhibición), que una arcilla puede tener, está directamente relacionada al número y tipo de contaminantes sustituidos en la estructura cristalina de la arcilla.

Hay dos unidades básicas de minerales:

- 1.- La alúmina octahédrica, compuesta de un átomo de aluminio rodeada por seis grupos hidróxidos.
- 2.- La alúmina tetrahédrica, compuesta por un átomo de aluminio rodeada por 4 átomos de oxígeno.

Cuando el Fe^{++} o Mg^{++} , es sustituido por el Al^{++} , en la corona octahédrica ó el Al^{++} es sustituido por el Si^{+++} en la red tetrahédrica, la arcilla desarrolla una deficiencia de carga ó una sobrecarga de -1. El grado de sustitución dentro de la estructura cristalina se incrementa al haber una deficiencia de carga y la sensibilidad de la arcilla al intercambio de iones. Esto es consecuencia de la deficiencia de carga que los cationes tienen al ser absorbidos sobre la superficie cristalina de las arcillas.

La concentración relativa de los cationes presentes en el sistema tiene un efecto significativo sobre el cambio de iones. Cuando los

cationes de menor poder de reemplazamiento están presentes en grandes concentraciones , mayor que la del inhibidor catiónico el intercambio de iones puede efectuarse .En este instante el menor poder de reemplazamiento de los cationes estan ocupados en un sobrenúmero de sitios de intercambio de iones y el nivel deseado de inhibición no es alcanzado.

Cada catión reemplazado en la solución tiene una película de agua asociada con él.El radio de hidratación y la organización de la película de agua es determinada por el tipo de catión.Los cationes de bajo poder de sustitución como el sodio, exhiben una espesa película de agua, sin embargo los cationes de alto orden como el calcio , desarrollan una película mucho más organizada.

Cuando las arcillas contienen un bajo orden de reemplazamiento los cationes hidratados y disociados desde la superficie de la arcilla , la forzan hacia el exterior.

La distancia que separa la orilla es gobernada por el radio de hidratación del catión.A altas órdenes de reemplazamiento el catión tiene un menor radio de hidratación y mayor afinidad por la estructura de la arcilla.

Los minerales arcillosos que mayormente se utilizan en los fluidos de perforación son: la caolinita,montmorillonite,illite y una mezcla de sus grupos.Estos grupos exhiben diferentes reacciones de intercambio de iones y estabilidad diferente de sus sales.

El grupo de las arcillas de kaolinita ,exhiben muy pequeña

sustitución entre la celosía y la distribución de carga. La unidad estructural básica de la kaolinita son las uniones entre los hidrógenos y no están sujetos a la penetración de agua, lo cual previene la hinchazón en estas arcillas. La kaolinita exhibe esencialmente, no reacciones de intercambio iónico.

El grupo de las arcillas montmorillonite está sujeto a la cantidad y a la distribución de carga. Un exceso de la deficiencia de carga es parcialmente neutralizada por la absorción de cationes desde la superficie de las arcillas. El agua puede fácilmente entrar entre las unidades de este grupo, causando hidratación e hinchamiento, las montmorillonite exhiben pronunciadas reacciones de intercambio iónico.

El grupo de las arcillas illite es estructuralmente similar a la montmorillonite, sin embargo, la sustitución que ocurre en la arcilla illite crea una mayor deficiencia de carga. Este desbalance de carga es frecuentemente contrareestado por los iones K^+ , los cuales son localizados entre la capa tetrahédrica de dos unidades sucesivas de arcillas. En esta posición los iones K^+ están encerrados dentro de celosías de la arcilla y son seguramente enlazados por la alta deficiencia de carga.

Este mecanismo previene la expansión de la arcilla en la presencia de agua. Por otro lado las arcillas illites degradadas son deficientes en potasio, estando sujetas a la hidratación, hinchazón e intercambio de iones.

Las arcillas son usadas no solo como intercambiadoras de iones

sino tambien ,son agregadas para proporcionar o dar al lodo una caracteristica determinada ó bien son incorporadas durante la perforación como sólidos dispersos.

Las arcillas más comúnmente incorporadas al lodo y que provienen de las formaciones perforadas, son la montmorrillonita, la illita y la caolinita; las arcillas comerciales que se agregan al lodo, son bentonita y atapulguita.

CAPITULO 6

DESARROLLO EXPERIMENTAL

**6.1 -ESTABLECIMIENTO DE LOS CRITERIOS DE SELECCION DE LOS
MATERIALES**

6.2.- TECNICA EXPERIMENTAL

6.3.- CALCULOS

6.4.- DETERMINACIONES EXPERIMENTALES

En la primera parte de este trabajo se presentó un panorama general del medio que rodea al objetivo principal del mismo, como son :las principales características de los lodos y el contaminante de interés H_2S .La segunda parte está enfocada al desarrollo experimental, que consta de tres etapas que son :

6.1.-ESTABLECIMIENTO DE LOS CRITERIOS DE SELECCION DE LOS MATERIALES A EXPERIMENTAR:

Estos a su vez se dividen en:

- A.- Criterios de selección de materiales de acuerdo a los conceptos teóricos.
- B.- Criterios de selección de materiales de acuerdo a la respuesta experimental.

6.2.-TECNICA EXPERIMENTAL

- A.- Descripción del sistema.
- B.- Método analítico para evaluar S^{2-} .
- C.- Técnica de evaluación de la capacidad secuestrante.

6.3.- CALCULOS

6.4.- DETERMINACIONES EXPERIMENTALES

6.1.- ESTABLECIMIENTO DE LOS CRITERIOS DE SELECCION.

A.- CRITERIOS DE SELECCION DE MATERIALES DE ACUERDO A LOS CONCEPTOS TEORICOS

(Primer nivel de criterio de selección).

Los materiales seleccionados deberían tener las siguientes características:

1.- La formación de los productos de la reacción deberían de ser estables ,es decir que no se descompongan formando otro compuesto tóxico ó corrosivo, tomando en cuenta que el medio en el que va efectuarse la reacción es acuoso.

2.- Las reacciones de competencia entre los materiales y la gran cantidad de compuestos químicos , que se encuentran en los lodos no deberían de modificar las propiedades de los mismos.(ver apéndice A.3).

3.- Las propiedades reológicas y de filtrado del lodo no deberían de alterarse.

4.- La relación estequiométrica debería de ser mayor a la del ZnO , que es el material más comúnmente usado y que aquí se va a usar como material comparativo .

5.- El p^H al cual reacciona el material debería ser alcalino,para evitar aumentar más la acidez del medio lo que ocasionaría un aumento en la velocidad de corrosión.

6.- Debería de reaccionar en 90 min que es el tiempo mínimo en que el lodo se encuentra en contacto con las emanaciones de H_2S . De las propiedades y de las reacciones del H_2S se consideró el siguiente análisis para la selección del material secuestrante del H_2S :

a) Se deben buscar elementos dentro del material que originen iones que precipiten con el ión sulfuro .

b) La relación estequiométrica de la reacción de H_2S con los materiales más viables.

c) Las propiedades Redox del H_2S .

d) Revisión bibliográfica.

a) ELEMENTOS QUE ORIGINAN IONES QUE PRECIPITAN CON EL
ION SULFURO.

En la TABLA 4.1 se representa una área de la TABLA periódica que incluye todos los elementos que originan iones que precipitan con el ión sulfuro. Aunque es un gran número de iones que precipitan con el ión sulfuro no todos son susceptibles de ser tomados en cuenta como secuestrantes ó inhibidores. El grado de acidez o de alcalinidad va a dar cierta selectividad en la precipitación de los sulfuros de los metales correspondientes; en la TABLA 6.1 se observa como, de acuerdo al medio en que se encuentran, los iones podrían precipitar diferentes sulfuros.

De lo expuesto en el capítulo correspondiente al proceso de corrosión en el equipo de perforación, se dijo que un medio ácido favorece este proceso y un medio alcalino lo inhibe. Por lo que todos los sulfuros de acuerdo a la TABLA 6.1 que se forman en un medio ácido se descartan. Cuando se presentan indicios de H_2S en los pozos petroleros se tiene un medio ácido, por lo que no es recomendable aumentar más la acidez adicionando un inhibidor que al estar en medio acuoso aumente más los iones H^+ . De esta manera se tiene que solo se toman en cuenta los iones que precipitan en medios alcalinos. Los iones metálicos seleccionados bajo este criterio se observan en la primera columna de la TABLA 6.2.

TABLA 6.1
IONES METALICOS QUE PRECIPITAN COMO SULFUROS

METAL Y GRADO DE OXIDACION	MEDIO ACIDO				MEDIO ALCALINO
	HCl 12M	HCl 6M	HCl 0.3M	AcOH-AcO	$\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3$
As(V)	As_2S_3	$\text{As}_2\text{S}_5 + \text{As}_2\text{S}_3$, amarillos			AsS_4^{3-}
As(III)	As_2S_3 , amarillo				AsS_2^-
Sb(V)		Sb_2S_5 , rojo naranja			SbS_3^-
Sb(III)		Sb_2S_3 , rojo naranja			Sb_2S_3
Sn(IV)		SnS_2 , amarillo			$\text{SnS}_2 \cdot \text{SnS}$
Sn(II)		SnS , pardo			
Mo(V)		MoS_3 , pardo + Mo_2S_7 , azul de Mo.			$\text{MoS}_4^{2-} + \text{MoS}_6^{4-}$
Ag ⁺		Ag_2S , negro			
Hg ²⁺		Hg_2S , negro			
Hg ²⁺		Hg_2S , negro + Hg			
Pb ²⁺		PbS , negro			
Bi ³⁺		Bi_2S_3 , pardo			
Cu ²⁺		CuS , negro			
Cd ²⁺		CdS , amarillo o pardo			
Ge(IV)		GeS_2 , blanca			GeS_3^{2-}
Pt(IV)		PtS_2 , pardo oscura			
Au(III)		Au_2S_3 , pardo + Au + S			
Se(IV)		Se , rojo + S			
Te(IV)		TeS_2 , pardo + Te + S			
Pd ²⁺		PdS , negro			
Ni ²⁺				NiS , negro	
Ca ²⁺				CaS , negro	
Zn ²⁺				ZnS , blanco	
Fe ²⁺				FeS , negro	
Mn ²⁺				MnS , rosa	

b) RELACION ESTEQUIOMETRICA

A partir de las reacciones de los iones metálicos con el H_2S , se hizo el cálculo de la relación estequiométrica para cada una de ellas (TABLA 6.2).

Como el óxido de Zinc es el material comparativo, se tomó como criterio de selección de los materiales aquellos que tuvieran una relación estequiométrica mayor que la del ZnO (0.419). Estos materiales se encuentran marcados en la TABLA 6.2. Aquí se ve que el que tiene mayor relación estequiométrica es el ión magnesio, pero no es recomendable de ser usado como secuestrante, por descomponerse en la presencia de agua, formándose el hidróxido y desprendiendo H_2S . Lo mismo sucede con los demás metales alcalinotérreos.

TABLA 6.2
RELACION ESTEQUIOMETRICA DE LOS IONES QUE
PRECIPITAN EN MEDIO ALCALINO CON EL H₂S

CATIONES	ANIONES FORMADORES DE SALES ₂			
	(OH) ⁻	(NO ₃) ⁻	SO ₄ ⁼	O ⁼
	$\frac{\text{masa de H}_2\text{S}}{\text{H}_2\text{S}}$	$\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{H}_2\text{S}}$	$\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{H}_2\text{S}}$	$\frac{\text{H}_2\text{S}}{\text{H}_2\text{S}}$
masa de la sal ₁	M ⁿ⁺ OH ⁻	M ⁿ⁺ NO ₃ ⁻	M ⁿ⁺ SO ₄ ⁼	M ⁿ⁺ O ⁼
Bi(III)	0.230	0.129	0.149	
Hg ⁺	0.160	0.065	0.068	
Cu ⁺		0.187	0.213	0.425
Cd ⁺	0.232	0.195	0.163	
As(V)		0.220	0.269	0.732
Sn ⁺	0.220	0.140	0.158	
Pb ⁺²		0.106	0.112	0.152
Mn ⁺	0.382	0.189	0.225	
Co ⁺	0.365	0.186	0.223	
Ni ⁺	0.366	0.186	0.163	
Zn ⁺			0.211	0.419
K ⁺	0.303	0.168		
Na ⁺	0.425	0.200	0.211	
Ca ⁺	0.459	0.207	0.250	0.606
Mg ⁺	0.583	0.229	0.250	0.844
Fe (II), Fe(III) (magnetita)				0.879
				GRUPO -O-O-
H ⁺				1

1 Esta relación se refiere a la cantidad de H₂S que se requiere teóricamente para que reaccione con la sal del anión correspondiente.

