

**EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE DEPÓSITOS DE SULFATO DE BARIO
MEDIANTE LA APLICACIÓN DE ÁCIDOS POLIAMINO CARBOXÍLICOS EN EL
MEDIO POROSO**

BRYAN EFRAÍN CEPEDA PÉREZ

MABEL ROCÍO MARTÍNEZ LÓPEZ

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2017

**EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE DEPÓSITOS DE SULFATO DE BARIO
MEDIANTE LA APLICACIÓN DE ÁCIDOS POLIAMINO CARBOXÍLICOS EN EL
MEDIO POROSO**

BRYAN EFRAÍN CEPEDA PÉRES

MABEL ROCÍO MARTÍNEZ LÓPEZ

**Trabajo de grado para optar al título de
Ingeniero de Petróleos**

Director

LUIS FELIPE CARRILLO MORENO

Magíster en Ingeniería de Petróleos.

Codirector

RAÚL ANDRÉS MARTÍNEZ LÓPEZ

Ingeniero de Petróleos.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA INGENIERÍA DE PETRÓLEOS
BUCARAMANGA**

2017

DEDICATORIA

“¿De qué le servirá al hombre ganar el mundo entero si pierde su vida?”

Mt 16, 26.

Este esfuerzo se lo dedico primero que todo a Papito Dios por haber permitido nuestro encuentro en mi paso por la universidad y a la Virgen María por su amparo y amor.

A mis padres Efraín y Ercilia, por confiar siempre en mí, y por su apoyo incondicional.

A mis hermanitos Edward, Juan, Diego, y Fabián, por sus consejos y acompañamiento.

A mis amigos y compañeros de clase, por el apoyo que me brindaron para superar los retos que se presentaron en la carrera.

A la familia Pastoral Universitaria, por su compañía en mi proceso de desarrollo como ser humano.

A mi compañera Mabel Martínez, por su dedicación y su paciencia conmigo en el desarrollo de este trabajo.

A todos y cada uno de los profesores con los que tuve la oportunidad de ver materias, por sus enseñanzas.

Los quiero mucho.

Bryan Efraín Cepeda Pérez

DEDICATORIA

Dedico este proyecto primero a Dios pues él me ha dado la fuerza para salir adelante durante toda mi vida.

Segundo, a mi motor y mi fuerza: mi familia, sin ellos no sería nada de lo que soy ahora, agradezco que Dios me ha dado los mejores padres del mundo que me han apoyado en cada cosa que me propongo, a mi hermano para que este esfuerzo plasmado en este libro sea un ejemplo para él para ser un gran profesional y una gran persona; agradezco a mi familia en Bucaramanga por ser tan generosos conmigo, por apoyarme durante toda mi carrera y hacerme sentir como en casa.

Además quiero agradecer a mi compañero de tesis Bryan por la dedicación y la ayuda para sacar este proyecto adelante.

Finalmente quiero agradecer a las personas con las que inicié esta etapa de la universidad y a las personas que conocí en México, por el apoyo y los buenos momentos.

Mabel Rocio Martínez López

AGRADECIMIENTOS

Los autores queremos agradecer muy cordialmente a:

M.Sc. Luis Felipe Carrillo Moreno, docente de la Escuela de Ingeniería de Petróleos de la Universidad Industrial de Santander, y director del presente trabajo, por su ayuda, dedicación, paciencia, orientación, y exigencia.

Ing. Raúl Andrés Martínez López, codirector de este proyecto, por su ayuda y orientación a la hora de realizar las pruebas y el análisis de los resultados

M.Sc. Hernando Buendía Lombana, director del laboratorio de análisis petrofísicos y daño a la formación de la universidad, por permitirnos trabajar en sus instalaciones, así como a todo el personal de trabajo del laboratorio por su ayuda y orientación.

Grupo de modelamiento de procesos de hidrocarburos, por permitirnos participar en sus espacios de investigación, en especial al Ph.D. Carlos Mantilla, docente de la universidad, por sus orientaciones a la hora de tratar los datos obtenidos en el laboratorio.

PETRORAZA S.A.S., por el suministro de los agentes quelantes.

Miguel Parada, Zamir Casallas, y Weshley Guerrero por la colaboración en el desarrollo de las pruebas.

La Universidad Industrial de Santander, nuestra alma mater, la escuela de ingeniería de petróleo, por ayudarnos en nuestra formación profesional y ética.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	17
1 GENERALIDADES DE DAÑO Y DEPÓSITOS INORGÁNICOS	19
1.1 DAÑO A LA FORMACIÓN.....	19
1.1.1 Tipos de daño.....	20
1.1.1.1 Daño mecánico.....	20
1.1.1.2 Daño químico.....	21
1.1.1.3 Daño biológico	23
1.1.1.4 Daño térmico.....	23
1.2 DEPÓSITOS INORGÁNICOS	23
1.2.1 Origen y formación de los depósitos.....	25
1.3 DEPÓSITOS DE SULFATO DE BARIO.....	26
1.3.1 Formación y depositación de sulfato de bario.....	27
1.3.2 Factores que influyen en la solubilidad del sulfato de bario	29
1.3.2.1 Efecto de la temperatura y sales disueltas en el medio.....	30
1.3.2.2 Efecto de la presión	31
2 REMOCIÓN DE SULFATO DE BARIO.....	32
2.1 MÉTODOS DE REMOCIÓN QUÍMICA	32
2.1.1 Agentes quelantes.....	33
2.2 REVISIÓN DE ESTUDIOS EXPERIMENTALES PREVIOS.....	35
2.2.1 Mecanismo de la reacción	37
2.3 ELEMENTOS ADICIONALES EN LA REMOCIÓN	39
2.3.1 Agentes sinérgicos	39
2.3.2 Controladores de pH.....	40
3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	42

3.1	MATERIALES.....	42
3.1.1	Ácidos poliamino carboxílicos a comparar	42
3.1.2	Características de los fluidos	44
3.1.3	Inventarios y preparación	45
3.2	EQUIPOS	46
3.2.1	Equipo de desplazamiento.....	46
3.2.2	Espectrofotómetro UV/VIS.....	47
3.3	CONDICIONES EXPERIMENTALES	47
3.3.1	Parámetros constantes.....	47
3.3.2	Factores	48
3.4	SET DE EXPERIMENTOS	48
4	ANÁLISIS DE RESULTADOS	50
4.1	PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO	50
4.1.1	Análisis de resultados de las pruebas de desplazamiento	52
4.2	MONITOREO DE LOS EFLUENTES.....	54
4.2.1	Análisis de resultados de concentración en los efluentes	56
5	CONCLUSIONES.....	59
6	RECOMENDACIONES.....	61
	BIBLIOGRAFÍA.....	62
	ANEXOS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Efecto de la permeabilidad en la distribución de presión en zonas cercanas al pozo.....	19
Figura 2. Efecto del daño en el flujo de un pozo.....	20
Figura 3. Procesos de nucleación. a) Nucleación homogénea (Izquierda). b) Nucleación heterogénea (Derecha).....	26
Figura 4. Cristales de sulfato de bario.....	27
Figura 5. Lugares en todo el sistema de flujo donde la mezcla de salmueras puede tener lugar.	29
Figura 6. Diagramas esquemáticos de las estructuras de EDTA y DTPA. El punto muestra las posiciones de los sitios de complejación de metales activos.	33
Figura 7. Compuesto de quelato de EDTA.....	34
Figura 8. Cantidad de barita disuelta bajo condiciones optimizadas.....	43
Figura 9. Costo relativo de la disolución de sulfato de bario.....	44
Figura 10. Equipo desplazamiento ubicado en PTG-UIS.	46
Figura 11. Equipo Hach DR 6000.	47
Figura 12. Valores de ΔP vs volumen poroso obtenidos de la prueba 5.....	51
Figura 13. Variación de la permeabilidad causada por cada tratamiento en cada nivel de temperatura y concentración.	53
Figura 14. Masa removida de bario a través del tiempo en el periodo de inyección.	56
Figura 15. Relación porcentual de masa para cada tratamiento en cada nivel de concentración y temperatura.....	58

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Depósitos minerales más comunes en campo.....	30
Tabla 2. Características de la salmuera de trabajo.....	45
Tabla 3. Propiedades del aceite klearol.....	45
Tabla 4. Parámetros de las pruebas a desarrollar.....	48
Tabla 5. Especificación de los niveles del set de experimentos.....	48
Tabla 6. Determinación de las pruebas del proyecto.....	49
Tabla 7. Valores de los diferenciales de presión promedio.....	51
Tabla 8. Permeabilidades calculadas y diferencia porcentual pre y postratamiento.....	52
Tabla 9. Concentraciones reales calculadas para los volúmenes porosos respectivos. ..	55
Tabla 10. Masa total de bario removida en cada experimento.....	57
Tabla 11. Relación másica de bario.....	57

LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1. Reacción general de disolución.....	24
Ecuación 2. Relación de saturación.....	24
Ecuación 3. Reacción de la formación de sulfato de bario.....	27
Ecuación 4. Ecuación de Darcy modificada para determinar la permeabilidad en el laboratorio.....	50
Ecuación 5. Expresión para escalar la concentración medida en el espectrofotómetro a la concentración real	54

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Base de datos de las cuales se determinaron los parametros experimentales de las pruebas	66
Anexo B. Caracterizacion de las muestras utilizadas en cada uno de los experimentos ..	67

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN DE LA REMOCIÓN DE DEPÓSITOS DE SULFATO DE BARIO MEDIANTE LA APLICACIÓN DE ÁCIDOS POLIAMINO CARBOXÍLICOS EN EL MEDIO POROSO*

AUTORES: BRYAN EFRAÍN CEPEDA PÉREZ
MABEL ROCÍO MARTÍNEZ LÓPEZ†

PALABRAS CLAVES: agentes quelantes, barita, daño a la formación, permeabilidad, remediación.

El presente trabajo está comprendido por cinco partes principales. La primera parte que habla sobre generalidades de daño a la formación y depósitos inorgánicos es presentada con el objetivo de contextualizar el fundamento teórico del problema a tratar posteriormente. La segunda parte enfoca al lector hacia el tema principal de este trabajo de grado que es la remoción de depósitos de sulfato de bario, haciendo énfasis en los elementos de los tratamientos químicos, específicamente aquellos basados en los agentes quelantes de los cuales hacen parte los ácidos poliamino carboxílicos. La tercera parte habla de la metodología experimental planteada para el desarrollo de los experimentos, incluidos los reactivos necesarios, los parámetros y factores de las pruebas y la descripción de los equipos empleados; adicionalmente se determina el set de experimentos y los ácidos a estudiar mediante las pruebas de laboratorio: DTPA y EDTA. Posteriormente, en la cuarta parte se muestran los resultados de las pruebas, el análisis empleado a los datos obtenidos, así como la comparación de los dos tratamientos, teniendo en cuenta los niveles de temperatura y concentración ya definidos en la metodología experimental. Finalmente, en la quinta parte se concluye el trabajo y se dan unas recomendaciones para las futuras investigaciones en esta área de la industria petrolera.

* Trabajo de grado

† Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Luis Felipe Carrillo Moreno. Codirector: Raúl Andrés Martínez López.

ABSTRACT

TITLE: EVALUATION OF THE BARIUM SULPHATE DEPOSITS REMOVAL THROUGH THE APPLICATION OF POLYAMINO CARBOXYLIC ACIDS IN THE POROUS MEDIUM.*

AUTHORS: BRYAN EFRAÍN CEPEDA PÉREZ
MABEL ROCÍO MARTÍNEZ LÓPEZ†

KEYWORDS: Chelant agents, barite, formation damage, permeability, remediation.

The present work is compound of five main parts. The first part, that talks about generalities of formation damage and inorganics deposits, is presented with the objective of contextualize the theoretical fundament of the problem that will be treated subsequently. The second part focuses the reader to the main theme of this thesis, it is, barium sulphate deposits removal, making emphasis in the elements of the chemical treatments, specifically those based on chelant agents, of which make part the polyamino carboxylic acids. The third part talks about the posed experimental methodology for the development of the experiments, including the necessary reagents, tests parameters and factors, and the description of the employed equipment; additionally, the experiments set and the acids to be studied (DTPA and EDTA) are determined. Later in the fourth part, tests results, data analysis, as well as the comparison of the two treatments taking into account concentration and temperature levels already defined in the experimental methodology, are shown. Finally, in the fifth part the work is concluded and some recommendations are given for the future investigations in this area of the oil industry.

* Thesis Degree.

† Physicochemical Engineering Faculty. Petroleum Engineering School. Director: Luis Felipe Carrillo Moreno. Codirector: Raúl Andrés Martínez López.

INTRODUCCIÓN

El presente trabajo está enfocado en la remoción de depósitos de sulfato de bario que causan daño a las rocas que contienen hidrocarburos. Este tipo de depósitos son muy difíciles de remover y presentan inconvenientes para la producción de los campos petroleros, por la reducción de la movilidad de los fluidos del yacimiento.

