

EVALUACIÓN TÉCNICA DE ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO QUÍMICO Y FÍSICO PARA EL MANEJO DE EFLUENTES CON ALTA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO EN PROCESOS DE RECOBRO QUÍMICO

ANA MILENA LÓPEZ TOLEDO

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

2018

EVALUACIÓN TÉCNICA DE ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO QUÍMICO Y FÍSICO PARA EL MANEJO DE EFLUENTES CON ALTA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO EN PROCESOS DE RECOBRO QUÍMICO

ANA MILENA LÓPEZ TOLEDO

**Trabajo presentado como requisito para optar el título de Ingeniero de
Petróleos**

Director

EIDER NIZ VELÁSQUEZ

Doctor en Ingeniería Química y del Petróleo

Codirectores

HÉNDERSON IVÁN QUINTERO PÉREZ

Doctor en Ingeniería Química

RÓBINSON JIMÉNEZ DÍAZ

Magíster en Ingeniería Énfasis en Hidrocarburos

ANDREA CIPAGAUTA

Ingeniera Química

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

2018

DEDICATORIA

Principalmente a Dios, dador de vida, creador de todo lo tangible e intangible.

A ese maravilloso angelito que Dios me dio por madre MERCEDES TOLEDO PEDRAZA. Te admiro mamá, por cómo has vivido tú vida, siendo sinónimo de amor, bondad y serenidad, ejemplo de rectitud, coraje y valentía, gracias mami por nunca desfallecer, porque a pesar de las adversidades siempre has estado dándonos tu cuantioso amor, gracias por nunca cesar las oraciones por tus hijos, tu esposo y por las infinitas plegarias que elevas al creador por los demás, eres tan generosa, tan sencilla, una dama en todo el sentido de la palabra, una mujer inteligente con una visión desbordante y noble de la vida. Te amo mi MERCEDITAS hermosa.

A mi papá CARLOS HUMBERTO LÓPEZ CACERES, quien con su carácter ha forjado en nuestro hogar el sentido del respeto, puntualidad, rectitud y honestidad. Gracias papi por entregarnos todos estos años de vida, por creer en mí, por laborar muy responsablemente día a día, para que yo pudiera conseguir esto y mucho más.

A mi hermano CARLOS FERNANDO LÓPEZ TOLEDO, por mostrarme el inmenso valor de la humildad, te amo hermano eres grande y virtuoso, me siento feliz al saber que eres un hombre de Dios que vive bajo sus principios.

A mi hermano JAIME ENRIQUE LÓPEZ TOLEDO y segundo papá, gracias amiguito, por ser mi apoyo desde que era una niña, por querer lo mejor para mí, por adquirir responsabilidades de un padre conmigo. Eres mi ejemplo a seguir, un brillante Ingeniero de Petróleos, que la vida te siga dando gloria y mil éxitos más hermano, porque has trabajado por todo ello.

A mi maravilloso novio JORGE MARIO PALMA BUSTAMANTE, por estar siempre apoyándome, cuidándome, deseando lo mejor para mí, orando por mí, por amarme como lo haces, por superar tantas cosas a mi lado, el señor me bendijo con un buen hombre como tú, te amo.

A mi perro Tini, por tolerar toda mi creatividad y ser tan noble compañía.

A mi nonita María, mi Tía Nelly por ser como mis segundas madres, por cuidarme, orar por mí y siempre tener sus mejores deseos para mi vida.

A mi amiga y compañera de carrera, de materias y de largas jornadas de estudio, Liseth Tarazona, gracias pequeñín por dejarme aprender tanto de ti.

A mi profesora de kínder Odilia, porque con su exigencia me mostró que todo en la vida requiere de esfuerzo, que para obtener buenos resultados debemos obrar bien.

A mis dos familias, las amigas de mi mamá, mis amigos, mis conocidos, a Homecenter y a todos quienes contribuyeron a la realización y culminación de esta meta.

Y por último y no menos importante a todas aquellas niñas y mujeres dejadas a un lado, olvidadas, marginadas, agredidas... que no han tenido la oportunidad de acceder a una educación de calidad y abrir sus mentes, porque de seguro si la hubieran tenido lo hubieran hecho mejor que yo.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis más sinceros agradecimientos a:

A la Universidad Industrial de Santander, la Escuela de Ingeniería de Petróleos por incentivar me siempre a ir en busca de la calidad en todos los aspectos de mi vida y a todos los docentes que me vieron crecer y avanzar en el transcurso de mi proceso de formación, gracias por enseñarme a amar esta hermosa carrera.

Al laboratorio de química de producción del Instituto Colombiano del Petróleo ICP, a su líder don ALVARO VILLAR, a todo el grupo de co-investigadores de la alianza UIS- Ecopetrol y sobre todo a la ingeniera JENNY ANDREA CIPAGAUTA CARDOZO por su orientación y constante apoyo; quien con su carisma y sencillez fue un gran soporte para el desarrollo de esta investigación.

A mis co-directores: Ph.D, HENDERSON IVÁN QUINTERO PÉREZ y M.Sc RÓBINSON JIMÉNEZ DÍAZ, por el apoyo, paciencia y orientación que me dieron en cada etapa, por colaborarme tanto en la gestión de los trámites y orientar la investigación, mil gracias.

A mi director de tesis Ph.D, EIDER NIZ VELÁSQUEZ por generar esta idea, confiar y apoyar este proyecto, por sus críticas tan generosamente constructivas, gracias Eider.

Al M.Sc JORGE MARIO PALMA BUSTAMANTE, por todos sus aportes al proyecto aun desde la distancia, por querer siempre lo mejor para mí y ser mi apoyo, gracias.

Al M.Sc SAMUEL MUÑOZ NAVARRO, por sus aportes a mi proyecto, por su exigencia, pero por sobre todo por mostrarme la belleza del recobro mejorado, gracias profe.

A EUGENIA RAQUEL DURAN FLOREZ por sus acertadas asesorías aun cuando parecía que nada tenía solución, gracias Euge.

A mis compañeros, colegas y amigos por cada momento compartido en esta grandiosa travesía de la universidad, porque cada uno contribuyó para que pudiera lograr esta soñada meta.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	21
1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO EN LOS EFLUENTES DE PRODUCCIÓN	25
1.1 EMULSIONES EN PROCESOS DE INYECCIÓN DE POLÍMEROS	30
1.1.1 Estabilidad de una emulsión.	32
1.1.2 Tratamiento de emulsiones.....	32
1.2 REVISIÓN DE TRATAMIENTOS PARA EFLUENTES CON POLÍMERO	33
1.3 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO.....	36
1.3.1 Esquema y características de la prueba	38
1.3.2 Resultados del estudio.....	40
1.3.3 Comparación de la calidad del agua filtrada	42
1.3.4 Análisis y viabilidad de la tecnología.....	43
1.4 SEPARADOR DE AGUA Y ACEITE DE FLUJO CRUZADO	44
1.4.1 Características de los estudios preliminares.....	45
1.4.2 Efecto del polímero residual HPAM en la separación aceite-agua	46
1.4.3 Principios del separador de aceite y agua de flujo cruzado	47
1.4.4 Principio de la sección de coalescencia.....	48
1.4.5 Principio de sección de separación.....	49
1.4.6 Ensayos experimentales y resultados.....	50
1.5 CLARIFICADORES PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PRODUCIDAS A PARTIR DE INYECCION DE POLÍMEROS.....	52
1.5.1 Descripción del procedimiento	53
1.5.2 Resultados y discusión de la investigación	53
1.5.3 Investigación de los mecanismos de floculación de PAM-DAC y PEI11.....	58

1.6 MEMBRANAS DE FLUORURO DE POLIVINILIDENO PVDF HIDROFILIZADAS PARA TRATAR AGUA PRODUCIDA A PARTIR DE INYECCIÓN DE POLÍMEROS.....	61
1.6.1 Sistema de filtración y membrana a escala piloto	62
1.6.2 Identificación de las condiciones óptimas de operación	63
1.6.3 Flujo a través de la membrana.....	66
1.6.4 Resultados y costos de operación	68
1.7 TRATAMIENTO CON FLOCULANTES: CLORURO DE POLIALUMINIO (PAC) Y POLIACRILAMIDA CATIÓNICA (CPAM) PARA EFLUENTES CON POLIMERO..	70
1.7.1 Procedimiento y métodos experimentales	71
1.7.2 Análisis y resultados	72
1.7.3 Rendimiento de Cloruro de polialuminio PAC	73
1.7.4 Rendimiento de Poliacrilamida catiónica CPAM	76
1.8 TRATAMIENTO MEDIANTE LA COMBINACION DE OXIDACIÓN DE FENTON Y PROCESOS BIOLÓGICOS ANAERÓBICOS EN AGUAS RESIDUALES CON POLIACRILAMIDA PARCIALMENTE HIDROLIZADA	80
1.8.1 Materiales y métodos.....	81
1.8.2 Pre tratamiento con oxidación Fenton.	82
1.8.3 Proceso biológico con reactor anaeróbico (ABR)	83
1.8.4 Efecto combinado de la oxidación de Fenton y reactor anaeróbico ABR	85
1.8.5 Análisis SEM de poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM bajo diferentes condiciones	86
1.9 PARTÍCULAS MAGNÉTICAS γ - Fe_2O_3 PARA LA EXTRACCIÓN DE POLIACRILAMIDA PARCIALMENTE HIDROLIZADA DE EFLUENTES DE INYECCIÓN DE POLÍMEROS.....	88
1.9.1 Proceso y adsorción del polímero HPAM.....	89
1.9.2 Resultados y análisis de los factores de eficiencia de adsorción en las partículas magnéticas	89

2. TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE INYECCIÓN DE POLÍMERO CASO APLICADO CAMPO YARIGUÍ-CANTAGALLO.....	94
2.1 PROPIEDADES DEL CAMPO Y PROYECTO PILOTO CEOR	95
2.2 CARACTERÍSTICAS DEL CRUDO Y AGUA PRODUCIDOS EN EL CAMPO YARIGUÍ-CANTAGALLO	99
2.2.1 Propiedades del crudo Yariguí-Cantagallo.....	100
2.2.2 Propiedades del agua producida y de captación en el campo Yariguí-Cantagallo.....	100
2.3 FACILIDADES DE SUPERFICIE	101
2.4 FACILIDADES DE SUPERFICIE Y SISTEMA DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES YARIGUÍ-CANTAGALLO	104
3. METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL.....	108
3.1 METODOLOGÍA PARA EL DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN	108
3.1.1 Preparación de las salmueras.....	109
3.1.2 Preparación de las soluciones madre	110
3.1.3 Preparación de las soluciones diluidas	111
3.1.4 Medición de la viscosidad	112
3.1.5 Degradación mecánica de las diluciones	112
3.1.6 Preparación de las emulsiones inversas.....	112
3.1.7 Montaje de las celdas de óxido-reducción electroquímica	113
3.1.8 Análisis de espectro infrarrojo (IR).....	116
3.1.9 Proceso de desestabilización de emulsiones inversas	116
3.1.10 Determinación de turbidez y contenido de grasas y aceite.....	120
3.1.11 Preparación emulsiones directas	121
3.1.12 Determinación del Potencial Z	122
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS	123
4.1 PORCENTAJE DE HUMEDAD Y GRADO DE HIDRÓLISIS DEL POLÍMERO	123
4.2 PÉRDIDA DE VISCOSIDAD POR DEGRADACIÓN MECÁNICA DE LAS DILUCIONES	123

4.3 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LAS EMULSIONES INVERSAS, TURBIDEZ Y CONTENIDO DE GRASAS Y ACEITE	124
4.3.1 Resultados ensayo preliminar	124
4.3.2 Resultados primer ensayo	131
4.3.3 Resultados segundo ensayo	132
4.3.4 Resultados tercer ensayo.	134
4.4 MEDICIÓN DE POTENCIAL Z, TURBIDEZ Y CONTENIDO DE GRASAS Y ACEITE, ANTES Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO EN EMULSIONES DIRECTAS	136
5. CONCLUSIONES	140
6. RECOMENDACIONES	142
BIBLIOGRAFÍA	144

LISTA FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Fuentes de energía y su aporte en la demanda energética global.	21
Figura 2. Efecto de la concentración de polímero HPAM en la estabilidad de una emulsión agua en aceite (W/O).....	26
Figura 3. Efecto de la concentración del polímero HPAM en la estabilidad de la emulsión aceite en agua (O/W).....	28
Figura 4. Representación de una emulsión.	30
Figura 5. Diagrama de flujo del proceso en la planta de tratamiento electroquímico campo SZ36-1	39
Figura 6. Efecto de la concentración de polímero HPAM en la elasticidad interfacial “G”.	46
Figura 7. Esquema del separador de flujo cruzado de aceite y agua.	48
Figura 8. Sección de coalescencia en separador de flujo cruzado, estructura tridimensional y flujo en la sección de coalescencia	49
Figura 9. Sección de separación en separador de flujo cruzado	50
Figura 10. Montaje experimental para el tratamiento de agua producida con polímero, por medio de un separador de flujo cruzado.....	51
Figura 11. Efecto de la temperatura en el rendimiento de los clarificadores PAM-DAC y PEI11.....	54
Figura 12. Efecto de la dosificación en el rendimiento de los clarificadores PAM-DAC y PEI11.....	55
Figura 13. Efecto de la velocidad de agitación en el rendimiento de los clarificadores PAM-DAC y PEI11.....	56
Figura 14. Efecto del tiempo de agitación en el rendimiento de los clarificadores PAM-DAC y PEI11.....	57

Figura 15 Tensión interfacial de PEI11 a diferentes temperaturas (CPEI11 300 mg/L).....	60
Figura 16. Esquema del sistema de filtración con membrana a escala piloto (Q0-4, Caudalímetros electromagnéticos, P1-3, manómetros con transmisor de presión, B0-12, válvulas de bola).	63
Figura 17. Influencia de la presión transmembrana TMP y velocidad de flujo cruzado en el flujo a través de la membrana (Temperatura=37 °C (98,6 °F), Factor de reducción de volumen VRF=4, “Flux” flujo promedio en 24 h).	64
Figura 18. Evolución del flujo a través de la membrana (declinación y recuperación).	66
Figura 19. Imagen SEM de la superficie de la membrana antes y después de limpiarla.	67
Figura 20. Eficiencia de remoción de contaminantes.....	69
Figura 21. Rendimiento del floculante PAC a diferentes temperaturas con 100mg/L de polímero HPAM residual.	73
Figura 22. Rendimiento del floculante PAC a diferentes temperaturas con 200mg/L de polímero HPAM residual.	74
Figura 23. Rendimiento del floculante PAC a diferentes temperaturas con 600mg/L de polímero HPAM residual.	74
Figura 24. Rendimiento del floculante CPAM a diferentes temperaturas con 100mg/L de polímero HPAM residual.	76
Figura 25. Rendimiento del floculante CPAM a diferentes temperaturas con 200mg/L de polímero HPAM residual.	77
Figura 26. Rendimiento del floculante CPAM a diferentes temperaturas con 400mg/L de polímero HPAM residual.	77
Figura 27. Rendimiento del floculante CPAM a diferentes temperaturas con 600mg/L de polímero HPAM residual.	78
Figura 28. Efecto de la temperatura en la remoción de HPAM y COD _{cr} , con oxidación Fenton.....	83
Figura 29. Reactor anaeróbico ABR.	84

Figura 30. Tasa de remoción de COD _{cr} y HPAM con el reactor ABR.	84
Figura 31. Variación en la remoción y concentraciones de la demanda química de oxígeno COD _{cr}	85
Figura 32. Variación en la remoción y concentración de polímero residual HPAM.	86
Figura 33. Microscopia electrónica de barrido SEM.....	87
Figura 34. Imágenes SEM de partículas magnéticas.....	90
Figura 35. Eficiencia de eliminación de Poliacrilamida vs Concentración de Partículas Magnéticas.....	91
Figura 36. Efecto del tiempo en la cantidad de adsorción.	91
Figura 37. Efecto del pH sobre la cantidad de adsorción.....	92
Figura 38. Efecto de la velocidad de rotación sobre la cantidad de adsorción.	93
Figura 39. Recobro mejorado Ecopetrol Colombia 2015.	94
Figura 40. Zonas piloto de inyección de polímero en Yariguí-Cantagallo.	97
Figura 41. Producción de aceite(a) y corte de agua (b) de patrones piloto YR-504 y YR-510.....	99
Figura 42. Esquema general Facilidades de superficie Yariguí-Cantagallo.	105
Figura 43. Primera etapa del tratamiento electroquímico.	125
Figura 44. Segunda etapa tratamiento electroquímico.	126
Figura 45. Tercera etapa tratamiento electroquímico.	127
Figura 46. Electrodo de grafito después del tratamiento.	128
Figura 47. Análisis IR a precipitado en la superficie del cátodo.	129
Figura 48. Disminución turbidez y eficiencia de remoción grasas y aceite, ensayo 1.	132
Figura 49. Disminución turbidez y eficiencia de remoción grasas y aceite, ensayo 2.	134
Figura 50. Disminución turbidez y eficiencia de remoción grasas y aceite, ensayo 3.	135
Figura 51. Porcentajes de remoción agua libre de emulsión directa.....	139

LISTADO DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Resumen de proyectos de recobro por inyección de polímeros.	22
Tabla 2. Procesos específicos para cada prueba.	39
Tabla 3. Contenido de aceite y calidad del agua en el Proceso 1 (con separador electroquímico).	40
Tabla 4. Contenido de aceite y calidad del agua en el proceso 2.	42
Tabla 5. Resultados del análisis de sólidos suspendidos, después del filtrado para los dos procesos.	43
Tabla 6. Calidad del agua producida por inyección de polímeros en Daqing.	45
Tabla 7. Resultados experimentales a nivel industrial del tratamiento de agua producida con el separador de agua y aceite de flujo cruzado.	52
Tabla 8. Condiciones de la prueba efecto de la temperatura.	54
Tabla 9. Condiciones de la prueba efecto de la dosificación.	55
Tabla 10. Condiciones de la prueba efecto velocidad de agitación.	56
Tabla 11. Condiciones de la prueba efecto del tiempo de agitación.	57
Tabla 12. Potenciales Zeta de las gotas de aceite en el agua producida antes y después de la adición de los clarificadores.	58
Tabla 13. Potenciales Zeta de las gotas de aceite en el agua producida después de la adición de los clarificadores.	59
Tabla 14. Resultados de tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales con los floculantes: PAC y CPAM.	72
Tabla 15. Efecto de la temperatura en el rendimiento del floculante PAC.	75
Tabla 16. Efecto de la temperatura en el rendimiento del floculante CPAM.	79
Tabla 17. Propiedades básicas de roca y fluido del Campo Yariguí-Cantagallo (arenas Cantagallo, formación La Paz.	96

Tabla 18. Parámetros básicos del petróleo producido en Yariguí – Cantagallo...	100
Tabla 19. Análisis fisicoquímico del agua de producción y captación Yariguí- Cantagallo.....	101
Tabla 20. Concentraciones máximas permitidas para vertimiento de agua Colombia.....	102
Tabla 21. Referencia NACE para calidad del agua de inyección.....	103
Tabla 22. Estándar para el agua de inyección en China.....	104
Tabla 23. Químicos agregados en el inicio de tratamiento de agua de inyección.	107
Tabla 24. Composición fisicoquímica agua de captación TDS 242 ppm, agua de inyección YR 504 TDS 14.784 ppm y agua de producción TDS 37.368 ppm.	110
Tabla 25. Solución madre.	111
Tabla 26. Concentración y características de cada dilución.	111
Tabla 27. Descripción ensayo preliminar	115
Tabla 28. Descripción ensayo 1	117
Tabla 29. Descripción ensayo 2.....	118
Tabla 30. Descripción ensayo 3.....	119
Tabla 31. Viscosidad antes y después de cizalla.....	124
Tabla 32. Resultados ensayo preliminar.....	130
Tabla 33. Resultados primer ensayo.	131
Tabla 34. Resultados segundo ensayo.....	133
Tabla 35. Resultados tercer ensayo.	135
Tabla 36. Potencial Zeta, turbidez y contenido de grasas y aceite	137

LISTA DE ECUACIONES

	Pág.
Ecuación 1. Cantidad de adsorción e polímero.....	89
Ecuación 2 Cálculo del esfuerzo de corte.....	112

RESUMEN

TÍTULO: EVALUACIÓN TÉCNICA DE ALTERNATIVAS DE TRATAMIENTO QUÍMICO Y FÍSICO PARA EL MANEJO DE EFLUENTES CON ALTA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO EN PROCESOS DE RECOBRO QUÍMICO*.

AUTORES: ANA MILENA LÓPEZ TOLEDO**.

PALABRAS CLAVES: Inyección de polímeros, Agua producida, Tratamiento de agua, Facilidades de superficie.

DESCRIPCIÓN: Como resultado de la aplicación de un proyecto de inyección de polímeros como método de recobro de hidrocarburos, trazas de del polímero pueden emerger con los fluidos producidos y contribuir a la estabilización de emulsiones, principalmente inversas, afectando el tratamiento de agua residuales y el desempeño de los equipos. Los métodos tradicionales para el tratamiento de agua producida pueden resultar poco eficientes para tratar agua residual con presencia de polímero. Por esto es importante buscar alternativas o mejorar los diseños de los sistemas de tratamiento actuales, con el fin de lograr la reutilización de los grandes volúmenes de agua provenientes de un proyecto de inyección de polímeros y así disminuir el impacto ambiental.

En este trabajo de investigación se revisaron diversos tratamientos para el manejo de agua residual con polímero, de los cuales se decidió reproducir uno y analizar su eficiencia en efluentes sintéticos representativos del campo Yariguí-Cantagallo. Se plantearon tres escenarios en función de la salinidad y concentración de poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM), teniendo en cuenta la viscosidad objetivo de inyección para control de la movilidad en el yacimiento. Los parámetros medidos fueron: contenido de grasas y aceite, turbidez y potencial zeta. Esto permitió identificar que la sola aplicación de aditivos químicos y temperatura no es suficiente para disminuir la viscosidad de efluentes con contenido de polímero y mejorar su calidad. Adicionalmente con el tratamiento propuesto se logró conseguir eficiencias de reducción en los parámetros medidos de más del 80%. Este estudio es relevante porque permite observar el desempeño del tratamiento actual implementado en campo para agua producida, pero con alta concentración de polímero y a su vez propone una alternativa eficiente para tratar las aguas viscosificadas en una posible expansión del piloto.

* Trabajo de Grado.