2 Estos aniones van a formar sales con los cationes de la primera columna.

D) REVISION BIBLIOGRAFICA

De la revisión bibliográfica se determinó que los materiales más usados como secuestrantes de H₂S son los óxidos de hierro

C) PROPIEDADES REDOX DEL H₂S

En la tabla 4.4 se observan algunos de los materiales que reaccionan ante el H₂S como oxidantes. En la primera columna se tienen los oxidantes, en la segunda las condiciones en la que reaccionan dichos oxidantes y en la tercera los productos de la reacción. Para seleccionar que materiales podrían ser usados como secuestrantes, aprovechando esta propiedad se consideró lo siguiente para descartarlos:

El O₂ de acuerdo a la tabla 3.1 se considera un agente corrosivo por lo tanto no puede considerarse como un buen agente secuestrante.

El SO₂ requiere condiciones de reacción que son adversas a los lodos: las altas temperaturas aumentan la velocidad de corrosión.

Los ácidos H₂SO₄, HNO₃, Cl₂ son altamente corrosivos

Al reaccionar el ácido sulfhídrico con O₃ el producto de reacción es el H₂SO₄ que es altamente corrosivo.

El Na₂O₃ las condiciones de reacción son adversas a los lodos.

Del análisis de la tabla 4.4 y con los comentarios anteriores, de este criterio se seleccionan los siguientes compuestos H₂O₂, I₂ y Fe⁺³.

(ref.24). Se seleccionó la magnetita por ser un compuesto mixto de Fe^{++} y Fe^{+++} , y de acuerdo a la literatura posee una gran área superficial, por lo que se esperaba que teniendo un medio alcalino y acuoso, reaccionaran más fácilmente los iones Fe^{++} con el H_2S .

Además con el objeto de aprovechar dos minerales de deshecho, conteniendo uno de ellos iones Cu (ver apéndice para la composición), y el otro Sb, se decidió tomarlos en cuenta para determinar su capacidad secuestrante.

Una relación de los materiales seleccionados de acuerdo al análisis anterior aparece en la tabla 6.3.

TABLA 6.3

MATERIALES SELECCIONADOS PARA DETERMINAR SU CAPACIDAD
SECUESTRANTE

MATERIAL SELECCIONADO	CRITERIO DE SELECCION
NH_4NO_3	OXIDACION DE NO_3^-
$Cu(NO_3)_2$	REACCION CON LOS METALES
$Ca(OH)_2$	REACCION DE NEUTRALIZACION
$Ca(NO_3)_2$	OXIDACION DE NO_3^-
Mineral de Sb	REACCION CON LOS METALES
Mineral de Cu	REACCION CON LOS METALES
Sb_2O_5	REACCION CON LOS METALES
$CaCl_2$	REACCION CON LOS METALES ALCALINOS
H_2O_2	REACCION DE OXIDACION
MAGNETITA	REVISION BIBLIOGRAFICA
ZnO	MATERIAL COMPARATIVO

B.- CRITERIOS DE SELECCION DE MATERIALES DE ACUERDO A LA RESPUESTA EXPERIMENTAL.

Una vez que se hizo la primera selección de materiales se procedió a hacer la evaluación de la capacidad real secuestrante , pues la relación estequiométrica es solo un dato teórico ,donde no se consideran los problemas cinéticos,termodinámicos y de transferencia de masa ,que influyen para que el valor real de la capacidad secuestrante difiera del teórico ;obteniéndose una primera tabla de resultados.De esta primera tabla se hizo una segunda selección de acuerdo a los siguientes criterios (segundo criterio de selección):

- 1.- Solo prevalecerian aquellos materiales que su capacidad secuestrante sea mayor que la del óxido de zinc.
- 2.- Se seleccionarían aquellos materiales que sus características se acercaran más a los de un inhibidor ideal, descrito anteriormente.Párrafo 5.2.

6.2.- TECNICA EXPERIMENTAL

El objeto de establecer la capacidad secuestrante de modo experimental , es con la finalidad de tener productos que reaccionen con eficiencia y rapidez, con el ácido sulfhídrico cuando se manifieste la presencia de este gas, durante las operaciones de perforación, terminación y reparación de pozos petroleros.

La técnica experimental está constituida por :

- A.- La descripción del sistema.

B.- Método analítico para evaluar S^{\square} .

C.- Técnica de evaluación de la capacidad secuestrante.

A.- Descripción del sistema.

Para hacer las evaluaciones de la capacidad secuestrante se contó con un reactor de acero inoxidable, equipado con un manómetro con alma de acero inoxidable, con entrada y salida de gas, salida de líquido, un termopozo y una chaqueta para calentamiento, así como un agitador de acero inoxidable.

El reactor a su vez está conectado a dos cilindros con gas, uno el de nitrógeno y el otro de H_2S . Cada uno de los cilindros tiene su propia válvula reguladora de gas y un rotámetro (calibrado a $20^{\circ}C$ y 585 mm Hg) para controlar el flujo de gas.

Una de las salidas de gas del reactor está conectada a un matraz quitazato, que contiene una solución de acetato de zinc, con una concentración de 40g/l. Este quitazato está conectado en serie a otros dos quitazatos que contienen la misma solución de acetato de zinc a la misma concentración. A continuación se da una lista del material y el equipo empleado en el montaje del sistema. Ver fig. 6.1.

MATERIALES

- Solución de acetato de zinc 40g/l. Para hacerlo reaccionar con los sulfuros que se purgan del reactor, que no reaccionan con el material secuestrante.
- Agua destilada,
- Sulfuro de Zinc. Material de referencia para determinar

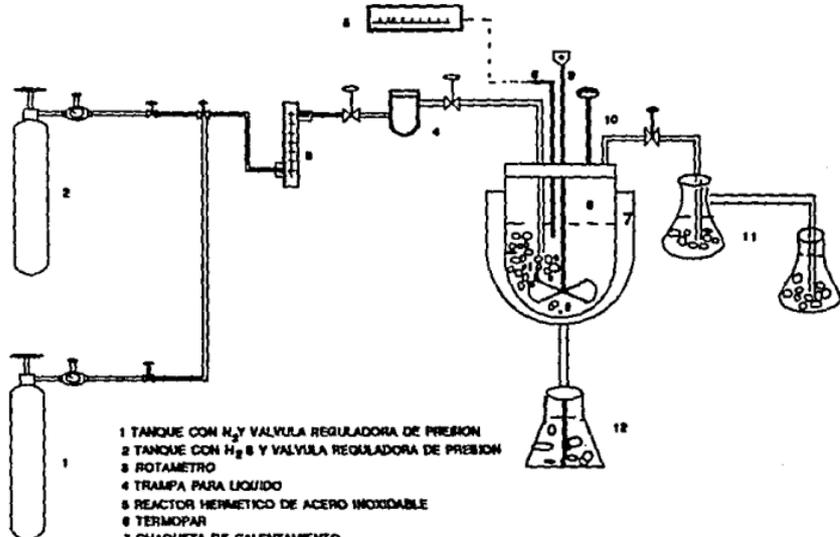
la exactitud del método analítico

- Cilindro con nitrógeno con su respectiva válvula reguladora de presión. Para mantener una atmósfera inerte adentro del reactor, lo mismo que para purgar el exceso de H_2S , que no reacciona.
- Alcohol octílico (antiespumante).
- Parrilla de calentamiento con agitación magnética. Para tener una buena agitación sin aumentar las fugas, en caso de que se utilice un agitador mecánico.
- Tubing de teflón. Para conectar todo el sistema
- Jeringa de 60 ml para inyectar el alcohol octílico en los quitazatos.

APARATOS Y EQUIPO

- Reactor hermético de acero inoxidable de 1 litro de capacidad, con chaqueta de calentamiento, manómetro, entrada y salida de gas, salida de líquido, agitador magnético del tipo de hélice, un indicador de temperatura y un termopar. Fig. 6.1
- Estufa de secado.
- Centrifuga
- Probeta de 250 ml
- Rotámetro con capacidad de 450 ccc de H_2S / min, con flotador
- Balanza granataria con 0.10 g de precisión
- Medidor de intervalos de tiempo con alarma
- Balanza analítica
- 3 Matraces quitazato de 500 ml

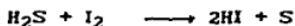
FIGURA 6.1
EQUIPO PARA EVALUAR PRODUCTOS SECUESTRANTES DE H₂S



- 1 TANQUE CON N₂ Y VALVULA REGULADORA DE PRESION
- 2 TANQUE CON H₂ S Y VALVULA REGULADORA DE PRESION
- 3 ROTAMETRO
- 4 TRAMPA PARA LIQUIDO
- 5 REACTOR HERMETICO DE ACERO INOXIDABLE
- 6 TERMOPAR
- 7 CHAQUETA DE CALENTAMIENTO
- 8 INDICADOR DE TEMPERATURA
- 9 AGITADOR
- 10 MANOMETRO
- 11 MATRAZ QUITAZATO
- 12 MATRAZ COLECTOR DE LIQUIDOS

B.- ESTABLECIMIENTO DEL PROCEDIMIENTO PARA DE LA DETERMINACION ANALITICA DE SULFUROS

El método tiene como fundamento la acción reciproca entre agentes oxidantes y agentes reductores. Algunos sistemas con potencial de oxidación inferior al sistema yodo-yoduro resultan ser agentes reductores frente al yodo, las valoraciones de las sustancias reductoras se realizan mediante soluciones de yodo, las determinaciones de yodo por medio de soluciones de tiosulfato de sodio. Como caso particular tenemos la siguiente reacción:



Las soluciones que contienen el ión S^{2-} en medio acuoso y ácido son oxidadas por el yodo y valoradas con solución de tiosulfato 0.1N, estandarizadas con permanganato de potasio 0.1N.

La exactitud del método se determina haciendo reaccionar una cantidad conocida de ZnS , grado reactivo con una pureza del 99.9% con la solución de yodo y valorada con tiosulfato de sodio, teniendo una exactitud el método del 97%, cada una de las determinaciones se repitió 3 veces, con una diferencia entre cada una de ellas de 0.2ml.

Reactivos empleados:

Solución de Yodo 0.1N

Almidón como indicador

Solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1N

H_2O destilada

HCl

Materiales:

- 1 bureta de 50ml
- 3 matraz erlenmeyer
- balanza analítica
- 3 jeringa de 3ml

Modo de operar

Se pesa una pequeña cantidad de la solución que contiene los sulfuros, la cual se agrega a una solución obtenida mezclando 25ml de solución decinormal de yodo, 250 ml de agua y 10 ml de HCl, se agita esta solución hasta que los sulfuros hayan reaccionado ,titulando finalmente el exceso de yodo , con solución de almidón como indicador y como solución valorada el tiosulfato de sodio.Los cálculos se hicieron teniendo en cuenta el volumen de solución de yodo que efectivamente reaccionó con los sulfuros ..

Para los cálculos considerar que:

1 ml de solución N de I = 0.01704g de H₂S ref.37.

C.- Técnica de evaluación de la capacidad secuestrante.

En este procedimiento se hace reaccionar cada uno de los materiales por separado con H₂S. en el reactor de acero inoxidable, en una atmósfera inerte de N₂, por un tiempo de 1.5 hr. a temperatura ambiente.Estas dos condiciones del procedimiento, son debido a que el lodo que se inyecta al pozo es a estas condiciones.

El material a probar se introduce en el reactor con 500 ml de

agua destilada. (el agua debe ser destilada para que no interfieran los iones en la reacción del material a probar con el H_2S). Se cerró herméticamente el reactor y se probaron las fugas con N_2 , cuando la variación en el manómetro no fue mayor de 0.1 psig, se tiene la seguridad de que las fugas no son mayor al 5% y se puede empezar a alimentar el gas H_2S .