Debido a que el grupo empresarial de Ecopetrol en Colombia tiene problemas de daño a la formación causado por escamas inorgánicas, contrató con la Universidad Industrial de Santander el diseño de una herramienta software para darle prevención y remediación a estos problemas. Por lo anterior se dio la necesidad de analizar el comportamiento y la eficiencia de los disolventes a condiciones termodinámicas, determinando los aspectos técnicos que más influyen en el proceso de remoción de los depósitos. Este trabajo de grado es una pequeña parte de dicho contrato UIS-Grupo empresarial de Ecopetrol en el área de remediación.

Para el desarrollo de este trabajo se realizó un montaje experimental de seis experimentos, llevados a cabo en los laboratorios de petrofísica y daño a la formación del Parque Tecnológico Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander, en Piedecuesta, Santander. La permeabilidad de la muestra (*plug* de berea) se determina a partir del análisis de los diferenciales de presión en el flujo de aceite, y de salmuera; y gracias a la determinación de la concentración de bario presente en los efluentes se determinó la masa de bario removido. La evaluación de la remoción del sulfato de bario se lleva a cabo mediante el análisis de la variación de la permeabilidad, y de la masa de bario removida, comparándolo con la permeabilidad de la muestra dañada y la masa de bario depositado, respectivamente.

El objetivo general de este trabajo es evaluar la acción de dos disolventes ácidos Poliamino Carboxílicos (EDTA y DTPA) para la remoción de escamas de Sulfato de Bario a condiciones dinámicas. Para el alcance de dicho objetivo se realizó una

revisión bibliográfica de los tratamientos químicos usados en la remoción de depósitos de sulfato de bario, luego se procedió a diseñar un montaje experimental para las pruebas en el laboratorio que permita estudiar la remoción y por último se analizó el desempeño de los ácidos poliamino carboxílicos bajo diferentes condiciones de temperatura y concentración.

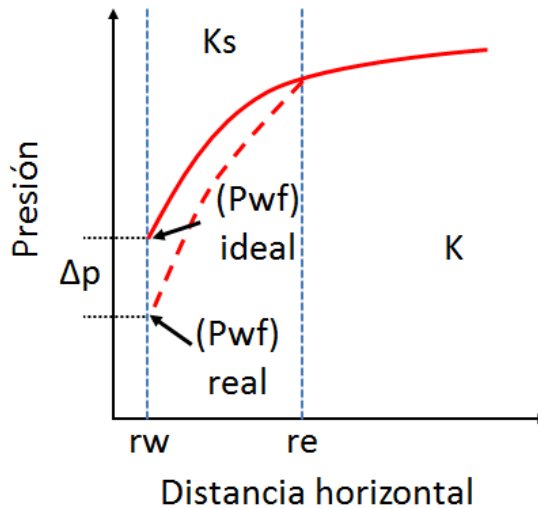
El alcance de este trabajo presenta la determinación del mejor tratamiento para la remoción de depósitos de sulfato de bario en el medio poroso, basado en desarrollos experimentales a nivel de laboratorio; una identificación de los tratamientos químicos que han sido más usados; y finalmente una comparación del desempeño de los químicos seleccionados.

1 GENERALIDADES DE DAÑO Y DEPÓSITOS INORGÁNICOS

1.1 DAÑO A LA FORMACIÓN

La permeabilidad de una formación que contiene hidrocarburos puede verse perjudicada, debido a diversos factores, a este perjuicio se le conoce como daño a la formación (Figura 1). Este daño es un problema operacional y económico indeseable que puede ocurrir durante las diferentes fases de la extracción de petróleo y gas, como son: perforación, producción, fracturamiento hidráulico, y operaciones de workover¹.

Figura 1. Efecto de la permeabilidad en la distribución de presión en zonas cercanas al pozo.



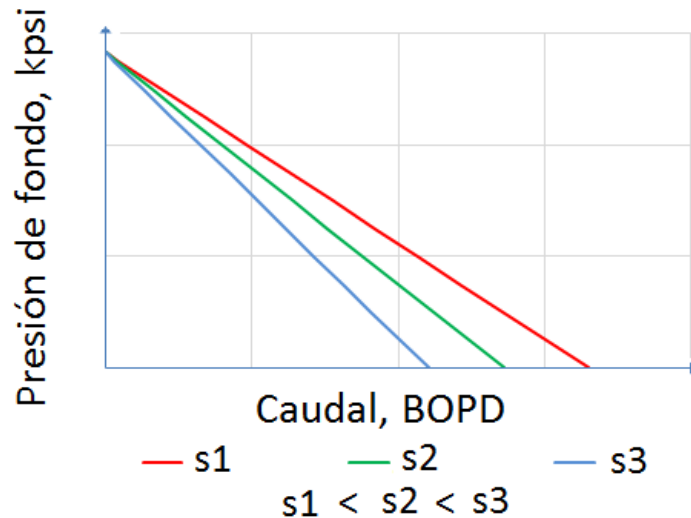
Fuente: http://petrowiki.org/Formation_damage

El daño a la formación puede definirse también como cualquier proceso que cause una reducción en la productividad natural inherente de una formación productora de

¹ CIVAN, Faruk. Reservoir Formation Damage. 2 ed. Oxford: Elsevier, 2007.

petróleo o gas, o la reducción en la inyectividad de un pozo inyector de gas o agua², como se muestra en la Figura 2.

Figura 2. Efecto del daño en el flujo de un pozo.



Fuente: http://petrowiki.org/Formation_damage

1.1.1 Tipos de daño. Bennion (1999) clasificó los tipos de daño según el mecanismo que actúa, existen diferentes:

1.1.1.1 Daño mecánico. Está relacionado con la interacción directa, no química, entre los fluidos o los equipos y la formación, lo que conllevan a una reducción de la permeabilidad en la formación. En este mecanismo de daño se incluyen:

- Migración de finos. Se refiere al movimiento de las partículas que existen naturalmente en el medio poroso causado por altas tasas de arrastre. La migración de finos es, generalmente, evidente cuando la fase mojante del yacimiento está en movimiento.

² BENNION, Brant. Formation Damage – The Impairment of the Invisible, by the Inevitable and Uncontrollable, Resulting in an Indeterminate Reduction of the Unquantifiable. En: Journal of Canadian Petroleum Technology. Febrero, 1999. Vol. 38, no. 2.

- Arrastre de sólidos externos. Se refiere a la invasión de sólidos suspendidos en algún fluido que sea inyectado o expuesto en una condición de sobrebalance, a la matriz de la roca cerca al *wellbore*.
- Atrapamiento y bloqueo de fase. Tiene que ver con la combinación de presión capilar adversa y efectos de permeabilidad relativa. Se puede presentar en situaciones como: invasión de fluidos base agua en regiones de baja saturación de agua, invasión de fluidos base aceite en zonas de baja o nula saturación de crudo; entre otras. La severidad de este problema está fuertemente relacionada con el incremento en la saturación atrapada, profundidad la invasión, la configuración de la curva de permeabilidad relativa. Es uno de los pocos problemas capaces de causar una oclusión total en la permeabilidad.
- Acristalamiento/maceración. Se refiere al daño directo en la cara del pozo causado por la interacción broca-calor. También puede ser generado por una tubería mal centrada que rota y se desliza en un pozo con poca limpieza lo que puede llevar a los finos o a los cortes a la cara del pozo.
- Geomecánico. Puede existir variación de los esfuerzos de tensión y de compresión, debido a la perforación, esto puede generar un cambio en la geometría de poro y la permeabilidad en la región cercana al *wellbore*.
- Cañoneo. Esta operación puede generar una zona triturada y generar partículas finas móviles, cerca de las perforaciones, lo que ocasionaría una reducción en la permeabilidad.

1.1.1.2 Daño químico. Se refiere a las interacciones adversas entre la roca y fluidos externos, o entre fluidos externos y los fluidos de yacimiento. Dentro de este mecanismo de daño se incluyen:

- Hinchamiento de arcillas. Es el incremento de volumen de la arcilla debido a la interacción con agua dulce o de baja salinidad. Este hinchamiento puede generar reducciones severas en la permeabilidad de la roca.

- Desfloculación de arcillas. Es causado por una interrupción en las fuerzas electrostáticas que soportan las superficies de unidades individuales de arcillas atraídas entre sí en un estado agrupado o “floculado”. Este tipo de daño puede ser inducido por cambios bruscos de salinidad o pH.
- Adsorción química. Materiales de alto peso molecular pueden ser adsorbidos por la superficie de la matriz de la roca, y debido a su gran tamaño molecular pueden causar restricciones en el área de flujo y por consiguiente en la permeabilidad.
- Disolución. Algunos componentes de la formación pueden tener una alta solubilidad en fluidos base agua. Esta disolución puede generar pozos con poca calibración en su diámetro, *washouts*, o colapsos en algunas ocasiones.
- Parafinas y ceras. Este daño se presenta cuando el punto de nube del crudo es bajo, lo que resulta en la cristalización de parafinas o de ceras que estaban disueltas en el petróleo. Estos sólidos pueden taponar las perforaciones, así como la tubería y el equipo de superficie.
- Otros sólidos. Un amplio rango de sólidos orgánicos e inorgánicos se pueden precipitar de los fluidos de yacimiento taponando así los espacios porosos. Algunos ejemplos son: los asfáltenos y las escamas inorgánicas como el sulfato de bario.
- Emulsiones. La emulsión más común en las operaciones de la industria es la directa, es decir, aquella en la que gotas de agua se encuentran dispersas en la fase de crudo, en este tipo de emulsiones, la viscosidad del fluido puede incrementar de 2 a 4 órdenes de magnitud y esto disminuiría la movilidad del petróleo.
- Alteraciones en la mojabilidad. Muchos aditivos de los fluidos de campo pueden causar que la roca quede mojada por aceite en la zona donde está invadiendo, lo que genera el daño a la movilidad del crudo.

1.1.1.3 Daño biológico. Este daño se genera debido a la inserción de bacterias y corrientes de nutrientes.

- *Plugging.* La mayoría de las bacterias secretan un polímero polisacárido viscoso, como un subproducto de su ciclo de vida, el cual puede llegar a taponar el espacio poroso de la formación.
- Corrosión. Algunos tipos de bacterias producen reacciones de reducción lo que resulta en la corrosión de las superficies metálicas abajo en el pozo o en el equipo de superficie.
- Toxicidad. Un cierto tipo de bacteria anaeróbica reduce el sulfato elemental, que esté presente en la formación o en las aguas de inyección, y crea H₂S.

1.1.1.4 Daño térmico. Se refiere a aquel daño asociado con operaciones de inyección de alta temperatura.

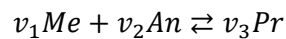
- Transformación de minerales. A temperaturas mayores a 180°C arcillas no reactivas pueden ser catalizadas y formar productos reactivos, hidratables, que se pueden hinchar y así reducir la permeabilidad.
- Disolución. La solubilidad de los minerales incrementa con la temperatura, entonces con un incremento de temperatura se va a disolver más mineral pero cuando la temperatura del fluido disminuya en el camino hacia el pozo productor habrá re-precipitación, lo que podría taponar la formación.
- Alteraciones en la mojabilidad. A medida que la temperatura incrementa la roca prefiere más estar mojada por agua, sin embargo, hay casos aislados de cambios de mojabilidad, a rocas mojadas por aceite, en la aplicación de vapor sobrecalentado a la formación.
- Reducción en la permeabilidad efectiva. Se ha documentado que ocurriría a presiones de sobrecarga y temperaturas extremas, se cree que se debe a la expansión térmica inducida a los granos, lo que posteriormente lleva a una compresión de los poros.

1.2 DEPÓSITOS INORGÁNICOS

Civan (2007) en su libro de daño a la formación cita varios autores para mostrar los conceptos básicos de la formación de depósitos inorgánicos:

Entre los precipitados típicos se encuentran: anhidrita (CaCO_3), yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), hemihidrato ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), barita (BaSO_4), celestita (SrSO_4), sulfuro de magnesio (MgSO_4) procedentes de la mezcla de agua de mar con salmuera, y las interacciones de roca y salmuera (Oddo y Tomson, 1994; Atkinson y Mecik, 1997); hidróxido de hierro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) proveniente de la disolución ácida y precipitación de minerales de hierro como pirrotita (FeS), pirita (FeS_2), hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4), y siderita (FeCO_3) (Rege y Fogler, 1989); tetra hidróxido de silicio ($\text{Si}(\text{OH})_4$) proveniente de la disolución alcalina y precipitación de minerales en arenas arcillosas como el cuarzo y la caolinita (Labrid, 1990); y sustancias poliméricas producidas por la gelificación in situ (Todd et al., 1993), cristalización inducida por alcohol (Zhu y Tiab, 1993), separación de sulfuros elementales (Roberts, 1997) y precipitación de surfactantes (Arshad y Harwell, 1985).

Según Oddo y Tomson (1994), las reacciones de precipitación/disolución pueden ser representadas simbólicamente por



Ec. 1

donde Me representa un catión o ion metálico como Sr^{+2} , Ca^{+2} , Mg^{+2} ; An representa un anión como CO_3^{-2} , SO_4^{-2} , Pr representa un sólido precipitado como CaCO_3 , MgCO_3 , BaSO_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OH})_4$; v_1 , v_2 , y v_3 son algunos coeficientes estequiométricos.