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería de Petróleos. Director: Eider Niz Velásquez, Doctor en Ingeniería Química y del Petróleo. Codirectores: Hénderon Iván Quintero Pérez, Doctor en Ingeniería Química. Róbinson Jiménez Díaz, Magíster en Ingeniería Énfasis en Hidrocarburos. Andrea Cipagauta, Ingeniera Química

ABSTRACT

TITLE: TECHNICAL EVALUATION OF ALTERNATIVES OF CHEMICAL AND PHYSICAL TREATMENT FOR THE HANDLING OF EFFLUENTS WITH HIGH CONCENTRATION OF POLYMER IN CHEMICAL RECOVERY PROCESSES *.

AUTHOR: ANA MILENA LÓPEZ TOLEDO**.

KEYWORDS: Polymer injection, Water produced, Water treatment, Surface facilities.

DESCRIPTION: As a result of the application of a polymer injection project as a method of recovery of hydrocarbons, traces of the polymer can emerge with the produced fluids and help to the stabilization of emulsions, mainly inverse, affecting the residual water treatment and the performance of the facilities. Traditional methods for the treatment of produced water may be inefficient to treat residual water with the presence of polymer. This is why it is important to look for alternatives or improve the designs of the current treatment systems, in order to achieve the reuse of large volumes of water from a polymer injection project and thus reduce the environmental impact.

In this work, some treatments for the management of residual water with polymer were reviewed, of which it was decided to reproduce one and analyze its efficiency in synthetic effluents representative of the Yariguí-Cantagallo field. Three scenarios were proposed based on the salinity and concentration of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM), taking into account the target viscosity of injection to control mobility in the reservoir. The parameters measured were fat and oil content, turbidity and zeta potential. This allowed identifying that the only application of chemical additives and application of temperature is not enough to decrease the viscosity of effluents with polymer content and improve their quality. Additionally, with the proposed treatment it was possible to achieve reduction efficiencies in the measured parameters of more than 80%. This study is relevant because it allows observing the performance of the current treatment implemented in the field for produced water, but with a high polymer concentration and at the same time proposes an efficient alternative to treat the viscosified waters in a possible expansion of the pilot.

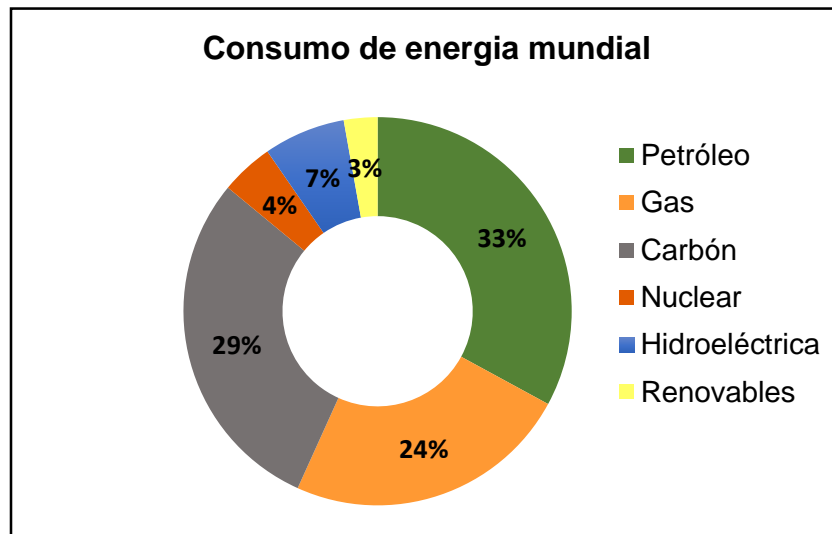
* Degree Project.

** Faculty of Physical-Chemical Engineering. School of Petroleum Engineering. Director: Eider Niz Velásquez, PhD in Chemical and Petroleum Engineering. Co-directors: Hénderon Iván Quintero Pérez, Doctor in Chemical Engineering. Róbinson Jiménez Díaz, Master's Degree in Engineering Emphasis in Hydrocarbons. Andrea Cipagauta, Chemical Engineer

INTRODUCCIÓN

La industria de hidrocarburos abastece en gran medida la demanda energética global; según la British Petroleum Company, para el año 2015 los recursos fósiles suministraron cerca de un 86 % de la energía requerida en todo el mundo, como se observa en la Figura 1. Debido a la incertidumbre y altos costos de operaciones exploratorias, así como el agotamiento de reservas y altas tasas de declinación en los yacimientos, las empresas se han enfocado en investigar y adoptar métodos de recobro mejorado de petróleo como una alternativa para reducir la saturación de aceite remanente en los yacimientos, aumentar el factor de recobro y optimizar la producción en los campos.

Figura 1. Fuentes de energía y su aporte en la demanda energética global.



Fuente: Bp. BP Statistical Review of World Energy 2016. Recuperado de: http://www.bp.com/es_es/spain/prensa/notas-de-prensa/2016/bp-statistical-review-world-energy-2016.html

La recuperación mejorada de hidrocarburos por inyección de químicos (*Chemical Enhanced Oil Recovery - CEOR*), implica la inyección de agentes como polímeros, surfactantes y/o álcalis, que pueden aumentar el factor de recobro último hasta en un 35 %.¹ Gracias a su desempeño, los métodos de recobro químico se han convertido en una de las buenas prácticas para mejorar la explotación de hidrocarburos en campos maduros. Varios países han optado por aplicar esta técnica en sus yacimientos. Ejemplo de ello es el campo Daqing en China, que ha tenido uno de los más grandes proyectos de producción de hidrocarburos por medio de inyección de polímeros². La Tabla 1 muestra un resumen de la aplicación de inyección de polímeros que se ha realizado en 24 países del mundo, para un total de 733 proyectos al año 2015.

Tabla 1. Resumen de proyectos de recobro por inyección de polímeros.

Angola	1	Indonesia	1
Argentina	11	Kuwait	1
Australia	1	México	1
Austria	1	Nigeria	1
Brazil	2	Omán	2
Canadá	50	Polonia	1
China	67	Rumania	3
Colombia	1	Rusia	2
Francia	5	Surinam	1
Alemania	12	Trinidad	1
Hungría	1	Reino Unido UK	1
India	6	USA	560

Fuente: Sheng, J. J., Leonhardt, B., & Azri, N. Status of Polymer-Flooding Technology. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/174541-PA. 2015, March 1

¹ NGUYEN, Duy; SADEGHI, Nicholas; HOUSTON, Christopher. Chemical interactions and demulsifier characteristics for enhanced oil recovery applications. *Energy & Fuels*, 2012, vol. 26, no 5, p. 2742-2750.

² DENG, Shubo, et al. Produced water from polymer flooding process in crude oil extraction: characterization and treatment by a novel crossflow oil–water separator. *Separation and Purification Technology*, 2002, vol. 29, no 3, p. 207-216.

Para Colombia, Yariguí-Cantagallo representa el primer piloto de inyección de polímeros implementado por Ecopetrol y uno de los proyectos de recobro químico en curso. El piloto ha alcanzado una producción incremental acumulada de más de 202,42 KBO³ (Reporte mensual Ecopetrol) y una reducción del corte de agua hasta del 5 % después de los primeros dos años de inyección. Estos buenos resultados han permitido que se esté planeando la expansión del proyecto a todo el campo⁴.

Como resultado de la aplicación de esta tecnología, trazas del bache polimérico inyectado pueden irrumpir en los pozos productores, siendo el tratamiento de esta agua producida, uno de los desafíos más grandes que enfrenta esta técnica. Este efluente es más difícil de tratar que el agua residual de una inyección de agua convencional, debido a que el polímero puede unirse fuertemente con el aceite y el agua, y además sus efectos electrostáticos pueden estabilizar las emulsiones al aumentar la viscosidad, el potencial zeta, la tensión interfacial y la viscoelasticidad dilatativa interfacial⁵⁶.

Este proyecto está enfocado en analizar el desempeño del tratamiento primario actual de uno de los principales campos maduros de la Cuenca del Magdalena Medio, para agua producida con concentración de polímero, y hacer una comparación con la eficiencia de un tratamiento propuesto.

³ JIMÉNEZ, Robinson, et al. Análisis comparativo de procesos de inyección de polímeros ejecutados en Colombia, ACIPET. Congreso Colombiano De Petróleo y Gas. (2017)

⁴ MAYA, G., et al. Design and implementation of the first polymer flooding project in Colombia: Yariguí-Cantagallo Field. En SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Society of Petroleum Engineers, 2015.

⁵ FANG, Shenwen, et al. Treatment of produced liquid from polymer flooding by using cationic surfactant. Separation Science and Technology, 2014, vol. 49, no 3, p. 432-437.

⁶ ZHANG, Jian, et al. The phase inversion properties of a non-ionic surfactant and its performance for treatment of oily wastewater produced from polymer flooding. Separation Science and Technology, 2014, vol. 49, no 18, p. 2968-2974.

En primer lugar se realiza una recopilación bibliográfica de métodos disponibles para el tratamiento de agua residual con polímero, observando sus características de funcionamiento y eficiencia.

Para contextualizar el tema, seguido de esto se realiza una descripción del campo Yariguí-Cantagallo y sus generalidades, haciendo énfasis en las características de los fluidos producidos, el agua disponible para inyección, resultados obtenidos por el piloto y las facilidades de superficie.

Como parte del desarrollo de la investigación, se considera la expansión del proceso de inyección de polímeros, lo que representa una influencia de los fluidos producidos con presencia de polímero, en la estación Isla VI del campo Yariguí – Cantagallo del 100%, y se selecciona uno de los tratamientos revisados para reproducirlo a nivel de laboratorio. Se plantearon tres escenarios de inyección en función de la salinidad de la fase acuosa para la preparación del polímero. Los efluentes fueron sintetizados en las instalaciones del Laboratorio de Química de Producción del Instituto Colombiano del Petróleo (ICP), asumiendo las condiciones más críticas, es decir la posibilidad de tener altas concentraciones de polímero en las facilidades como producto de su irrupción en los pozos productores y la eventual expansión del piloto de inyección de polímeros. Los parámetros medidos fueron: contenido de grasas y aceite, turbidez y potencial z, antes y después del tratamiento.

Finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones como resultado de la ejecución del proyecto.

1. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE POLÍMERO EN LOS EFLUENTES DE PRODUCCIÓN

Los métodos químicos de recuperación mejorada de hidrocarburos –CEOR-, implican la inyección de sustancias, como polímeros, que irrumpen en los pozos productores. Estos pueden afectar la estabilidad del agua aceitosa producida después de la separación primaria, haciendo más difícil su tratamiento. Cuando las actividades de inyección de polímero son a nivel piloto, los problemas en el tratamiento de los efluentes no son significativos. Influenciando tan solo unos pozos, sumado al efecto de dilución, el impacto del polímero en las facilidades de superficie es casi insignificante. Sin embargo, en una expansión de las operaciones, la irrupción de polímero en los pozos productores puede generar impactos tanto en el tratamiento de los fluidos como en el desempeño de los equipos.

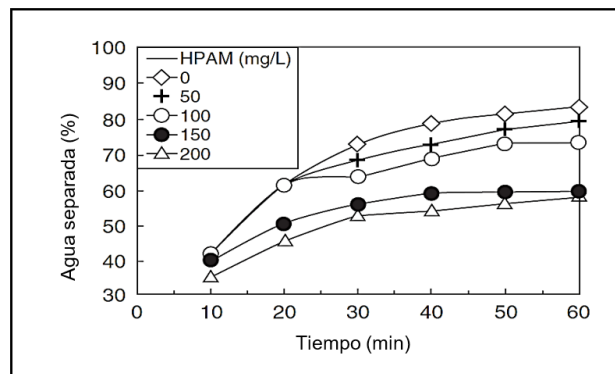
Aun cuando la inyección de polímeros puede aumentar la recuperación de crudo, también puede causar que se produzcan grandes volúmenes de agua. Por lo general, el agua de producción o corrientes efluentes contienen trazas de aceite disperso y disuelto, metales pesados, boro, fluidos corrosivos como H_2S y CO_2 , productos químicos como polímeros, isótopos radiactivos, minerales de formación y otros sólidos. Estos contaminantes generan una fina película de aceite y acumulación de residuos en la superficie del agua, lo que causa la reducción del oxígeno disuelto en el medio acuático y que los recursos hídricos sean tóxicos para fines potables.

Uno de los principales requisitos técnicos en la producción de petróleo, es minimizar la concentración de polímero, crudo y sólidos en suspensión de los efluentes, y en lo posible, reutilizar las aguas producidas.

En la aplicación de procesos de inyección de polímeros, la poliácridamida parcialmente hidrolizada (HPAM) es uno de los polímeros más utilizados para

aumentar la viscosidad del fluido desplazante. Los desechos de HPAM con carga aniónica disuelta en el agua aumentan la viscosidad del agua producida en el proceso, haciendo que los sólidos suspendidos y el aceite sean estables y difíciles de eliminar. En otras palabras, favorece la formación de emulsiones estables. Estas emulsiones muestran mayor viscosidad que las producidas por agentes tensoactivos y suelen comportarse como geles⁷. El polímero juega un papel importante en la estabilización de emulsiones. El efecto del polímero en una emulsión directa es diferente al de una emulsión inversa. En la Figura 2 se muestra el efecto de la concentración de HPAM sobre la estabilidad de una emulsión directa, representada por el porcentaje de agua separada de la emulsión en el tiempo.

Figura 2. Efecto de la concentración de polímero HPAM en la estabilidad de una emulsión agua en aceite (W/O)



Fuente: Sheng, J.J Polymer effect on W/O emulsion stability. En Modern Chemical Enhanced Oil Recovery, 2011, USA: Elsevier. p. 52

Se puede notar una relación directa entre el aumento de la concentración de polímero y la estabilidad de la emulsión, reflejado esto en un menor porcentaje de agua separada. La estabilidad de la emulsión depende principalmente de la resistencia de la película de aceite entre las gotas de agua, que está determinada

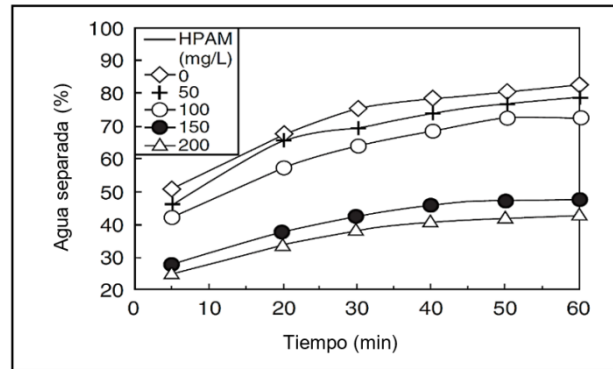
⁷ Revista Iberoamericana de Polímeros, Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensoactivos. 2006, vol. 7, no 3, p. 211-231.

por las propiedades de la fase oleica. Debido a que el polímero no existe en la fase aceite, las propiedades de esta fase tales como la viscosidad no cambian significativamente. Además, el HPAM tiene un efecto menor en la tensión interfacial de la emulsión. Por lo tanto, el efecto del polímero sobre la estabilidad de la emulsión directa es muy poco relevante (no sensible a la concentración de polímero).

Por otro lado, la Figura 3 muestra el efecto del HPAM sobre la estabilidad de una emulsión inversa. El gráfico muestra que, a concentraciones bajas de polímero, la estabilidad de la emulsión no es muy sensible a la concentración. Pero cuando la concentración se hace superior a 150 mg/L, se incrementa la estabilidad de la emulsión, la cual es controlada por la resistencia de la película de agua entre las gotas de aceite. La presencia del polímero aumenta la resistencia de la película de agua y la viscosidad en la fase acuosa. Por lo tanto, el HPAM tiene un efecto más significativo sobre la estabilidad de una emulsión inversa. También se ha observado que la estabilidad de la emulsión aumenta con la hidrólisis del polímero.⁸

⁸ SHENG, James. Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice. Gulf Professional Publishing, 2010.

Figura 3. Efecto de la concentración del polímero HPAM en la estabilidad de la emulsión aceite en agua (O/W)



Fuente: Sheng, J.J Polymer effect on W/O emulsion stability. En Modern Chemical Enhanced Oil Recovery, 2011, USA: Elsevier. p. 52

La inyección de polímeros puede generar aguas residuales entre 2-5 veces más viscosas que el agua producida convencionalmente⁹ y se puede considerar como una emulsión inversa (O/W). La presencia de polímero en el efluente puede cuantificarse mediante titulación coloidal o espectrofotometría UV-vis. El polímero puede tener efectos tanto adversos como favorables sobre la estabilidad de las gotas de aceite en la emulsión.

A bajas concentraciones, el polímero tiene la capacidad de promover la floculación, haciendo que pequeñas gotas de aceite se unan y formen flóculos, facilitando así la separación. Por otro lado, cuando la concentración es alta, se genera un incremento en la viscosidad del agua producida, dificultando de esta manera la floculación.¹⁰ Algunos investigadores¹¹ mostraron que el HPAM hace el potencial zeta más

⁹ LLANO, Valentina, et al. Water Management for EOR Applications-Sourcing, Treating, Reuse and Recycle. En Offshore Technology Conference. Offshore Technology Conference, 2013.

¹⁰ WANG, Biao, et al. The effects of oil displacement agents on the stability of water produced from ASP (alkaline/surfactant/polymer) flooding. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2011, vol. 379, no 1, p. 121-126.

¹¹ DENG, Shubo, et al. Effects of alkaline/surfactant/polymer on stability of oil droplets in produced water from ASP flooding. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, vol. 211, no 2-3, p. 275-284.

negativo y también incrementa la elasticidad interfacial, causando mayor dificultad en la coalescencia de las gotas de aceite. En presencia de minerales arcillosos, como la laponita, el polímero puede tener un efecto sinérgico, favoreciendo la estabilidad de la emulsión.¹² Otro factor que tiene un impacto significativo en los efluentes producidos por inyección de polímeros es la concentración de sólidos totales disueltos, que pueden provenir de rocas, productos de corrosión, bacterias y asfaltenos; pues cuanto mayor es esta, mayor será la viscosidad.¹³

Además de influir en la estabilidad de las emulsiones, el polímero también puede afectar la eficiencia de los equipos como hidrociclones, unidades de flotación, permeabilidad de las membranas de los equipos de filtración, causar depositación de partículas no deseadas en los intercambiadores de calor y los tubos de fuego o piro-tubos. Algunas investigaciones encontraron que el polímero podría interactuar con rompedores de emulsión y alterar el resultado de la separación, y debido al efecto floculante del polímero, podría presentarse precipitación en equipos como separadores térmicos, permitiendo la generación de puntos calientes y posteriores problemas de corrosión.¹⁴

Por todo esto se hace necesario estudiar métodos convencionales y nuevas tecnologías para el manejo de aguas residuales con contenido de polímero, para poder determinar la eficiencia de cada uno de ellos e identificar alternativas para mejorar estos procesos.

¹² AGUIAR, J. I. S.; MANSUR, C. R. E. The influence of polymer flooding on produced oily water: a review. *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, 2016, vol. 10, no 1.

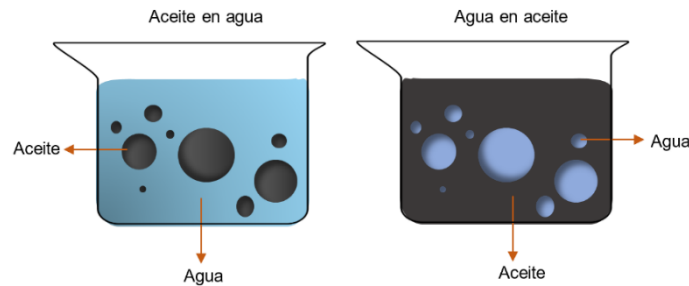
¹³ JING, Guolin, et al. Reclamation of the Polymer-Flooding Produced Water. En *Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 2008. ICBBE 2008. The 2nd International Conference on. IEEE, 2008. p. 3240-3243.

¹⁴ AGUIAR. *Óp. cit.*, p. 57.

1.1 EMULSIONES EN PROCESOS DE INYECCIÓN DE POLÍMEROS

Una emulsión es una dispersión termodinámicamente inestable de dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles, más rigurosamente, una emulsión es un sistema heterogéneo constituido, por lo menos, por un líquido no miscible disperso en otro en forma de gotas, cuyos diámetros son generalmente mayores a 0.10 micras. La fase formada por las gotas aisladas se llama fase dispersa o interna. La fase que forma la matriz en donde las gotas están suspendidas, se denomina fase continua o externa. La Figura 4 ilustra el anterior concepto.

Figura 4. Representación de una emulsión.



Aunque se traten de dispersiones termodinámicamente inestables, las emulsiones pueden convertirse en cinéticamente estables gracias a la presencia de agentes tensoactivos que presentan la capacidad de absorción en las superficies de las gotas.¹⁵ Desde un punto de vista termodinámico, la formación de una emulsión no es un proceso espontáneo, porque existe una tendencia natural de los líquidos inmiscibles a separarse para reducir el área interfacial. Sin embargo, a ciertas condiciones fisicoquímicas pueden ser cinéticamente estables. Adicionalmente, la

¹⁵ ARANBERRI. Óp. cit., p 212.

presencia de un surfactante asegura la formación de una emulsión porque disminuye la tensión interfacial entre las fases.

Los efluentes de un pozo productor son una mezcla de petróleo, gas y agua. Por las características de su recorrido y otros factores, esta mezcla se presenta en forma de emulsión. Durante las operaciones de producción de crudo, la mezcla bifásica de crudo y agua presentes en el yacimiento se desplazan en el medio poroso a una velocidad del orden de 1 pie/día, lo que es insuficiente para que se forme una emulsión en el fondo del pozo. Sin embargo, al pasar por todo el sistema de producción durante el levantamiento y el transporte en superficie (bombas, válvulas, codos, restricciones, etc.) se produce la agitación suficiente para que una fase se disperse en otra, dando lugar a la formación de emulsiones, que pueden llegar a ser estabilizadas por agentes como:

- Surfactantes naturales, asfaltenos y resinas que contienen ácidos orgánicos y bases, ácidos nafténicos, ácidos carboxílicos, porfirinas, compuestos de azufre, fenoles, cresoles y otros surfactantes naturales de alto peso molecular.
- Sólidos finamente divididos, tales como arena, arcilla, finos de formación, esquistos, lodos de perforación, fluidos para estimulación, incrustaciones minerales, productos de corrosión (por ejemplo, sulfuro de hierro), parafinas y asfaltenos precipitados.
- Químicos de producción añadidos tales como inhibidores de corrosión, biocidas, limpiadores, surfactantes y agentes humectantes.