Una vez transcurrido el tiempo establecido para la reacción, el H_2S que no reacciona se desaloja con N_2 , enviando el remanente a un quitazato que contiene una solución de acetato de zinc a una concentración de 40 g/l, formándose el ZnS .

A continuación se describe detalladamente paso a paso el procedimiento.

Se mezclaron 500 ml de agua destilada con 10g del producto secuestrante, cerrando herméticamente el reactor, conectando las líneas de alimentación a los cilindros y probando el sistema contra fugas, con nitrógeno a 1.4 kg/cm². Se purgó el N_2 del sistema y se cerraron todas las válvulas. Se tuvo la seguridad de no tener más del 1% de fugas, al observar por un periodo de 2 hr que el manómetro instalado en el reactor no tenga una variación de 0.1 psig. Este tiempo se estipuló basándose en el tiempo que dura la reacción (90 min).

Se conectó el motor del agitador y en este momento se empezó a alimentar el H_2S

Cuando el gas alimentado llegó a la cantidad necesaria para reaccionar estequiométricamente con el material secuestrante, se

cerró la válvula de alimentación de H_2S .

Cuando la presión bajaba de 0.7kg/cm^2 , se inyectaba más H_2S hasta que se recuperaba dicha presión con el objeto de mantener una atmósfera saturada de H_2S .

Transcurridos 90 minutos desde el inicio de la alimentación del H_2S , se descargó la presión de la celda por la válvula de purga, enviando el remanente de H_2S al quitazato que contiene la solución de acetato de zinc, a una velocidad tal que no se escapara H_2S del quitazato, esto se observó cuando se formó abundante espuma a tal grado que se derramó del matraz, en este caso se adicionaban unas 3 gotas de alcohol otillico, evitándose de esta manera el derramamiento de espuma y a la vez cerrando un poco la válvula de purga. Para mayor seguridad de que no escapara H_2S se conectaron 3 quitazatos en serie, así cuando se llegó a escapar gas del primero se recolectó en los otros dos matraces. Se consideraron suficientes 3 matraces cuando en el último matraz no había formación de precipitado blanco. En este momento se empezó el calentamiento de la solución dentro del reactor a $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Después de que la presión del reactor estuvo en cero, se inyectó gas N_2 sin levantar presión (el flotador del rotámetro se mantuvo entre 2 y 3 unidades de lectura), durante 30 minutos como mínimo para eliminar todo el ácido sulfhídrico, que no reaccionó con el producto secuestrante utilizado en la prueba. Esto se observó cuando ya no se formaba más precipitado blanco en una solución nueva de acetato de zinc .

Se detuvo la agitación y se desconectaron las líneas una vez concluido lo anterior se procedió a realizar el análisis de sulfuros en el material secuestrante, por medio del método analítico descrito en este mismo capítulo.

El precipitado blanco que se formó en el quitazato que contiene la solución de acetato de zinc se filtró y lavó dos veces con agua destilada. Se secó el precipitado a 105 °C y se anotó el peso como Pp.

Este procedimiento se realizó para cada uno de los materiales a probar.

El grado de confiabilidad de esta técnica va estar afectada por dos factores fundamentales : las fugas en el reactor y el porcentaje de error acumulado en cada etapa de su realización. Para mayor confiabilidad en los resultados finales se repite todo el procedimiento para los materiales que tengan la mayor capacidad secuestrante con respecto al óxido de zinc.

El porcentaje de error debido a las fugas en el reactor, se determinó como el cociente de la caída de presión (en un tiempo de dos horas) y la presión del sistema al tiempo cero. El reactor debe ser presurizado con nitrógeno para hacer esta evaluación.

Nota: Este procedimiento se repitió para cada una de las determinaciones realizadas.

6.3.- ESTABLECIMIENTO DE LOS CALCULOS NECESARIOS PARA OBTENER LA CAPACIDAD SECUESTRANTE

Con el objeto de tener una mayor confianza en los resultados obtenidos , se procedió a valorar la cantidad de H_2S que realmente reacciona con cada uno de los materiales a probar, por dos métodos diferentes: uno de ellos es la determinación de sulfuros en el material reaccionante por el método yodométrico y el otro por la diferencia entre el H_2S alimentado y el remanente analizado por gravimetría. Comparando en cada corrida ambos métodos. En la sección anterior se describió el procedimiento a seguir para el análisis de sulfuros y a continuación se describen los cálculos para los dos métodos.

6.3.1.- DETERMINACION DE LA CAPACIDAD SECUESTRANTE POR EL METODO YODOMETRICO

El número de miliequivalentes de dos soluciones que se corresponden volumen a volumen es el mismo, y como el número de miliequivalentes se obtiene multiplicando el volumen por la normalidad, se tiene:

$$N_1 * V_1 = N_2 * V_2 \quad \dots 6.1$$

Es decir, que las normalidades de las dos soluciones están en razón inversa de sus volúmenes equivalentes.

En la ecuación 6.1 se tiene:

N_1 = normalidad del tiosulfato,

V_1 = volumen del tiosulfato empleado,

N_2 = normalidad del yodo,

V_2 = volumen del yodo que no reacciona.

De lo anterior solo se desconoce el V_2 , es decir el volumen del yodo que no reacciona. Por lo que despejando V_2 de la ecuación 6.1 y sustituyendo valores tenemos:

$$\text{ml de yodo sin reaccionar} = \frac{\text{ml de Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * N \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{N \text{ yodo}} \quad 6.2$$

Estos ml de yodo son los que quedan libres en la solución, que no reaccionan con los sulfuros. Para obtener los que realmente reaccionan con los sulfuros se tiene lo siguiente:

Como los ml de yodo que reaccionan con los sulfuros es igual a los ml de yodo empleados en exceso menos los ml de yodo sin reaccionar:

$$m_i = m_e - m_s \quad \dots 6.3$$

en donde :

m_i es : los ml de yodo que realmente reaccionan con los sulfuros,

m_e es : los ml de yodo empleados en exceso,

m_s es : los ml de yodo sin reaccionar.

Para obtener los ml normales se tiene que los ml normales de yodo son iguales a los ml de yodo que reaccionan con los sulfuros por la normalidad del yodo, es decir:

$$m_n = m_i * N_i \quad \dots 6.4$$

donde:

m_n es : ml normales de yodo,

m_i es : los ml de yodo que realmente reaccionan con los sulfuros,

Ni es :la normalidad del yodo.

La masa que realmente reacciona en el reactor es:

$$m_s = m_n * F \quad \dots 6.5$$

donde :

m_s es :la masa de sulfuros real que reacciona con el producto

m_n es :los ml normales de yodo

F factor 0.01704 ref.37.

finalmente para la capacidad secuestrante :

$$cap = \frac{m_s}{m_{te}} \quad \dots 6.6$$

donde:

cap es :la capacidad secuestrante,

m_s es :la masa de H_2S secuestrada por el material secuestrante,

m_{te} es :la masa de material secuestrante cargada al reactor.

6.3.2.- DETERMINACION DE LA CAPACIDAD SECUESTRANTE EN BASE AL ROTAMETRO

La masa de H_2S alimentado al reactor se calcula mediante el flujo másico (obtenido de la curva de calibración del rotámetro), y el tiempo que permanece abierta la válvula de alimentación:

$$m_a = f_a * t \quad \dots 6.7$$

donde :

m_a es :la masa (g) de H_2S alimentada al reactor

f_a es :el flujo másico de H_2S en g/seg

t es :el tiempo en seg en que se mantiene abierta la válvula de paso a una determinada posición del rotámetro.

$$m_s = m_a - p_p \quad \dots 6.8$$

donde :

m_s es :la masa de H_2S secuestrada por el material secuestrante,

m_a es :la masa (g) de H_2S alimentada al reactor

p_p es :el peso del sulfuro de zinc

$$\text{capacidad secuestrante} = \frac{\text{masa (g) de } H_2S \text{ que reaccionan}}{\text{masa (g) de material secuestrante}} \quad 6.9$$

6.4.-DETERMINACIONES EXPERIMENTALES

Al empezar a realizar las determinaciones de la capacidad secuestrante fué necesario calibrar el rotámetro a las condiciones a las cuales se estaba trabajando. ($P=585$ mmHG, $T=20^{\circ}C$). La calibración del rotámetro se hizo mediante un dispositivo llamado flujómetro, el cual consiste de una pipeta graduada conectada en serie a un rotámetro y éste a su vez al cilindro que contiene el H_2S . La salida de la pipeta se conectó a un matraz quitazato que contiene una mezcla compuesta de 100 ml de yodo 0.1 N, 200ml de agua destilada y 40 ml de HCl. Esta mezcla sirve para recibir el H_2S que pasa a través de la pipeta y el rotámetro, que es valorada con solución 0.1 N de tiosulfato de sodio. La pipeta contiene en el fondo una pequeña cantidad de solución jabonosa.

Con la válvula que tiene el rotámetro en su base inferior, se fué regulando la posición del flotador, tomando el tiempo desde que la burbuja formada, empezó a subir a lo largo de la pipeta hasta que llega a la última marca, se anotó en cuánto tiempo tardó en

recorrer un determinado volumen de la pipeta el gas H_2S . Se cuantificó la masa de H_2S a las condiciones de trabajo (P,T), mediante la correlación generalizada de Pitzer. Repitiéndose el mismo procedimiento hasta que obtener una repetibilidad entre cada medición del 99% , para cada posición del rotámetro. La mezcla en donde se recibió el H_2S se valoró con solución de tiosulfato de sodio, de esta mezcla se determinó la masa de H_2S que pasó a través de la pipeta (método yodométrico), y se contrastó (TABLA 6.5) con la obtenida anteriormente (método del flujómetro).

METODOLOGIA DE CALCULO

La masa de H_2S que realmente va a circular a través del sistema del flujómetro, se calcula a partir de la ecuación de gas ideal:

$$\bar{V} = \frac{ZRT}{P} \quad \dots 6.10$$

donde:

\bar{V} es el volumen molar cm^3/mol ,

Z es el factor de compresibilidad,

R es la constante de los gases,

T es la temperatura del sistema $^{\circ}K$,

P es la presión del sistema atm.

y Z va a tomar el valor reportado en la literatura y el obtenido con una correlación generalizada de Pitzer.

CALCULO DE Z MEDIANTE LA CORRELACION GENERALIZADA de PITZER

Z se calcula a partir de una forma simple de la ecuación virial:

$$Z = 1 + \left(\frac{\beta P_c}{RT_c} \right) \frac{Pr}{Tc} \quad \dots 6.11$$

en donde el término $\frac{\beta P_c}{RT_c}$ se considera como un segundo coeficiente virial reducido y se determina como:

$$\frac{\beta P_c}{RT_c} = \beta^0 + \omega \beta^1 \quad \dots 6.12$$

en donde β^0 y β^1 se calculan como:

$$\beta^0 = 0.083 - \frac{0.422}{Tr^{1.6}} \quad \dots 6.13$$

$$\beta^1 = 0.139 - \frac{0.172}{Tr^{4.2}} \quad \dots 6.14$$

Siendo :

$$Tr \text{ la temperatura reducida y se calcula como: } Tr = \frac{T}{Tc} \quad \dots 6.15$$

$$Pr \text{ la presión reducida y se calcula como } Pr = \frac{P}{Pc} \quad \dots 6.16$$

T_c temperatura crítica del H_2S .

P_c presión crítica del H_2S .

ω factor acéntrico.