Oddo y Tomson (1994) correlacionaron producto de solubilidad, K_{ps} , empíricamente como función de la temperatura, T , presión, p , y fuerza iónica, S_i , para sistemas típicos. Por lo tanto, la relación de saturación dada por la siguiente ecuación puede ser usada para determinar si las condiciones son favorables para la precipitación.

$$F_s = \frac{[Me]^{v_1} [An]^{v_2}}{K_{sp}}$$

Ec. 2

$F_s < 1$ indica una solución subsaturada, condición desfavorable para la precipitación, si $F_s = 1$, la solución está en equilibrio con la escama sólida, y $F_s > 1$ indica una solución sobresaturada, condición favorable para la precipitación.

1.2.1 Origen y formación de los depósitos. Cuando se perfora un pozo, se perturba el equilibrio termodinámico y químico establecido en la formación en un periodo de muchos años. Los depósitos se precipitan como una consecuencia del ajuste del sistema a un nuevo equilibrio. Esta perturbación puede ser en forma de cambio de presiones, temperaturas, la mezcla de aguas incompatibles o reacciones de productos químicos inapropiados. La precipitación de escamas puede ocurrir en cualquier momento del proceso de producción de petróleo como la formación, tubos, líneas de transferencia, equipos de tratamiento y tanques de almacenamiento³. Dependiendo del pH, la temperatura y la presión, las sales tienden a llegar a un punto de sobresaturación produciendo una condición metaestable que conduce a la separación de fases (las sales iónicas se convierten de fase dispersa a cristales), proceso denominado nucleación homogénea (Figura 3a). Las sales precipitan por la nucleación y crecimiento de cristales⁴. Una vez se forman estos cristales, tienden a adherirse sobre una superficie preexistente de límite de fluidos⁵, proceso denominado nucleación heterogénea (Figura 3b); a formar capas o bloques que causa importante interferencia con el flujo del fluido. Además de este proceso, los

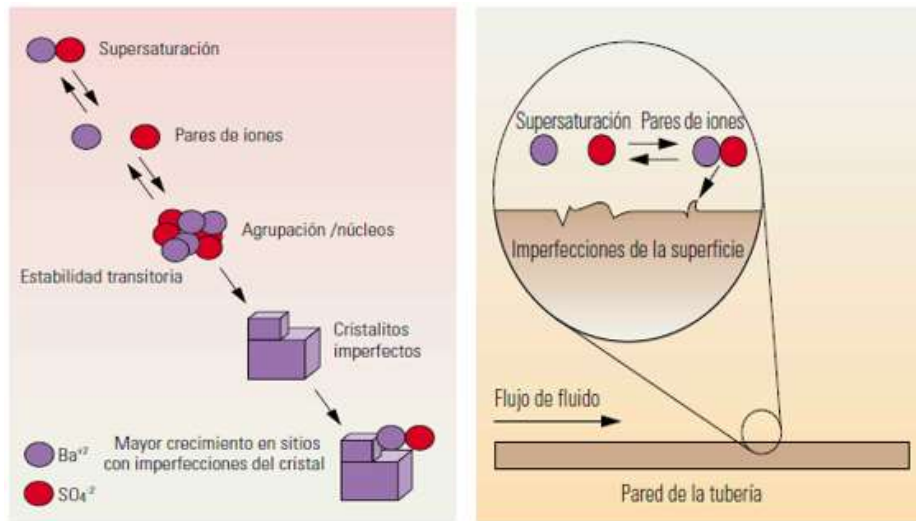
³ FRENIER, W. W. Novel scale removers are developed for dissolving alkaline earth deposits. CHILINGAR, G.V.; MOURHATCH, R. y AL-QAHTANI, G.D. Fundamentals of Corrosion and Scaling - for Petroleum and Environmental Engineers. Citados por: VISHWANATH S., Aniket. Dissolution of barite scale using chelating agents.

⁴CLEMMIT, A.F.; BALANCE, D.C. y HUNTON, A.G. The Dissolution of Scales in Oilfield Systems.. Citado por: VISHWANATH S., Aniket.

⁵ Crabtree CABTREE, Mike; et al. La lucha contra las Incrustaciones – Remoción y Prevención. En: Oil field review, 1999.

depósitos minerales también se pueden precipitar debido al cambio en los parámetros termodinámicos, hidrodinámicos y cinéticos⁶.

Figura 3. Procesos de nucleación. a) Nucleación homogénea (Izquierda). b) Nucleación heterogénea (Derecha).



Fuente: CABTREE, Mike; et al. La lucha contra las Incrustaciones – Remoción y Prevención. En: Oil field review. Otoño, 1999. p. 32.

1.3 DEPÓSITOS DE SULFATO DE BARIO

El Sulfato de Bario (BaSO_4) o Barita es un mineral denso que puede encontrarse en una diversidad de rocas, incluidas la caliza y la arenisca⁷. De todos los depósitos de la industria petrolera, el sulfato de bario es la que se precipita más fácilmente debido a su baja solubilidad (2.3 mg/L a STP) en agua⁸.

⁶ VETTER, O. J. G. How Barium Sulphate is formed: An interpretation. En: Journal of Petroleum Technology, 1975.

⁷ Barita [visto el 22 de septiembre de 2016, a las 13:33], disponible en: <http://www.glossary.oilfield.slb.com/es/Terms/b/barite.aspx>,

⁸ CHILINGAR, G.V.; MOURHATCH, R. y AL-QAHTANI, G.D. Fundamentals of Corrosion and Scaling - for Petroleum and Environmental Engineers. Citado por: VISHWANATH S., Aniket.

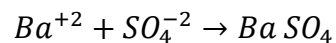
Los depósitos de barita son típicamente de color grisáceo. Aunque la barita pura es blanca (Figura 4), los depósitos pueden tener impurezas o materiales orgánicos atrapados en ellos, dándoles un tinte negruzco. El peso específico de la barita es de alrededor de 4.5. La barita posee una dureza de Mohr en el rango de 2.5-3.5⁹.

Figura 4. Cristales de sulfato de bario.



Fuente: <http://www.tcdn.com.mx/barita/> [visto el 24 de septiembre de 2016, 09:55]

1.3.1 Formación y depositación de sulfato de bario. Los depósitos de sulfato de bario se precipitan debido a la mezcla de las aguas incompatibles. El agua de mar que tiene 2400 mg/L a 4800 mg /L de iones de sulfato, cuando se mezcla aguas de formación ricas en iones de bario conduce a la formación de sulfato de bario¹⁰. La formación del sulfato de bario se presenta a partir de la unión de los iones Ba^{+2} y SO_4^{-2} , mediante la siguiente ecuación química:



Ec. 3

⁹ VISHWANATH S., Aniket. Dissolution of barite scale using chelating agents. Tesis de maestría. USA: Texas A&M University. Ingeniería de petróleos. 2012.

¹⁰ GATES, G. L. y CARAWAY, W. H. Oil well scale formation in waterflood operation using ocean brines. Willington, California: U.S. dep. del interior, oficina de minas, 1964. Citado por: VISHWANATH S., Aniket.

La tendencia a la depositación del sulfato de bario puede determinarse mediante el análisis del agua presente en la formación. Los depósitos de esta escama son más frecuentes en pozos de altas temperaturas (hasta 400°F)¹¹.

La experiencia en la industria del petróleo ha indicado que muchos pozos han sufrido restricciones de flujo debido a la depositación de escamas, como el Sulfato de Bario, en la matriz de la formación productora o en el equipo de fondo generalmente en operaciones de recobro primario, secundario o terciario¹².

Civan (2007), muestra que la depositación de sulfato de bario se puede presentar por la incompatibilidad de las agua presentes en la formación, la Figura 5 indica las típicas locaciones donde puede ocurrir precipitación de escamas por mezcla de salmueras incompatibles. Se puede describir los lugares de la siguiente manera:

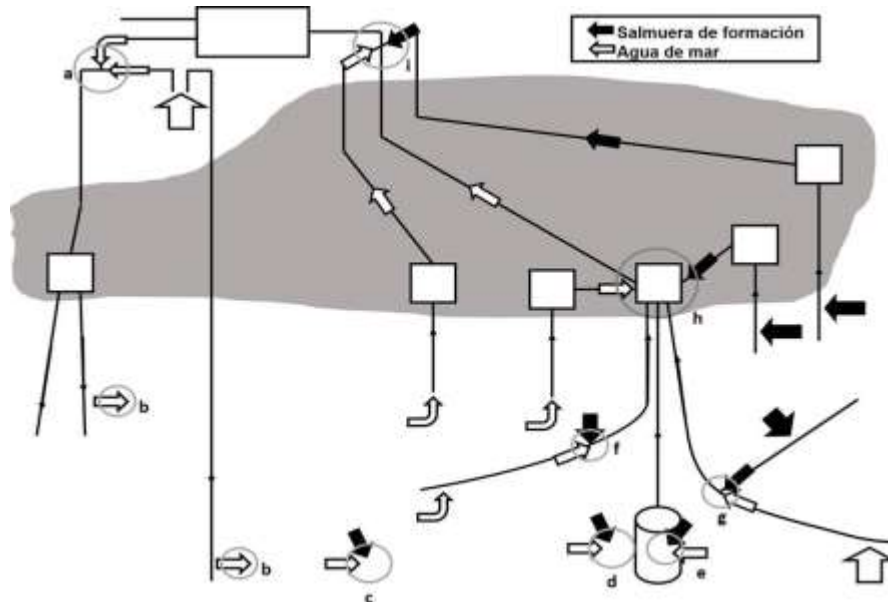
- a) Previamente a la inyección, por ejemplo, si el agua de mar es complementada por agua re-inyectada producida.
- b) Alrededor de pozo inyector, en cuanto la salmuera inyectada entra en el depósito, se pone en contacto con la salmuera de la formación.
- c) En lo profundo de la formación, causada por el desplazamiento de la salmuera formación por la salmuera inyectada, o vías de flujo convergentes.
- d) A medida que la salmuera de inyección y la salmuera de formación convergen hacia el pozo de producción, pero más allá del radio de un tratamiento *squeeze*.
- e) A medida que la salmuera de inyección y la salmuera de formación convergen hacia el pozo de producción, y dentro del radio de un tratamiento *squeeze*.

¹¹ VETTER, O. J. G. How Barium Sulphate is formed: An interpretation. En: Journal of Petroleum Technology, 1975.

¹² MOGHADASI, J. Formation damage due to scale formation in porous media resulting from water injection, 2004.

- f) En el intervalo completado de un pozo de producción, a medida de que una salmuera entra en el completamiento, mientras que otra salmuera fluye por la sección inferior de la tubería de producción.
- g) En el cruce de un pozo multilateral, donde una rama está produciendo una salmuera y la otra rama está produciendo otra salmuera.
- h) En un múltiple submarino, donde un pozo está produciendo una salmuera y otro pozo está produciendo otra salmuera.
- i) En las facilidades de superficie, donde en una corriente de producción está fluyendo una salmuera y en otra corriente de producción está fluyendo otra salmuera.

Figura 5. Lugares en todo el sistema de flujo donde la mezcla de salmueras puede tener lugar.



Fuente: CIVAN, Faruk. Reservoir Formation Damage. 2 ed. Oxford: Elsevier, 2007. Página 730.

1.3.2 Factores que influyen en la solubilidad del sulfato de bario. Dentro de los depósitos existentes en los campos productores de petróleo y gas, los más comunes se muestran en la Tabla 1, junto con las principales variables que afectan su solubilidad.

Las principales variables que afectan la solubilidad del sulfato de bario, como se observa en la siguiente tabla, son:

- a) Temperatura
- b) Sales disueltas
- c) Presión

Tabla 1. Depósitos minerales más comunes en campo.

Nombre	Formula química	Variabes principales
<i>Carbonato de calcio</i>	CaCO ₃	Presión parcial del CO ₂ , temperatura, sales disueltas, pH
<i>Sulfato de calcio:</i>		
Yeso	CaSO ₄ .2H ₂ O	Temperatura, sales disueltas, presión
Hemihidrato	CaSO ₄ .1/2H ₂ O	
Anhidrita	CaSO ₄	
<i>Sulfato de bario</i>	BaSO ₄	Temperatura, sales disueltas, presión
<i>Sulfato de estroncio</i>	SrSO ₄	Temperatura, presión, sales disueltas

Fuente: MOGHADASI, J. Formation damage due to scale formation in porous media resulting from water injection. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Febrero, 2004. p. 2.

1.3.2.1 Efecto de la temperatura y sales disueltas en el medio. La solubilidad del sulfato de bario se duplica cuando la temperatura oscila entre 25 y 100°C [77 a 212°F], pero luego disminuye en la misma proporción a medida que la temperatura se acerca a los 200°C [392°F]. Esta tendencia, a su vez, se ve influenciada por la salinidad de la salmuera del medio¹³.