La inyección de vapor y de agua como métodos de recuperación secundaria de yacimientos son factores que promueven la formación de emulsiones.¹⁶

¹⁶ VALLADARES, Shirley Marfisi; RIVAS, Hercilio; DE INTEVEP-PDVSA, Evaluador. Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. 2005. Tesis Doctoral. Tesis de doctorado. Universidad de los Andes.

1.1.1 Estabilidad de una emulsión. La estabilidad de una emulsión está relacionada con la teoría de la interacción energética entre las partículas como una función de su distancia. Las gotas dispersas en la fase continua poseen una carga eléctrica sobre su superficie. Estas cargas, denominadas primarias, atraen los iones de carga opuesta de la fase continua, que se adhieren fuertemente a las partículas formando la capa adherida o comprimida. Éstos a su vez, atraen a su alrededor otros iones que se adhieren débilmente y constituyen la capa difusa. Debido a lo anterior existe un gradiente o potencial electrostático entre la superficie de la partícula y la solución, llamado Potencial Zeta, el cual es el parámetro más utilizado para describir la propiedad eléctrica de la superficie de la gota de aceite. Entre los factores estabilizantes de la fase dispersa se cuentan a todas las fuerzas o fenómenos que generan repulsión entre las gotas como el potencial Z. Las fuerzas de atracción, en cambio, cumplen un papel opuesto y desestabilizan la gota dispersa, entre ellas la gravedad, el movimiento Browniano y las fuerzas de Van der Waals, que son fuerzas de atracción originadas por acción de dipolos permanentes o inducidos en las partículas.¹⁷

1.1.2 Tratamiento de emulsiones. Entre las posibles soluciones tecnológicas para tratar los problemas de emulsiones, se encuentran los métodos gravitacionales, térmicos, electrostáticos y químicos o combinación de varios de estos. A los productos químicos que se utilizan orientados a la “deshidratación” del petróleo, se les denomina rompedores directos, y a los usados con el fin de tratar o clarificar el agua, se les denomina rompedores inversos.¹⁸

¹⁷ ARIZA QUIROGA, Caterine; GARNICA GOMEZ, Cesar Eduardo. Evaluación del Impacto del Polímero Residual en la Etapa de Deshidratación del Crudo en el Campo Yariguí-Cantagallo (tesis pregrado). Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2017.

¹⁸ PACHON CONTRERAS, Zarith del Pilar; VILLAR GARCÍA, Álvaro. Evaluación de compatibilidad con química de superficie para tratamiento de agua de inyección, efecto de fluidos de producción en facilidades, selección de química de superficie. Piedecuesta, Colombia: Instituto Colombiano del Petróleo, 2016.

- Procesos químicos: Utiliza productos químicos que están diseñados para neutralizar los efectos de los agentes emulsionantes y romper eficazmente la película interfacial, sin la implementación de nuevos equipos o modificaciones del equipo existente¹⁹.
- Proceso Gravitacional: La mayoría de los equipos de tratamiento de aceite depende de la gravedad para separar las gotas de agua de la fase continua de aceite, ya que estas son más pesadas que el volumen de aceite que desplazan. Sin embargo, la gravedad es resistida por una fuerza de arrastre causada por el movimiento descendente de las gotas a través del aceite. Cuando las dos fuerzas son iguales, se alcanza una velocidad constante. Para que este tipo de tratamiento sea efectivo, es necesario dejar el crudo en reposo durante un tiempo determinado²⁰.
- Proceso térmico: El calor acelera la acción química del agente emulsificador de la película que recubre las gotas, la cual es rígida, pero se expande hasta romperse, permitiendo a las gotas combinarse entre sí y sedimentarse. Adicionalmente, el aumento de temperatura reduce la viscosidad de la fase continua y la tensión superficial del agua²¹.

1.2 REVISIÓN DE TRATAMIENTOS PARA EFLUENTES CON POLÍMERO

Los métodos de tratamiento de efluentes aplicados en la industria petrolera se han limitado históricamente a métodos de separación física tales como separadores API,

¹⁹ MOSAYEBI, Amir; ABEDINI, Reza. USING DEMULSIFIERS FOR PHASE BREAKING OF WATER/OIL EMULSION. *Petroleum & Coal*, 2013, vol. 55, no 1.

²⁰ ARNOLD, Ken; STEWART, Maurice. *Surface Production Operations*, Third Edit.: Surface Production Operations. Elsevier, 2008.

²¹ *Ibíd.*, p. 482-609.

coalescedores o hidrociclones. En la mayoría de los casos, estas tecnologías no son eficientes para tratar efluentes con presencia de polímero. En consecuencia, la industria está haciendo esfuerzos cada vez mayores para desarrollar y adoptar tecnologías rentables que sean capaces de manejar y generar fluidos compatibles con las nuevas regulaciones ambientales y restricciones geológicas, para en lo posible reutilizar estas corrientes y así disminuir la captación de agua dulce y evitar vertimientos en cuerpos de agua.

Varios métodos, como la sedimentación por gravedad, la flotación, desemulsificación y la biotecnología se han utilizado para el tratamiento de efluentes de campos petrolíferos. Sin embargo, no existe una tecnología de tratamiento única adecuada para todos los casos de fluidos producidos, ya que las propiedades físicas y químicas de estos dependen de la ubicación geográfica del campo, de la formación geológica con la que el agua producida ha estado en contacto y del tipo de hidrocarburo producido, entre otros²². Por lo tanto, la selección de métodos y tecnologías de tratamientos adecuados depende de varios factores, tales como:

- Características físicas y químicas del agua.
- Disposición que se le vaya a dar al agua (reutilización / descarga).
- Costos.
- Restricciones de espaciamiento de instalación.
- Movilidad de la unidad de tratamiento.
- Durabilidad y facilidad de operación y mantenimiento.
- Subproductos de la corriente de desechos que se vayan a obtener.
- Requisitos previos o posteriores al tratamiento.
- Especificaciones de calidad medioambientales.

²² AL-MAAMARI, Rashid S., et al. Polymer-Flood Produced-Water-Treatment Trials. Oil and Gas Facilities, 2014, vol. 3, no 06, p. 89-100.

La Directiva Marco Europea del Agua (DMA) adoptada en el año 2000 se ha comprometido a "cero descargas" en respuesta a la necesidad de un sistema más protector para combatir la contaminación acuática. Desde 2005, los operadores de petróleo en Noruega acordaron implementar cero descargas nocivas al ecosistema. Para lograr esto, las Asociaciones de Industrias Petroleras de Noruega desarrollaron el factor de impacto ambiental (EIF), que considera todos los contaminantes en el agua producida. De manera similar, la comisión OSPAR ha acordado una descarga cero de contaminantes en el mar. La mayoría de las compañías de petróleo y gas en todo el mundo están trabajando para implementar la "descarga cero" de contaminantes en agua producida.²³

Actualmente, la mayoría de los efluentes generados a nivel mundial en facilidades *on shore* se reinyectan al suelo por medio de pozos de disposición, y por lo tanto, las instalaciones de tratamiento están diseñadas principalmente para remover aceite, grasa dispersa y sólidos suspendidos. En las operaciones *off shore*, debido a que la práctica común es descargar el agua de producción tratada al mar, el principal objetivo del acondicionamiento es reducir aceite y grasas dispersas a niveles aceptables y mitigar los impactos de toxicidad en la fauna y flora acuáticas. En algunos campos gran parte del agua producida se reinyecta en el yacimiento para mantenimiento de presión y en otros se utiliza para la generación de vapor en proyectos de recuperación mejorada (EOR).²⁴

Debido a las diferentes limitaciones que se han presentado respecto a los elevados costos y la incertidumbre de efectividad con las nuevas tecnologías junto con la escasez de agua potable, se está buscando que la industria de hidrocarburos, por medio de la investigación, pueda llegar a desarrollar o mejorar las alternativas para manejar los grandes volúmenes de agua producida con presencia de contaminantes

²³ IGUNNU, Ebenezer T.; CHEN, George Z. Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 2012, vol. 9, no 3, p. 157-177.

²⁴ AL-MAAMARI. *Op. cit.*, p 89.

químicos.²⁵ Hay varios métodos físicos, químicos, biológicos y tecnologías avanzadas propuestas para el tratamiento de efluentes con presencia de polímero, las cuales deben ser aplicadas, solas o combinadas para lograr mejores resultados.

1.3 TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO²⁶

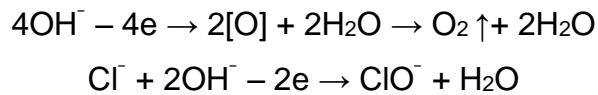
El método electroquímico es un tipo de tratamiento de aguas residuales amigable con el medio ambiente y es ampliamente utilizado en campo, posee ventajas que muchos procesos tradicionales no presentan; tiene fuerte capacidad de tratamiento, pocos impactos de contaminación, es multifuncional, fácil de controlar y requiere de una pequeña área de trabajo. Esta tecnología se investigó en el campo petrolífero de Bohai, costa afuera en China. Se utilizó un electrodo inerte y una fuente de alimentación de corriente directa (DC) con baja corriente y baja tensión (Voltaje \leq 30 V y Corriente \leq 120 A). Bajo estas condiciones se presentan dos tipos de reacción primaria en el electrodo.

a) Flotación electrolítica: Se debe a la disociación del agua y a la oxidación electrolítica de otras sustancias, produce micro burbujas de H₂ y O₂ de tamaño de 20 a 50 μ m y baja densidad en la superficie del electrodo. Estas micro burbujas, gracias a su fuerte capacidad de adsorción y capacidad de carga flotante pueden absorber rápidamente gotas de aceite emulsionado y sólidos en suspensión. De esta manera se forman grumos que flotan a la superficie del agua, mejorando la eficiencia en la eliminación de aceite y separación por flotación.

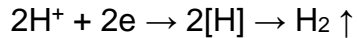
²⁵ HUSSAIN, A., et al. Advanced technologies for produced water treatment and reuse. En IPTC 2014: International Petroleum Technology Conference. 2014.

²⁶ YANG, Mengying, et al. Field Test of Electrochemical Degradation and Oil-Removal Technology Used the Treatment of Wastewater Containing Polymer in Offshore Oilfield. Journal of Water Resource and Protection, 2015, vol. 7, no 17, p. 1409.

Reacción anódica:



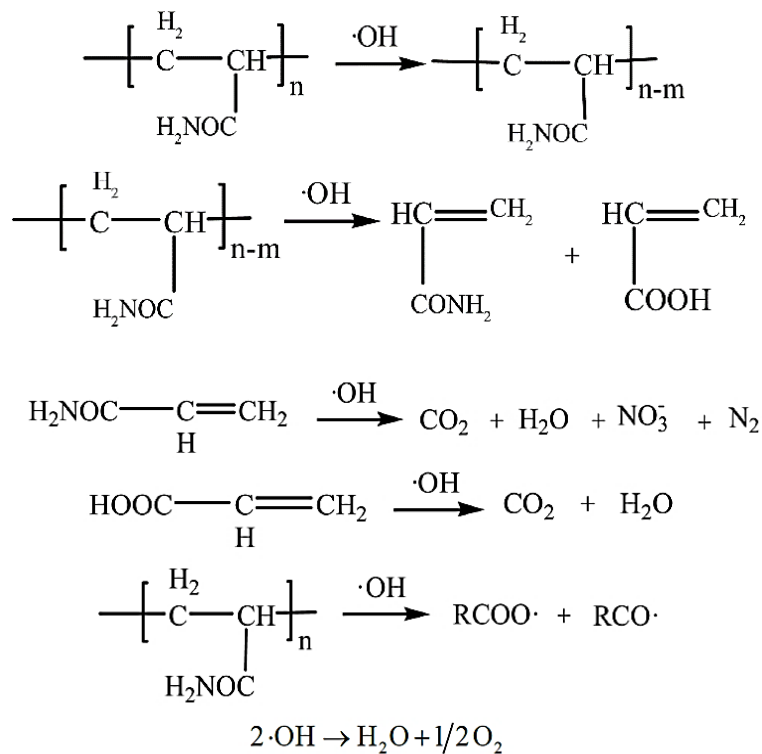
Reacción catódica:



b) Reacciones redox electrolíticas: Son reacciones de oxidación sobre las reacciones anódicas y de reducción sobre el cátodo. Los radicales libres ($\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$, $\bullet\text{O}_2$) y sustancias oxidantes fuertes (O_3 , H_2O_2 , ClO^-) producidas durante el proceso electrolítico oxidan y degradan el polímero y el aceite emulsionado. Este proceso es irreversible. Por ejemplo, el radical libre activo ($\bullet\text{OH}$) producido actúa sobre el polímero residual PAM con una reacción de oxidación y una reacción en cadena de radicales libres que da como resultado la degradación parcial o completa del polímero.

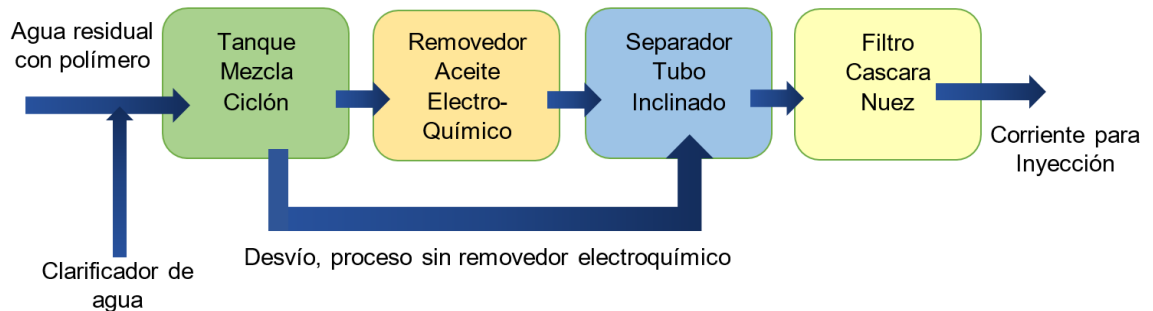
Adicionalmente, durante el rompimiento del enlace molecular del polímero PAM, algunos radicales libres orgánicos ($\text{RCOO}\bullet$, $\text{RCO}\bullet$) se pueden producir y contribuir a la degradación del polímero, las moléculas de polímero PAM se oxidan a moléculas más pequeñas, monómero de acrilamida, ácido acrílico y otros grupos pequeños. De la misma manera, algunas moléculas o grupos pueden degradarse adicionalmente en CO_2 , H_2O , NO_3^- y N_2 para completar la degradación del polímero.

La reacción de degradación del polímero PAM es la siguiente:



1.3.1 Esquema y características de la prueba. La prueba se realizó en la plataforma CEPK del campo petrolífero SZ36-1, en una planta de tratamiento con capacidad de 63 bbl/d. En la Figura 5 se observan los equipos unitarios utilizados en el montaje de la prueba.

Figura 5. Diagrama de flujo del proceso en la planta de tratamiento electroquímico campo SZ36-1



Fuente: Process flow chart of wastewater containing polymer treatment plant. En Journal of Water Resource and Protection, por Yang, M., Li, Q., Yin, X., Zhai, L., & Jing, B. 2015, Beijing, China: Scientific Research Publishing. p. 1411

El contenido de aceite en los efluentes con polímero fue de aproximadamente 4.000-5.000 mg/L a una temperatura de 60°C (140°F). Se utilizó el clarificador de agua BHQ-04; el tiempo de residencia en el removedor de aceite electroquímico y el separador de tubo inclinado, fue de 20 minutos para ambos equipos. Es importante mencionar que también se realizaron pruebas sin el removedor de aceite electroquímico, para comparar el rendimiento de los procesos con y sin el equipo, como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Procesos específicos para cada prueba.

Proceso	Especificaciones del proceso
Proceso 1	Agua residual con polímero + Clarificador de agua BHQ-04 → Tanque de mezcla dosificación ciclón → Removedor de aceite electroquímico → Separador de tubo inclinado → Filtro de cascara de nuez → Agua filtrada
	Dosificación del clarificador de agua: 0 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 150 mg/L
Proceso 2	Agua residual con polímero + Clarificador de agua BHQ-04 → Tanque de mezcla dosificación ciclón → Separador de tubo inclinado → Filtro de cascara de nuez → Agua filtrada
	Dosificación del clarificador de agua: 150 mg/L, 200 mg/L

Fuente: Journal of Water Resource and Protection.

Las muestras analizadas fueron captadas de diferentes conexiones incluyendo la muestra sin tratar, por ejemplo, a la salida del removedor electroquímico de aceite, a la salida del separador de tubo inclinado y por último a la salida del filtro de cáscara de nuez. Las muestras de agua filtrada se usaron para el análisis de diámetro de partícula, contenido de sólidos suspendidos y turbidez. Los métodos de análisis se basaron en la norma: "Estándar de calidad del agua y práctica para el análisis de aguas de inyección de campos petrolíferos en yacimientos clásticos" (SY/T5329-2012, China).

1.3.2 Resultados del estudio. Los resultados del experimento se muestran en las Tablas 3 y 4. Para los dos procesos con y sin removedor de aceite electroquímico.

Tabla 3. Contenido de aceite y calidad del agua en el Proceso 1 (con separador electroquímico).

Dosis Clarificador BHQ-04 (mg/L)	Tiempo Proceso (min)	Contenido de aceite en diferentes conexiones (mg/L)				Apariencia Agua Filtrada
		Muestra Agua sin tratar	Salida Removedor Aceite Electroquímico	Salida Separador Tubo Inclinado	Salida Filtro Cascara Nuez	
0	30	4180	70	85	11	Limpia y transparente
	60	4180	64	73	9	
50	30	3960	65	56	10	
	60	3960	54	44	11	
100	30	4140	62	39	18	
	60	4140	45	41	13	
150	30	4140	42	48	12	
	60	4140	41	37	8	

Fuente: Journal of Water Resource and Protection.

La Tabla 3 muestra la eficiencia de eliminación de aceite cuando el proceso de tecnología electroquímica es implementado. Se puede evidenciar que el contenido de aceite en todas las muestras de agua filtrada fue menor a 20 mg/L con apariencia clara y transparente. Sin el clarificador de agua BHQ-04, los contenidos de aceite a la salida del separador electroquímico y el separador de tubo inclinado fueron de 64-70 mg/L y 73-85 mg/L respectivamente, que son significativamente más altos que las muestras con clarificador de agua. Se puede inferir que sin el clarificador aumentaría la contaminación de los medios filtrantes y la carga de funcionamiento.

La Tabla 4 muestra los resultados de las pruebas del proceso sin tecnología electroquímica. El contenido de aceite y la turbidez de las muestras presentaron una tendencia descendente con el clarificador de agua BHQ-04 de 150 - 200 mg/L. En la tabla se puede observar que, al incrementar la dosis de clarificador, probablemente se puede mejorar la calidad del agua y la separación de las fases. Sin embargo, aumentar la cantidad de clarificador para tratar el efluente aumentaría de manera casi directa los costos, y por otra parte, la cantidad creciente de lodo viscoelástico, lo que puede causar bloqueo a los procesos siguientes. Las muestras de agua filtrada con un contenido de aceite de 100 mg/L no pueden alcanzar el estándar de calidad para el agua de inyección. El análisis comparativo de los procesos muestra que la tecnología electroquímica ofrece una mejor eficiencia en la eliminación de aceite.

Tabla 4. Contenido de aceite y calidad del agua en el proceso 2.

Dosis clarificador BHQ-04 (mg/L)	Tiempo estabilidad del proceso (min)	Contenido de aceite en diferentes conexiones (mg/L)			Turbidez a la salida del tubo inclinado (NTU)	Apariencia del agua filtrada
		Muestra Agua sin tratar	Salida Separador de tubo inclinado	Salida Filtro de cascara de nuez		
150	30	4430	210	118	141	Amarillo pálido y opaco
	60		160	112	129	
200	30	4220	121	106	89	
	60		113	10	81	

Fuente: Journal of Water Resource and Protection.

1.3.3 Comparación de la calidad del agua filtrada. Los resultados de la investigación mostraron que aproximadamente el 95 % del diámetro de partícula de las muestras de agua filtrada fue inferior a 7,89 μm y el diámetro promedio de partículas igual a 2,26 μm cuando se aplicó tanto el clarificador como el separador de aceite electroquímico. Por otra parte, cuando no se agregó clarificador a las muestras en el proceso 1, el tamaño final de partícula resultó mayor, con lo que se puede evidenciar el buen efecto sinérgico entre ambos métodos.

Por el contrario, en el proceso 2, el 95 % de las partículas de las muestras de agua filtrada presentaron un diámetro de 121,5 μm y un diámetro medio de 87,1 μm . El contenido de sólidos suspendidos también fue evaluado y los resultados obtenidos se pueden ver en la Tabla 5.

Tabla 5. Resultados del análisis de sólidos suspendidos, después del filtrado para los dos procesos.

Proceso	Proceso 1				Proceso 2	
Dosis BHQ-04 mg/L	0	50	100	150	150	200
Contenido Sólidos Suspendidos mg/L	4,84	2,04	2,09	1,39	15,52	13,79

Fuente: Journal of Water Resource and Protection.

En el proceso 2 se puede ver que el contenido de sólidos en suspensión varía de 15,52 mg/L a 13,79 mg/L. En el proceso 1 se puede notar la eficiencia de los tratamientos trabajando conjuntamente, el contenido de sólidos en suspensión con el clarificador de agua BHQ-04 de 50 y 150 mg/L fue de 2,04 y 1,39 mg/L respectivamente, mientras que sin el clarificador de agua fue 4,84 mg/L, lo que indica que el uso del clarificador de agua contribuye a mejorar la calidad del agua.

1.3.4 Análisis y viabilidad de la tecnología. En la plataforma costa afuera CEPK se utiliza para el tratamiento de aguas residuales que contienen polímero, el clarificador de agua BHQ-04 con una dosificación de 380 mg/L. Pese a esto, las muestras de agua filtrada no alcanzan el estándar de calidad de agua de inyección y el lodo viscoelástico que se produce por la adición del reactivo causa bloqueo a los procesos siguientes después de operar durante un período. Utilizar el proceso de tecnología electroquímica junto con el clarificador de agua BHQ-04 con una concentración de 50 mg/L, permitió mejorar el tratamiento de las aguas residuales con un consumo de energía de tan sólo 2 kW·h por metro cúbico (8,4 bbl) de efluente; y logró que el contenido de aceite, el diámetro medio de las partículas y el contenido de sólidos en suspensión de las muestras de agua filtrada fueran inferiores a 11 mg/L, 2,26 µm y 2,04 mg/L, respectivamente.