Para efectuar los cálculos se usan los siguientes valores:

$$P_c = 88.2 \text{ atm}$$

$$P = 0.770 \text{ atm}$$

$$T_c = 373.2 \text{ } ^\circ K$$

$$T = 20 \text{ } ^\circ C = 293 \text{ } ^\circ K$$

$$\omega = 0.100$$

$$R = 82.05 \frac{\text{atm cm}^3}{^\circ K \text{ gmol}}$$

$$P.M. H_2S = 34.076 \text{ g/gmol}$$

SUSTITUYENDO VALORES TENEMOS:

$$Pr = \frac{0.770 \text{ atm}}{88.2 \text{ atm}} = 0.00873$$

$$T_1 = \frac{202 \text{ } ^\circ\text{K}}{373 \text{ } ^\circ\text{K}} = 0.7851$$

$$\beta^0 = 0.083 - \frac{0.422}{0.7851^{1.6}} = -0.5385$$

$$\beta^1 = 0.139 - \frac{0.172}{0.7851^{4.2}} = -0.3361$$

sustituyendo β^0 y β^1 en la ecuación 6.12, se tiene:

$$\frac{\beta P_c}{RT_c} = -0.5385 + (0.100)(-0.3361) = -0.57211$$

sustituyendo este valor en la ecuación 6.10 para obtener el valor de Z, se tiene:

$$Z = 1 + (-0.57211) \left(\frac{0.00873}{0.7851} \right) = 0.9936 \quad \text{esté es el valor de Z}$$

calculada.

Comparando los dos valores de Z se tiene:

CALCULADA	REPORTADA ₁
0.9936	0.9903

1 Ref.45

para calcular el valor del volumen molar sustituimos estos valores en la ecuación 6.10.

Para ver la consistencia de dimensiones se hace el análisis dimensional de la ecuación 6.10:

$$\bar{V} = \frac{\left(\frac{\text{atm cm}^3}{\text{} ^\circ\text{K gmol}} \right) ^\circ\text{K}}{\text{atm}} = \frac{\text{cm}^3}{\text{gmol}}$$

con el valor de Z calculada:

$$\bar{V} = \frac{(0.9936)(82.05)(293)}{0.770} = 31\ 021.80 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

con Z reportada:

$$\bar{V} = \frac{(0.9903)(82.05)(293)}{0.770} = 30\ 918.77 \text{ cm}^3/\text{gmol}$$

Valores del volumen molar

CON Z CALCULADA	CON Z REPORTADA
31 021.80 CM ³ /GMOL	30 918.77 CM ³ /GMOL

Para obtener el número de moles se usa la siguiente relación:

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad \text{despejando } n, \text{ tenemos: } n = \frac{V}{\bar{V}}$$

donde:

\bar{V} es el volumen molar,

n es el número de moles de H₂S que fluyen por la pipeta,

V es el volumen recorrido en la pipeta por el H₂S.

$$n = \frac{\text{cm}^3}{\text{cm}^3/\text{gmol}} = \text{gmol}$$

y por último para calcular la masa se tiene:

$$m = \frac{\text{P.M.}}{n} \quad \text{en donde:}$$

P.M. peso molecular

n no. de moles de H₂S

Como el volumen permaneció constante, la masa también fue constante, lo que varió fue el tiempo en que tardó en recorrer el gas este volumen. Los resultados del tiempo, en que tarda en recorrer el volumen de la pipeta el H₂S para cada posición del rotámetro se observan en la tabla 6.4.

TABLA 6.4
DATOS DE LA CALIBRACION DEL ROTAMETRO

POSICION DEL ROTAMETRO	V (VOLUMEN DE LA PIPETA) ml	t (TIEMPO EN QUE TARDA EN RECORRER H ₂ S EL VOLUMEN V) seg
5	9	10
10	9	8
15	9	5
20	9	3
25	9	2

Con los valores del volumen molar se calculó la masa y con los tiempos reportados en la tabla 6.4, se gráfico la curva de calibración del rotámetro.ver fig 6.2.

$$\text{flujo másico} = \text{masa}/t$$

Los datos obtenidos por medio del método del flujómetro se contrastaron con los obtenidos por medio del método yodométrico.Ver tabla 6.5.

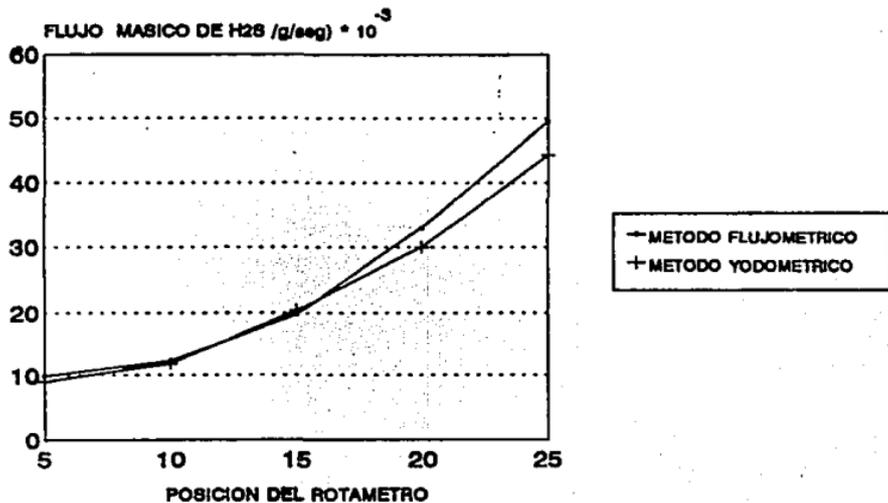
TABLA 6.5
CONTRASTACION DEL FLUJO MASICO A CADA
POSICION DEL ROTAMETRO

POSICION DEL ROTAMETRO	METODO DEL FLUJÓMETRO (g/seg)	METODO YODOMETRICO (g/seg)
5	0.00099	0.00090
10	0.00123	0.00119
15	0.00198	0.00204
20	0.00330	0.00300
25	0.00495	0.00443

En la tabla 6.5 se ve que hay diferencias entre los dos métodos el del flujómetro y el yodométrico, en cuanto a la determinación

del flujo másico ,estas diferencias van a tener una repercusión hasta de un 25% de error en la determinación de la capacidad secuestrante , lo cual se considera como un reflejo de las fugas existentes en el reactor .

FIGURA 6.2
CALIBRACION DEL ROTAMETRO



DATOS EXPERIMENTALES

CAPITULO 7
ANALISIS Y RESULTADOS

7.1.- RESULTADOS EXPERIMENTALES PARA EL PRIMER Y SEGUNDO NIVEL DE SELECCION DE MATERIALES CON MAYOR CAPACIDAD SECUESTRANTE AL OXIDO DE ZINC.

Una vez realizada la calibración del rotámetro y seleccionado los materiales de acuerdo al criterio teórico se procedió a realizar las determinaciones experimentales con cada uno de ellos. Los resultados se observan en la TABLA 7.1. En la primera columna se observa el material empleado, en la segunda los g de H_2S alimentado (la masa de H_2S se obtiene a partir de la curva de calibración del rotámetro), en la tercera columna se tienen los g de H_2S que reaccionan con el material a experimentar, el dato se obtiene a partir del análisis volumétrico, de la masa remanente en el reactor al final de la reacción (determinación de sulfuros), en la cuarta columna se tienen los g de H_2S que no reaccionan con el material secuestrante (determinados a partir de la reacción de acetato de Zn y el H_2S que se purga del reactor, formándose el ZnS). En la quinta columna se tiene la capacidad secuestrante de cada uno de los materiales que se experimentaron, ésta se determina del cociente de los g de H_2S que reaccionan (columna 3) y los g de material a probar como producto secuestrante. En todos los casos de esta tabla se alimentaron 10 g de producto secuestrante.

TABLA 7.1

RESULTADOS DE LA CAPACIDAD SECUESTRANTE DE LOS MATERIALES SELECCIONADOS DE ACUERDO AL PRIMER CRITERIO DE SELECCION

PRODUCTO SECUESTRANTE	H ₂ S alim.	H ₂ S reac.	H ₂ S no reac.	CAPACIDAD SECUESTRANTE
	g	g	g	<u>g de H₂S q'reac.</u> g de producto sec.
NH ₄ NO ₃	4.15	1.761	2.150	0.1761
Cu(NO ₃) ₂	4.50	1.248	3.2000	0.1349
H ₂ O ₂	10.22	2.609	7.972	0.2609
Ca(OH) ₂	4.08	3.426	0.305	0.3426
CaCl ₂	3.59	0.499	3.100	0.0499
Ca(NO ₃) ₂	2.89	0.522	2.702	0.0332
Mineral de Sb	4.63	0.95	3.070	0.0950
Mineral de Cu-Co	4.10	2.12	1.671	0.2128
Magnetita	8.45	1.65	6.990	0.1956
Sb ₂ O ₃	5.95	1.01	4.280	0.1915
ZnO	4.10	1.61	2.260	0.1610

De acuerdo a los resultados que se observan en la TABLA 7.1 los compuestos que tienen un valor de capacidad secuestrante menor que el óxido de Zn son: el cloruro de calcio, el nitrato de calcio y el mineral de antimonio. Estos compuestos fueron eliminados para una segunda determinación de la capacidad secuestrante. Así como el H₂O₂ fue eliminado por su gran reactividad ante los demás aditivos del lodo.

TABLA 7.2
COMPARACION ENTRE EL BALANCE DE MASA EN BASE
AL ROTAMETRO Y EL ANALISIS DE SULFUROS EN LA
MASA REACCIONANTE DEL REACTOR

PRODUCTO SECUESTRANTE	H ₂ S	H ₂ S	% ERROR DIFER. ENTRE METODOS
	MASA REACCIONANTE CUANTIFICACION DE SULFUROS EN CON- TENIDO FINAL DEL REACTOR (g)	MASA REACCIONANTE MEDIANTE EL USO DEL ROTAMETRO Y QUAN- TIFICACION DE H ₂ S (g)	
NH ₄ NO ₃	1.761	2.00	11.95
Cu(NO ₃) ₂	1.348	1.300	4.0
H ₂ O ₂	2.609	2.31	11.49
Ca(OH) ₂	3.426	3.775	9.24
CaCl ₂	0.499	0.356	28.71
Ca(NO ₃) ₂	0.322	0.193	40.0
Mineral de Sb	0.95	1.560	39.0
Mineral de Cu-Co	2.12	2.429	12.72
Magnetita	1.65	1.550	5.76
Sb ₂ O ₅	1.91	1.671	25.73
ZnO	1.61	1.840	12.5
		ERROR PROMEDIO =	18.28

En la TABLA 7.2 se comparan los resultados del balance de masa del H₂S del reactor en base al rotámetro, junto con la determinación gravimétrica del remanente de H₂S en los adsorbedores (quitazatos con solución de acetato de zinc), corriente abajo del reactor y la determinación de sulfuros en la

masa reaccionante del reactor en base al método yodométrico.

Como puede observarse en la última columna se tienen porcentajes de error hasta del 40% Esto se debe principalmente a las fugas en el reactor. Previo a la realización de cada una de las determinaciones de la capacidad secuestrante, se hicieron observaciones durante 2 horas de la caída de presión, siendo en promedio para esta serie de experimentos hasta de $0.4 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$

cuando la presión inicial era de $2 \frac{\text{Kg}}{\text{cm}^2}$. Lo que da un error máximo del 20% debido a las fugas, para otro lado tenemos que el error debido a la calibración del rotámetro es del 8%, el error por el análisis de sulfuros por el método yodométrico es del 3% y por el análisis gravimétrico es del 3%, lo que da un total máximo de error del 44% para esta primera serie de resultados.

De la TABLA 7.1 se seleccionaron aquellos materiales cuya capacidad secuestrante fué mayor a 0.1610 que corresponde al ZnO que es el material de comparación. Con estos materiales seleccionados se procedió a hacer nuevas determinaciones de la capacidad secuestrante. Los resultados se presentan en la TABLA 7.3. En todos los casos de esta tabla se alimentaron 3 g de producto secuestrante.