Vetter (1975) basado en el estudio de Templaton * muestra las tres primeras reglas importantes que rigen la solubilidad del BaSO₄, y por lo tanto la posibilidad de la formación del depósito, son las siguientes:

¹³ CABTREE, Mike; et al. La lucha contra las Incrustaciones – Remoción y Prevención. En: Oil field review, 1999.

- a) Cuanto mayor sea la concentración de NaCl de la salmuera, mayor será el efecto de la temperatura sobre la solubilidad BaSO₄.
- b) Cuanto mayor sea la concentración de NaCl y la temperatura absoluta, mayor será el efecto de un cambio dado de temperatura en la cantidad de precipitado.
- c) Un cambio dado de la concentración de NaCl tiene un efecto mayor en la solubilidad de BaSO₄ a bajas concentraciones de NaCl (por debajo de aproximadamente 5 gm NaCl/100 ml de salmuera) que en altas concentraciones de NaCl (por encima de aproximadamente 5 gm NaCl/ 100 ml de salmuera).

En un campo con problemas de sulfato de bario, este no precipitará en el fondo del pozo inyector sino en condiciones de superficie, por lo tanto, son más comunes los problemas en pozos productores¹⁴.

1.3.2.2 Efecto de la presión. La solubilidad del sulfato de bario en agua se incrementa con la presión. La caída de presión puede ser una de las principales causas de incrustación de BaSO₄ en pozos productores. La caída de presión cerca de la cara del pozo puede crear una incrustación en la formación y también en la tubería de producción¹⁵.

Los tratamientos de estos depósitos tienen que ser diseñados teniendo en cuenta todos estos factores.

* Provee los fundamentos necesarios para entender la precipitación de sulfato de bario en operaciones de campo.

¹⁴ OTERO, Ana Cristina y RUIZ, Richard Omar. Análisis de los tratamientos de inhibición de escamas aplicados en campos colombianos con daño a la formación por escamas inorgánicas. Trabajo de grado Ingeniero de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2015.

¹⁵ CASTRO, Henry Fernando y GAMEZ, Christian José. Evaluación de la depositación de incrustaciones en sistemas de bombeo electrosumergible del campo Cantagallo. Trabajo de grado Ingeniero de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2009.

2 REMOCIÓN DE SULFATO DE BARIO

Si la formación del depósito no puede ser prevenida, o si la estrategia para prevenirla falla, los depósitos deben ser removidos ya sea con medios mecánicos como fresado, chorro, ultrasonido o medios químicos como la captura con un agente quelante. Los métodos mecánicos son eficaces en el agujero del pozo, pero no son de mucho uso, si los depósitos están en la formación. Los tratamientos de remoción química son considerablemente menos costosos que los métodos mecánicos y efectivos para la remoción de depósitos de la formación¹⁶.

2.1 MÉTODOS DE REMOCIÓN QUÍMICA

Un número limitado de disolventes se enumera en la literatura para el uso en sulfatos de bario y estroncio. Sin embargo, la bibliografía de patentes está bien equipada con diferentes esquemas para eliminar los depósitos. La mayoría de la literatura se concentra en el uso de algún tipo de agente quelante, los más comunes son los ácidos poliamino carboxílicos y reactivos similares. Otros compuestos sugeridos para la disolución de sulfato de bario incluyen criptandos, éteres corona* y otros materiales exóticos y caros¹⁷.

Por lo expuesto anteriormente en este proyecto se profundizará en el uso de los agentes quelantes en la remoción de Sulfato de Bario, combinados con otros reactivos que mejoran la eficiencia del proceso.

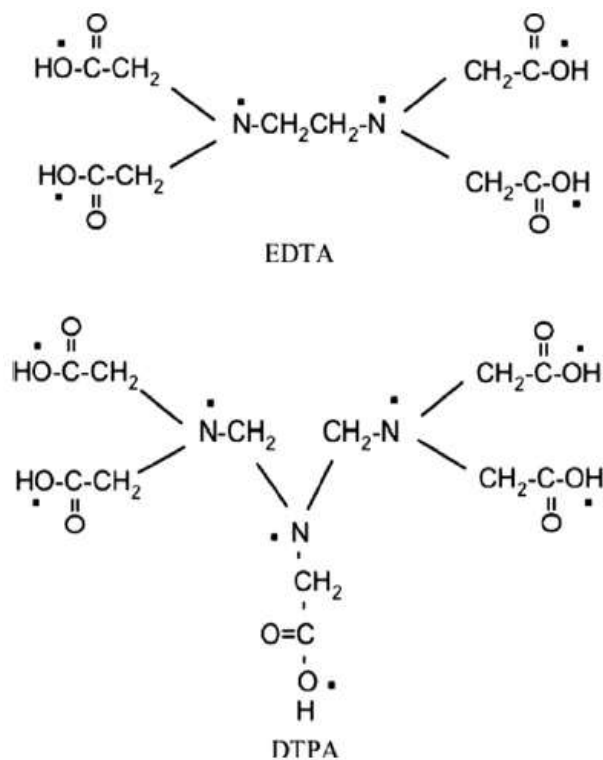
¹⁶ VISHWANATH S., Aniket. Dissolution of barite scale using chelating agents. Tesis de maestría. USA: Texas A&M University. Ingeniería de petróleos. 2012.

¹⁷ PAUL, J; y FIELER E. A new solvent for oilfield scales. 1992.

* Son poliéteres cíclicos que en estado sólido y en disolución adoptan una conformación en forma de corona. Se trata de anillos ricos en densidad electrónica, debido a los pares de electrones de los oxígenos de los grupos éter. Otros compuestos relacionados son los criptandos, que contienen además de átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno. A los criptandos y a los éteres corona se les suele denominar ionóforos, que son sustancias capaces de secuestrar iones metálicos y transportarlos.

2.1.1 Agentes quelantes. Debido a que el sulfato de bario es insoluble en la mayoría de los ácidos minerales como el ácido clorhídrico, ácido nítrico, etc., la única manera de disolverlo, es mediante el uso de ácidos orgánicos complejos llamados agentes quelantes. Estos agentes quelantes son moléculas etilamina que tienen múltiples brazos de ácidos carboxílicos que pueden secuestrar las moléculas de bario en estado sólido y ponerlas en la solución. Los agentes quelantes comunes incluyen ácido dietilen triamino pentaacético (DTPA) y ácido etilen diamino tetraacético (EDTA). La Figura 6 muestra la estructura química de estos quelantes con sus constituyentes etilaminas y los brazos de ácido acético¹⁸.

Figura 6. Diagramas esquemáticos de las estructuras de EDTA y DTPA. El punto muestra las posiciones de los sitios de complejación de metales activos.



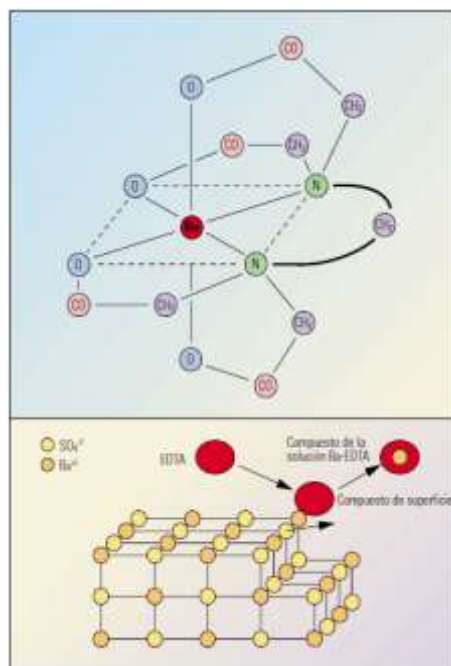
Fuente: PUTNIS, Christine; KOWACZ, Magdalena; y PUTNIS, Andrew. The mechanism and kinetics of DTPA-promoted dissolution of Barite. *En: ELSEVIER [En línea] 2008, no. 23, p. 2779.*

¹⁸ VISHWANATH S., Aniket. Dissolution of barite scale using chelating agents. Tesis de maestría. USA: Texas A&M University. Ingeniería de petróleos. 2012.

En cuanto al mecanismo de trabajo los quelantes, también conocidos como ligandos polidentados, tienen dos o más átomos donadores que se pueden coordinar simultáneamente a un ion metálico, por lo que ocupan dos o más sitios de coordinación¹⁹.

En el proceso de quelación este ligando, tiene dos átomos de nitrógeno que tienen pares de electrones no compartidos. Estos átomos donadores están lo suficientemente alejados uno del otro como para que el ligando pueda envolver al ion metálico de bario, y los dos átomos de nitrógeno coordinarse simultáneamente con el metal en posiciones adyacentes y de esta manera este proceso puede ayudar a disolver los depósitos de sulfato de bario, como se muestra en la figura 7.

Figura 7. Compuesto de quelato de EDTA.



Fuente: CABTREE, Mike; et al. La lucha contra las Incrustaciones – Remoción y Prevención. En: Oil field review. Otoño, 1999. p. 37.

¹⁹ UNAM, Universidad Nacional Autónoma de México. Química de los compuestos de coordinación. Consultada: [11/01/2017], 18:24 hrs. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Complejosysnomenclatura_13378.pdf

2.2 REVISIÓN DE ESTUDIOS EXPERIMENTALES PREVIOS

Rhudy (1993) evaluó cinco disolventes comerciales para la remoción de Sulfato de Bario y otros depósitos en el medio poroso, allí evidenció que la mayoría fueron removidos y que las movilidades fueron restablecidas a casi sus valores iniciales siendo la del crudo más estimulada que la del agua. Paul y Fieler (1992) presentaron el desarrollo de un nuevo solvente teniendo en cuenta los materiales radiactivos de origen natural (NORM* por sus siglas en inglés), este desarrollo se formuló para diferentes casos de campo en donde se realizaron pruebas con el disolvente como: limpieza de equipo, limpieza de tubería de fondo, y estimulación de pozos de inyección y producción. Estas formulaciones se probaron en el primer trabajo exitoso de remoción química de barita en la región del Norte de Alwyn del Mar del Norte, en el cual se midió la efectividad comparada con el EDTA, realizando numerosas pruebas para simular en el fondo de pozo el volumen de disolvente necesario y el tiempo de remojo bajo un rango de temperaturas; también midieron la corrosividad, luego se procedió a inyectar al pozo mientras se monitorea la disolución de bario, concluyendo que contrario a lo que se pensaba hasta el momento el sulfato de bario puede ser disuelto satisfactoriamente, sin embargo no se retiró el depósito en su totalidad esto se atribuye a problemas operacionales como pérdidas en la formación y finalmente el ahorro en los costos con esta técnica fue substancial²⁰. En 1995, A. Putnis, C. Putnis y Paul, buscaban determinar la tasa con la que los iones de Bario son movilizados del BaSO₄ cristalino a la solución acuosa mediante un solvente cuyo agente activo es el DTPA, así como la dependencia a la temperatura, el área de superficie y sobre todo la concentración del DTPA; tras realizar experimentos de disolución en función de temperatura,

²⁰VRIES, Hans de y ARNAUD, Fabrice. The first successful downhole barium sulphate scale dissolving operating. 1993.

* Los materiales radioactivos pueden precipitarse al mismo tiempo que los depósitos inorgánicos, la actividad de ellos puede ser tan alta como para presentar un problema potencial de salud para los trabajadores.

concentración y tamaño de grano de barita, encontraron mayor efectividad a 0.05 M DTPA que a 0.5 M.

Jordan et al. (2000) valoraron la capacidad de disolución de BaSO_4 de tres disolventes comerciales y dos preparados (EDTA y DTPA), mediante la medición de los niveles de liberación de cationes en pruebas estáticas y mediante el estudio de los perfiles del efluente de los flujos del núcleo usando arena del yacimiento. Las pruebas de desplazamiento revelaron que altos niveles de disolución, mientras que son buenos para remover Barita, pueden causar daño en la formación cerca al pozo, esto quizás por el alto pH, a saber, 14.

Lakatos, Lakatos-Szabo y Kosztin (2002a) realizaron el estudio a siete agentes quelantes y encontraron que la capacidad de disolución de Sulfato de Bario para estos agentes quelantes fue en el orden DTPA > DOCTA > TTHA > EDTA > DCTA > HEDTA > NTA. Boreng et al. (2004) desarrollaron y evaluaron en el laboratorio fluidos de remoción de escamas con propiedades aceptables ambientalmente hablando, notaron que el disolvente desarrollado muestra una capacidad más efectiva en la remoción de Bario y Estroncio que el químico con base DTPA, además no generó daño a la formación la inyección del producto, y fue inyectado exitosamente. Lakatos et al. (2007) compararon disolventes teniendo en cuenta aspectos técnicos y económicos para la remoción de Sulfato de Bario y Sulfato de Estroncio, optimizando la tecnología mediante la regulación del pH. En su estudio concluyeron que los álcalis orgánicos mejoran la eficiencia de disolución y pueden ser usados de manera alternativa como controladores de pH, además, tanto los compuestos alcalinos orgánicos como inorgánicos perjudican la permeabilidad efectiva del núcleo.