Los resultados de las pruebas mostraron que la aplicación tecnología combinada de tratamiento electroquímico con clarificador de agua disminuyó en un 86,8 % el costo del agente, con una tasa de eliminación de aceite del 98 % y redujo la dosis de clarificador necesaria para el tratamiento, lo que a su vez disminuyó la presencia de lodos viscoelásticos, garantizando el funcionamiento regular de los procesos posteriores. Además demostró que puede degradar el polímero, así como eliminar el aceite emulsionado, disminuir el contenido de aceite, la turbidez, el diámetro medio de las partículas y el contenido de sólidos en suspensión, permitiendo que las muestras de agua tratada alcanzaran el estándar de calidad del agua de inyección.²⁷

1.4 SEPARADOR DE AGUA Y ACEITE DE FLUJO CRUZADO²⁸

En el campo Daqing en China se analizó un tratamiento para mejorar la remoción de aceite en los efluentes producidos a partir de inyección de polímeros, se utilizó un separador de flujo cruzado de aceite y agua, con secciones de coalescencia y separación, con el que se realizaron pruebas a escala piloto y a nivel industrial. En Daqing se producen alrededor de 60 millones de toneladas de agua cada año asociadas a la inyección de polímeros. Dados los grandes volúmenes de agua que se producen en el campo, es necesario tratar el agua con el fin de conseguir las características necesarias para su reinyección. Se hicieron algunas simulaciones experimentales, cuyos resultados mostraron que el tamaño pequeño de las gotas de aceite era la razón principal que causaba dificultades en el tratamiento de los efluentes. Además, como la mayor parte del polímero permanece en el agua producida, la viscosidad del agua residual era muy alta y aumentaba la dificultad de la separación de las fases.

²⁷ YANG. Op. cit., p. 1414.

²⁸ DENG. Op. cit., p. 207.

1.4.1 Características de los estudios preliminares. En la Tabla 6 se presentan las características del agua producida en el campo Daqing. Con base en estas propiedades, los investigadores sintetizaron el agua producida del campo. Se utilizó polímero (HPAM) de S.N.F. Company (Francia) con un peso molecular promedio de $2,72 \times 10^6$ Da y un grado de hidrólisis de aproximadamente 25-30 %. Se usó un surfactante comercial ORS-41 de Witco Company (US) con un componente principal de alquil benceno sulfonato. Las concentraciones de sales en la salmuera fueron las siguientes:

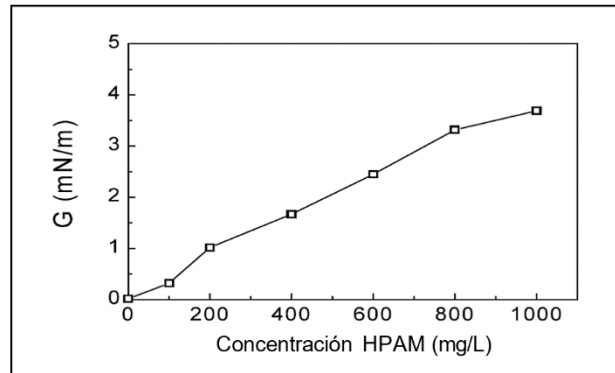
[NaCl] = 1,523 mg/L, [NaHCO₃] = 2,820 mg/L, [Na₂CO₃] = 168,7 mg/L,
 [Na₂SO₄] = 10,5 mg/L, [CaCl₂] = 56,9 mg/L, [MgCl₂ · 6H₂O] = 35,5 mg/L.

Tabla 6. Calidad del agua producida por inyección de polímeros en Daqing.

Propiedad	Valor
Diámetro medio gotas aceite (µm)	3-5
Concentración de aceite (mg/L)	<2.000
Concentración HPAM (mg/L)	312-630
Peso Molecular HPAM ($\times 10^4$)	200-500
Temperatura (°F)	107,6-113
Viscosidad (cP)	1,533
Contenido de agua (%)	<0,5

La concentración residual de aceite depende del grado de coalescencia de las gotas de aceite en el agua producida. En la medida que más gotas de aceite se unan, menor será el contenido de aceite residual. Cuando dos gotas de aceite se aproximan, se forma una fina película acuosa entre las superficies de las gotas: esta debe romperse para que se unan en una sola gota. Por lo tanto, la resistencia de la película de agua, determina el grado de dificultad para la coalescencia de las gotas de aceite.

Figura 6. Efecto de la concentración de polímero HPAM en la elasticidad interfacial “G”.



Fuente: Deng, S., Bai, R., Chen, J., Jiang, Z., Yu, G., Zhou, F., & Chen, Z. Effect of HPAM concentration on interfacial elasticity. En *Journal Separation and Purification Technology*, 2002, China: Elsevier. p. 211

Como se muestra en la Figura 6, la elasticidad interfacial incrementó con el aumento de la concentración de polímero, lo que indica que el polímero aumentaba la dificultad de coalescencia de las gotas de aceite. Esto explica por qué el agua producida de las inyecciones de polímero es más difícil de tratar.

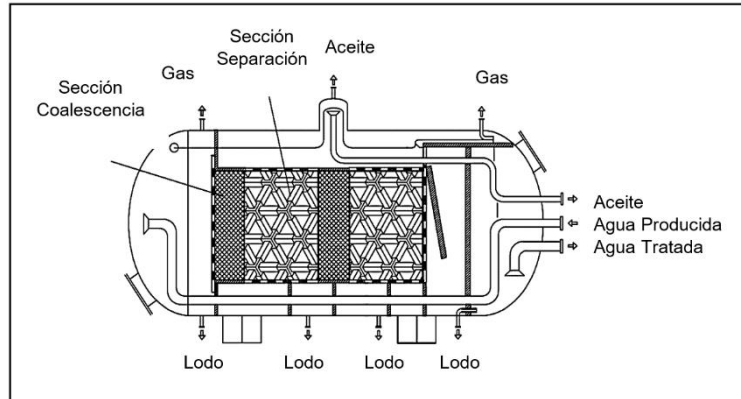
1.4.2 Efecto del polímero residual HPAM en la separación aceite-agua. Los resultados experimentales industriales mostraron que cuando la concentración de aceite era inferior a 100 mg/L, el tiempo de retención en los tanques de sedimentación para agua producida de inyección de polímeros fue de 12 h, mientras que para inyección de agua fue de 4 h. El diámetro medio inicial de las gotas de aceite en el agua producida a partir de inyección de polímeros era muy pequeño (3,55 μm), en contraste con efluentes de inyección de agua (34,57 μm). Por lo tanto, es evidente que la presencia de polímero en el efluente ocasiona tamaños de gota de aceite muy pequeños.

El polímero a veces puede flocular gotas de aceite y mejorar la coalescencia. A menor concentración de polímero, el efecto de floculación es más significativo que el efecto de la viscosidad, y por lo tanto mejora la separación aceite-agua. Por esta razón, el polímero en ocasiones no debe ser visto como un problema, si la concentración no es demasiado alta.

1.4.3 Principios del separador de aceite y agua de flujo cruzado. Los principios operativos de todos los separadores son permitir que las gotas de aceite se eleven a la superficie de una placa donde se produzca la coalescencia para que se formen gotas de aceite más grandes y se facilite la separación. Con el fin de mejorar la coalescencia de las gotas de aceite y reducir el tiempo de retención, Daqing Oilfield Limited Company, junto con investigadores de la Universidad Nacional de Singapur y la Universidad de Tsinghua de Beijing, mejoraron el diseño y funcionamiento del Interceptor de Placas Corrugadas (CPI), mediante la incorporación de un separador aceite-agua de flujo cruzado con dos secciones de coalescencia y separación como se muestra en la Figura 7, con el fin de lograr mejor remoción de gotas de aceite de tamaño muy pequeño.

En el equipo diseñado, el agua producida pasa primero a través de la sección de coalescencia donde pequeñas gotas de aceite se unen para formar gotas más grandes y fluir subsiguientemente con el agua hacia la sección de separación, donde el lodo, el aceite y el agua se separan exitosamente.

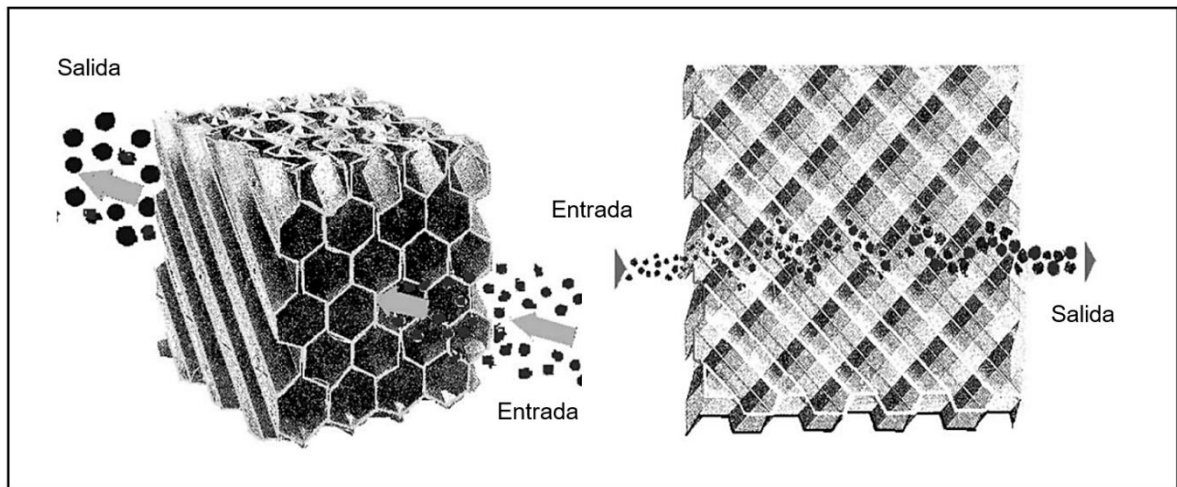
Figura 7. Esquema del separador de flujo cruzado de aceite y agua.



Fuente: Deng, S., Bai, R., Chen, J., Jiang, Z., Yu, G., Zhou, F., & Chen, Z. Schematic illustration of crossflow oil–water separator. En *Journal Separation and Purification Technology*, 2002, China: Elsevier. p. 212

1.4.4 Principio de la sección de coalescencia. En este estudio, las placas de coalescencia del equipo se construyeron con una serie de placas de polipropileno trapezoidal que se cruzaron entre sí, como puede verse en la Figura 8. Cuando una corriente pasa a través de las placas, cambia el tamaño y la dirección del canal a lo largo de la dirección de flujo de líquido, y la velocidad de la corriente. El patrón de flujo obtenido en forma sinusoidal aumenta la colisión entre las gotas de aceite y las placas de coalescencia. La adición de la sección de coalescencia en el equipo aceleró la aglomeración de las gotas de aceite más pequeñas, ya que al ser hidrófobas las placas, rechazan el agua y atraen las gotas de aceite a su superficie, donde tendrán un mayor contacto y una más rápida coalescencia.

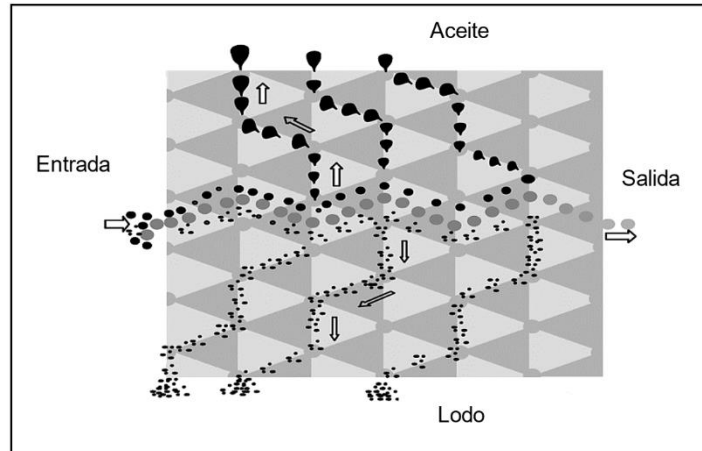
Figura 8. Sección de coalescencia en separador de flujo cruzado, estructura tridimensional y flujo en la sección de coalescencia



Fuente: Deng, S., Bai, R., Chen, J., Jiang, Z., Yu, G., Zhou, F., & Chen, Z. Schematic illustration of coalescence section in crossflow oil–water separator. Three-dimensional structure and flow state of wastewater in coalescence section. En *Journal Separation and Purification Technology*, 2002, China: Elsevier. p. 213

1.4.5 Principio de sección de separación. Las placas de separación consisten en una serie de placas de hexaedros. La corriente líquida fluye a través de grandes, medianos y pequeños canales en serie, donde la velocidad y el flujo cambian continuamente, el esquema se muestra en la Figura 9. Esto produce flujo laminar y así las gotas de aceite pueden colisionar y unirse más. El patrón de flujo del interceptor de placas paralelas convencional (PPI) es principalmente hacia arriba o hacia abajo, generando que el flujo de aceite, agua y lodo sean en la misma dirección, lo que es desfavorable para la separación agua-aceite. En contraste, el separador aceite-agua de flujo cruzado, evita que esto se presente y así mejora el rendimiento de separación.

Figura 9. Sección de separación en separador de flujo cruzado

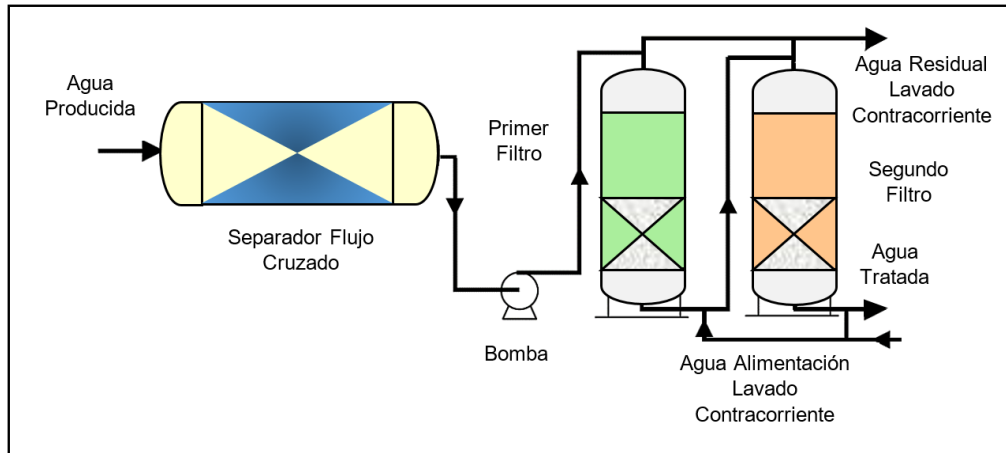


Fuente: Deng, S., Bai, R., Chen, J., Jiang, Z., Yu, G., Zhou, F., & Chen, Z. Schematic illustration of separation section in crossflow oil–water separator. En *Journal Separation and Purification Technology*. 2002, China: Elsevier. p. 213

1.4.6 Ensayos experimentales y resultados. Para probar la eficiencia real del separador se realizaron una serie de pruebas experimentales. La Figura 10 muestra la configuración global utilizada en el estudio. El agua producida fluyó primero a través del separador de flujo cruzado y después por medio de dos filtros de múltiples capas. Se determinó el contenido de aceite de las aguas residuales en la entrada y en la salida del separador.

Hubo muchos factores, incluyendo el tamaño de las gotas de aceite, la concentración inicial de aceite y el tiempo de retención, que afectaron el rendimiento del separador de aceite y agua de flujo cruzado. Entre estos factores, el tiempo de residencia fue uno de los aspectos más importantes, ya que la eficiencia del separador aumentaba proporcionalmente con el aumento de este parámetro.

Figura 10. Montaje experimental para el tratamiento de agua producida con polímero, por medio de un separador de flujo cruzado



Fuente: Deng, S., Bai, R., Chen, J., Jiang, Z., Yu, G., Zhou, F., & Chen, Z. Schematic illustration of separation section in crossflow oil–water separator. En *Journal Separation and Purification Technology*. 2002, China: Elsevier. p. 214

En este estudio, el tiempo de retención del separador fue de 30 min. En las pruebas a escala piloto, las dimensiones del separador fueron de 1,0 x 1,5 m y la capacidad de tratamiento del separador fue de 1,0 m³/h (6,29 bbl/h). La concentración de polímero en el agua producida fue de 406 mg/L y su viscosidad fue de 0,83 cP. Después de las pruebas piloto, se llevaron a cabo pruebas a escala industrial. Debido al mayor volumen de agua que se iba a tratar, fue necesario hacer algunas modificaciones. El tamaño del separador fue de 4,0 x 12,5 m, y su capacidad de tratamiento fue de 70 m³/h (440,29 bbl/h). Los resultados a nivel industrial se muestran en la Tabla 7.

La concentración final de aceite después de pasar por los dos filtros fue inferior a 4,9 mg/L y la concentración de sólidos fue menor a 2,7 mg/L. Estos resultados permitieron que el agua tratada cumpliera con los criterios de reinyección para estratos de baja permeabilidad en el yacimiento de Daqing. En conclusión, la sección de separación disminuyó el tiempo de aglomeración de las gotas de aceite

y la concentración de aceite pudo reducirse por debajo de 100 mg/L. De este modo, el separador de aceite y agua de flujo cruzado se utilizó para sustituir los tanques de sedimentación y los tanques de floculación en el sistema de tratamiento de agua producida en el campo petrolífero de Daqing.²⁹

Tabla 7. Resultados experimentales a nivel industrial del tratamiento de agua producida con el separador de agua y aceite de flujo cruzado.

Concentración de Aceite (mg/L)	1	2	3	4	5	6	7
Agua Producida sin Tratar	1300	990	2400	580	1005	1730	1440
Después del Separador de Flujo Cruzado	69	54	81	93	61	86	72
Después del Segundo Filtro	3,5	2,9	4,9	3,7	3,9	4,4	4,7

Fuente: Journal Separation and Purification Technology.

1.5 CLARIFICADORES PARA TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES PRODUCIDAS A PARTIR DE INYECCION DE POLÍMEROS³⁰

Las aguas residuales producidas por inyección de polímeros son típicamente una emulsión aceite en agua (O/W). El contenido de polímero residual de poliácridamida parcialmente hidrolizada HPAM en el agua de producción, generalmente es inferior a 10.000 mg/L. Los floculantes (clarificadores) más utilizados para el tratamiento de

²⁹ DENG. Op. cit., p. 215.

³⁰ZHANG, Jian, et al. Comparison of performances of different types of clarifiers for the treatment of oily wastewater produced from polymer flooding. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2015, vol. 93, no 7, p. 1288-1294.

efluentes son polímeros catiónicos, tales como el copolímero de acrilamida (AM) y cloruro de amonio acrililoxietil trimetil (DAC) (PAM-DAC). Sin embargo, los flóculos de polímeros catiónicos son muy viscosos. En las plantas de tratamiento, estos flóculos pueden adherirse a la tubería y a los filtros, lo que puede reducir la eficiencia del tratamiento. Por lo tanto, es importante encontrar un tipo de clarificador no catiónico que sea efectivo en la remoción de aceite y que simultáneamente evite la producción de flóculos viscosos. En este estudio, se utilizaron dos tipos de clarificadores. Uno fue un polímero catiónico (copolímero de acrilamida y cloruro de acrililoxietil trimetilamonio) PAM-DAC y el otro un poliéter no iónico (polietilenimina polioxilalquilada) PEI11. El polímero PAM-DAC fue suministrado por SNF Corp., con peso molecular promedio de 7×10^6 Da y densidad catiónica 35 % mol. El clarificador PEI11 se sintetizó en laboratorio. El agua residual con polímero se obtuvo de un campo petrolífero costa afuera en China, con un contenido de poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM de 280 mg/L y la fase acuosa fue de 1.0 % en peso de solución de NaCl.

1.5.1 Descripción del procedimiento. En un recipiente de vidrio se añadieron 20 mL de efluente con polímero a una temperatura determinada. Posteriormente, se adicionó clarificador con agitación constante durante varios minutos seguido de un tiempo de reposo de 5 min. Por último, se observó la calidad del agua y se midió el contenido de aceite en el agua. Las mediciones del potencial zeta se realizaron en un Brookhanven Zeta PALS (Brookhanven Corp., EE.UU.). Se midió la tensión interfacial (IFT) con un tensiómetro de goda giratoria (Modelo TX500, CNG USA CO). El contenido de aceite en el agua fue determinado por un OilTech121A, Environ Lab & Tech Inc, EE.UU.

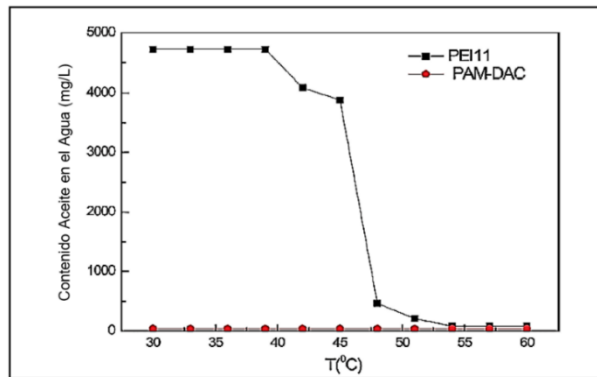
1.5.2 Resultados y discusión de la investigación. En la Figura 11 se muestra el efecto de la temperatura en el desempeño de los clarificadores PAM-DAC y PEI11; las demás características de la prueba se presentan en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones de la prueba efecto de la temperatura.

Dosificación (mg/L)	Velocidad de agitación (rpm)	Tiempo de agitación (min)
300	300	10

La temperatura no afectó el rendimiento de eliminación de aceite de PAM-DAC y el contenido de aceite después del tratamiento con este clarificador llegó a ser de 40 mg/L. Sin embargo, sí tuvo una gran influencia en el rendimiento de PEI11, por ejemplo, cuando la temperatura superó 45 °C (113°F), el contenido de aceite en el agua disminuyó, pero cuando la temperatura llegó a ser 54°C (129,2°F) o más, el contenido de aceite tendió a permanecer inalterado en 80 mg/L.

Figura 11. Efecto de la temperatura en el rendimiento de los clarificadores PAM-DAC y PEI11.