TABLA 7.3
2A EVALUACION DE LA CAP.SEC. DE MATERIALES IGUALES O MAYORES
QUE EL ZNO SEGUN LA 1A SERIE DE EXPERIMENTOS

PRODUCTO SECUESTRANTE	H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S	CAPACIDAD SECUESTRANTE
	ALIM. (g)	REAC. (g)	NO REAC. (g)	g de H ₂ S q'reac. <hr/> g de producto
NH ₄ NO ₃	4.5	0.3244	4.3	0.0301
Ca(OH) ₂	4.80	3.913	0.93	0.3864
Mineral de Sb	5.63	0.2340	5.44	0.069
Mineral de Cu-Co	4.73	2.57	2.46	0.2523
Magnetita	8.68	1.32	7.89	0.1236
Cu(NO ₂) ₂	4.89	1.29	3.65	0.1196
ZnO	4.69	1.27	5.55	0.1083

En la TABLA 7.3 se observa que los compuestos que no tienen una capacidad secuestrante mayor que la del óxido de Zn son el nitrato de amonio y el mineral de antimonio por lo que se descartan. En cuanto a los demás compuestos tenemos:

El nitrato de cobre tiene una capacidad secuestrante ligeramente mayor que el óxido de zinc, sin embargo no se toma en cuenta porque el cobre forma una celda electrolítica, con el hierro de los tubos de perforación, acelerando de esta manera el proceso de corrosión. El mineral de Cu-Co tampoco es objeto de tomarse en cuenta por que en su composición de minerales contiene cobre (ver apéndice). Y por lo anteriormente expuesto se descarta.

De esta manera se observa que solo nos quedan el hidróxido de calcio y la magnetita como probables compuestos de ser usados como secuestrantes de H_2S .

El hidróxido de calcio era de esperarse que tuviera una capacidad secuestrante mayor que la del óxido de zinc, ya que la reacción que se lleva a cabo es de neutralización:



Sin embargo esta reacción tiene el inconveniente de ser reversible de acuerdo a las siguientes ecuaciones:



A pesar de este grave inconveniente el hidróxido de calcio se toma en cuenta para realizar otras evaluaciones debido a su bajo costo.

En cuanto a la magnetita es un óxido de hierro mixto Fe^{++} y Fe^{+++} , que por sí sola no posee una alta capacidad secuestrante, fue necesario modificar el medio añadiendo $Ca(OH)_2$, para tener un medio alcalino que favoreciera la reacción de los iones Fe^{++} . Esta mezcla fue la de mayor capacidad secuestrante. Para obtener la mezcla óptima se procedió a realizar experimentos a diferentes concentraciones de magnetita e $Ca(OH)_2$, fig. 7.1. La máxima capacidad secuestrante se obtiene con una mezcla de 70% de magnetita y 30% de hidróxido de calcio. Estas determinaciones se realizaron con un 50% de exceso de H_2S .

Con el objeto de hacer patente la seguridad de la capacidad secuestrante de los materiales seleccionados, se procedió a corroborar una vez más las diferencias entre el H_2S adsorbido, calculado mediante el uso de la calibración del rotámetro y la cuantificación de los sulfuros en la masa reaccionante del reactor al final de la reacción. Estos resultados aparecen en la TABLA 7.4.

TABLA 7.4
COMPARACION ENTRE EL BALANCE DE MASA EN BASE
AL ROTAMETRO Y EL ANALISIS DE SULFUROS EN LA
MASA REACCIONANTE DEL REACTOR

PRODUCTO SECUESTRANTE	H_2S MASA REACCIONANTE MEDIANTE EL USO DEL ROTAMETRO Y CUAN- TIFICACION DE H_2S (g)	H_2S MASA REACCIONANTE CUANTIFICACION DE SULFUROS EN CONTE- NIDO FINAL DEL REACTOR (g)	% ERROR DIFER. ENTRE METODOS
NH_4NO_3	.524	0.3244	38.09
$Ca(OH)_2$	3.959	3.913	1.16
Mineral de Sb	0.233	0.2340	17.31
Mineral de Cu-Co	2.917	2.57	11.91
Magnetita	1.343	1.32	1.71
$Cu(NO)_2$	1.345	1.29	4.08
ZnO	1.427	1.27	11.00
		ERROR PROMEDIO =	12.18

De la TABLA 7.4, se observa que el porcentaje de error entre los dos métodos es en promedio de 12.18, siendo menor que el error promedio de 18.28, que aparece en la TABLA 7.2.

Es notorio el error observado con el experimento de NH_4NO_3 . Habrá que analizar con más detalle este experimento. Se postula que tal vez al pasar de una atmósfera inerte (adentro del reactor), a una atmósfera oxidante (medio ambiente), donde se realiza el análisis de sulfuros, afecta el resultado.

7.2 .- RESULTADOS CON MEZCLAS DE MATERIALES.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente acerca de los inhibidores de fierro y las arcillas intercambiadoras de iones (aquí se utilizan como adsorbedoras de H_2S), se procedieron a realizar determinaciones experimentales de mezclas de la alúmina con la magnetita, el hidróxido de calcio y el óxido de antimonio(V), con la finalidad de aumentar la capacidad secuestrante individual de estos compuestos, los resultados de estas mezclas aparecen en la TABLA 7.5. Al mismo tiempo se decidió introducir entre los materiales a probar, los quelatos que según la discusión del cap.5, podrían obtener buen resultado.

TABLA 7.5

RESULTADOS DE LA CAPACIDAD SECUESTRANTE DE LA MEZCLA DE
DIFERENTES COMPUESTOS

PRODUCTO SECUESTRANTE	H ₂ S alum.	H ₂ S reac.	H ₂ S no reac.	CAPACIDAD SECUESTRANTE
	g	g	g	g H ₂ S q'reac. g de producto sec.
Fe ₃ O ₄ + alúmina	8.2	3.0	4.92	0.299
Fe ₃ O ₄ +EDTA	8.5	3.4	4.85	0.451
Fe ₃ O ₄ +Ca(OH) ₂ (40%) (60%)	8.9	8.3	0.39	0.483
Sb ₂ O ₃ + alúmina	7.8	4.5	2.95	0.346
Ca(OH) ₂ + alúmina	7.6	4.3	2.82	0.361
Ca(OH) ₂ +EDTA	8.2	3.6	4.22	0.431
ZnO	4.69	1.27	5.55	0.108

En la TABLA 7.5 se observa que para todas las mezclas la capacidad secuestrante fué mayor a la del óxido de zinc, lo que hace susceptible a todas ellas de ser usadas como secuestrantes de H₂S .

Una vez más con el objeto de afinar los resultados, principalmente en cuanto a fugas ,se repitió la evaluación del error, a través de los dos métodos descritos anteriormente.

TABLA 7.6

COMPARACION ENTRE EL BALANCE DE MASA EN BASE AL ROTAMETRO Y EL ANALISIS DE SULFUROS EN LA MASA REACCIONANTE DEL REACTOR

PRODUCTO SECUESTRANTE	H ₂ S MASA REACCIONANTE CUANTIFICACION DE SULFUROS EN CON- TENIDO FINAL DEL REACTOR (g)	H ₂ S MASA REACCIONANTE MEDIANTE EL USO DEL ROTAMETRO Y CUANTIFICACION DE H ₂ S (g)	% DE ERROR DIFER. ENTRE METO- DOS
Fe ₃ O ₄ +alúmina	3.0	3.28	8.530
Fe ₃ O ₄ +EDTA	3.4	3.65	6.800
Fe ₃ O ₄ +Ca(OH) ₂	8.3	8.51	2.460
Sb ₂ O ₃ +alúmina	4.5	4.85	7.200
Ca(OH) ₂ +alúmina	4.3	4.78	10.04
Ca(OH) ₂ +EDTA	3.6	3.98	9.54

En esta tercera tabla de comparación de métodos, se observa que el porcentaje de error ha disminuido considerablemente, al tener un mayor control de las fugas sellando mejor del reactor y más destreza en la manipulación del material.

COMPARACION DE LA CAPACIDAD SEQUESTRANTE DE LA MAGNETITA SOLA Y LAS MEZCLAS REALIZADAS CON LA MISMA.

TABLA 7.7

COMPARACION DE LA CAP.SEC. DE LA MAGNETITA SOLA Y SUS COMBINACIONES

COMPUESTO	CAPACIDAD SEQUESTRANTE g de H ₂ S secuestrado
	g de material secuestrante
EDTA	0.432
Ca(OH) ₂	0.483
alúmina	0.299
magnetita	0.196

En la TABLA 7.7 se ve, el efecto que tiene la modificación del medio sobre la capacidad secuestrante de la magnetita sola; en medio alcalino ,como seria al reaccionar en compañía del hidróxido de calcio, la capacidad secuestrante es mayor que al reaccionar solamente la magnetita;también se observa un incremento para el quelato de fierro y en compañía de la alúmina, confirmando lo anteriormente expuesto en el sentido de que la magnetita sola no es un buen agente secuestrante.

COMPARACION DEL EFECTO DE UN INTERCAMBIADOR IONICO EN ALGUNOS DE LOS MATERIALES YA ESTUDIADOS.

Con el objeto de evaluar el efecto de la alúmina como un buen material adsorbente, ref 39, se hizo la comparación , con y sin alúmina para tres materiales estudiados anteriormente, TABLA 7.4.Los resultados aparecen en la TABLA 7.8.

TABLA 7.8

EFFECTO DEL INTERCAMBIADOR IONICO (ALUMINA)

COMPUESTO	PRESENCIA DE ALUMINA	CAPACIDAD SEQUESTRANTE
		g de H ₂ S secuestrado g de material secuestrante
Fe ₃ O ₄ (magnetita)	no	0.196
Fe ₃ O ₄ (magnetita)	si	0.299
Ca(OH) ₂	no	0.342
Ca(OH) ₂	si	0.432
Sb ₂ O ₅	no	0.191
Sb ₂ O ₅	si	0.361

De estos resultados se observa que el efecto del intercambiador iónico favorece la reacción, por lo que se sospecha que el fenómeno que se está llevando a cabo es el de quemiasorción.

Lo que hace que estas combinaciones de compuestos también sean capaces en un momento dado de reemplazar al ZnO como agente secuestrante. Sin embargo no superan a la mezcla de magnetita e hidróxido de calcio.

7.3.- EVALUACION ECONOMICA

Con el objeto de introducir el concepto costo-efectividad en la selección del mejor secuestrante, se investigó el costo unitario (TABLA 7.9), de los mejores secuestrantes (TABLA 7.6), y con estos datos se cálculo el costo del material secuestrante por kg de H₂S removido ,los resultados se ven en la TABLA 7.10.

TABLA 7.9
PRECIOS UNITARIOS

COMPUESTO	PRECIO UNITARIO n\$/Kg	FUENTE
ZnO	4.18	Zn y sus Derivados S.A.
Ca(OH) ₂	0.25	CATALIZADORES INDUSTRIALES
EDTA	10.60	COMPLEX QUIMICA S.A
Fe ₃ O ₄	4.24	FIERRO MEXICANA S.A

En la TABLA 7.9 se observan las empresas que en un momento dado pudieran abastecer la demanda de los compuestos mencionados en la primera columna, considerando que los precios reportados varían ligeramente de una empresa a otra.

TABLA 7.10

CAPACIDAD SEQUESTRANTE VS COSTO DE LOS MATERIALES SEGUN LA
SELECCION FINAL

PRODUCTO	CAPACIDAD SEQUESTRANTE g de H ₂ S secuestrado	COSTO NS
	g de material secuestrante	Kg removido de H ₂ S
ZnO	0.1610	5.97
Fe ₃ O ₄ (70%)+ Ca(OH) ₂ (30%)	0.7000	4.26
Fe ₃ O ₄ (30%) + EDTA (70%)	0.451	21.53
Ca(OH) ₂ (20%) + EDTA (80%)	0.431	10.53

En las TABLAS 7.5 y 7.10 se ve que los quelatos como modificadores de la capacidad secuestrante, superan al óxido de zinc. Sin embargo una evaluación económica indica que, el costo es elevado en comparación con el óxido de zinc. Para la magnetita el costo y la capacidad secuestrante son favorables, por lo que ésta mezcla es la mejor como secuestrante del H₂S.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos y el analisis realizado se concluye :

1.- ES POSIBLE OBTENER UNA CAPACIDAD SECUESTRANTE MAYOR QUE LA DEL ZnO , USANDO OTROS COMPUESTOS COMO SON :LOS QUELATOS DE FIERRO Y DE CALCIO,LA ALUMINA EN COMPANIA DE LA MAGNETITA, DEL HIDROXIDO DE CALCIO Y DEL OXIDO DE ANTIMONIO(V),ASI COMO LA MAGNETITA CON EL HIDROXIDO DE CALCIO.