A. Putnis, C. Putnis y Kowacz (2008) investigaron el mecanismo de la disolución de barita en un intervalo de concentraciones de DTPA de 0.5 – 0.0001 M, a temperatura ambiente (22°C), así como un rango de temperaturas, 22 - 80°C a 1 atm y llegaron a la conclusión de que la disolución de barita aumenta con la concentración de DTPA hasta 0.0001 M y luego disminuye, esto debido a que una solución de DTPA

más diluida es más eficiente como disolvente en términos de aproximación al valor de saturación de equilibrio para la disolución de Ba^{2+} . Sin embargo, las limitaciones impuestas por las condiciones experimentales no fueron identificadas claramente. Por lo tanto, el impacto de las restricciones como la accesibilidad de los depósitos, los tiempos de remojo, y los volúmenes de tratamiento en la disolución de barita, debe ser analizado correctamente. Recientemente, agentes biodegradables como el ácido L-Glutámico, ácido N, N-Diacético (GLDA) o Ácido Metil Glicina Diacético (MGDA) se han utilizado para la resolución de muchos problemas de campos petroleros. Sin embargo, sus constantes de estabilidad bajas para el sulfato de bario desalientan su uso para la remoción de sulfato de bario²¹.

2.2.1 Mecanismo de la reacción. Las reacciones heterogéneas de líquido-sólido pueden ser estudiadas de dos maneras. Pueden ser simuladas con el modelado por ordenador y simulaciones matemáticas diferentes, para comprender mejor los mecanismos de reacción. También, se pueden analizar experimentalmente con microscopía de fuerza atómica con contacto y sin contacto, para entender mejor la química de superficie²².

Dunn, Daniel y Shuler (1999) establecieron el mecanismo de la reacción, a partir del estudio del crecimiento del agujero generado, inicialmente, en la superficie del grano del sulfato de bario por la acción del disolvente (DTPA), mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), en dicho trabajo una de las conclusiones fue que la tasa de disolución disminuye con el tiempo, a 1 hora la disolución es más rápida que a las 7 horas.

Reacciones tipo sólido-fluido (sólidos no porosos) consisten en múltiples etapas que incluyen la difusión de la partícula de fluido a la capa límite de la superficie sólida; la difusión a través de la capa límite a la superficie sólida; adsorción; reacción

²¹ VISHWANATH S., Aniket. Dissolution of barite scale using chelating agents. Tesis de maestría. USA: Texas A&M University. Ingeniería de petróleos. 2012.

²² *Ibíd.*

química; desorción de productos de sólido y difusión a través de la capa límite en la solución. El paso más lento en esta etapa de reacción química múltiple controla la velocidad de la reacción global y por lo tanto se llama el paso determinante de la velocidad. El mecanismo puede ser controlado por difusión o reacción controlada si el paso más lento es la difusión o la reacción química, respectivamente. La energía de activación de la disolución de barita por DTPA es 9.59 kcal/mol y EDTA es 9.31 kcal/mol²³. Los valores de energía de activación por debajo de 3.6 kcal/mol indican una contribución significativa de la cinética de transporte de masas. Debido a la alta energía de activación y fuerte dependencia de la temperatura de la reacción, las partículas encuentran más fácilmente difusión que reacción química. Por lo tanto, la reacción química es la rata de control de la etapa²⁴. A. Putnis, C. Putnis y Kowacz (2009) concluyen que sus resultados implican que la disolución de sulfato de bario en presencia de NaCl o DTPA procede principalmente por un mecanismo de reacción mediado por agua. La velocidad de disolución de barita se incrementa por especies iónicas disociadas debido al efecto de carga en la estabilización de moléculas de agua en la solvatación de las unidades de sulfato de bario. Por lo tanto, la alta capacidad quelante de un ligando orgánico hacia iones en solución no asegura una rápida cinética de reacción de la remoción de los respectivos iones de la superficie del cristal. Los electrolitos orgánicos simples pueden ser más eficientes, en términos de cinética de disolución, que un ligando complejo. Además, la aplicación de una concentración más baja de DTPA para promover la disolución de la barita es más razonable porque se evitan los efectos de asociación a mayor concentración, lo que dificulta el proceso de remoción. La eficacia del DTPA para actuar como un disolvente mineral no puede derivarse en base a su capacidad para secuestrar iones metálicos a partir de la solución, pero requiere la consideración de

²³ PUTNIS, Christine; KOWACZ, Magdalena; y PUTNIS, Andrew. The control of solution composition on ligand-promoted dissolution: DTPA-Barite interactions. En: Crystal growth & design. Septiembre, 2009. Vol. 9.

²⁴ VISHWANATH S., Aniket. Dissolution of barite scale using chelating agents. Tesis de maestría. USA: Texas A&M University. Ingeniería de petróleos. 2012.

interacciones minerales superficiales específicas del fluido que son afectadas por la especiación acuosa y la presencia de moléculas de ligando en la fase fluida.

Se han propuesto dos mecanismos principales cuando el fluido es la formulación de agente quelante y el sólido es la barita. En primer mecanismo²⁵ establece que la partícula quelante mueve físicamente la de barita por la superficie y el mecanismo procede exactamente como se describe anteriormente. Sin embargo, los recientes hallazgos indican que este no puede ser el único mecanismo. A. Putnis, C. Putnis y Kowacz (2009) sugirieron que la disolución procede con la difusión física de la molécula de barita en la solución quelante y es recogida por el agente quelante. Por lo tanto, la disolución se produce debido a que la combinación de estos dos mecanismos²⁶.

2.3 ELEMENTOS ADICIONALES EN LA REMOCIÓN

Para una mejor dilución de depósitos de sulfato de Bario es posible agregar al tratamiento soluciones que contengan otros elementos además de los agentes quelantes, como los agentes Sinérgicos, y los controladores de pH.

2.3.1 Agentes sinérgicos. Lakatos, Lakatos-Szabo y Kosztin (2002b) estudiaron catalizadores para el EDTA. Catalizador o activador es cualquier especie química que mejora la velocidad de reacción, sin ser consumida. Aunque los catalizadores no pueden cambiar el equilibrio, pueden proporcionar una vía alterna y reducir los tiempos de reacción para las reacciones reversibles. Lakatos, Lakatos-Szabo y Kosztin (2002b) descubrieron que, excepto el ácido oxálico, todos los otros ácidos orgánicos como el ácido malónico, ácido maleico, ácido succínico y ácido tartárico, en lugar de tener impacto positivo, reducen la capacidad de disolución del EDTA.

²⁵ DUNN, Kai, et al. Mechanisms of Surface precipitation and dissolution of barite: a morphology approach. En: Journal of colloid and interface science. Marzo, 1999. No. 214.

²⁶ VISHWANATH S., Aniket. Dissolution of barite scale using chelating agents. Tesis de maestría. USA: Texas A&M University. Ingeniería de petróleos. 2012.

El efecto positivo del ácido oxálico se atribuyó a la reacción superficial entre las partículas de sulfato de bario y los ácidos orgánicos, lo que dio lugar a una mayor concentración de bario en la fase. Por tanto, el producto de solubilidad y la constante de equilibrio de la complejación superficial determinaron conjuntamente el contenido de iones de sulfato de bario en la fase acuosa proporcionando unas circunstancias más favorables para la reacción principal, la formación de complejos entre el ión de bario y los ácidos poliamino-carboxílicos. Este hallazgo contradice a los resultados presentados por Paul y Fieler (1992) que muestran 0,5 M de ácido oxálico mejora significativamente la capacidad de disolución de EDTA y DTPA.

En la literatura de patentes sugieren el uso de otros compuestos como catalizadores en la reacción, entre los que se destacan, el uso de un ácido monocarboxílico, preferiblemente un ácido acético sustituido tal como ácido mercaptoacético, hidroxiacético o aminoacético o un ácido aromático tal como ácido salicílico²⁷, también sugieren el uso de una sal inorgánica de fluoruro como fluoruros de amonio y de metal alcalino, fluoruros ácidos y mezclas de los mismos²⁸.

2.3.2 Controladores de pH. Lakatos, Lakatos-Szabo y Kosztin (2002b) concluyen que el rendimiento de los métodos de tratamiento de pozos (mitigación del daño de formación, remoción de depósitos de sulfato de bario, etc.) basados en la aplicación de ácidos poliamino carboxílicos puede incrementarse significativamente añadiendo hidróxido de sodio o potasio a los agentes formadores de complejos.

Debido a que preferiblemente los agentes quelantes deben trabajar en pH

²⁷ Morris, Richard L. y Paul, James M. US 5084105 A: Sulfate scale dissolution. Enero, 1992. Disponible en: <https://www.google.com/patents/US5084105>.

²⁸ Burroughs, James E. y Nowak, James A. US 3951827 A: Composition and method for removing insoluble scale deposits from surfaces. Abril, 1976. Disponible en: <https://www.google.com/patents/US3951827>.

alcalino^{29 30 31}, se trata de controlar esta variable para un mejor efecto en la remoción de los depósitos inorgánicos, sin embargo, hay que tener en cuenta que por sí solos, los controladores de pH tienen un efecto negativo en la permeabilidad del medio poroso, como lo evidenciaron Lakatos et al. (2007), quienes, a su vez, afirman en su investigación que los álcalis orgánicos, como las dimetilaminas y las trimetilaminas, son mejores que los álcalis inorgánicos convencionales, como el KOH, NaOH, etc., pues los primeros no reducen la permeabilidad como los segundos.

Los elementos anteriormente mencionados permiten una mejor remoción de Barita, pero también es necesario tener en cuenta que la presencia de otras sales, como el Sulfato de Calcio o el Carbonato de Calcio, diferentes al Sulfato de Bario, desfavorece la quelación de esta sal. Esto se debe a que los iones de calcio compiten con los iones de bario por las moléculas de agente quelante, dichos iones son conocidos como iones competidores³².

²⁹ Jong, Reike De;Torny-Schutte, Gerridina J. y Reinhoudt, David N. US 4190462 A: Dissolving barium sulfate scale with aqueous solutions of salts of carboxymethyl monocyclic macrocyclic polyamines. Febrero, 1980. Disponible en: <https://www.google.com/patents/US4190462>.

³⁰ Richardson, Edwin A. y Scheuerman, Ronald F. US 4030548 A: Economically dissolving barium sulfate scale with a chelating agent. Junio, 1977. Disponible en: <https://www.google.com/patents/US4030548>.

³¹ Morris, Richard L. y Paul, James M. US 5084105 A: Sulfate scale dissolution. Enero, 1992. Disponible en: <https://www.google.com/patents/US5084105>.

³² VISHWANATH S., Aniket. Dissolution of barite scale using chelating agents. Tesis de maestría. USA: Texas A&M University. Ingeniería de petróleos. 2012.

3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El objetivo del arreglo de experimentos fue efectuar una comparación de unos ácidos poliamino carboxílicos seleccionados previamente de acuerdo a factores tanto de desempeño como económicos. Para cada experimento, se debe analizar la concentración de bario (Ba^{2+}) en el efluente durante y después de la inyección del tratamiento. Estas muestras son analizadas usando un espectrofotómetro. Este equipo mide la concentración de cada elemento bajo consideración. Las concentraciones denotarán la eficiencia de cada tratamiento en la remoción del depósito.

Adicional a este procedimiento, otra forma usada para dicha comparación es observar el cambio en los deltas de presión observados en el equipo de desplazamiento en el momento de la inyección de la salmuera de trabajo y el aceite mineral antes y después del tratamiento, y así medir indirectamente la permeabilidad como un indicador de la restauración del daño.

3.1 MATERIALES

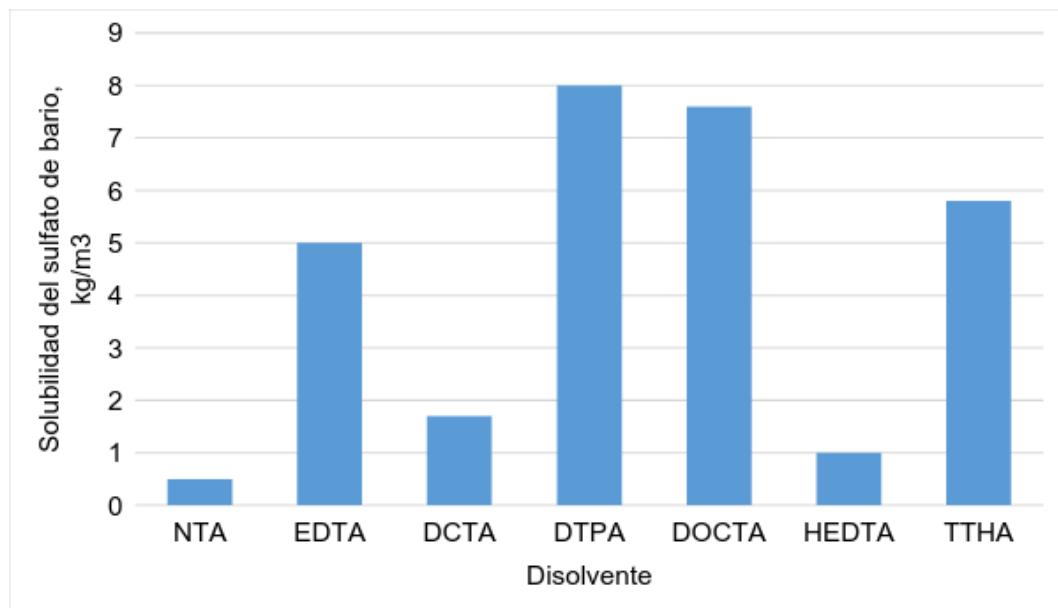
3.1.1 Ácidos poliamino carboxílicos a comparar

En base al estudio comparativo de diferentes disolventes de Lakatos, Lakatos-Szabó y Kosztin (2002b), de acuerdo a la cantidad de barita disuelta por $1m^3$ de solución que contiene 0.1 M de disolvente y una cantidad adecuada de NaOH a $25^{\circ}C$, la secuencia de eficiencia es $NTA < HEDTA < DCTA < EDTA < TTHA < DOCTA < DTPA$, como se puede observar en la Figura 8.