Fuente: Zhang, J., Jing, B., Tan, G., Zhai, L., Fang, S. and Ma, Y. Effect of stirring speed on the performances of PAM-DAC and PEI11 (T=60 °C, dosage=300 mg/L, and stirring time=10 min). 2015, China: Wiley Online Library. p. 1291

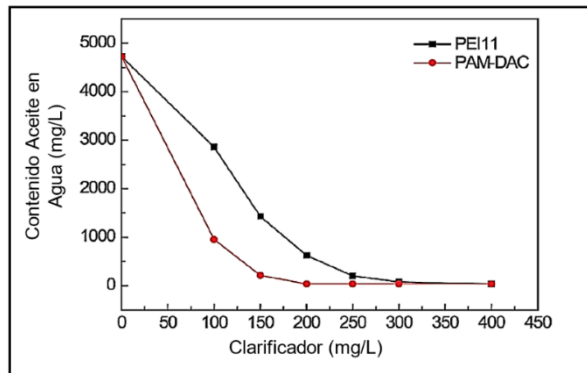
La Figura 12 muestra el efecto de la dosificación sobre el desempeño de PAM-DAC y PEI11, las demás características de la prueba se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones de la prueba efecto de la dosificación.

Temperatura (°C)	Velocidad de agitación (rpm)	Tiempo de agitación (min)
60	300	10

Se puede observar que el contenido de aceite en el agua disminuyó con el aumento de la dosificación de clarificador. Para dosis de PAM-DAC mayores a 200 mg/L, el contenido de aceite en el agua tendió a permanecer sin cambios a un valor de 40 mg/L. Para lograr este mismo resultado con PEI11, la dosificación de clarificador necesaria fue de 400 mg/L.

Figura 12. Efecto de la dosificación en el rendimiento de los clarificadores PAM-DAC y PEI11.



Fuente: Zhang, J., Jing, B., Tan, G., Zhai, L., Fang, S. and Ma, Y. Effect of stirring speed on the performances of PAM-DAC and PEI11 (T=60 °C, dosage=300 mg/L, and stirring time=10 min). 2015, China: Wiley Online Library. p. 1291

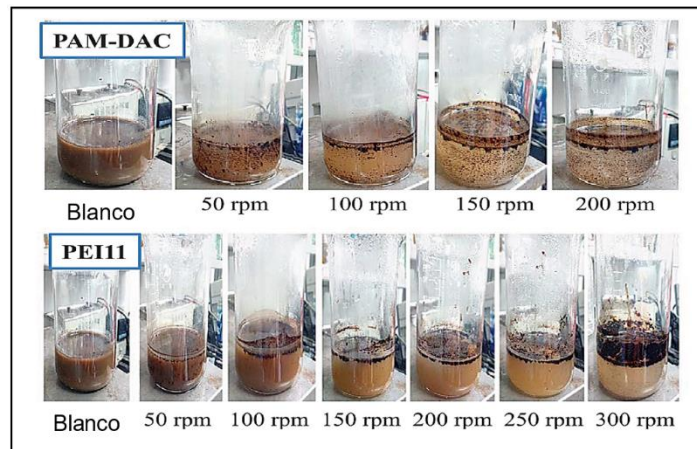
La Figura 13 muestra el efecto de la velocidad de agitación sobre el desempeño de PAM-DAC y PEI11; las demás características de la prueba se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10. Condiciones de la prueba efecto velocidad de agitación.

Temperatura (°C)	Dosificación (mg/L)	Tiempo de agitación (min)
60	300	10

Se puede observar que el contenido de aceite en el agua disminuyó con el incremento en la velocidad de agitación. Para “limpiar” el agua con PEI11 se necesitaron 300 rpm, en cambio con PAM-DAC sólo se necesitaron 150 rpm. Como se puede ver, los flóculos de PAM-DAC y PEI11 fueron diferentes. En la fase acuosa había gran cantidad de flóculos PAM-DAC y se adherían al recipiente; sólo unos flóculos flotaban sobre el agua, lo que indicó que estos eran viscosos. En contraste, los flóculos de PEI11 no se adherían al beaker, no eran viscosos, flotaron sobre el agua y no había flóculos en la fase acuosa.

Figura 13. Efecto de la velocidad de agitación en el rendimiento de los clarificadores PAM-DAC y PEI11.



Fuente: Zhang, J., Jing, B., Tan, G., Zhai, L., Fang, S. and Ma, Y. Effect of stirring speed on the performances of PAM-DAC and PEI11 (T=60 °C, dosage=300 mg/L, and stirring time=10 min). 2015, China: Wiley Online Library. p. 1291

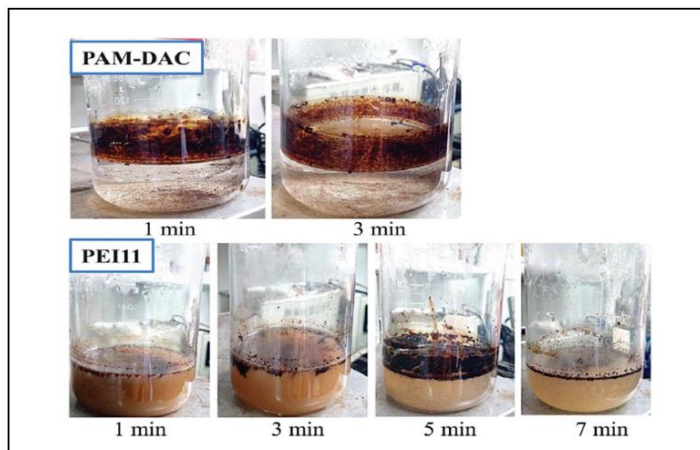
La Figura 13 muestra el efecto del tiempo de agitación sobre el desempeño de PAM-DAC y PEI11; las demás características de la prueba se presentan en la Tabla 11.

Tabla 11. Condiciones de la prueba efecto del tiempo de agitación

Temperatura (°C)	Dosificación (mg/L)	Velocidad de agitación (rpm)
60	300	300

Para “limpiar” el agua con el clarificador PAM-DAC sólo se requirió de un minuto, mientras que con PEI11 fueron necesarios 5 min.

Figura 14. Efecto del tiempo de agitación en el rendimiento de los clarificadores PAM-DAC y PEI11.



Fuente: Zhang, J., Jing, B., Tan, G., Zhai, L., Fang, S. and Ma, Y. Effect of stirring time on the performances of PAM-DAC and PEI11 (T=60 °C, dosage=300 mg/L, and stirring speed=300 rpm). 2015, China: Wiley Online Library. p. 1291

1.5.3 Investigación de los mecanismos de floculación de PAM-DAC y PEI11.

La Tabla 12 enumera los potenciales zeta de las gotas de aceite en el agua producida con polímero antes y después de la adición de los clarificadores PAM-DAC y PEI11 con una dosificación de 300 mg/L, velocidad de agitación 300 rpm y tiempo de agitación 10 min a diferentes temperaturas.

Tabla 12. Potenciales Zeta de las gotas de aceite en el agua producida antes y después de la adición de los clarificadores.

Temperatura °C	30	40	50	60
Blanco (mV)	-22,07	-21,65	-21,46	-20,18
PAM-DAC (mV)	17,89	18,01	17,34	16,28
PEI11 (mV)	-18,31	-18,21	-17,13	-16,73

Fuente: Journal Separation and Purification Technology.

La Tabla 13 enumera los potenciales zeta después de la adición de los clarificadores PAM-DAC y PEI11 a diferentes dosificaciones, a una temperatura de 60°C (140°F), velocidad de agitación 300 rpm y tiempo de agitación 10 min. Antes de añadir el clarificador, el potencial zeta era negativo, lo que significa que la superficie de las gotas de aceite era electronegativa. Después de la adición de PAM-DAC, cuando la dosis aumentó a 200 mg/L, el potencial zeta cambió a positivo. Esto demuestra que la carga negativa en la superficie de la gota de aceite ha sido neutralizada por PAM-DAC a una dosificación de 200 mg/L.

Tabla 13. Potenciales Zeta de las gotas de aceite en el agua producida después de la adición de los clarificadores.

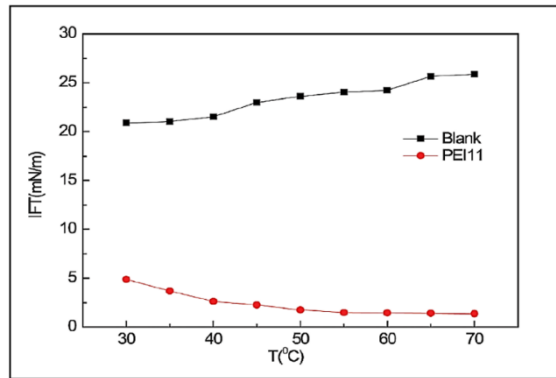
Dosificación (mg/L)	100	150	200	250	300	400
PAM-DAC (mV)	-19,02	-16,30	15,58	17,03	17,89	19,90
PEI11 (mV)	-20,11	-20,21	-18,13	-17,03	-16,73	-16,03

Fuente: Journal Separation and Purification Technology.

Los resultados indican que PAM-DAC puede absorber en las gotas de aceite y cambiar su carga eléctrica. El mecanismo de floculación de PAM-DAC puede ser el siguiente: debido a que las gotas de aceite y el polímero residual HPAM son aniónicos, el polímero catiónico (clarificador PAM-DAC) puede reducir fácilmente la estabilidad de las gotas de aceite con neutralización de carga electrostática y así puentear la gota de aceite. La neutralización de la carga electrostática no se vio afectada por la temperatura. Por lo tanto, la temperatura no tuvo mayor incidencia en el rendimiento de PAM-DAC.

Después de la adición de PEI11, el potencial zeta se mantuvo negativo a diferentes temperaturas y dosis. De acuerdo con este resultado y la estructura de PEI11, se puede confirmar que el mecanismo de floculación de PEI11 no fue la neutralización de carga electrostática. Debido a que el agua producida con contenido de polímero es una emulsión aceite en agua (O/W), el clarificador PEI11 puede ser considerado un desestabilizador no iónico, y su mecanismo de floculación puede ser la desemulsificación. Para que un desemulsificador sea eficiente debe tener una buena actividad interfacial y ser capaz de reducir la resistencia de la película de una interfaz. La Figura 15 muestra la tensión interfacial a diferentes temperaturas. La tensión disminuyó con la adición de PEI11 y con el incremento de temperatura, en comparación con una muestra en blanco donde no varió la tensión interfacial.

Figura 15 Tensión interfacial de PEI11 a diferentes temperaturas (CPEI11 300 mg/L).



Fuente: Zhang, J., Jing, B., Tan, G., Zhai, L., Fang, S. and Ma, Y. 2 IFT of PEI11 at different temperatures (CPEI11=300 mg/L), 015, China: Wiley Online Library. p. 1293

Esto indicó que el clarificador PEI11 tiene una buena actividad interfacial y puede llegar fácilmente a la interfaz a altas temperaturas. El mecanismo de desemulsificación puede explicar la diferencia entre el comportamiento de floculación de PEI11 y PAM-DAC. Los procesos de desemulsificación tienen tres etapas principales: difusión, adsorción y floculación (o coalescencia), que requieren más tiempo para actuar en comparación con la neutralización de carga electrostática y el puenteo. Por lo tanto, en las mismas condiciones, el clarificador PEI11 necesita más tiempo para remover aceite de aguas producidas con presencia de polímero que el clarificador PAM-DAC y en particular PEI11 necesitó una mayor agitación para ayudar al proceso de difusión. Esto puede estar relacionado con la cantidad de moléculas eficaces durante el proceso de floculación, por ejemplo, todas las moléculas PAM-DAC estaban en el agua y podían neutralizar la carga negativa en la superficie de la gota de aceite. Por lo tanto, todas las moléculas PAM-DAC fueron eficaces. Sin embargo, durante el proceso de floculación de PEI11, no todas las moléculas de PEI11 estaban en la interfaz aceite/agua de las gotas.

En resumen, la eficiencia de eliminación de aceite de PEI11 fue menor que PAM-DAC, pero PEI11 puede evitar la formación de flóculos viscosos. Si se pueden tratar efectivamente flóculos viscosos in situ, se recomienda PAM-DAC. Por ejemplo, para campos petrolíferos terrestres que tienen una planta para tratar lodos aceitosos, se recomienda PAM-DAC. Si los flóculos viscosos no pueden ser tratados eficazmente en el campo, se recomienda tratar los efluentes con el clarificador PEI11; por ejemplo, en un campo petrolífero costa afuera debido a que el espacio de una plataforma es limitado, los flóculos viscosos no pueden ser tratados y se sugiere PEI11.³¹

1.6 MEMBRANAS DE FLUORURO DE POLIVINILIDENO PVDF HIDROFILIZADAS PARA TRATAR AGUA PRODUCIDA A PARTIR DE INYECCIÓN DE POLÍMEROS³²

En China se han establecido estrictos criterios para asegurar la calidad del agua de reinyección con el fin de evitar el bloqueo de los canales de flujo, en los yacimientos de baja y ultra baja permeabilidad. Por ejemplo, en la -Recomendación Estándar y Método de Análisis para la Calidad del Agua de Inyección en Yacimientos de Roca Clástica (SY/T 5329-94), los criterios de inyección de grado A1 requieren que el contenido de crudo, sólidos totales disueltos y tamaño de grano medio sean inferiores a 5 mg /L, 1 mg/L y 1 μ m, respectivamente. Tales estándares rigurosos son difíciles de alcanzar, por tal razón se fabricó en laboratorio una membrana de fluoruro de polivinilideno (PVDF) hidrofílica con el propósito de tratar y reinyectar el agua producida en el campo Daqing. En varios artículos, se ha informado que las membranas son un proceso eficaz para tratar el agua producida y que presentan

³¹ ZHANG. Op. cit., p. 1294.

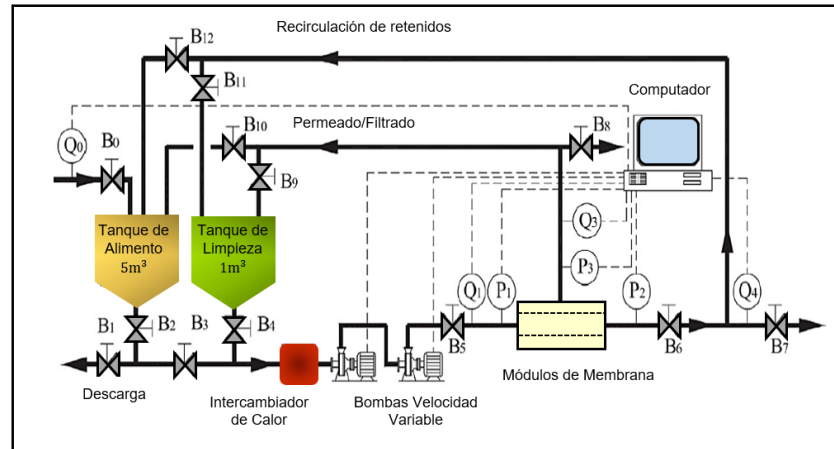
³² XU, Jun, et al. Pilot study on hydrophilized PVDF membrane treating produced water from polymer flooding for reuse. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, vol. 104, p. 564-570.

ventajas como alta calidad de permeado y reducción de las cantidades de lodo. Sin embargo, uno de los mayores obstáculos para la aplicación de esta tecnología, es la disminución del flujo debido a la polarización de la concentración y al ensuciamiento de la superficie de la membrana, puesto que el agua producida contiene generalmente altas cantidades de aceite, sólidos suspendidos y polímero residual HPAM. La práctica científica sugiere que el ensuciamiento de la membrana puede ser evitado cuando el flujo de funcionamiento es inferior a un cierto flujo (flujo crítico), por el contrario, cuando el flujo operativo excede este flujo, los coloides inicialmente presentes en la capa polarizada se transformarán de la fase líquida en una capa de torta irreversible, bloqueando el flujo a través de la membrana.³³ Con el desarrollo de este estudio se estableció un sistema de filtración a escala piloto con una membrana hidrofílica, el cual se llevó a cabo durante aproximadamente 12 meses.

1.6.1 Sistema de filtración y membrana a escala piloto. Los experimentos a escala piloto se llevaron a cabo en la estación de tratamiento de aguas residuales Junanba (Daqing, CN). En la Figura 16 se puede ver un diagrama del sistema de filtración de membrana implementado, controlado automáticamente por medio de un ordenador personal con un sistema lógico programable (PLC).

³³ WANG, X., et al. A new treatment technique of produced water from polymer flooding. En IPTC 2014: International Petroleum Technology Conference. 2014.

Figura 16. Esquema del sistema de filtración con membrana a escala piloto (Q0-4, Caudalímetros electromagnéticos, P1-3, manómetros con transmisor de presión, B0-12, válvulas de bola).



Fuente: Jun Xu, Cong Ma, Bangqing Cao, Jing Bao, Yong Sun, Wenxin Shi, Shuili Yu. Schematic diagram of the pilot-scale membrane filtration system (Q0–4, electromagnetic flowmeter; P1–3, manometer with pressure transmitter; B0–12, ball valve). 2016, China: Elsevier. p. 565

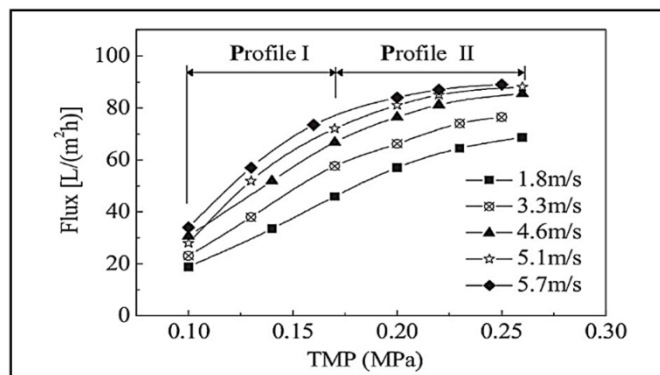
El flujo instantáneo, el flujo acumulativo, la presión de alimentación, filtrado y retenido se registró automáticamente y se enviaron al ordenador. La temperatura del agua se ajustó a través de un intercambiador de calor. El sistema de filtración a escala piloto funcionó con 40 módulos de membrana tubular con un área activa total de 110 m². Cada módulo tenía una longitud de 3000 mm y una superficie activa de membrana de aproximadamente 2,75 m². La membrana de ultrafiltración estaba constituida principalmente de material de fluoruro de polivinilideno PVDF e hidrofílica durante la fabricación por partículas de alúmina de tamaño nano inorgánico.

1.6.2 Identificación de las condiciones óptimas de operación. Se realizaron una serie de pruebas para establecer las condiciones adecuadas de funcionamiento.

Se determinó que cuando el factor de reducción de volumen superó un valor de cuatro y el flujo a través de la membrana disminuyó rápidamente, lo que pudo ser causado debido al aumento de la concentración de contaminantes. El factor de reducción de volumen se estableció como cuatro considerando el flujo en la membrana y la producción de agua. El contenido de aceite en la alimentación y el permeado se determinó mediante un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier. El contenido de polímero HPAM se midió mediante el método de almidón y yoduro de cadmio. Los valores de sólidos totales disueltos se midieron usando el método de peso con filtros de 0,45 μm , secado a 105 $^{\circ}\text{C}$ y ponderación (APHA / AWWA / WEF, 2012), la turbidez y el diámetro medio de partícula se obtuvieron con un turbidímetro y un analizador de tamaño de partícula de difracción láser.

Se analizó la influencia de la presión transmembrana y la velocidad de flujo cruzado en la membrana, cuando la temperatura y el factor de reducción de volumen, se fijaron en 37 $^{\circ}\text{C}$ (98,6 $^{\circ}\text{F}$) y cuatro, como se muestra en la Figura 17.

Figura 17. Influencia de la presión transmembrana TMP y velocidad de flujo cruzado en el flujo a través de la membrana (Temperatura=37 $^{\circ}\text{C}$ (98,6 $^{\circ}\text{F}$), Factor de reducción de volumen VRF=4, “Flux” flujo promedio en 24 h).



Fuente: Jun Xu, Cong Ma, Bangqing Cao, Jing Bao, Yong Sun, Wenxin Shi, Shuili Yu. Influences of TMP and crossflow velocity on membrane flux (temperature = 37 $^{\circ}\text{C}$, VRF = 4, 'flux' were the average flux in 24 h). 2016, China: Elsevier. p. 565

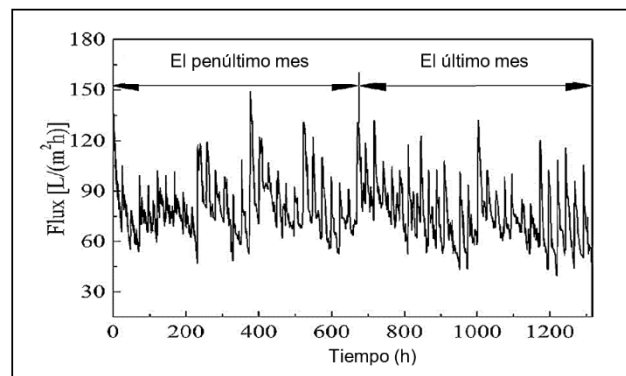
Puede suponerse que las curvas podrían estar divididas principalmente en dos perfiles, en el perfil I, el flujo en la membrana aumentó linealmente con el aumento de la presión transmembrana bajo la misma velocidad de flujo cruzado, sin embargo cuando la presión transmembrana aumentó hasta el perfil II, la tasa de flujo en la membrana disminuyó y el flujo tendió a una constante, es decir, había una presión crítica y un flujo limitante para cada velocidad de flujo cruzado, esto puede explicarse a partir de la polarización de concentración y la capa de gel (capa de torta). La polarización de la concentración es un factor importante que determina el rendimiento de las membranas de ultrafiltración, puede causar ensuciamiento y disminuir la permeabilidad en la membrana debido a la depositación de impurezas sobre su superficie.

Cuando la presión transmembrana estaba por debajo de la presión crítica (perfil I), el efecto de la polarización de la concentración era insignificante y no se alcanzó a formar la capa de gel en la membrana, por lo que el flujo fue controlado principalmente por la presión transmembrana de acuerdo con la ley de Permeabilidad de Darcy; cuando la presión superó la presión crítica (perfil II) el flujo en la membrana se hizo más alto y suficiente para que el aumento de la polarización de la concentración y la acumulación de impurezas retenidas sobre la membrana, alcanzaran la concentración de gel y formaran una capa, bajo esta condición se alcanzó el flujo límite para la membrana y aumentos adicionales en la presión transmembrana sólo aumentaban el espesor y compactación de la capa de gel, pero no el flujo. En base a esto la presión crítica en este estudio fue de alrededor de 0.20 MPa y se hizo evidente, especialmente cuando la velocidad del flujo cruzado fue mayor de 4,6 m/s, mientras que el flujo limitante en la membrana correspondiente fue cercano de 78 LMH. Altos valores de presión transmembrana y grandes velocidades de flujo cruzado conducen a mayor consumo de energía y altos costos de operación. Con el fin de preservar la integridad de la membrana y promover el ahorro de energía, se definieron como condiciones óptimas de operación una

presión transmembrana de 0.20 MPa, una velocidad de flujo cruzado de 4.5 m/s y un factor de reducción de volumen de cuatro.