2.- AUNQUE TECNICAMENTE ES POSIBLE OBTENER UNA CAPACIDAD SECUESTRANTE MAYOR QUE LA DEL OXIDO DE ZINC CON LOS COMPUESTOS ANTERIORES,ECONOMICAMENTE NO ES RECOMENDABLE PUES EL COSTO POR KG DE H_2S ADSORBIDO ES SUPERIOR AL DEL MISMO OXIDO,EN TODAS LAS COMBINACIONES REALIZADAS,EXCEPTO EN LA MEZCLA DE MAGNETITA E HIDROXIDO DE CALCIO.

3.- TECNICA Y ECONOMICAMENTE LA COMBINACION DE LA MAGNETITA CON HIDROXIDO DE CALCIO ES EL MEJOR RESULTADO OBTENIDO COMO SECUESTRANTE DE H_2S .

4.- EL PRODUCTO QUE SE OBTIENE DE LA REACCION ENTRE EL H_2S Y LA MEZCLA DE MAGNETITA E $Ca(OH)_2$ ES PRINCIPALMENTE LA PIRITA, LA CUAL ES ESTABLE A LAS CONDICIONES AMBIENTALES Y ALTAS TEMPERATURAS,INSOLUBLE EN AGUA Y ALTOS pH .

5.- LA MAYOR CAPACIDAD SECUESTRANTE SE OBTIENE CON UNA MEZCLA DE 70 % DE MAGNETITA Y 30 % DE $Ca(OH)_2$.

6.- ES INDISPENSABLE DETERMINAR LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DEL LODO CON EL AGENTE SECUESTRANTE SELECCIONADO PARA VER SU EFECTO SOBRE LAS MISMAS. ESTAS PROPIEDADES A DETERMINAR SON LA

VISCOSIDAD ,MEDIDA DE LA RESISTENCIA DEL GEL Y ESFUERZO CORTANTE,
ESTAS DETERMINACIONES SE DESCRIBEN EN EL APENDICE A.2.

RECOMENDACIONES

Por todo lo anteriormente expuesto y en base a la experiencia obtenida al realizar los experimentos se consideran importantes las siguientes recomendaciones.

La selección de los compuestos fué en base de sus reacciones químicas con el H_2S , sin embargo de las pruebas que se realizaron con un adsorbente, se ve que mejora la capacidad secuestrante de algunos compuestos, lo que hace suponer que se trata de un fenómeno de quemadsorción, el cual se recomienda estudiar, realizando nuevas determinaciones experimentales con materiales que posean una gran capacidad de adsorción y a la vez reaccionen químicamente con el H_2S .

Entre estos materiales tenemos:

1.- Una mezcla de óxidos de zinc y fierro, llamada ferrita de zinc. Calcinando ambos compuestos en una atmósfera de H_2 ó de monóxido de carbono. En la literatura reportan una alta eficiencia en la remoción de H_2S . Ref. 8

2.- Obtener αFe_2O_3 a partir de $\alpha FeOOH$ y $\gamma FeOOH$, calcinando a diferentes niveles de deshidratación. El producto que se obtiene posee una mayor área superficial y bajo contenido de agua, el cual la literatura reporta una mayor adsorbancia de H_2S/g de producto. Ref. 10

Estas determinaciones no se hicieron por requerir mucho tiempo para su realización, el trabajo implicaría lo siguiente:

1.- Determinar la temperatura a la que se obtiene mayor área superficial.

- 2.-Tiempo en que se lleva a cabo la reacción.
- 3.- Determinar el área superficial en cada etapa.
- 4.- Optimizar la concentración de los reactivos.
- 5.- Determinar la capacidad secuestrante en cada corrida.
- 6.- Caracterización del producto.
- 7.- Evaluación Económica del proceso.

Otra recomendación que se considera importante es la de estudiar el mecanismo controlante del fenómeno, determinar si esta fijado por la resistencia a la transferencia de masa del lado de la fase líquida o de la gaseosa, así como las condiciones de equilibrio o de cinética química.

Al mismo tiempo se recomienda hacer evaluaciones de la capacidad secuestrante realizando mezclas ternarias con los compuestos utilizados. Así como mejorar el cerrado hermético del reactor.

BIBLIOGRAFIA

REVISTAS

CEP.

- 1.- H₂S REMOVAL BY STRATFORD PROCESS.B.M.WILSON, BRITISH
GASBER.OCT.1984 .PAG.40-47

CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS

- 2.- AN OVER VIEW OF LIQUID REDOX SULFUR
RECOVERY.VOL.85.No.1,JAN1989.

HYDROCARBON PROCESSING.

- 3.- CHELATES ROLE IN GAS TREATING.S.A.BEDEL .L.A.KIRBY,
JANUARY 1988,PAG 62-66.

- 4.- KONOX PROCESS REMOVES H₂S.TAKESHI KASAI.FEB 1973.PAG 93-95.
HS PROCESS REMOVES H₂S SELECTIRELY.P.W.SIGMUND.MAY 1981.PAG
118-123

- 5.- GO FROM H₂S TO S IN ONE UNIT.L.C HARDISON,ARI.APRIL 1985.PAG
70-71

6.- MDEA

- PROCESS SELECTS H₂S.C.BLANG AND J.ELGUE,AUGUST 1981.PAG
11-116

- 7.- MAKE HYDROGEN FROM HYDROGEN SULFIDE.M.E.RAYMONT.JULY 1975
.PAG 139-142

IND.ENG.CHEM.DES.

- 8.- HIGH-TEMPERATURE SULFIDATION-REGENERATION OF CuO-Al₂O₃
SORBENTS VOL.28,No.7,1989.PAG.931-939

- 9.- HIGH TEMPERATURE H₂S REMOVAL FROM FUEL GASES BY REGENERABLE

ZINC OXIDE-TITANIUM DIOXIDE SORBENTS. SUSAN LENN,KAN
DASARAMI.VOL.28.No.5,1989.

- 10.- SIMULTANEOUS REMOVAL OF COS AND H₂S FROM COKE OVEN GAS AT LOW TEMPERATURE BY USE OF AN IRON OXIDE.VOL 31,No.1,1992.
- 11.- SOLUBILITY OF H₂S AND CO₂ IN AQUEOUS METHYLDIETHANOLAMINE SOLUTIONS.1982,PAG 539-544.
- 12.- COMPARISON OF CaO,ZnO AND Fe₂O₃ AS H₂S ADSORBENTS AT HIGH TEMPERATURES.VOL.24.No.4,1985.
- 13.- LIQUIDURES TEMPERATURES IN THE CaCO₃-Ca(OH)₂-CaO AND CaCO₃-CaCO₃-CaSO₄-CaS.M.C.FUERSTENAU .C.M.SHEN AND B.P PALMAS.VOL 20,No.3,1981.

INORGANIC CHEMISTRY

- 14.- TRANSITION METAL PYRITE DICHALCONERIDES HIGH-PRESSURE SYNTHESIN AND CORRELATION OF PROPERTIES.T.A.BITHER,R.J.BOUCHARD.VOL.6,No.11,NOV.1968

JOURNAL OF PETROLEUM TECHNOLOGY

- 15.- USE OF REACTIVE IRON OXIDE TO REMOVE H₂S FROM DRILLING FLUID JUNE 1979,PAG.792

MATERIALS PERFORMANCES

- 16.- EVALUATION OF SULFIDATION CORROSION INHIBITORS BY SMALL BURRER RIG TESTING.MIJ,ZETLMEISL,D.F.JUNE 1984.PAG 41-44.

OFFSHORE

- 17.- CHEMICAL EFFECTIVE IN REMOVING HYDROGEN SULFIDE JULY 1991

OLWEEK

- 18.- IRONITE SPONGE COMBATS H₂S TO PROTECT FOOTHILLS DRILLERS

OCTUBER 22,1973;PAG.10-11

OIL & GAS JOURNAL

- 19.- H₂S REMOVAL SYSTEM SNOWS PROMISE OVEN IRON SPONGE ALVIN SAMUELS.FEB.5 1990.PAG 44-46.
- 20.- SYSTEM FOR DEGASSING LIQUID SULFUR CAN REDUCE TOTAL HYDROGEN
- 21.- SULFIDE TO ACCEPTABLE LEVELS.C.M.SCHICHO.DEC 9.1985.PAG 56-58.
- 22.- ONE-STEP METHOD DETERMINES SOUR WATER H₂S HAZARD.FEB 24, 1986.PAG 55-58

PETROLEUM ENGINEER INTERNATIONAL

- 23.- HOW TO HANDLE ACID GAS H₂S AND CO₂ KICKS
NOV.15,1984;PAG.22-28
- 24.- H₂S DETECTION AND PROTECTION NEAL ADAMS.MARCH 15,1984
SPE REPRINT SERIES
- 25.- PROPER FLUID PRETREATMENT TO MINIMIZE HYDROGEN SULFIDE DANGERS 1981.RICHARD P.WENDT
- 26.- EFFECTIVENESS OF H₂S SCAVENGING BY IRONITE SPONGE AT HIGH pH 1987,PAG.433-437 No.22.DRILLING

PUBLISHING BY THE SOCIETY OF PETROLEUM

- 27.- USE OF REACTIVE IRON OXIDE TO REMOVE H₂S FROM DRILLING FLUID
O.RAY JAMES AND B.V.RANDALL 1978

LIBROS

- 28.-ADVANCED INORGANIC CHEMISTRY
FALBERT COTTON.JOHN WILEY & SONSC.1988

29.-DRILLING ENGINEERING

ADAMS CHARRIER.PEN WELL BOOKS.1985

30.-DRILLING FLUIDS.OPTIMIZATIONS

A PRACTICAL FIELD APPROACH.JAMES L.LUMMUS.J.J.AZAR
PEN WELL BOOKS.TULSA OKLAHOMA,1986

31.-DRILLING.PRACTICES MANUAL

PRESTO L.MOORE 2 EDICION.PEN WELL BOOKS.

32.-IONES EN SOLUCION.INTRODUCCION A LA ELECTROQUIMICA

EDIT.EL MANUAL MODERNO S.S. J.ROBBINS.1978

33.-OPERACIONES DE TRANSFERENCIA DE MASA

ROBERT E.TREYBAL.Mc GRAW HILL.1988

34.-PETROLEUM ENGINEERING

DRILLING AND WELL COMPLETIONS. CARL.GATLN.1960

35.-PROCEDIMIENTOS DE SONDEO

teoría.práctica y aplicación. JESUS PUY HUERTA
MADRID ,ESPAÑA

36.-QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA

G.SHENK.CECSA,1984.

37.-QUIMICA ANALITICA CUANTITATIVA

BURRIEL MARTI.PARANINFO,1982.

38.-QUIMICA INORGANICA BASICA

COTTON.G.WILKINSON.EDIT.LIMUSA.1978.MEXICO.

39.-THEORY AND APPLICATION OF DRILLING FLUID

EDIT.PLUM WHILTALUR. EXLOG STAFF 1985

40.-THE SULPHATE-REDUCING BACTERIA

L.P. POSTGATE I.R.S. CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. 1979

MANUALES

41.- MUD FACTS ENGINEERING HANDBOOK. MILCHEN

42.- PROCEDIMIENTOS ESTANDARES EN FLUIDOS DE PERFORACION

API 13B-1 (RP 13B-1), 1 EDICION, JUNIO 1, 1990

43.- SCAVENGING HYDROGEN SULFIDE IN AN OIL WELL

CANADIAN PATENT

44.- ENCICLOPEDIA KIRT-OTMER

APENDICE

A.1.- COMPOSICION DEL MINERAL DE COBRE DE IONES METALICOS

	%Cu	%Cr	%Ni	%Al
MINERAL DE Cu	6.10	7.60	0.22	7.40

**A.2- PROCEDIMIENTOS ESTANDAR PARA VALORAR LAS PROPIEDADES DE LOS
LIDOS EN BASE DE AGUA (TOMADOS DEL API 13B-1).**

A.2.1 DENSIDAD

A.2.2 VISCOSIDAD Y MEDIDA DE LA RESISTENCIA DEL GEL

A.2.3 FILTRACION

A.2.4 AGUA, ACEITE Y SOLIDOS

A.2.5 ARENA

A.2.6 CAPACIDAD DEL AZUL DE METILENO

A.2.7 pH

A.2.8 ANALISIS QUIMICOS

ALCALINIDAD

METODO ALTERNATIVO DE ALCALINIDAD

CLORUROS

A.2.9 ANALISIS QUIMICOS

CALCIO

MAGNESIO

SULFATO DE CALCIO

FORMALDEHIDO

SULFUROS

CARBONATOS

POTASIO ABAJO DE 5000 MG/L

POTASIO ARRIBA DE 5000 MG/L

A.2.10 ESFUERZO CORTANTE

A.2.11 RESISTIVIDAD

A.2.12 PROCEDIMIENTOS PARA REMOCION DE AIRE O GAS

A.2.13 PRUEBAS DE CORROSION

A.3 PREPARACION DE UN LODO TIPICO A BASE DE AGUA

A.2.1 DENSIDAD

DESCRIPCION

El procedimiento es un método para determinar el peso de un volumen dado de líquido.