Los tres primeros tienen una eficacia de disolución muy pobre, EDTA y TTHA son buenos y DTPA y DOCTA son excelentes disolventes de barita, respectivamente. Sin embargo, la concentración molar es un poco engañosa porque el peso molecular de los compuestos es diferente. Por lo tanto, el rendimiento de los disolventes

también fue reevaluado por la cantidad de barita disuelta por 1 kg de agente formador de complejos. Estos datos reflejan una secuencia similar a la anterior, pero el EDTA se aproxima a la máxima eficiencia, mientras que TTHA retrocede un poco.

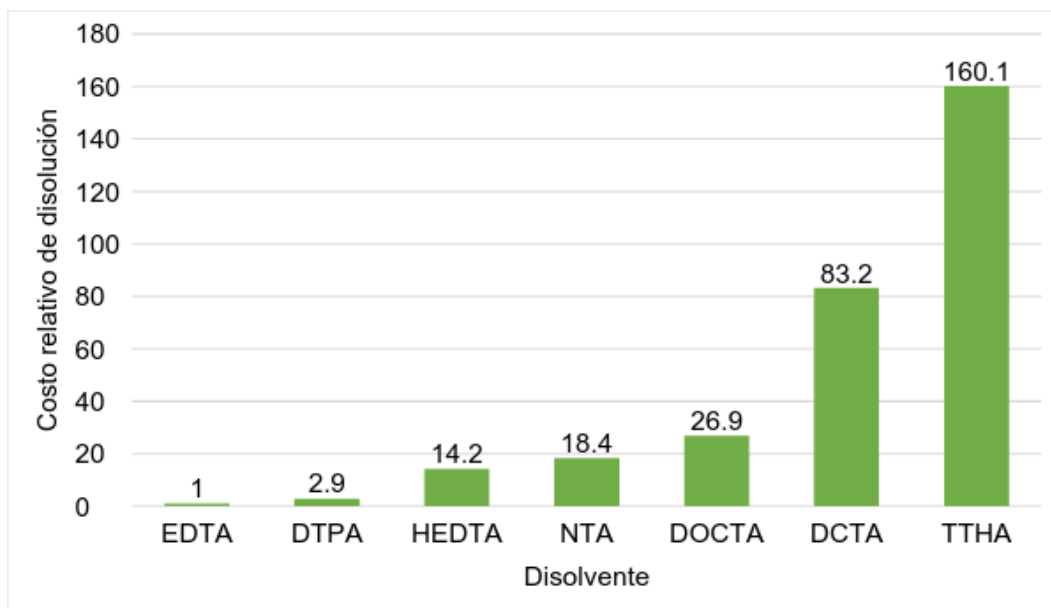
Figura 8. Cantidad de barita disuelta bajo condiciones optimizadas.



Fuente: LAKATOS, I.; LAKATOS-SZABO, J. y KOSZTIN, B. Comparative study of different barite dissolver: technical and economic aspects. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Febrero, 2002.

En la práctica, el operador suele estar interesado no sólo en el rendimiento técnico, sino en el gasto del trabajo, incluido el costo de los productos químicos. Para ayudar a esta evaluación, el costo del químico necesario para disolver 1 kg de barita se calculó mediante el precio de lista de los compuestos de grado analítico. Ese precio es irreal en la aplicación a escala industrial, en parte porque se utilizan productos químicos de grado técnico y los precios están disminuyendo con la cantidad comprada. Sin embargo, se puede establecer una secuencia de intensidad de costo relativo entre los disolventes de sulfato de bario probados tomando como base el EDTA. Si el EDTA se considera la unidad, la Figura 9 muestra cuántas veces más tiene que ser cubierto el costo.

Figura 9. Costo relativo de la disolución de sulfato de bario.



Fuente: LAKATOS, I.; LAKATOS-SZABO, J. y KOSZTIN, B. Comparative study of different barite dissolver: technical and economic aspects. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Febrero, 2002.

Está claro que EDTA y DTPA son los compuestos más rentables y DCTA y TTHA los más costosos. Por lo tanto, la secuencia de eficiencia, teniendo en cuenta los aspectos técnicos y económicos, es EDTA > DTPA > HEDTA > NTA > DOCTA > DCTA > TTHA.

Los resultados finales concuerdan con la práctica en campo: la aplicación de EDTA y DTPA son la mejor opción para remediar el daño de formación causado por los depósitos de sulfato de bario. Por tanto, serán los dos compuestos seleccionados para el presente proyecto.

3.1.2 Características de los fluidos:

- **Salmuera de trabajo.** Fue preparada disolviendo la apropiada cantidad de sal en agua destilada. La composición obtenida se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Características de la salmuera de trabajo.

Na [ppm]		3566.12
Cl [ppm]		5500
pH		6.39
ρ [g/cm ³]		1.01
Conductividad [μ S/cm]		25,02
Viscosidad [cP]	@ 100 °F	0.85
	@ 150 °F	0.44
	@ 200 °F	0.31

- **Aceite mineral (Klearol).** Las propiedades medidas en el laboratorio se pueden observar en la siguiente tabla.

Tabla 3. Propiedades del aceite klearol.

°API		36.9
ρ [g/cm ³]		0.84
Viscosidad [cP]	@ 100 °F	19.3
	@ 150 °F	7.69
	@ 200 °F	4.03

3.1.3 Inventarios y preparación

- Salmuera: composición química, grado y proveedor

Químicos	Grado	Proveedor
Cloruro de sodio	Analítico	Merk

- Controladores de pH: composición química, grado y proveedor

Químicos	Grado	Proveedor
Hidróxido de sodio	Industrial	Suquín Ltda

- Agentes quelantes: composición química, grado, proveedor, concentración y pH

Químicos	Grado	Proveedor	Concentración [M]	pH
DTPA	Industrial	Petroraza	1	10.95
Bariex (EDTA)	Industrial	Petroraza	1.5	4.5

El alto pH y la concentración entre 0,1 - 0,3 M, según la literatura, son las condiciones recomendadas para optimizar la remoción de sulfato de bario teniendo como agente quelante los ácidos poliamino carboxílicos. Por esta razón fue necesario acondicionar los reactantes suministrados para el proyecto adicionando agua para modificar la concentración y KOH [15 M] para controlar el pH.

3.2 EQUIPOS

3.2.1 Equipo de desplazamiento. El equipo de marca F.A.G. se encuentra ubicado en el laboratorio 106 del PTG (Figura 10). Este equipo mide la caída de presión a partir de la presión de entrada y salida de la muestra, que está ubicada en un cilindro metálico llamado *coreholder* allí se inyectan los fluidos que pasaran a través del *plug* que se está analizando. Este equipo simula las condiciones de yacimiento como la presión de confinamiento y la temperatura. Con los datos de presión suministrados por este equipo se realiza el cálculo de la permeabilidad.

Figura 10. Equipo desplazamiento ubicado en PTG-UIS.



3.2.2 Espectrofotómetro UV/VIS. Equipo Hach DR 6000 (Figura 11) para determinar concentración de bario en el efluente. Es un espectrofotómetro UV/VIS que realiza determinaciones cuantitativas de un gran número de especies orgánicas, inorgánicas y bioquímicas con una alta precisión y exactitud. Basado en la ley de Beer - Lambert, este instrumento permite comparar la radiación absorbida o transmitida por una solución que contiene una cantidad desconocida de soluto, y una que contiene una cantidad conocida de la misma sustancia. El espectrofotómetro emplea las radiaciones del campo Ultravioleta-Visible de 190-1100 nm, de ahí el uso en la caracterización de soluciones en la dicha región del espectro.

Figura 11. Equipo Hach DR 6000.



3.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES

3.3.1 Parámetros constantes. Estos parámetros para el ciclo completo de experimentos deben ser ajustados para lograr resultados consistentes. En la tabla 4 se observan en detalle.

Tabla 4. Parámetros de las pruebas a desarrollar.

Presión	Contrapresión	400 psi
	Presión de confinamiento	1500 psi aprox.
pH		11-12
Volumen de disolvente		5 volúmenes porosos de la muestra
Velocidad de inyección		5 cc/min
Tiempo de remojo		24 horas

3.3.2 Factores. Los factores de cada prueba de desplazamiento, con sus respectivos niveles se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Especificación de los niveles del set de experimentos.

	Temperatura [°F]	Concentración [M]
Nivel bajo	100	0.1
Nivel medio	150	0.3
Nivel alto	200	0.5

En el anexo A se puede observar las bases de datos de las cuales se determinaron los niveles de cada uno de los factores y los parámetros.

3.4 SET DE EXPERIMENTOS

Basándose en la revisión ya mencionada anteriormente se plantea en la tabla 6 el esquema de experimentos a ejecutar.

Tabla 6. Determinación de las pruebas del proyecto.

Experimento	Químico	Temperatura	Concentración
1	DTPA	200	0.5
2	Bariex	100	0.1
3	DTPA	200	0.5
4	Bariex	100	0.1
5	DTPA	150	0.3
6	Bariex	150	0.3

Como se observa, en la tabla el diseño se basa en 6 experimentos, 3 por cada químico, cada uno se evalúa en los niveles altos, medios y bajos de los dos factores simultáneamente.

4 ANÁLISIS DE RESULTADOS

De acuerdo a la metodología experimental anterior, se obtienen dos respuestas diferentes para cada uno de los experimentos: los diferenciales de presión y la concentración de bario en el efluente.

4.1 PRUEBAS DE DESPLAZAMIENTO

El comportamiento de los deltas de presión (ΔP) obtenidos de cada una de las etapas de desplazamiento se puede analizar por medio de la ecuación del movimiento de los fluidos en el medio poroso regida por la Ley de Darcy.

$$K = \frac{245 \times L \times q \times \mu}{\pi \times r^2 \times \Delta P}$$

Ec. 4.

Donde:

K: Permeabilidad [mD]

r: Radio [cm]

L: Longitud [cm]

ΔP : Diferencial de producción [psi]

q: Caudal [cm³/min]

245: Constante de conversión

μ : Viscosidad [cP]

Para determinar la permeabilidad efectiva antes y después del tratamiento se inyectaron a caudal constante (5 cc/min) el aceite, y la salmuera; mientras se monitoreaba el diferencial de presión a cada volumen poroso inyectado de fluido. La inyección continuaba hasta que los últimos diez diferenciales de presión no tuvieran una variación menor al 5%. La Tabla 7 muestra los valores de ΔP .

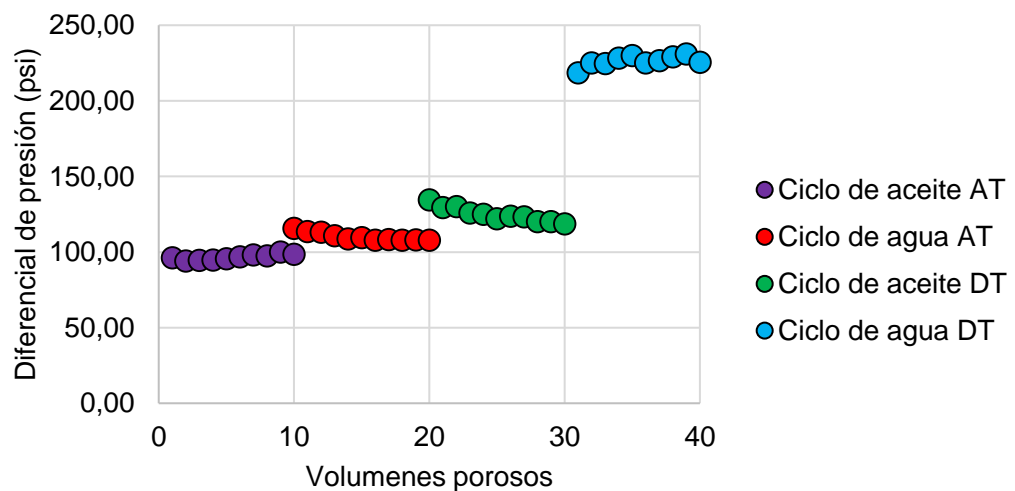
En la tabla también se puede observar la tendencia a disminuir del diferencial de presión después del tratamiento, lo cual es favorable para el flujo de fluidos en el medio poroso, sin embargo, en el experimento 5 hubo un incremento en el diferencial, como se muestra en la Figura 12, donde se observan los ΔP

estabilizados a medida que se inyectaba los fluidos. Este incremento pudo haberse producido debido a la formación de una emulsión aceite-salmuera o a cambios en la mojabilidad.