1.6.3 Flujo a través de la membrana. En la Figura 18 se puede observar el flujo en la membrana durante los dos últimos meses de operación. Puede inferirse que el flujo promedio de la membrana pudo alcanzar un valor de 75 LMH, lo cual es consistente con el flujo mostrado en la anterior figura. Cuando se añadieron nano partículas de alúmina a la membrana de fluoruro de polivinilideno durante su fabricación, se mejoró significativamente las propiedades hidrofílicas de la membrana así como su porosidad y permeabilidad, simultáneamente la mayoría de las impurezas en el agua producida por inyección de polímeros, tales como los sólidos totales suspendidos y el aceite son hidrófobos, por lo tanto aumentó la interacción hidrofóbica entre las impurezas y la membrana, lo que contribuyó a evitar su ensuciamiento.

Figura 18. Evolución del flujo a través de la membrana (declinación y recuperación).

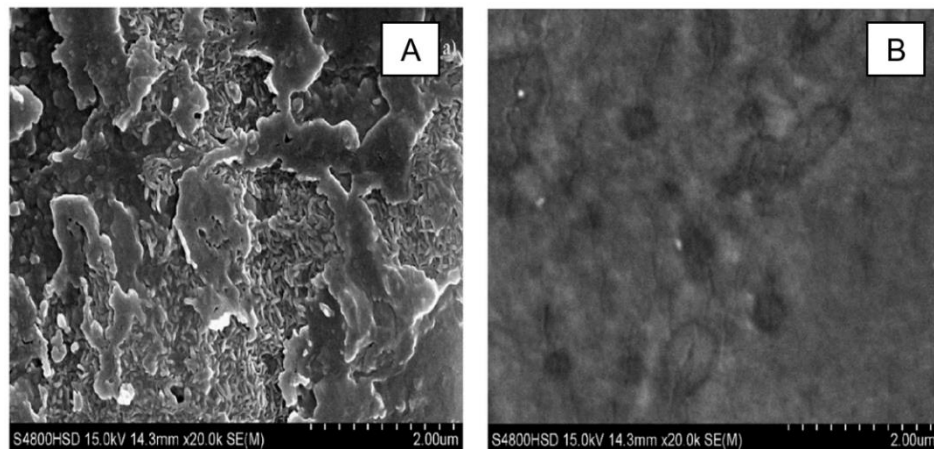


Fuente: Jun Xu, Cong Ma, Bangqing Cao, Jing Bao, Yong Sun, Wenxin Shi, Shuili Yu. Membrane flux evolution (decline and recovery) of the last two months during the long-term operation (temperature = 37°C, VRF = 4, TMP = 0.20 MPa, crossflow velocity = 4.5 m/s). 2016, China: Elsevier. p. 567

El estudio también permitió ver que el ensuciamiento de la membrana puede ser controlado o mitigado, pero no eliminado. De hecho, el flujo de agua pura a través de la membrana estaba siempre por encima de 700 LMH; pero una vez que se introdujo agua producida con polímero en la membrana bajo las mismas condiciones, el flujo disminuyó en unos segundos. Se puede notar que la primera caída del flujo pudo ser debido a la formación de la capa de gel por sólidos suspendidos, aceite, HPAM y otras partículas sobre la superficie de la membrana. La segunda disminución suave en el flujo fue causada principalmente por la consolidación y compactación de la capa de gel. Algunas recuperaciones en el flujo fueron superiores al 100 %, esto se debió a que posiblemente quedó algo de surfactante residual en la membrana y los poros, después de la limpieza.

Las membranas se limpiaron cada 24 h con un procedimiento de limpieza química, y se empleó microscopía electrónica de barrido (SEM) para observar su superficie antes y después de la limpieza química, como se puede ver en la Figura 19.

Figura 19. Imagen SEM de la superficie de la membrana antes y después de limpiarla.

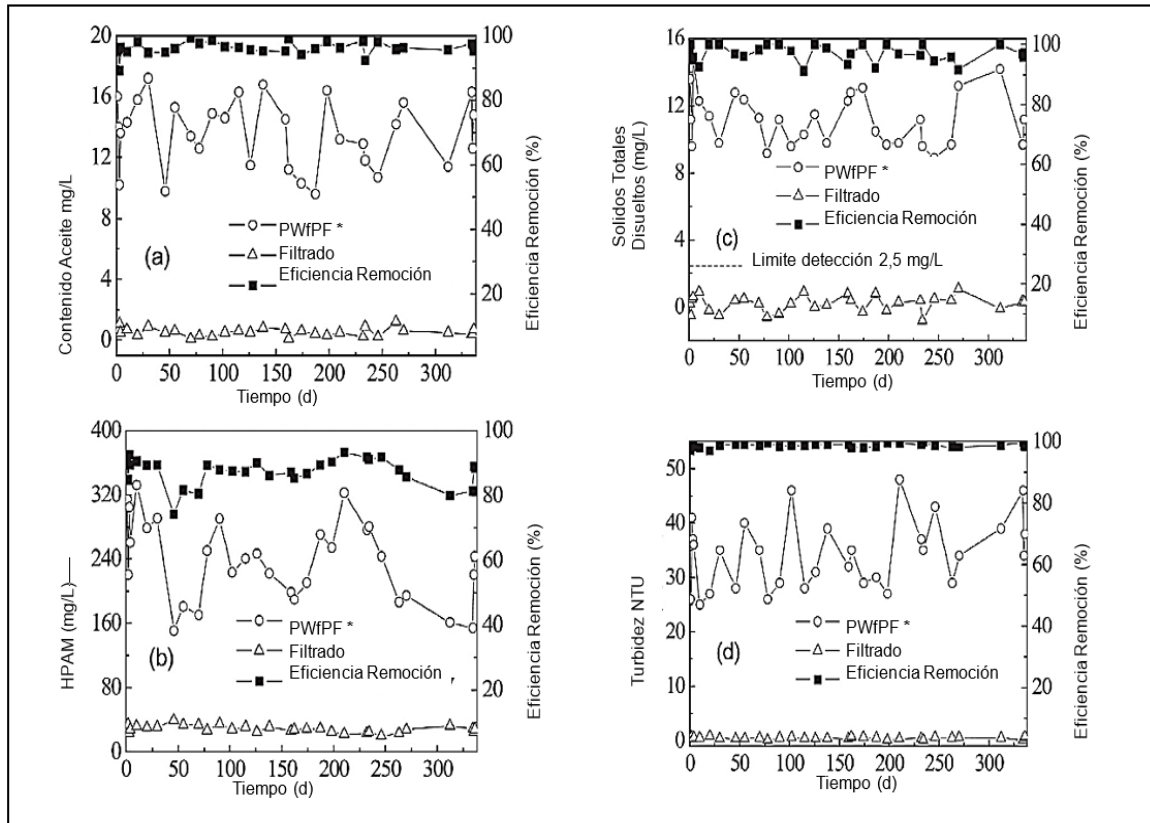


Fuente: Jun Xu, Cong Ma, Bangqing Cao, Jing Bao, Yong Sun, Wenxin Shi, Shuili Yu. SEM image of the fouling (before cleaning) and clean (after cleaning) membrane surface. 2016, China: Elsevier. p. 568

Se puede ver en la Figura 19A que la superficie de la membrana antes de la limpieza estaba cubierta con una capa de impurezas áspera y densa compuesta principalmente de petróleo, polímero residual HPAM y algunas sustancias inorgánicas, por otro lado, en la Figura 19B se evidencia que la superficie de la membrana después de la limpieza, lucía plana y lisa. Con la aplicación de la tecnología SEM, se demostró que el procedimiento de limpieza puede ser de gran utilidad aun cuando la capa de gel sea muy compacta y compleja.

1.6.4 Resultados y costos de operación. Los resultados del estudio se pueden ver en la Figura 20. La membrana tuvo una alta y constante retención de petróleo, sólidos suspendidos, polímero HPAM y reducción en la turbidez del efluente; a pesar de la calidad variable del agua producida a partir de inyección de polímero (aceite: 9,6-16,7 mg/L, sólidos totales suspendidos: 8,9–14,8 mg/L, HPAM: 153,8 – 322,2 mg/L, turbidez: 25,3 – 49,6 NTU).

Figura 20. Eficiencia de remoción de contaminantes.



* PWfPF Agua producida de inyección de polímeros.

Fuente: Jun Xu, Cong Ma, Bangqing Cao, Jing Bao, Yong Sun, Wenxin Shi, Shuili Yu. Removal efficiency of crude oil (a), HPAM (b), TSS (c), and turbidity (d) during long-term operation (temperature = 37°C, VRF = 4, TMP = 0.20 MPa, crossflow velocity = 4.5 m/s). 2016, China: Elsevier. p. 569

El contenido de aceite, polímero residual HPAM y turbidez del permeado luego de pasar por la membrana, siempre fueron inferiores a 1 mg/L, 50 mg/L y 1 NTU, el contenido de sólidos suspendidos estuvo por debajo de los límites detectables, debido a que el tamaño de poro de los filtros usados para determinar sólidos totales suspendidos fue mayor (0,45 μm) en comparación al de la membrana de ultrafiltración (0,03 μm). Todo esto permitió alcanzar los estándares de reinyección basados en la Recomendación Estándar y Método de Análisis Para la Calidad del

Agua de Inyección en Yacimientos de Roca Clástica (SY/T 5329-94) para campos petrolíferos en China.

El consumo promedio de energía del filtrado fue de aproximadamente 1,6 kWh/m³, con un costo de 0,96 ¥/m³ (0,01 USD/m³), el costo de limpieza del permeado fue de 0,12 ¥/m³ (0,001 USD/m³). El experimento duro 12 meses por lo tanto fue difícil proporcionar la vida útil exacta y confiable de la membrana, sin embargo, los autores quisieron aumentar la vida útil de la membrana de referencia, que es de aproximadamente 2-2,5 años. Se pudo demostrar que la membrana hidrofílica por nano partículas de alúmina, tiene buenas características anti-incrustantes para tratar el agua producida por inyección de polímeros y buenas perspectivas de aplicación en campos petrolíferos.³⁴

1.7 TRATAMIENTO CON FLOCULANTES: CLORURO DE POLIALUMINIO (PAC) Y POLIACRILAMIDA CATIÓNICA (CPAM) PARA EFLUENTES CON POLIMERO³⁵

El funcionamiento general del tratamiento por floculación consiste en la adición de floculante a los tanques de sedimentación en los sistemas de tratamiento para acelerar la separación de agua y aceite. Hay dos tipos de floculantes, inorgánicos y orgánicos. El floculante inorgánico típico es cloruro de polialuminio (PAC) y el orgánico poliacrilamida catiónica (CPAM), ambos fueron utilizados en esta investigación.

³⁴ XU. Op. cit., p. 569.

³⁵ ZHAO, Xiaofei, et al. Influences of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) residue on the flocculation behavior of oily wastewater produced from polymer flooding. Separation and Purification Technology, 2008, vol. 62, no 1, p. 199-204.

1.7.1 Procedimiento y métodos experimentales. Para la prueba se utilizaron aguas residuales sintetizadas en laboratorio y efluentes del campo Daqing, con diferentes tipos de sal y sólidos suspendidos. El contenido de agua en el petróleo proporcionado por Daqing era inferior a 0,5 %, su viscosidad y densidad fueron de 59,71 cP y 860 kg/m³ (53,7 lb/ft³) a una temperatura de 45°C (113°F). El peso molecular de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM fue de 8x10⁶ Da con un grado de hidrólisis de 25 %. El cloruro de polialuminio PAC fue suministrado por Menjie Chemicals Ltd., China y la poliacrilamida catiónica CPAM fue proporcionada por Daqing Oil Field Polymer Company.

Los floculantes y el polímero HPAM se diluyeron con agua destilada y se obtuvieron las siguientes concentraciones: solución de poliacrilamida catiónica CPAM al 0,25 %, solución de poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM al 0,5% y solución de cloruro de polialuminio PAC al 1 %. En un matraz de 400 mL se vertieron 200 mL de agua residual aceitosa y luego se añadió floculante, la mezcla se agitó durante 10 minutos mediante un agitador electrónico a cierta temperatura. Después de reposar la mezcla durante 30 min, se tomó la mitad del agua para medir su turbidez por medio de la absorbancia de luz, bajo la longitud de onda de 610 nm con un espectrofotómetro de tipo 721. El contenido de aceite en las aguas residuales se midió de acuerdo con la norma de la industria de petróleo y gas natural de la República Popular de China, SY/T 0530-93. El contenido de aceite antes y después de la floculación se analizó mediante una prueba de extracción de éter de petróleo y los contenidos de aceite del agente de extracción se analizaron mediante un espectrofotómetro de tipo 721. Los valores de la demanda química de oxígeno (DQO) se determinaron mediante el proceso convencional de oxidación de dicromato de potasio.

1.7.2 Análisis y resultados. En la Tabla 14 se pueden observar los resultados del tratamiento con los dos tipos de floculantes para agua producida proveniente de: inyección de agua, inyección de polímero con residuos de poliácridamida parcialmente hidrolizada HPAM de 150 mg/L e inyección de polímero simulada en laboratorio a 37 °C (98,6 °F). Se observa que los valores de la turbidez y el contenido de aceite de los tres tipos de aguas residuales fueron similares antes del tratamiento.

Tabla 14. Resultados de tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales con los floculantes: PAC y CPAM.

No	Floculante	Dosis (mg/L)	Proveniencia Agua Residual					
			Inyección de Agua		Inyección Polímeros		Simulada en Laboratorio	
			Transmisión Luz (%)	Contenido Aceite (mg/L)	Transmisión Luz (%)	Contenido Aceite (mg/L)	Transmisión Luz (%)	Contenido Aceite (mg/L)
Sin Floculante		0	32,3	265,5	32,5	268,4	31,7	208,2
1	PAC	120	98,6	4,5	37,2	240,0	34,7	245,5
		480	96,5	7,9	81,9	108,2	82,5	98,7
		720	93,8	16,2	92,4	26,3	93,1	24,8
2	CPAM	20	98,6	7,0	38,4	220,1	37,8	238,2
		60	97,0	7,8	68,7	158,0	65,3	164,9
		120	95,9	12,3	80,2	108,6	78,8	110,5

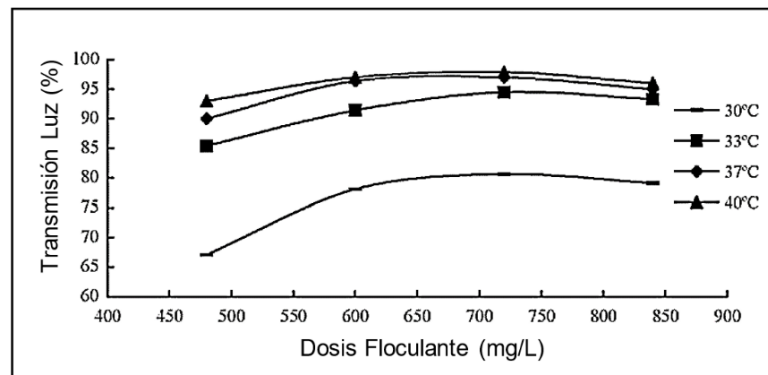
Fuente: Modificado de Journal Separation and Purification Technology.

En la tabla se ve que, a una misma dosificación de floculante, la turbidez y el contenido de aceite fueron mayores para el agua producida a partir de inyección de polímeros que para el agua producida a partir de inyección de agua. Con esto se puede afirmar que la presencia de polímero disminuye el rendimiento de los floculantes y es necesario añadir más cantidad de floculante con el fin de lograr un rendimiento similar. Se evidencia que el rendimiento de los floculantes en el agua

sintetizada es muy similar al del agua producida en campo, por lo tanto, su uso puede ser factible y de gran utilidad.

1.7.3 Rendimiento de Cloruro de polialuminio PAC. En las Figuras 21, 22 y 23 se muestra el rendimiento de floculación del cloruro de polialuminio PAC en agua producida con polímero residual HPAM de 100 mg/L, 200 mg/L y 600 mg/L. La *transmisión de luz** incrementó con el aumento de la dosificación de PAC a la misma temperatura, después de alcanzar un máximo valor, esta se redujo debido al incremento de la dosificación.

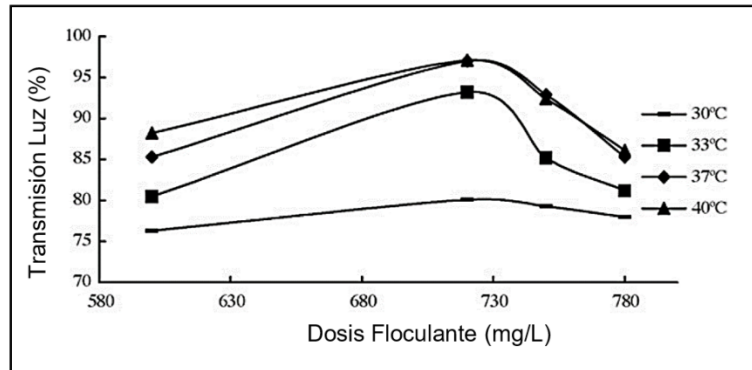
Figura 21. Rendimiento del floculante PAC a diferentes temperaturas con 100mg/L de polímero HPAM residual.



Fuente: Xiaofei Zhao, Lixin Liu, Yuchan Wang, Hongxia Dai, Dong Wang, Hua Cai. Flocculation performance of PAC as a function of dosage at different temperatures with polymer residue 100 mg/l. 2016, China: Elsevier. p. 202

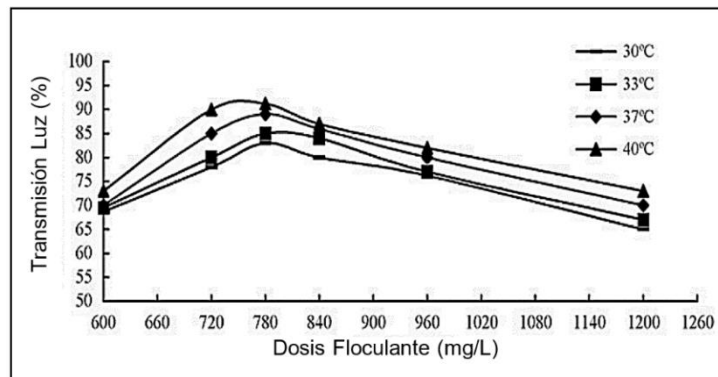
* En este estudio se empleó el término “transmisión de luz” (light transmission) para referirse al grado de turbidez del agua de producción; este sugiere como su nombre lo indica, que a mayor valor de “transmisión de luz”, menor será el grado de turbidez en la muestra.

Figura 22. Rendimiento del floculante PAC a diferentes temperaturas con 200mg/L de polímero HPAM residual.



Fuente: Xiaofei Zhao, Lixin Liu, Yuchan Wang, Hongxia Dai, Dong Wang, Hua Cai. Flocculation performance of PAC as a function of dosage at different temperatures with polymer residue 100 mg/l. 2016, China: Elsevier. p. 202

Figura 23. Rendimiento del floculante PAC a diferentes temperaturas con 600mg/L de polímero HPAM residual.



Fuente: Xiaofei Zhao, Lixin Liu, Yuchan Wang, Hongxia Dai, Dong Wang, Hua Cai. Flocculation performance of PAC as a function of dosage at different temperatures with polymer residue 100 mg/l. 2016, China: Elsevier. p. 202

La temperatura fue una variable de gran incidencia, los resultados mostraron que la eficiencia de floculación mejoró con el aumento de la temperatura a una misma dosis de floculante PAC. De esta manera el efecto positivo de la temperatura en el

proceso permitió disminuir la dosificación de floculante necesaria para obtener buenos resultados. En la Tabla 15 también se puede ver el efecto positivo de la temperatura en el tratamiento, se pudo determinar que la temperatura de 37 °C (98,6 °F) fue la más conveniente, con la que se alcanzó la máxima *transmisión de luz* 97.9 % y el menor contenido de aceite 7,1 mg/L. Cuando la dosis de floculante excedió el valor óptimo, el agua comenzó a tornarse turbia, la eficiencia de floculación disminuyó notablemente y los flóculos empezaron a hundirse.

Tabla 15. Efecto de la temperatura en el rendimiento del floculante PAC.

No	Temperatura de Floculación											
	30 °C			33 °C			37 °C			40 °C		
	Dosis (mg/L)	Contenido Aceite (mg/L)	COD (mg/L)	Dosis (mg/L)	Contenido Aceite (mg/L)	COD (mg/L)	Dosis (mg/L)	Contenido Aceite (mg/L)	COD (mg/L)	Dosis (mg/L)	Contenido Aceite (mg/L)	COD (mg/L)
1 ^a	600	76	186	720	18,6	52	720	10,6	32	720	7,1	25
2 ^b	720	76,0	223	720	24,8	77	720	11,1	35	720	10,8	32
3 ^c	780	64,8	182	780	57,4	169	780	40,8	122	780	31,3	80

Fuente: Journal Separation and Purification Technology.

1^a Cuando el residuo de polímero HPAM es de 100 mg/L

2^b Cuando el residuo de polímero HPAM es de 200 mg/L

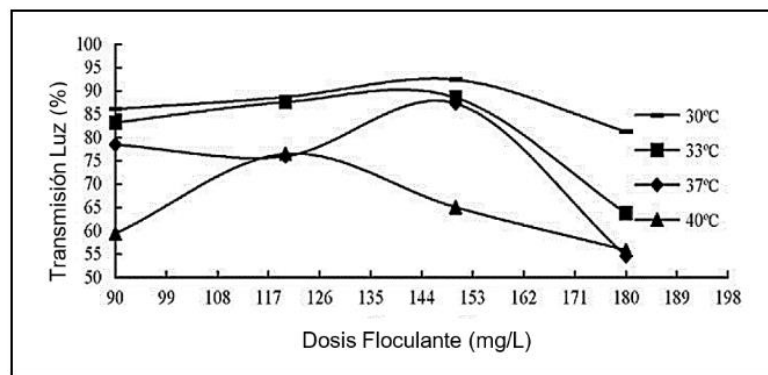
3^c Cuando el residuo de polímero HPAM es de 600 mg/L

El residuo de polímero HPAM tuvo un efecto notable sobre el rendimiento del floculante inorgánico, a medida que aumentó el contenido de polímero, el tratamiento de los diferentes tipos de agua producida fue más difícil y el color de los flóculos más oscuro. El floculante inorgánico cloruro de polialuminio PAC tuvo una rápida reacción y es económico, pero genera flóculos pequeños y sueltos, que es el problema común en los floculantes inorgánicos. En consecuencia, se consideró

introducir hierro al floculante durante su síntesis para aumentar el peso del flóculo y mejorar su rendimiento.