EQUIPO

El control de la densidad se lleva a cabo mediante la balanza de Baroid. Esencialmente consta de un brazo graduado que se apoya mediante una cuchilla en un pivote con una hendidura. En uno de los extremos del brazo existe un recipiente, con tapa desmontable, de volumen constante, que se llena de lodo; en la

parte derecha del brazo hay un cursor con el cual se equilibra la balanza que indica en el brazo graduado, la densidad del lodo que llena el recipiente. Para una correcta realización de esta medida, una vez lleno el recipiente con el lodo, hay que golpear éste suavemente para eliminar las burbujas gaseosas que pueden estar ocluidas en el lodo; después se coloca firmemente la tapa asegurándose que un poco de lodo rebosa por su orificio central. Equilibrada la balanza mediante el cursor, se lee la densidad en la escala del brazo.

A.2.2 VISCOSIDAD Y MEDIDA DE LA RESISTENCIA DEL GEL

DESCRIPCION:

La resistencia de un gel a la cizalladura es la mínima fuerza necesaria para originar en él un movimiento de deslizamiento rotatorio entre sus partículas.

Esta resistencia puede medirse nada más parado el movimiento del fluido - resistencia inicial- o a los diez minutos de parado- resistencia del gel a los diez minutos-.

El procedimiento operatorio es igual que para determinar la viscosidad, pero ya no es necesario que gire el rotor a 600 r.p.m., si no que una vez que agitamos el lodo con el rotor se para, la medida viene definida por el peso mínimo necesario para que el rotor gire $1/8$ de vuelta.

EQUIPO

Son básicamente dos los instrumentos que se usan para medir la viscosidad:

a.- El embudo Marsh.

b.- Viscosímetro de FANN

a.- Embudo Marsh.

Mediante este dispositivo se mide la viscosidad, de forma convencional y arbitraria, por los segundos que una cantidad de lodo tarda en fluir por el embudo. Un cronómetro y un recipiente graduado completan el equipo.

Para verificar está determinación viscosimétrica, se coloca el embudo en posición vertical y, teniendo el orificio de salida tapado, se vierte el lodo por la parte superior del embudo, a través de una malla incorporada al aparato, con el fin de separar los productos sólidos de grueso calibre no decantados. Cuando el lodo alcanza el nivel de la malla se coloca debajo del embudo el recipiente graduado y al mismo tiempo que se destapa el orificio de salida del embudo se pone en marcha el cronómetro; se espera a que el lodo alcance en la vasija receptora un nivel determinado (946 cm^3) señalado en este recipiente. En este momento se para el cronómetro y se leen los segundos transcurridos.

Cuando ésta operación se realiza con agua dulce, el tiempo es de veintiséis segundos a temperatura de 20°C .

A.2.3 FILTRACION

Equipo para hacer las mediciones a baja presión y baja temperatura :

El control de estas características del lodo se lleva a cabo mediante el filtro prensa de Baroid. Fundamentalmente está constituido por un cilindro hueco desmontable cuyos elementos, de arriba hacia abajo, son: tapa superior a la que llega el tubo de alimentación del gas comprimido que se emplea para obtener la presión de filtración; arandela de goma, cuerpo del cilindro, papel filtro apoyado en una regilla metálica sujetos por arriba y por abajo con sendas arandelas de goma; tapa inferior de la que parte un tubo para salida del agua filtrada.

Complementan el equipo un cronómetro, una bureta y un cilindro de gas a presión con su correspondiente manómetro.

Una vez ensambladas las partes del cilindro se llena éste con lodo, dejando sin llenar $1/4''$ (unos 0.6cm) para que sirva de cámara al gas compresor. Se coloca el cilindro en el armazón del filtro-prensa y se aprieta la tapa superior con el tornillo que existe para este fin.

Se coloca una bureta debajo del tubo de salida del agua de filtrado.

A continuación se conecta el cilindro con la botella de alimentación de gas comprimido de la siguiente manera: la lengüeta de sangrado o de escape que está junto a la tapa superior del cilindro ha de estar hacia abajo, obturando así la

comunicación con el exterior; se cierra el paso que comunica el cilindro con la botella, desenroscando al máximo el tornillo regulador en forma de T que está inmediatamente antes de la lengüeta de sangrado. Luego se abre la llave de paso de gas de la botella y en seguida se da paso al gas desenroscando la llave del manómetro de la botella hasta que la aguja de éste marque 7kg/cm^2 . Acto seguido se da paso al gas comprimido al cilindro del filtro/prensa enroscando el tornillo regulador en forma de T hasta que el manómetro del mismo marque 100 psi (libras/pulgada cuadrada), y en ese mismo momento, se pone el cronómetro en marcha.

Pasados treinta minutos se da por terminado el ensayo, operando en sentido inverso a como se detalló anteriormente: Se cierra el paso del gas al cilindro desenroscando al máximo el tornillo regulador en forma de T ; se purga el cilindro subiendo la lengüeta; se cierra el regulador de la botella hasta que su aguja marque cero de presión y finalmente, se abre el tornillo regulador en forma de T para evacuar el gas existente en la tubería de conducción. Luego se vuelve a cerrar dicho tornillo, desenroscándolo al máximo para que permanezca cerrado siempre que no se esté efectuando el ensayo descrito.

Se mide el agua de filtrado que mientras otra cosa no se indique ha de ser menor de 10 cm^3 y se mide su pH.

Luego se desmonta el cilindro, se tira el lodo y se mide el espesor de la torta adherida al papel de filtro después que con agua vertida suavemente sobre el exceso de lodo, queda al descubierto dicha torta o cake, debiendo ser su espesor menor de 2 mm.

Para ensayos rápidos pueden durar éstos siete minutos y medio en cuyo caso el agua de filtrado ha de ser la mitad que la recogida en el ensayo de treinta minutos.

Para conseguir la presión en el cuerpo del cilindro se aconseja emplear gases inertes como aire, nitrógeno, etc. Ni el oxígeno, ni el CO_2 son aconsejables; en el primer caso, el oxígeno, en presencia de grasas, puede formar una mezcla explosiva. En cuanto al dióxido de carbono su presión aumenta extraordinariamente cuando está expuesto a luz solar o existen temperaturas elevadas; por otra parte, en contacto con el lodo puede provocar precipitaciones del ión Ca^{+2} y hacer variar el pH, confiriendo al lodo propiedades que realmente no tiene al ser recogido del circuito de circulación.

A.2.5 CONTENIDO DE ARENA

DESCRIPCION

El contenido de arena en los lodos es el porcentaje en volumen de partículas mayores de 74 micrones.

EQUIPO

El equipo que se utiliza es el tubo normalizado Baroid con su correspondiente embudo equipado con tamiz de 200 mallas.

Se vierte el lodo en el tubo hasta la marca donde dice <mud to here>; a continuación se añade agua hasta la marca <agua hasta aqui>; se tapa y se agita con fuerza.

La mezcla anterior se vierte a través del tamiz, con lo cual el agua y las partículas de menos de 200 mallas pasarán a su través y se tiran cuidando con un frasco lavador, que el tubo quede limpio de todo producto sólido. Se lava luego la arena retenida por el tamiz, mediante un chorro de agua, para eliminar todas las partículas de barro y limo.

Se coloca el embudo en el tubo normalizado y se ensambla el armazón que tiene el tamiz con el embudo dándole la vuelta con cuidado, de modo que la arena retenida en el tamiz caiga al tubo; para conseguir esto por completo se inyecta un chorro de agua por la parte superior del tamiz hasta que la arena caiga totalmente en el tubo calibrado. En este tubo se lee directamente el tanto por ciento de arena por volumen de lodo.

A.2.6 CAPACIDAD AL AZUL DE METILENO.

DESCRIPCION.

a.- La capacidad al azul de metileno en los lodos de perforación es una indicación de la cantidad de arcilla activa presente.

La capacidad al azul de metileno provee un estimado de la

capacidad de intercambio de cationes de los sólidos en los fluidos de perforación. Esto no quiere decir que sean equivalentes la capacidad de intercambio de cationes y la capacidad al azul de metileno, normalmente está última es menor.

b.- La solución del azul de metileno es adicionado a una muestra de lodo previamente tratada con peróxido de hidrógeno y acidificada, la saturación es notada por la formación de un halo alrededor de las gotas de sólidos suspendidos sobre el papel filtro..

c.- Los lodos de perforación frecuentemente contienen sustancias que son adicionadas para reactivar las arcillas, las cuales absorben azul de metileno. El pretratamiento con peróxido de hidrógeno es para remover el efecto de la materia orgánica como serán lífnosulfonato, lignito, polímeros celulósicos, polyacrilatos, etc.

Equipos y Reactivos.

Solución de azul de metileno 320 g R.A / l de agua destilada

1 cm³ = 0.01 mequivalente.

peróxido de hidrógeno al 3%

jeringa de 2.5 cm³

matraz erlenmeyer de 250 ml

bureta de 10 cm³

micropipeta 0.5 cm³

agitador de vidrio

parrilla de calentamiento

papel filtro whatman no.1

d.- PROCEDIMIENTO

Adicionar 2 cm³ de lodo de perforación a 10 cm³ de agua en el matraz erlenmeyer. Antes de tomar la muestra remover el aire o gas atrapado en el lodo , agitando continuamente.

Adicionar 15 cm³ de peróxido de hidrógeno al 3% y 0.5 cm³ de ácido sulfurico.Calentar por 10 min., pero sin llegar al punto de ebullición.Diluir con 50 cm³ de agua.

Adicionar poco a poco el azul de metileno en incrementos de 0.5 cm³.El punto final de la titulación aparece con un tinte azul turquesa alrededor de los sólidos.

e.-CALCULOS.

Reporte de la capacidad al azul de metileno (MBT), de los fluidos de perforación.Calculado como sigue:

$$\text{capacidad al azul de metileno} = \frac{\text{azul de metileno cm}^3}{\text{cm}^3 \text{ de fluidos de perforación}}$$

A.2.7. pH

DESCRIPCION

Una medida confiable de los lodos de perforación o el filtrado son fundamentales en el control de los lods.La interacción de las arcillas, la solubilidad de los diferentes compuestos y contaminantes y el efecto de los aditivos^v son todos dependientes del pH ,asi como el control de acidez y sulfuros en los procesos

de corrosión.

El término pH denota el logaritmo negativo de los iones hidrógeno, actividad en soluciones acuosas, actividad y concentración son iguales únicamente en soluciones diluidas.

$$pH = -\log (H^+)$$

La medida del pH se realiza con electrodos de vidrio, calibradas con soluciones buffer de $pH = 4$, $pH = 7$ y $pH = 10$.

El instrumento nos da directamente el valor del pH .

A.2.9 ANALISIS QUIMICOS

ALCALINIDAD

DESCRIPCION

La alcalinidad puede considerarse como una sustancia que puede neutralizar la acidez.

En los lodos de perforación, los análisis de alcalinidad pueden hacerse directamente al lodo (designado con el sufijo m), o en el filtrado (designado con el sufijo f).

Los datos obtenidos son utilizados para estimar la concentración de iones hidróxidos $(OH)^-$, carbonatos $(CO)^{-2}$ y el bicarbonato (HCO_3) .