Tabla 7. Valores de los diferenciales de presión promedio.

Experimento	Fluido	ΔP de referencia [psi]	ΔP antes del tratamiento [psi]	ΔP después del tratamiento [psi]
1	Aceite	18.35	44.91	32.96
	Agua	49.43	90.72	78.48
2	Aceite	74.88	157.75	79.63
	Agua	52.30	70.82	79.48
3	Aceite	20.02	42.64	29.35
	Agua	37.58	83.83	36.23
4	Aceite	102.62	374.55	104.83
	Agua	81.92	117.88	150.81
5	Aceite	37.15	96.73	123.95
	Agua	59.15	109.65	226.50
6	Aceite	40.59	217.25	40.55
	Agua	73.95	129.70	77.15

Figura 12. Valores de ΔP vs volumen poroso obtenidos de la prueba 5.



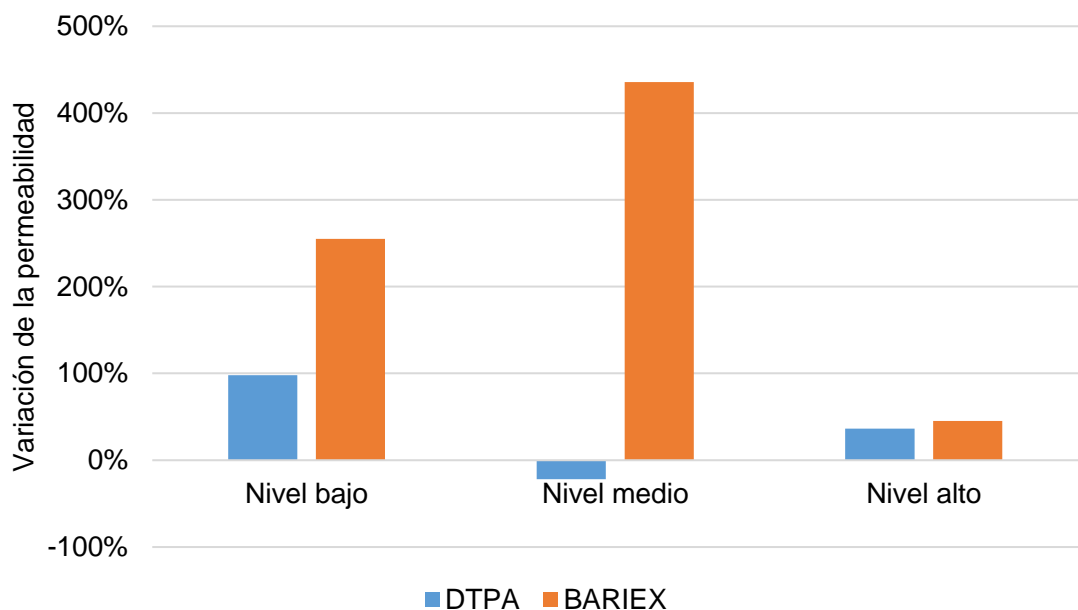
4.1.1 Análisis de resultados de las pruebas de desplazamiento. A partir de los diferenciales de presión para el aceite mostrados en la tabla 8, utilizando la ecuación 4, y teniendo en cuenta la caracterización de los *plugs* en el anexo C, se calcularon las permeabilidades efectivas. En la Tabla 8, se puede observar la permeabilidad antes y después del tratamiento, además de la diferencia porcentual que determina la eficiencia en el mejoramiento de la permeabilidad.

Tabla 8. Permeabilidades calculadas y diferencia porcentual pre y postratamiento.

Experimento	Fluido	K antes del tratamiento [mD]	K después del tratamiento [mD]	Diferencia porcentual [%]
1	Aceite	68.63	93.52	36.27
2	Aceite	100.90	199.87	98.09
3	Aceite	73.73	107.14	45.30
4	Aceite	40.52	143.81	254.89
5	Aceite	65.34	51.00	-21.96
6	Aceite	28.82	154.44	435.82

Con el objetivo de identificar cual es el tratamiento químico más adecuado entre el BARIEX y el DTPA se comparan las variaciones de permeabilidad con cada químico en los niveles especificados en la metodología experimental, como se muestra en la Figura 13. Allí se observa que la eficiencia en el incremento de la permeabilidad en los tratamientos con BARIEX es mayor que con DTPA para todos los niveles de temperatura y concentración, en donde sobresale el comportamiento del BARIEX en el nivel medio.

Figura 13. Variación de la permeabilidad causada por cada tratamiento en cada nivel de temperatura y concentración.



Para la industria es importante conocer que tanto se restauró la permeabilidad con respecto a la original del yacimiento, con el fin de determinar si sigue siendo o no rentable el proyecto de estimulación. Por lo cual se compara la permeabilidad después de tratamiento y la original, como se muestra en la tabla 9.

Tabla 9. Relación porcentual entre permeabilidad de referencia y permeabilidad del núcleo tratado.

Experimento	Fluido	K de referencia [mD]	K después del tratamiento [mD]	Relación porcentual [%]
1	Aceite	167.96	93.52	55.68
2	Aceite	212.57	199.87	94.02
3	Aceite	157.04	107.14	68.23
4	Aceite	146.91	143.81	97.89
5	Aceite	170.10	51.00	29.98
6	Aceite	154.28	154.44	100.10

DTPA EDTA

En la tabla anterior se puede observar que las permeabilidades efectivas de la roca finalmente estuvieron entre 30% y 100% de la permeabilidad original. Además se puede confirmar que el BARIEX a temperatura de 150°F y concentración 0.3 M es el más efectivo para el mejoramiento de la permeabilidad, puesto que restauró el 100 por ciento de esta.

4.2 MONITOREO DE LOS EFLUENTES

La medición de la concentración de bario en los efluentes obtenida mediante el espectrofotómetro Hach DR 6000, debe ser escalada a la concentración real, debido a que la muestra fue diluida. Este proceso se realiza mediante la siguiente ecuación.

$$[Ba^{2+}]_{real} = [Ba^{2+}]_{medida} \times FD$$

Ec. 5.

Donde:

$[Ba^{2+}]_{real}$: Concentración real de bario en el efluente [M]

FD: Factor de dilución*

$[Ba^{2+}]_{medida}$: Concentración de bario obtenida en el Hach DR 6000 [M]

Luego de la inyección de los 5 volúmenes porosos de tratamiento determinados en la metodología experimental, se procede a dejar en remojo por un tiempo de 24 horas, para observar si la remoción mejora. En la Tabla 10 se observa las concentraciones reales con los factores de dilución para cada uno de los experimentos.

* Corresponde a la relación entre el volumen del balón aforado y la alícuota.

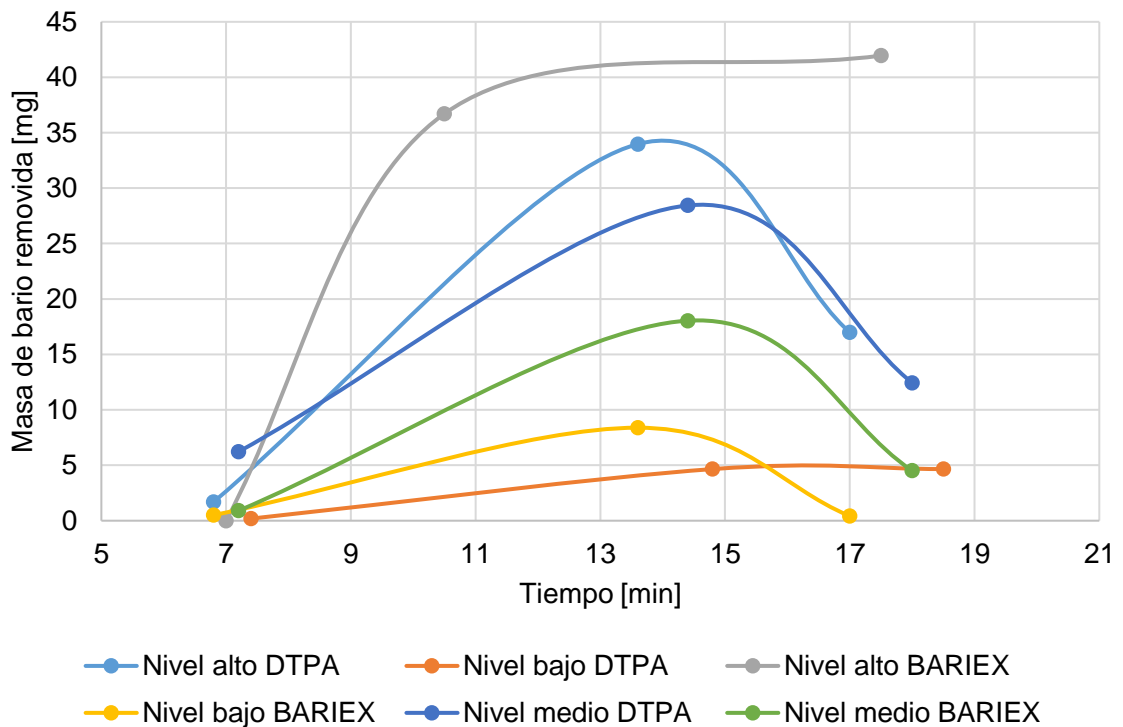
Tabla 10. Concentraciones reales calculadas para los volúmenes porosos respectivos.

Experimento	Volumen poroso	Concentración real [ppm]
1	1-2	50
	3-4	1000
	5	1000
	DR* 1-2	1750
2	1-2	5
	3-4	125
	5	250
	DR 1	200
3	2-3	1050
	4-5	1200
	DR 1	1500
4	1-2	15
	3-4	250
	5	25
	DR 1	225
5	1-2	175
	3-4	800
	5	700
	DR 1	1850
6	1-2	25
	3-4	500
	5	250
	DR 1	700

*Después de remojo

4.2.1 Análisis de resultados de concentración en los efluentes. Luego de obtener la concentración de bario real se puede determinar la masa removida de bario, multiplicándola por cada volumen poroso en el efluente. La Figura 14 presenta la remoción de bario en función del tiempo (volúmenes porosos) durante la inyección, allí se puede evidenciar que la reacción de disolución es más rápida con el BARIEX a niveles altos de temperatura y concentración y se mantiene relativamente constante después un tiempo; la reacción más lenta es en presencia de DTPA a niveles bajos de temperatura y concentración, manteniéndose constante hasta el final de la inyección. A excepción de los dos casos ya mencionados, se observa un máximo de remoción en tiempos intermedios.

Figura 14. Masa removida de bario a través del tiempo en el periodo de inyección.



La masa total removida de bario en la inyección es la suma de las masas removidas en cada uno de los volúmenes porosos del efluente, y teniendo en cuenta que el objetivo del remojo es remover una mayor cantidad de bario, en la Tabla 11 se

muestra la masa removida durante la inyección y después del remojo, en todos los experimentos se observa una reducción de la masa removida después del remojo comparada con la removida en la inyección, lo que confirma el comportamiento inicial donde la remoción es más rápida.

Tabla 11. Masa total de bario removida en cada experimento.

Experimento	Masa de bario removida [mg]	
	Durante la inyección	Después de remojo
1	52.65	29.72
2	9.50	3.72
3	78.66	26.22
4	9.31	3.77
5	47.10	32.88
6	23.45	12.63

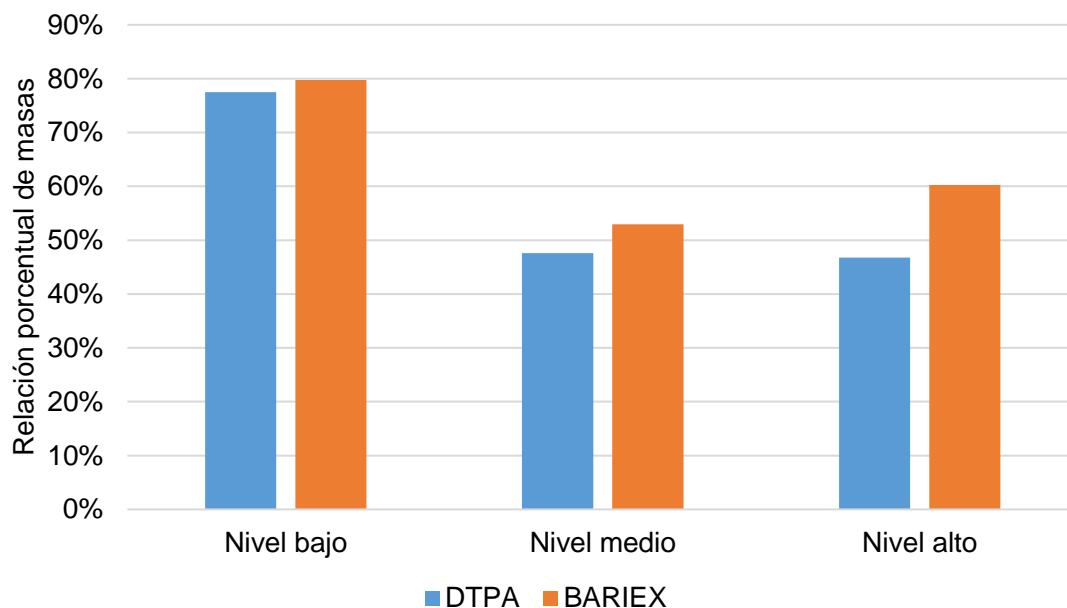
De los *plugs* estudiados se conoce la masa de bario que se depositó anteriormente, teniendo en cuenta este valor es posible comparar cada uno de los tratamientos, determinando la eficiencia por medio de la relación porcentual masa removida/masa depositada como se observa en la Tabla 12.