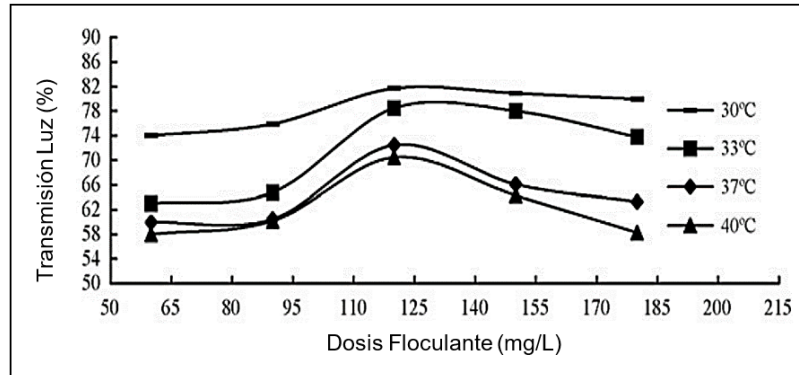
1.7.4 Rendimiento de Poliacrilamida catiónica CPAM. En las Figuras 24, 25, 26 y 27 se observa el rendimiento de floculación de la poliacrilamida catiónica CPAM en agua producida con residuos de poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM de 100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L y 600 mg/L.

Figura 24. Rendimiento del floculante CPAM a diferentes temperaturas con 100mg/L de polímero HPAM residual.



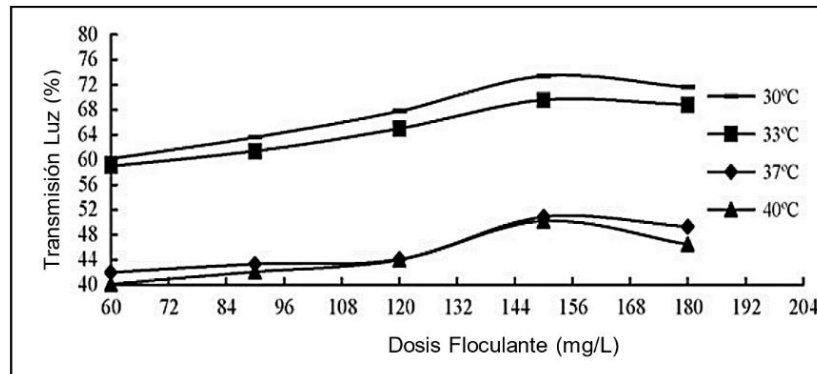
Fuente: Xiaofei Zhao, Lixin Liu, Yuchan Wang, Hongxia Dai, Dong Wang, Hua Cai. Flocculation performance of PAC as a function of dosage at different temperatures with polymer residue 100 mg/l. 2016, China: Elsevier. p. 202

Figura 25. Rendimiento del floculante CPAM a diferentes temperaturas con 200mg/L de polímero HPAM residual.



Fuente: Xiaofei Zhao, Lixin Liu, Yuchan Wang, Hongxia Dai, Dong Wang, Hua Cai. Flocculation performance of PAC as a function of dosage at different temperatures with polymer residue 100 mg/l. 2016, China: Elsevier. p. 202

Figura 26. Rendimiento del floculante CPAM a diferentes temperaturas con 400mg/L de polímero HPAM residual.

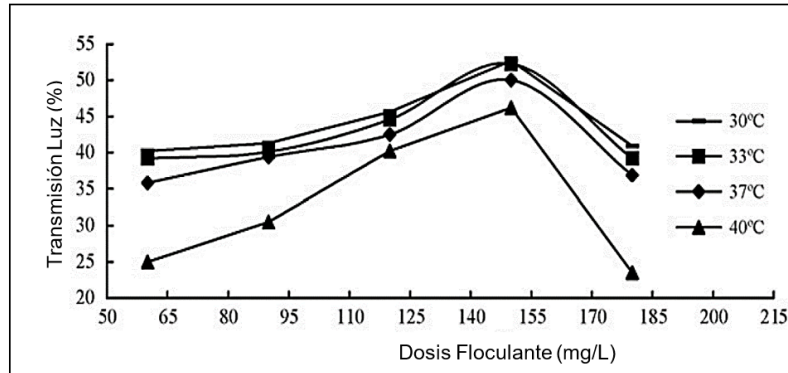


Fuente: Xiaofei Zhao, Lixin Liu, Yuchan Wang, Hongxia Dai, Dong Wang, Hua Cai. Flocculation performance of PAC as a function of dosage at different temperatures with polymer residue 100 mg/l. 2016, China: Elsevier. p. 202

En el tratamiento con el floculante orgánico, al aumentar la temperatura la *transmisión de luz* disminuyó bajo la misma dosificación, lo que demostró que el incremento de temperatura disminuyó su rendimiento. Adicionalmente, el cambio de

la *transmisión de luz* fue irregular y el comportamiento de la floculación se volvió inestable en la medida que la dosificación de floculante aumentaba.

Figura 27. Rendimiento del floculante CPAM a diferentes temperaturas con 600mg/L de polímero HPAM residual.



Fuente: Xiaofei Zhao, Lixin Liu, Yuchan Wang, Hongxia Dai, Dong Wang, Hua Cai. Flocculation performance of PAC as a function of dosage at different temperatures with polymer residue 100 mg/l. 2016, China: Elsevier. p. 202

En la Tabla 16, se puede notar que el contenido de aceite más bajo obtenido con el tratamiento de floculante CPAM fue de 26,4 mg/L, es decir la eficiencia de la floculación no fue muy buena en comparación con los resultados del floculante inorgánico.

Tabla 16. Efecto de la temperatura en el rendimiento del floculante CPAM.

No	Temperatura de Floculación											
	30 °C			33 °C			37 °C			40 °C		
	Dosis (mg/L)	Contenido Aceite (mg/L)	COD (mg/L)	Dosis (mg/L)	Contenido Aceite (mg/L)	COD (mg/L)	Dosis (mg/L)	Contenido Aceite (mg/L)	COD (mg/L)	Dosis (mg/L)	Contenido Aceite (mg/L)	COD (mg/L)
1 ^a	150	26,4	76	150	41,2	116	150	47,4	141	120	170,2	503
2 ^b	120	71,1	223	120	85,7	247	120	111,2	345	120	150,4	430
3 ^c	150	103,4	259	150	127,4	338	150	231,2	694	150	228,4	681
4 ^d	150	215,4	636	150	210,9	578	150	231,6	671	150	241,8	651

Fuente: Journal Separation and Purification Technology.

1^a Cuando el residuo de polímero HPAM es de 100 mg/L

2^b Cuando el residuo de polímero HPAM es de 200 mg/L

3^c Cuando el residuo de polímero HPAM es de 400 mg/L

4^d Cuando el residuo de polímero HPAM es de 600 mg/L

El estudio indico que la particularidad estructural de la poliacrilamida catiónica CPAM, hizo que el rendimiento de la floculación oscilara y tuviera escasa repetibilidad. Por lo tanto, se concluyó que la poliacrilamida catiónica CPAM se debe utilizar a una temperatura inferior relativa y combinarse con otros floculantes, para obtener un efecto más satisfactorio de tratamiento. Los resultados experimentales mostraron que cuando hay poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM en el efluente, se necesita más dosis de floculante para lograr mejores resultados.³⁶

³⁶ ZHAO. Op. cit., p. 204.

1.8 TRATAMIENTO MEDIANTE LA COMBINACION DE OXIDACIÓN DE FENTON Y PROCESOS BIOLÓGICOS ANAERÓBICOS EN AGUAS RESIDUALES CON POLIACRILAMIDA PARCIALMENTE HIDROLIZADA³⁷

La biodegradación de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada (HPAM) puede ser una forma eficiente de tratar las aguas residuales de los campos petrolíferos sometidos a inyección de polímeros, ya que según análisis de espectroscopia FT-IR, microorganismos pueden degradar el polímero residual y utilizar parte del amidógeno y el carbono de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM, como fuente de nutrición de nitrógeno y carbono, para su crecimiento en ambientes anaeróbicos. Se han hecho algunas investigaciones sobre la biodegradación del polímero residual en el efluente, en China principalmente se ha estudiado la biodegradación de poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM por bacterias de crecimiento total, los resultados permitieron verificar que el polímero podía degradarse en condiciones aeróbicas y que la relación de eliminación de poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM en condiciones anaeróbicas podría llegar a ser de 52,5 %. No obstante, los estudios también indicaron que pese a técnicas aeróbicas o anaeróbicas de tratamiento, permanecían grandes cantidades de polímero HPAM en las aguas residuales.

Los procesos avanzados de oxidación son eficaces para la degradación de la mayoría de los contaminantes de las aguas residuales. La oxidación Fenton es uno de los métodos de tratamiento de aguas residuales más promisorios debido a su bajo costo y altos rendimientos de mineralización. El proceso Fenton es un método basado en procesos fisicoquímicos capaces de producir cambios en la estructura química de los contaminantes, se produce a partir de la combinación de peróxido de hidrógeno y Fe^{2+} (o Fe^{3+}) que actúa como catalizador, para la formación de

³⁷YONGRUI, Pi, et al. Treatment of partially hydrolyzed polyacrylamide wastewater by combined Fenton oxidation and anaerobic biological processes. Chemical Engineering Journal, 2015, vol. 273, p. 1-6.

radicales HO• y sustancias oxidantes fuertes. Esta reacción puede tener variaciones, como el uso de catalizadores, luz, ultrasonido o microondas, las cuales buscan incrementar la tasa de oxidación.³⁸ Uno de los reactores anaeróbicos es el reactor anaeróbico deflector (ABR), el cual posee varias ventajas como diseño simple, alta estabilidad para choque y carga, bajo consumo de energía y alta eficiencia de tratamiento. En este estudio se llevó a cabo un proceso de tratamiento biológico basado en un reactor anaeróbico con deflectores ABR luego de una oxidación Fenton, con el objetivo de examinar la degradación del polímero HPAM. Los resultados confirmaron que es una tecnología eficaz para tratar aguas residuales que contienen poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM en alta concentración.

1.8.1 Materiales y métodos. Las aguas residuales simuladas correspondieron a las del bloque Gudao Zhongyi en China. Su composición fue la siguiente: Demanda química de oxígeno COD_{Cr} 1.500 mg/L - 1700 mg/L, concentración de polímero HPAM 500 mg/L, pH 6,5 – 7,5 y salinidad 6.264 mg/L. Se utilizó glucosa para ajustar la demanda química de oxígeno COD_{Cr} y NaHCO₃ para regular el valor del pH. Se añadió cloruro de amonio (NH₄Cl) y fosfato de potasio (KH₂PO₄) para cumplir con la proporción de la demanda química de oxígeno y micro elementos Fe, Mn, Cu, Co y Ni como nutrientes para el crecimiento de los microorganismos.

El peso molecular promedio del polímero HPAM fue de aproximadamente $2,2 \times 10^7$ Da y se hidrolizó al 10 %. Los lodos granulados inoculados fueron extraídos de la planta de tratamiento de aguas residuales de Wei Liya en Qingdao, China y presentaban las siguientes características: tamaño promedio de partícula 1-2 mm, nitrógeno total 3,5 mg/L, fósforo total 1,8 mg/L, sólidos totales suspendidos 21,8 g/L, sólidos volátiles suspendidos 12,35 g/L e índice de volumen de lodo 31,19.

³⁸ GARCÍA HERRERA, Julián Camilo. Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono. 2014. Tesis de Licenciatura.

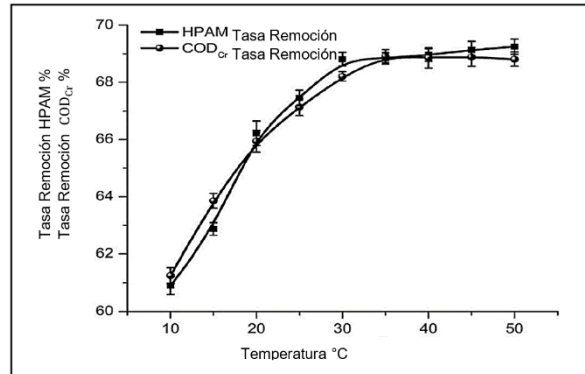
La concentración de poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM se midió por el método de almidón yoduro de cadmio a 585 nm en un espectrofotómetro ultravioleta (Modelo UV-2102, PCS, China) y la relación de eliminación de polímero HPAM se pudo calcular por las diferencias de los valores de concentración entre la muestra de control inicial y las muestras biodegradadas. La demanda química de oxígeno (COD_{Cr}), nitrógeno total TN, fósforo total, sólidos totales suspendidos, sólidos volátiles suspendidos y el índice de volumen de lodo se determinaron por los métodos estándar. El valor de pH se midió con un medidor de pH digital.

1.8.2 Pre tratamiento con oxidación Fenton. La oxidación Fenton se llevó a cabo en modo discontinuo usando un beaker de 250 mL con un volumen de agua residual de prueba de 100 ml. Se investigó el rendimiento comparativo de la oxidación de Fenton a diferentes condiciones, y por medio de un experimento ortogonal se identificaron las condiciones de operación adecuadas para la oxidación Fenton, las propiedades específicas correspondientes fueron: H₂O₂ 5,3 mmol/L, Fe²⁺ 1,44 mmol/L y pH 3 a 30 °C (86 °F); estas condiciones dieron como resultado una relación de eliminación de demanda química de oxígeno COD_{Cr} del 71,93 % y una relación de eliminación de polímero HPAM del 71,81 %.

En la Figura 28 se ve el efecto de la temperatura en la remoción de polímero HPAM y demanda química de oxígeno COD_{Cr} para el pretratamiento con oxidación Fenton. A temperaturas mayores de 30 °C (86 °F) solo se obtuvieron ligeros incrementos en las relaciones de eliminación de polímero HPAM y demanda química de oxígeno COD_{Cr}. Se seleccionó 30 °C (86 °F) como temperatura de reacción para minimizar el consumo de energía. También se puede notar que las relaciones de eliminación de polímero HPAM y demanda química de oxígeno COD_{Cr} variaron a diferentes temperaturas, verificando así que la temperatura de reacción fue un factor crítico en la oxidación de Fenton para aguas residuales con polímero HPAM. De manera curiosa la temperatura aumenta la oxidación de la poliacrilamida parcialmente

hidrolizada HPAM, pero también la tasa de auto-descomposición de H_2O_2 , lo que reduce la cantidad de H_2O_2 disponible para la reacción.

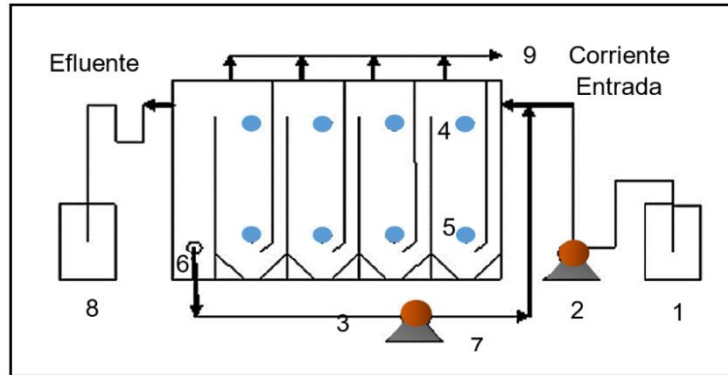
Figura 28. Efecto de la temperatura en la remoción de HPAM y COD_{cr} , con oxidación Fenton.



Fuente: Pi Yongrui, Zhonghuan Zheng, Mutai Bao, Yiming Li, Yingying Zhou, Guoliang Sang. The effect of temperature on HPAM and COD_{cr} removal rates. 2015, China: Elsevier. p. 3

1.8.3 Proceso biológico con reactor anaeróbico (ABR). En esta etapa, el experimento biológico a escala de laboratorio se llevó a cabo en un reactor anaeróbico ABR construido con Perspex, el cual tenía una dimensión de 15 cm de ancho, 65 cm de largo, 50 cm de alto y un volumen de 35,5 L. En la Figura 29 se muestra el diagrama esquemático del reactor anaeróbico ABR. Se añadieron lodos granulares inoculados al reactor anaeróbico ABR para degradar el agua residual con polímero HPAM y luego se inició su funcionamiento. El experimento se dividió en dos etapas, el reactor anaeróbico ABR se operó bajo condiciones de tiempo de retención hidráulica 24 h, relación de reflujos de 10:1 y el pH inicial del caudal de alimento se corrigió a aproximadamente 7,2.

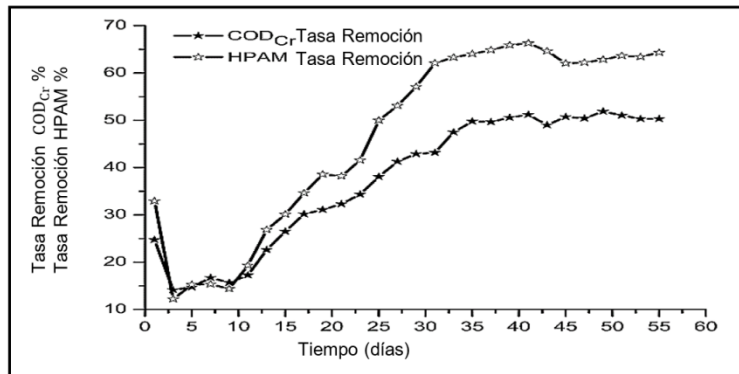
Figura 29. Reactor anaeróbico ABR.



Fuente: Pi Yongrui, Zhonghuan Zheng, Mutai Bao, Yiming Li, Yingying Zhou, Guoliang Sang. Schematic diagram of an anaerobic baffled reactor. 2015, China: Elsevier. p. 2

La operación con el reactor anaeróbico ABR se realizó durante 55 días, como se describe en la Figura 30, la relación de eliminación de la demanda química de oxígeno COD_{cr} pudo llegar a 63 % y la de polímero HPAM fue de alrededor del 50 %.

Figura 30. Tasa de remoción de COD_{cr} y HPAM con el reactor ABR.



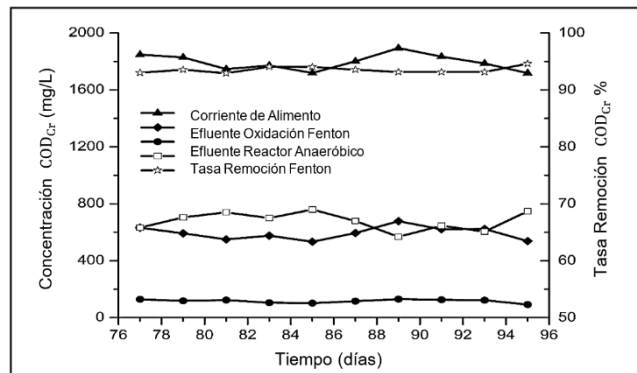
Fuente: Pi Yongrui, Zhonghuan Zheng, Mutai Bao, Yiming Li, Yingying Zhou, Guoliang Sang. COD_{cr} and HPAM removal rates during the start-up of ABR. 2015, China: Elsevier. p. 3

1.8.4 Efecto combinado de la oxidación de Fenton y reactor anaeróbico ABR.

Posterior a la oxidación Fenton, las aguas residuales con polímero HPAM se depositaron en el reactor anaeróbico ABR durante 20 días. Cada dos días se midió la demanda química de oxígeno COD_{cr} y la concentración de poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM en: la corriente de alimento con polímero residual HPAM de 500 mg/L, el efluente del proceso de oxidación de Fenton y el efluente del reactor anaeróbico ABR.

En la Figura 31 se muestran las variaciones en la demanda química de oxígeno COD_{cr} y las correspondientes proporciones de remoción para: la corriente de alimento con polímero residual HPAM de 500 mg/L, el efluente del proceso de oxidación de Fenton y el efluente del reactor anaeróbico ABR.

Figura 31. Variación en la remoción y concentraciones de la demanda química de oxígeno COD_{cr} .

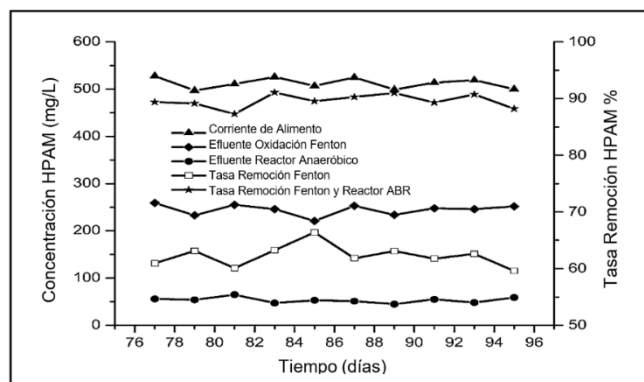


Fuente: Pi Yongrui, Zhonghuan Zheng, Mutai Bao, Yiming Li, Yingying Zhou, Guoliang Sang. COD_{cr} and HPAM removal rates during the start-up of ABR. 2015, China: Elsevier. p. 3

Luego de que el efluente obtenido de la oxidación Fenton pasará por el reactor anaeróbico ABR, la concentración de demanda química de oxígeno COD_{cr} disminuyó y su relación de eliminación aumentó de 69 a 93% con un máximo de

remoción de 94,61 %. La combinación de los procesos de oxidación Fenton y reactor anaerobio ABR, presentó elevadas relaciones de eliminación de demanda química de oxígeno COD_{cr}, la que permaneció constante a 90-130 mg/L, luego de los dos procesos. De manera similar la concentración de polímero HPAM tuvo una reducción de 526 a 47 mg/L en promedio como lo muestra se muestra en la Figura 32, y la relación de remoción de polímero HPAM total aumentó, alcanzando un máximo de 91,06 %.

Figura 32. Variación en la remoción y concentración de polímero residual HPAM.