Conocer la alcalinidad de los lodos y del filtrado es importante

para tener un buen control químico de los lodos. Algunos aditivos, particularmente los floculantes requieren un ambiente alcalino . Los iones que son responsable de la alcalinidad son los iones hidróxidos $(OH)^-$, carbonatos $(CO_3)^{-2}$ y el bicarbonato. También existen algunos iones inorgánicos que contribuyen a la alcalinidad estos iones son: los boratos, silicatos, sulfuros y fosfatos.

EQUIPOS Y REACTIVOS

H_2SO_4 0.02N
indicador fenoltaleína
" naranja de metilo
medidor de pH
bureta de 50 ml
pipetas serológicas
jeringas
4matraz erlenmeyer de 250 ml

PROCEDIMIENTO PARA MEDIR LA ALCALINIDAD EN EL FILTRADO

Medir 2 cm^3 de filtrado dentro de un matraz erlenmeyer.

Adicionar unas 2 ó 3 gotas de fenoltaleína. Si al adicionar

indicador se torna rosa adicionar H_2SO_4 0.02N , gota a gota hasta que el color rosa desaparezca.

Reportar la alcalinidad del filtrado Pf como el número de cm^3 de

La muestra que fué titulada hasta el punto Pf , adicionarle dos o tres gotas de naranja de metilo , titularia con el ácido estandarizado gota a gota, hasta el vire del indicador de amarillo a rosa.

Reportar la alcalinidad al naranja de metilo como los cm^3 de ácido gastados por cm^3 de filtrado.

PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA ALCALINIDAD EN LOS LODOS

Medir 1 cm^3 de lodo dentro de un matraz erlenmeyer. Diluir la muestra de lodo con 25-50 cm^3 de H_2O destilada. Adicionar 4 ó 5 gotas de indicador de fenoltaleina y agitar. Titular rápidamente con H_2SO_4 0.02N estandarizado hasta que el color rosa desaparezca.

Reportar la alcalinidad a la fenoltaleina del lodo pm, como el número de ácido 0.02N requerido por cm^3 de lodo.

CALCULOS

Pf, Mf, La concentración de iones hidróxidos carbonatos y bicarbonatos pueden estimarse como sigue:

TABLA A.1
CONCENTRACION mg/L

	OH ⁻	CO ₃ ⁻²	HCO ₃ ⁻
P _f =0	0	0	1220 M _f
2P _f < M _f	0	1200P _f	1220 (M _f - 2P _f)
2P _f = M _f	0	1200P _f	0
2P _f > M _f	340(2P _f -M _f)	1200(M _f -P _f)	0
P _f	340M _f	0	0

PROCEDIMIENTO PARA CALCULAR EL CONTENIDO DE CAL

Determinar P_f y P_m del filtrado y del lodo como se describió anteriormente.

Determinar la fracción de volumen en agua en el filtrado, F_w.

$$F_w = \frac{\% \text{ volumen de agua}}{100}$$

Reportar el contenido de cal en el lodo en libras por barril de la siguiente ecuación:

$$\text{contenido de cal lb/barril} = 0.26(P_m - F_w P_f)$$

$$\text{nido de cal kg/m}^3 = 0.742(P_m - F_w P_f)$$

PROCEDIMIENTO PARA CALCULAR LA CONCENTRACION DE IONES CLORO

DESCRIPCION

El análisis de la concentración de iones cloro se realiza en el filtrado del lodo.

EQUIPO Y REACTIVOS

Solución de nitrato de plata 4.7910 g/l

indicador de cromato de potasio 5g/100cm³ de agua

solución de ácido nítrico ó sulfúrico 0.02 normal

indicador de fenoltaleina

carbonato de calcio

H₂O destilada

pipetas serológicas

buretas

parrilla de agitación

PROCEDIMIENTO

Medir uno ó dos cm³ de filtrado dentro de un matraz erlenmeyer. Adicionar 2 ó 3 gotas de solución de fenoltaleina. Si al adicionar el indicador se torna rosa, adicionar gota a gota ácido agitando continuamente, hasta que desaparezca el color. Si el filtrado tiene un color intenso, adicionar 2 cm³ de ácido sulfurico ó nítrico 0.02N y agitar, adicionar 1 g de carbonato de calcio y agitar.

Adicionar de 25 a 50 cm³ de agua destilada y de 5 a 10 gotas de solución de cromato de potasio. Agitar continuamente adicionando solución de nitrato de plata gota a gota, hasta el vire del indicador de amarillo a naranja, el cual debe persistir por 30 segundos. Anotar los cm³ gastados de solución de nitrato de plata.

CALCULOS:

$$\text{cloro mg/l} = \frac{1000 (\text{cm}^3 \text{ de nitrato de plata})}{\text{cm}^3 \text{ de muestra filtrada}}$$

PROCEDIMIENTO PARA DETERMINAR LA DUREZA TOTAL COMO CALCIO

DESCRIPCION

La dureza total del agua o del filtrado del lodo nos determina la presencia de iones calcio y magnesio.

El EDTA se adiciona al agua ,combinandose ambos con el calcio y el magnesio .Determinandose el punto final al vire del indicador.La dureza total es expresada como mg/l de calcio .Si hubiera un oscurecimiento se le adiciona un oxidadnte como el hipoclorito de Na.

EQUIPOS Y REACTIVOS

EDTA

Solución buffer 67.5 g de cloruro de amonio

570 cm³ de hidróxido de amonio diluido con 1000

cm³ de H₂O destilada.

indicador de dureza 1 g de calmagita

ácido acético glacial

matraz erlenmeyer de 250 ml

pipeta serológica

" volumétrica

parrilla de calentamiento

solución de hipoclorito de sodio al 5.25% en agua desmineralizada.

PROCEDIMIENTO

Medir 1 cm³ de muestra dentro del matraz erlenmeyer. Adicionar 10 cm³ de hipoclorito de sodio y mezclar. Adicionar 1 cm³ de ácido acético glacial y agitar. Calentar la muestra por 5 minutos. Mantener el volumen de la muestra adicionando agua desionizada, tanto como se requiera durante el calentamiento. La ausencia de cloro puede verificarse por la inmersión de un pedazo de papel pH. Si el papel es blanqueado, continuar calentando. Dejar enfriar la muestra. Diluir la muestra con 50 cm³ con agua desionizada. Adicionar de 5 a 6 gotas de indicador, la presencia de un color rojo indica que los iones calcio y magnesio están presentes. Titular con solución de EDTA hasta el vire del indicador.

CALCULOS

$$\text{Dureza total como calcio mg/l} = \frac{400 (\text{EDTA cm}^3)}{\text{cm}^3 \text{ de muestra}}$$

A.2.10 PROCEDIMIENTO PARA CALCULAR EL ESFUERZO CORTANTE USANDO UN TUBO MEDIDOR DE ESFUERZO CORTANTE

DESCRIPCION

La experiencia ha demostrado que algunos lodos de perforación tienden a desarrollar un excesivo esfuerzo cortante bajo ciertas condiciones, especialmente a temperaturas elevadas. El resultado

de un exceso de esfuerzo cortante es una elevada presión de bombeo y pérdidas en la circulación del lodo. Así como dificultades en la exploración, perforación y demás condiciones de operación del pozo.

La siguiente técnica puede usarse para determinar la tendencia y estimar cuando el lodo puede desarrollar un exceso de esfuerzo cortante.

EQUIPO

Tubo medidor de esfuerzo cortante

Balanza analítica

Regla

Plataforma para pesar

PROCEDIMIENTO

El tubo medidor y la plataforma son fijadas sobre una superficie sólida y calibrada a la temperatura del cuarto donde se van a realizar las pruebas.

Se procede a introducir el tubo en forma vertical, cuidando que no haya incrustaciones que pudieran afectar la lectura.

A.2.11 PROCEDIMIENTO PARA CALCULAR LA RESISTENCIA

DESCRIPCION

El control de la resistencia de un lodo y el filtrado es deseable para mejorar y evaluar las características eléctricas.

EQUIPO

medidor de resistencia

celda de calibración

termómetro 0-105 C

PROCEDIMIENTO

Calibrar el aparato de acuerdo a las instrucciones de uso.

Medir la temperatura de la muestra y hacer las lecturas directamente en el aparato.

CALCULOS

Resistencia = (R, OHMS)

A.2.13 PROCEDIMIENTO PARA MEDIR LA CORROSION EN LA TUBERIA

(usando muestras de acero)

DESCRIPCION

Las pruebas de corrosión son unas de las técnicas más comunmente usadas para medir la corrosividad del equipo de perforación en los pozos petroleros.

El examen de las muestras de acero después de cierto periodo de exposición en el fondo del pozo puede proporcionar información acerca de la corrosividad del lodo.

La técnica está especialmente diseñada para detectar el tipo de corrosión, caracterizada por la pérdida de metal, localizada o

generalizada en toda la tubería.

La prueba no está diseñada para dar información relacionada con el debilitamiento por iones hidrogeno. corrosión por esfuerzo u otras formas de fractura, excepto en la manera en la cual las picaduras pueden relacionarse a estas causas.

EQUIPO

Las muestras de acero deben ser similares al ANSI 4130 o bien usarse recortes usados que hayan sobrado de la construcción de los tubos.

Balanza analítica

acetona

metanol

detergente

PROCEDIMIENTO

Lavar perfectamente con detergente y después enjuagar con una solución de acetona ó metanol en agua. Secar y pesar hasta con una exactitud de miligramos. Identificar cada una de las muestras con un número .

Sumergir las muestras en el lodo por un mínimo de 40 horas. El tiempo normal de exposición es de 100 horas.

Pasado este tiempo pesar las muestras.

CALCULOS

$$\text{kg/m}^2/\text{año} = \frac{(\text{pérdida de peso en mg})}{1\ 000\ 000} \times \frac{10\ 000}{\text{area cm}^2} \times$$

cromolignosulfonato de 12 a 8 g/l.

Ajustar el pH de 9 a 9,5 con solución de NaOH al 50 %.

Densificar con barita hasta tener una densidad de 1.5 a 1.7 g/cc.

Estabilizar la suspensión a 65 °C durante 18 horas, procurando no tener una pérdida de agua no mayor de 5g.

Determinar las propiedades reológicas en el viscosímetro de Fann-35 a temp. ambiente.

A.4.-BENTONITA

Propiedades Físicas:

Son dos las características físicas más importantes de la bentonita : uno es el tamaño y la otra es la forma de la arcilla base. La partícula individual es extremadamente pequeña y en forma de placa.

Llamandole cara a la superficie plana y ancha de la placa de arcilla y borde a la parte delgada y angosta.

Las partículas individuales de arcilla en polvo son realmente grupos de estas placas de arcilla amontonadas cara con cara en paquetes llamados agregados, cuando los agregados se revuelven ó agitan en agua dulce, las placas individuales se separan, a está separación se le llama dispersión.

Cuando las partículas se separan, el área de cada partícula queda expuesta al agua. La forma plana y el tamaño tan pequeño de las partículas de arcilla son las razones por las cuales las suspensiones de bentonita, tienen la propiedad de formar un

enjarre.

Propiedades Químicas:

Muchos de los problemas en el control de los lodos está íntimamente relacionado con el estado sólido de las arcillas en el lodo. Puesto que un ligero cambio en el tratamiento químico, puede dar un drástico cambio físico. Por lo que es necesario una buena comprensión de los fundamentos de la química de las arcillas para el diseño, control y mantenimiento de los lodos.

Las bentonitas contienen un alto porcentaje de montmorillonita; cuando las partículas de ésta se separan en agua, los iones de sodio positivos, abandonan la superficie de la placa y dejan cargas negativas sobre dicha superficie. La dispersión de las partículas es el resultado de la repulsión una con otra, de las cargas negativas, así como de la acción de corte o deslizamiento de la agitación de la bentonita en el agua.

La dispersión de las arcillas y el desarrollo de las fuerzas entre las partículas es disminuido, cuando la arcilla se agrega al agua que contiene grandes cantidades de electrolitos disueltos, tales como agua salada, como resultado, se afecta también la viscosidad y el filtrado.

La adición de sales solubles a una suspensión de agua - arcilla, tiene también un efecto drástico sobre las propiedades de la suspensión; la viscosidad, gelatinosidad y filtrado en la mayoría

de los casos ,aumentará.