Tabla 12. Relación másica de bario.

Experimento	Masa depositada [mg]	Masa removida [mg]	Relación porcentual [%]
1	176.25	82.38	46.74
2	17.06	13.22	77.52
3	174.10	104.88	60.24
4	16.40	13.08	79.77
5	168.05	79.97	47.59
6	68.12	36.08	52.97

Para identificar el agente quelante más efectivo la tabla anterior se puede presentar gráficamente identificando los tres niveles de concentración y temperatura como en la Figura 5. En dicha grafica se muestra que en los tres niveles la eficiencia de remoción de bario del BARIEX es superior que la del DTPA, sin embargo, es muy similar, con diferencias entre el 2% y 14%. En general, se observa los mejores rendimientos a niveles bajos de temperatura y concentración, específicamente para el caso del BARIEX.

Figura 15. Relación porcentual de masa para cada tratamiento en cada nivel de concentración y temperatura.



Finalmente se puede concluir de la prueba de desplazamiento y comparando los resultados de las concentraciones de los efluentes, que los tratamientos basados en BARIEX cumplen con una eficiente remoción de los depósitos de sulfato de bario en el medio poroso.

5 CONCLUSIONES

- Los tratamientos con el producto BARIEX resultaron ser más efectivos, para todos los niveles de temperatura y concentración determinados en la metodología experimental, que con DTPA tanto para el mejoramiento de la permeabilidad obteniéndose diferencias de rendimiento de hasta el 70% como para la remoción de bario en donde las diferencias no superaron el 5%.
- Se logró confirmar a escala de laboratorio que la quelación con disolventes con base EDTA (Bariex) son efectivos para remover los depósitos de sulfato de bario, tal como se encontró en la literatura. Sin embargo contrario a la revisión bibliografía el DTPA no cumplió las expectativas para el mejoramiento de la permeabilidad.
- El BARIEX es más eficiente para el mejoramiento de la permeabilidad a temperatura de 150°F y concentración de 0.3 M pues la incrementó en un 435.82% respecto a la permeabilidad del núcleo dañado, además restauró el 100% de la permeabilidad original. Considerando la remoción de bario el BARIEX actuó de mejor manera a temperatura de 100°F y concentración de 0.1 M, removiendo el 79.77% de la masa depositada.
- La masa removida de sulfato de bario es mayor a niveles bajos de concentración de los dos tratamientos utilizados esto debido a que una solución más diluida es más eficiente como disolvente en términos de aproximación al valor de saturación de equilibrio para la disolución de bario.
- Durante la inyección del tratamiento los disolventes remueven mayor cantidad de bario en tiempos intermedios, entre el 50% y el 90% de la masa

removida total antes del remojo, este comportamiento se debe al tiempo que tarda el frente de inyección en saturar la muestra.

- Al término del tiempo de remojo se logró remover en promedio para todos los experimentos 32% de la masa total removida, lo que equivale en promedio al 19% de la masa depositada.

6 RECOMENDACIONES

- Realizar un modelo de remoción de depósitos de sulfato de bario a partir de un diseño experimental estadístico con el fin de observar la sensibilidad más detalladamente a unos parámetros específicos, tales como, la temperatura, la concentración, el tiempo de remojo, etc.
- Hacer un balance de materiales y tener en cuenta los cambios de saturación irreducible del agua para identificar si el fenómeno de histéresis es significativo.
- Llevar a cabo estudios más detallados para profundizar la aplicación en campo de estos tratamientos. Como pruebas de compatibilidad fluido-fluido, fluido-roca, emulsiones, etc.

BIBLIOGRAFÍA

- ARSHAD, A. y HARWELL, J. H. Enhanced oil recovery by surfactant-enhanced volumetric sweep efficiency. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Septiembre, 1985. (14291)
- ATKINSON, G. y MECIK, M. The chemistry of scale prediction. En: journal of Petroleum science and engineering. Febrero, 1997. Vol. 17, no. 1/2. p. 113-121.
- BENNION, Brant. Formation Damage – The Impairment of the Invisible, by the Inevitable and Uncontrollable, Resulting in an Indeterminate Reduction of the Unquantifiable. En: Journal of Canadian Petroleum Technology. Febrero, 1999. Vol. 38, no. 2 p. 11-17.
- BORENG, Raymond, et al. Creating value with green barium sulphate scale solvers – development and field deployment on statfjord unit. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Mayo, 2004. p. 1-11.
- BURROUGHS, James E. y NOWAK, James A. US 3951827 A: Composition and method for removing insoluble scale deposits from surfaces. Abril, 1976. Disponible en: <https://www.google.com/patents/US3951827>.
- CABTREE, Mike; et al. La lucha contra las Incrustaciones – Remoción y Prevención. En: Oil field review. Otoño, 1999. p. 30-49.
- CASTRO, Henry Fernando y GAMEZ, Christian José. Evaluación de la depositación de incrustaciones en sistemas de bombeo electrosumergible del campo Cantagallo. Trabajo de grado Ingeniero de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2009. 98 p. (129542)
- CHILINGAR, G.V.; MOURHATCH, R. y AL-QAHTANI, G.D. *Fundamentals of Corrosion and Scaling - for Petroleum and Environmental Engineers*. Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 2008.
- CIVAN, Faruk. Reservoir Formation Damage. 2 ed. Oxford: Elsevier, 2007. 1135 p.
- CLEMMIT, A.F.; BALANCE, D.C. y HUNTON, A.G. The Dissolution of Scales in Oilfield Systems. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Septiembre, 1985. (14010)

DUNN, K.; DANIEL, E. y SHULER, P. J. Mechanisms of Surface Precipitation and Dissolution of Barite: A Morphology Approach. En: Journal of colloid and interface science. Vol. 214, no. 2, p. 427-437. 1999

FRENIER, W. W. Novel scale removers are developed for dissolving alkaline earth deposits. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Febrero, 2001. (65027)

GATES, G. L. y CARAWAY, W. H. Oil well scale formation in waterflood operation using ocean brines. Willington, California: U.S. dep. del interior, oficina de minas, 1964.

JONG, Reike De; TORNY-SCHUTTE, Gerridina J. y REINHOUDT, David N. US 4190462 A: Dissolving barium sulfate scale with aqueous solutions of salts of carboxymethyl monocyclic macrocyclic polyamines. Febrero, 1980. Disponible en: <https://www.google.com/patents/US4190462>.

JORDAN, M.M., et al. Scale dissolver application: production enhancement and formation-damage potential. En: SPE Prod. & Facilities. Noviembre, 2000. Vol. 15. No. 4. p. 288-295.

LABRID, J. Modeling of high pH sandstone dissolution. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Junio, 1990.

LAKATOS, I.; LAKATOS-SZABO, J. y KOSZTIN, B. Optimization of barite dissolvers by organic acids and pH regulation. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Enero, 2002a. p. 1-10.

LAKATOS, I.; LAKATOS-SZABO, J. y KOSZTIN, B. Comparative study of different barite dissolver: technical and economic aspects. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Febrero, 2002b. p. 1-9.

LAKATOS, Istvan, et al. Improvement of efficiency of BaSO₄ and SrSO₄ dissolvers using organic alkalis as pH controlling agents. En:Society of Petroleum Engineers [En línea]. Junio, 2007. p. 1-11.

MOGHADASI, J. Formation damage due to scale formation in porous media resulting from water injection. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Febrero, 2004. p. 1-11.

MORRIS, Richard L. y PAUL, James M. US 5084105 A: Sulfate scale dissolution. Enero, 1992. Disponible en: <https://www.google.com/patents/US5084105>.

ODDO, J. E. y TOMSON, M. B. Why scale forms and how to predict it. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Febrero, 1994. p. 47-54.

OTERO, Ana Cristina y RUIZ, Richard Omar. Análisis de los tratamientos de inhibición de escamas aplicados en campos colombianos con daño a la formación por escamas inorgánicas. Trabajo de grado Ingeniero de Petróleos. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos, 2015. 92 p.

PAUL, J; y FIELER E. A new solvent for oilfield scales. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Octubre, 1992. p. 845-855.

PUTNIS, Andrew; PUTNIS, C.V. y PAUL, J.M. The efficiency of DTPA-Based solvent in the dissolution on barium sulphate scale deposits. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Febrero, 1995. p. 773-785.

PUTNIS, Christine; KOWACZ, Magdalena; y PUTNIS, Andrew. The mechanism and kinetics of DTPA-promoted dissolution of Barite. En: ELSEVIER [En línea] 2008, no. 23, p. 2778-2788.

PUTNIS, Christine; KOWACZ, Magdalena; y PUTNIS, Andrew. The control of solution composition on ligand-promoted dissolution: DTPA-Barite interactions. En: Crystal growth & design. Septiembre, 2009. Vol. 9. p. 5266-5272.

REGE, S. D. y FOGLER, H. S. competition among flow dissolution and precipitation in porous media. En: AIChE journal. 1989. Vol 35, no. 7, p. 1177-1185.

RHUDY, J.S. Removal of mineral scale from reservoir core by scale dissolver. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Marzo, 1993. p. 97-106.

RICHARDSON, Edwin A. y SCHEUERMAN, Ronald F. US 4030548 A: Economically dissolving barium sulfate scale with a chelating agent. Junio, 1977. Disponible en: <https://www.google.com/patents/US4030548>.

ROBERTS, B. E. The effect of sulfur deposits on gaswell inflow performance. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Mayo, 1997. p. 118-123.

TODD, B. J.; Willhite, G. P. y Green, D. W. A mathematical model of in-situ gelation of polyacrylamide by a Redox process. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Febrero, 1993. p. 51-58.

UNAM, Universidad Nacional Autónoma de México. Química de los compuestos de coordinación. Consultada: [11/01/2017], 18:24 hrs. Disponible en: http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Complejosysunomenclatura_13378.pdf

VETTER, O. J. G. How Barium Sulphate is formed: An interpretation. En: Journal of Petroleum Technology. Diciembre, 1975. p. 1515-1524.

VISHWANATH S., Aniket. Dissolution of barite scale using chelating agents. Tesis de maestría. USA: Texas A&M University. Ingeniería de petróleos. 2012. 68 p.

VRIES, Hans de y ARNAUD, Fabrice. The first successful downhole barium sulphate scale dissolving operating. En: Society of Petroleum Engineers [En línea]. Septiembre, 1993. p. 285-290.

ZHU, T. y TIAB, D. Improved sweep efficiency by selective plugging of highly watered out zones by alcohol induced precipitation. En: Journal of Canadian Petroleum Technology. Noviembre, 1993. Vol. 32, no. 9, p. 37-43.

ANEXOS

Anexo A. Base de datos de las cuales se determinaron los parametros experimentales de las pruebas

Nombre del documento	Concentración menor [M]	Concentración mayor [M]	pH
Potential of Different Polyamino Carboxylic Acids as Barium and Strontium Sulfate Dissolvers	0,05	0,2	
The efficiency of a DTPA-based solvent in the dissolution of barium sulfate scale deposits	0,05	0,5	11 – 12
A new solvent for oilfield scales	0,5		
Comparative study of different barite dissolvers: technical and economic aspects	0,05	0,2	
Sulfate scale dissolution	0,01	0,5	10 – 14
Composition and method for removing insoluble scale deposits from surfaces	5 % p/p	12 % p/p	8 – 9
Economically dissolving barium sulfate scale with a chelating agent	<0.05		10 – 12
Dissolving barium sulfate scale with aqueous solutions of salts of carboxymethyl monocyclic macrocyclic polyamines			10 – 11.5
Agentes quelantes en la industria petrolera	0,3	0,6	

Anexo B. Caracterización de las muestras utilizadas en cada uno de los experimentos

Propiedad	Experimentos					
	1	2	3	4	5	6
Nombre de la muestra	B-S-30	B-S-32	B-S-31	B-S-34	B-S-33	B-S-29
Permeabilidad [mD]	237.666	275.991	243.772	202.824	218.452	218.592
Diámetro [cm]	3.771	3.770	3.770	3.766	3.769	3.776
Radio [cm]	1.886	1.885	1.885	1.883	1.885	1.888
Longitud [cm]	6.973	7.515	7.110	7.103	7.485	7.444
Porosidad	0.218	0.222	0.220	0.212	0.213	0.216
Volumen poroso [mL]	16.985	18.651	17.480	16.774	17.772	18.041