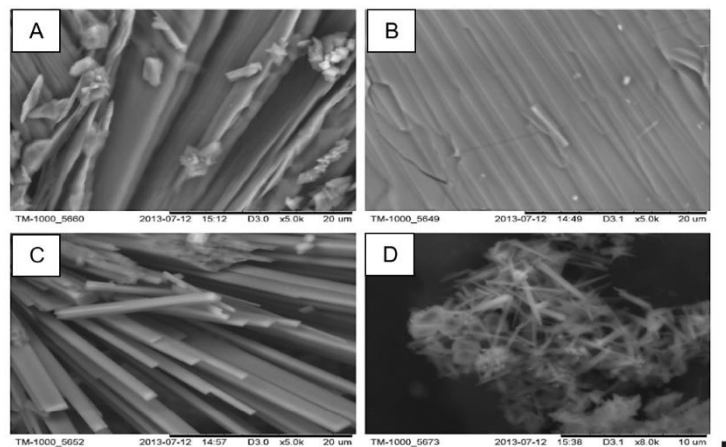


Fuente: Yongrui, Zhonghuan Zheng, Mutai Bao, Yiming Li, Yingying Zhou, Guoliang Sang. The variations of HPAM removal rates and HPAM concentrations. Pi 2015, China: Elsevier. p. 3

1.8.5 Análisis SEM de poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM bajo diferentes condiciones. Para observar el cambio estructural de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM durante los procesos combinados, se estudió su estructura en diferentes estados (sólido, solución, después de la oxidación de Fenton y después de los procesos combinados oxidación de Fenton y de reactor anaeróbico biológico ABR).

En la Figura 33 se pueden ver las imágenes obtenidas de la microscopía electrónica de barrido SEM, puntualmente la Figura 33A muestra que el polímero HPAM sólido era áspero y desigual, la solución de polímero HPAM en la Figura 33B se observa lisa y densa, mientras que la apariencia de la poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM después de la oxidación de Fenton y el proceso biológico de reactor anaeróbico ABR en la Figura 33D se ve más pequeña y fracturada, lo que confirma que el polímero HPAM macromolecular se degradó en un compuesto micro molecular, debido a que la cadena principal de carbono de la molécula polimérica se divide en moléculas más pequeñas que pueden proporcionar una fuente de carbono más accesible para las bacterias, además puede degradarse mediante enzimas monooxigenasas bacterianas.

Figura 33. Microscopia electrónica de barrido SEM.



Fuente: Pi Yongrui, Zhonghuan Zheng, Mutai Bao, Yiming Li, Yingying Zhou, Guoliang Sang.. (a) Scanning electronic microscope photos of HPAM solid. (b) Scanning electronic microscope photos of HPAM solution 120 _C. (c) Scanning electronic microscope photos of HPAM solution. (d) Scanning electronic microscope photos of HPAM solution. 2015, China: Elsevier.

p. 5

Gracias a los resultados, las concentraciones de demanda química de oxígeno COD_{cr} y polímero HPAM pudieron satisfacer los estándares de descarga local, lo que demostró que los procesos combinados de oxidación de Fenton y reactor anaeróbico ABR, tuvieron un buen rendimiento para aguas residuales que contenían poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM y contribuyeron a reducir el daño y la toxicidad en el medio ambiente.³⁹

1.9 PARTÍCULAS MAGNÉTICAS γ -Fe₂O₃ PARA LA EXTRACCIÓN DE POLIACRILAMIDA PARCIALMENTE HIDROLIZADA DE EFLUENTES DE INYECCIÓN DE POLÍMEROS⁴⁰

En esta investigación se propuso sintetizar partículas magnéticas γ -Fe₂O₃ para la eliminación de poliacrilamida en medios acuosos. Las partículas magnéticas se sintetizaron por el método sol-gel, usando NH₄HCO₃ y FeSO₄·7H₂O. Estas partículas magnéticas muestran una alta capacidad de adsorción de poliacrilamida debido a sus propiedades magnéticas, gran área de superficie y separación magnética rápida. En estudios previos⁴¹ se sugirió que la eliminación de partículas de una solución con el uso de campos magnéticos es más selectiva y eficiente que la centrifugación o la filtración. Por lo tanto, se quiso analizar la remoción de poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM usando partículas magnéticas γ -Fe₂O₃.

³⁹ YONGRUI. Op. cit., p. 6.

⁴⁰ LIU, Ying Xue, et al. Removal polyacrylamide from oil recovery wastewater by γ -Fe₂O₃ magnetic particles. En Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2014. p. 32-35.

⁴¹ HUBBUCH, Jürgen J., et al. High gradient magnetic separation versus expanded bed adsorption: a first principle comparison. Bioseparation, 2001, vol. 10, no 1-3, p. 99-112.

1.9.1 Proceso y adsorción del polímero HPAM. En recipientes de vidrio de 100 mL se depositaron soluciones a una concentración de 500 mg/L de poliacrilamida (Daqing Oilfield Company, SINOPEC) y con agitación se añadieron partículas magnéticas. A intervalos de tiempo predeterminados, los recipientes se retiraron del agitador y se separaron con la ayuda de un imán. La solución sobrante se retiró y se hizo reaccionar con NaClO (Sinopharm Chemical Reagent Co., Ltd.) en condiciones ácidas. Se añadieron alícuotas de 2 mL de la mezcla en un vial para el análisis espectrofotométrico UV con el fin de medir la concentración residual de poliacrilamida HPAM. La eficiencia de adsorción de las partículas magnéticas puede expresarse en términos de la cantidad de adsorción, q_e (mg/g),

Ecuación 1. Cantidad de adsorción e polímero

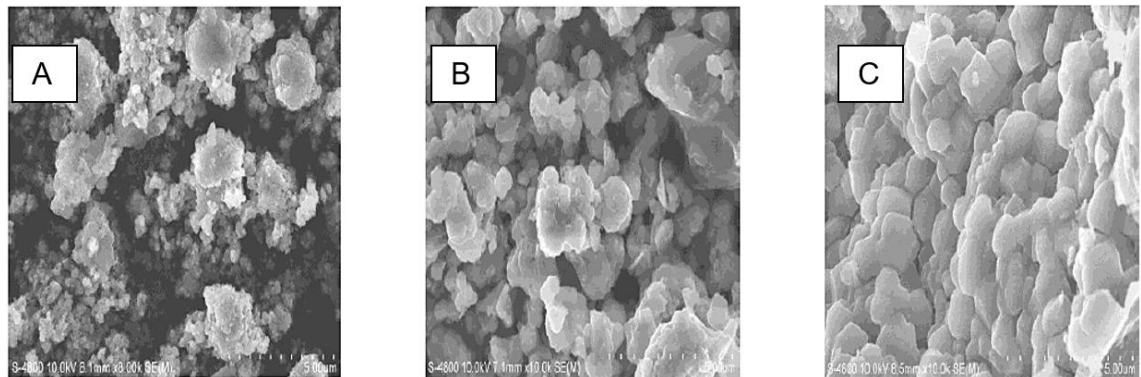
$$q_e = \frac{(C_0 - C_1)V}{m}$$

Donde C_0 y C_1 son las concentraciones iniciales y final de poliacrilamida (mg/L), V es el volumen de solución (mL) y m es la cantidad de partículas magnéticas (g).

1.9.2 Resultados y análisis de los factores de eficiencia de adsorción en las partículas magnéticas. La Figura 34 muestra imágenes SEM de partículas magnéticas realizadas usando diferente relación molar de reactivos Bicarbonato de Amonio NH_4HCO_3 y Sulfato de Hierro (II) Heptahidratado $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Puede observarse que el tamaño promedio de las partículas magnéticas disminuyó y los agregados de partículas magnéticas mejoraron con la reducción de Sulfato de Hierro (II) Heptahidratado $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

El resultado indicó que la mejor relación molar de reactivos NH_4HCO_3 y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ fue de 1:0,2 y el tamaño de partícula promedio en un número de partículas magnéticas fue de aproximadamente $1 \mu\text{m}$. La disminución del tamaño de partículas utilizadas en la separación magnética puede aumentar las áreas de absorción disponibles, sin embargo, tal optimización del material generalmente no es práctica, porque la fuerza magnética que actúa sobre una partícula en un gradiente de campo es proporcional al volumen de partículas. Por lo tanto, las partículas magnéticas seleccionadas para el tratamiento de poliacrilamida HPAM fueron las de la Figura 34C.

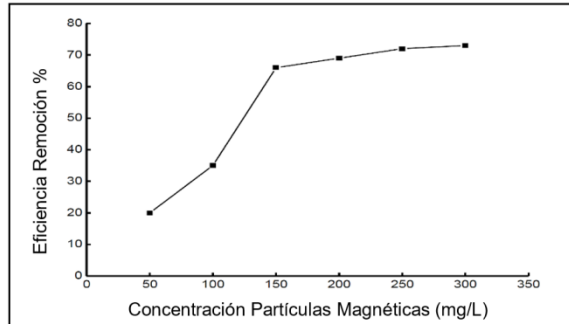
Figura 34. Imágenes SEM de partículas magnéticas.



Fuente: Xue Liu, Ying & Wei Sui, Xian & Hua Huang, Jun & Zhao Zhu, Yan & Cao, Gang & Kui Wu, Zhong. SEM images of magnetic particles with different mole ratio of NH_4HCO_3 and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: a) 1:1, b) 1:0.5 and c) 1:0.2. 2014 China. p. 33

En la Figura 35 se puede ver la eficiencia de eliminación de poliacrilamida HPAM en un tiempo de 1 h con la respectiva dosificación de partículas magnéticas.

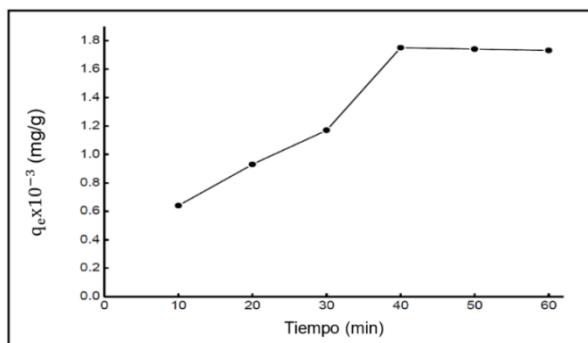
Figura 35. Eficiencia de eliminación de Poliacrilamida vs Concentración de Partículas Magnéticas.



Fuente: Xue Liu, Ying & Wei Sui, Xian & Hua Huang, Jun & Zhao Zhu, Yan & Cao, Gang & Kui Wu, Zhong. Polyacrylamide removal efficiency with the concentration of magnetic particles.2014 China.

Con el gráfico es posible ver que la adsorción y eliminación de polímero HPAM aumentó cuando la concentración de partículas magnéticas llegó a ser de 150 mg/L y de ahí continuó mejorando ligeramente. Considerando la eficiencia y el costo de adsorción se determinó que la concentración de partículas magnéticas más conveniente fue de 150 mg/L. La Figura 36 proporciona la variación de la cantidad de adsorción con el tiempo, a una concentración de partículas magnéticas de 150 mg/L.

Figura 36. Efecto del tiempo en la cantidad de adsorción.

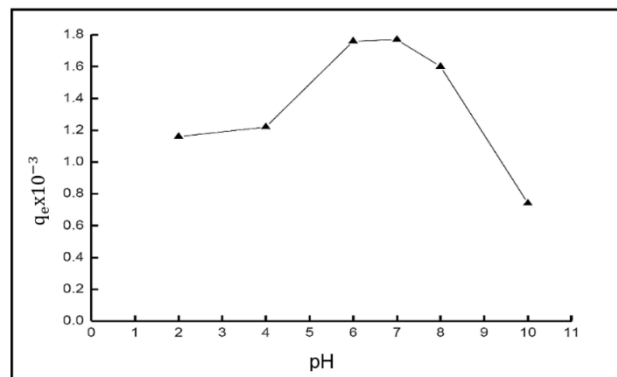


Fuente: Xue Liu, Ying & Wei Sui, Xian & Hua Huang, Jun & Zhao Zhu, Yan & Cao, Gang & Kui Wu, Zhong. Effect of time on the adsorption quantity.2014 China.

Inicialmente la cantidad de adsorción incrementa y alcanza el equilibrio en 60 minutos. La poliacrilamida HPAM se adsorbe rápidamente en la superficie de las partículas magnéticas al principio, pero cuando la velocidad de absorción y desorción en la superficie es igual, la cantidad de poliacrilamida parcialmente hidrolizada HPAM removida, será casi la misma. Por lo tanto, el tiempo óptimo de reacción es 40 min.

En la Figura 37 se muestra el impacto del pH sobre la cantidad de adsorción. Se sabe que la poliacrilamida experimenta hidrólisis en condiciones ácidas. Las condiciones de pH bajo y largos tiempos de reacción pueden permitir una hidrólisis casi completa de todos los grupos amida. Las propiedades superficiales de las partículas magnéticas cambian bajo condiciones ácidas, incluso pueden llegar a disolverse. Por otro lado, la poliacrilamida también es susceptible a la hidrólisis en condiciones alcalinas. Se llegó a la conclusión, que el valor adecuado de pH para el tratamiento es 6 ó 7.

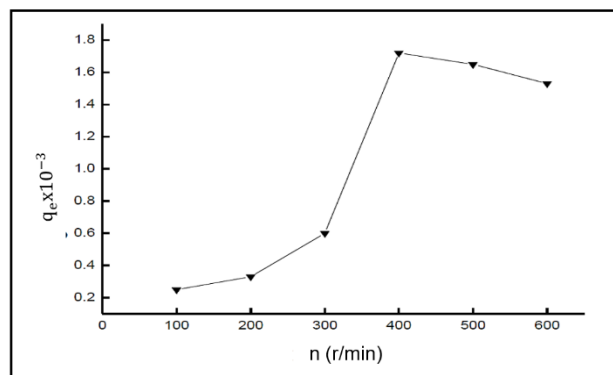
Figura 37. Efecto del pH sobre la cantidad de adsorción.



Fuente: Xue Liu, Ying & Wei Sui, Xian & Hua Huang, Jun & Zhao Zhu, Yan & Cao, Gang & Kui Wu, Zhong. Effect of pH on the adsorption quantity. 2014 China.

La Figura 38 presenta los efectos de la velocidad de rotación sobre la cantidad de adsorción. Es posible notar, que con el cambio de velocidad de rotación de 100 a 400 r/min, la adsorción se incrementa considerablemente. Aumentar la velocidad aumentará el contacto de poliacrilamida con las partículas magnéticas. Sin embargo, cuando la velocidad de rotación excedió 400 r/min, la cantidad de adsorción disminuyó; esto puede atribuirse al efecto de desorción cuando se emplea una velocidad de rotación más alta. Por lo tanto, se determinó que la velocidad de rotación óptima es de 400 r/min.

Figura 38. Efecto de la velocidad de rotación sobre la cantidad de adsorción.



Fuente: Xue Liu, Ying & Wei Sui, Xian & Hua Huang, Jun & Zhao Zhu, Yan & Cao, Gang & Kui Wu, Zhong. Effect of rotational speed on the adsorption quantity. 2014 China.

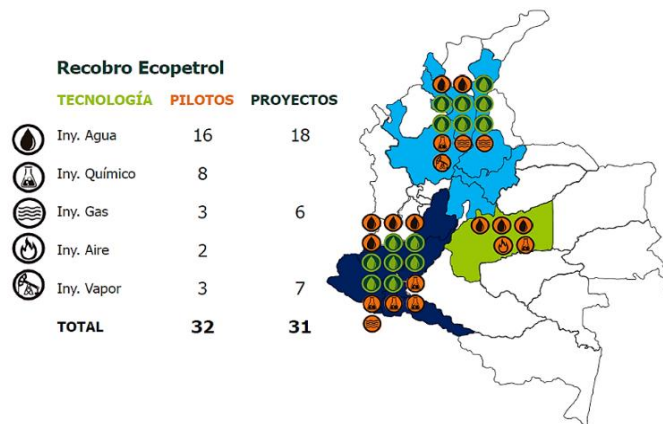
Cuando las condiciones experimentales son: concentración de partículas magnéticas de 150 mg/L, tiempo de reacción 40 min, valor de pH entre 6 y 7 y velocidad de rotación 400 rpm/min, la eficiencia de eliminación de poliacrilamida HPAM puede llegar a casi al 90 %. A través de la investigación se encontró que las partículas magnéticas pueden ser un buen adsorbente para la eliminación rápida y eficiente de poliacrilamida parcialmente hidrolizada de medios acuosos.⁴²

⁴² LIU. Op. cit., p. 35.

2. TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE INYECCIÓN DE POLÍMERO CASO APLICADO CAMPO YARIGUÍ-CANTAGALLO

Alrededor del mundo se han implementado ampliamente los procesos de recobro químico, siendo la inyección de polímeros la más desarrollada, debido a que tiene una mayor probabilidad de éxito (más de un 83 % de los procesos de recuperación mejorada por adición de químicos corresponden a polímeros).⁴³ Sin embargo, si se compara con otros países, el uso de métodos EOR no es común en Colombia. De los más de 270 campos colombianos la mayoría, se encuentra en avanzado período de agotamiento natural, y solo unos pocos han sido sometidos a procesos de inyección de agua. En Colombia, para el año 2015, la empresa estatal Ecopetrol S.A contaba con 32 pilotos y 31 proyectos de recobro terciario, como se muestra en la Figura 39, de los cuales 8 correspondían a pilotos de inyección de químicos.

Figura 39. Recobro mejorado Ecopetrol Colombia 2015.



Fuente: II Foro Mundial de RECOBRO MEJORADO, “El camino para la transformación de la industria del petróleo” 2015.

⁴³ SHENG, James J., et al. Status of polymer-flooding technology. Journal of Canadian Petroleum Technology, 2015, vol. 54, no 02, p. 116-126.

El factor de recobro promedio en Colombia es aproximadamente 18 %, donde el 62 % de la producción de petróleo proviene de producción primaria, el 33 % de producción secundaria y menos del 5 % proviene de producción terciaria.⁴⁴ En consecuencia, es de gran importancia para el país el estudio y aplicación de proyectos de recobro mejorado (EOR) que contribuyan a incrementar la relación reservas / producción, estimada para el año 2016 en 5.1 años según los Principales Indicadores de Hidrocarburos, Gas Natural y Biocombustibles del Sistema de Información de Petróleo y Gas Colombiano SIPG.

Uno de los proyectos piloto de inyección de polímeros en Colombia implementado por ECOPETROL S.A en el año 2014, tuvo lugar en el campo Yariguí-Cantagallo, y representa el primer ensayo piloto de inyección de polímeros para la compañía, con dos pozos inyectoras que influyen en su primera línea siete pozos productores. Esta estrategia requirió 18 meses desde la selección hasta la implementación en campo. Gracias a los buenos resultados obtenidos, la petrolera estatal pretende expandir el proyecto de inyección de polímeros.⁴⁵

2.1 PROPIEDADES DEL CAMPO Y PROYECTO PILOTO CEOR

El campo Yariguí-Cantagallo está ubicado en el flanco occidental de la Cuenca del Magdalena Medio en Colombia, con una extensión de aproximadamente 3000 acres sobre los departamentos de Bolívar y Santander, está dividido por el río Magdalena y es una estructura monoclinas de cinco bloques fallados compartimentalizados con ángulos de buzamiento variables, donde el bloque V representa el 77 % del OOIP, estimado en 1.048 MSTB (millones de barriles). Los intervalos productores son

⁴⁴ II Foro Mundial de RECOBRO MEJORADO, “El camino para la transformación de la industria del petróleo” 2015.

⁴⁵ MAYA. Op. cit., p. 1.

delgados yacimientos, de edad geológica terciaria, compuestos por arenas poco consolidadas con arcillolitas intercaladas. Las formaciones productoras más importantes en el campo Mugrosa y la Paz. La Tabla 17 muestra las propiedades promedio del yacimiento.

Tabla 17. Propiedades básicas de roca y fluido del Campo Yariguí-Cantagallo (arenas Cantagallo, formación La Paz.

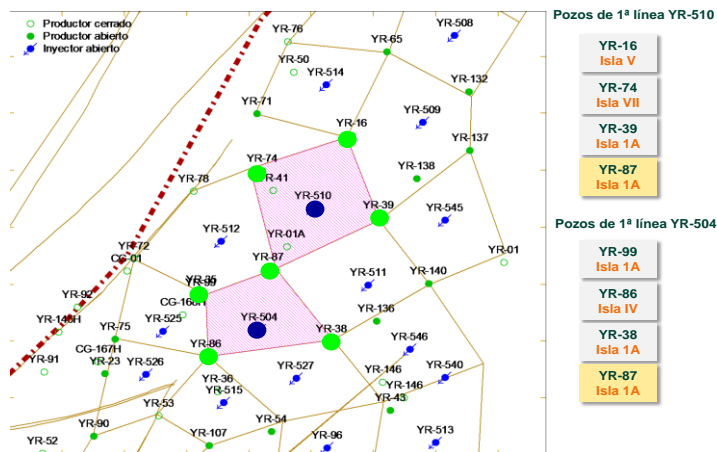
Propiedades	
Temperatura yacimiento (°F)	138
Profundidad yacimiento (ft)	-6.744 TVD
Rango de porosidad (%)	15 – 22 (prom 19)
Rango de permeabilidad (mD)	50 – 350 (prom 105)
Kv/Kh	0,1
Presion inicial (psi)	3.250
Presión punto de burbuja (psi)	2.425
Gravedad petróleo (°API)	21
Viscosidad del aceite a Pb(cP)	24
Litología	Arenisca con intercalación de arcillolitas.

Fuente: Jiménez, Robinson, et al. Análisis comparativo de procesos de inyección de polímeros ejecutados en Colombia, ACIPET. Congreso Colombiano De Petróleo y Gas. 2017

El campo fue descubierto en el año 1942 y alcanzó su pico de producción en el año 1962 con 20.400 BOPD, ha sido operado por ECOPETROL desde 1974, y en el año 2008 se dio inicio a la inyección de agua en el pozo YR-503, lo cual no sólo contribuyó a incrementar la recuperación de petróleo (16.000 BOPD en 2012), sino que contribuyó a mejorar la caracterización del yacimiento y estudios numéricos para apoyar el plan de desarrollo a escala piloto de recobro mejorado. Por medio del estudio de varios análogos sometidos a inyección de polímeros, además de sus propiedades y alta relación de movilidades, este campo resultó ser uno de los mejores candidatos para implementar inyección de polímeros.

El desarrollo del proyecto se apoyó en análisis de yacimiento para la selección del área piloto, evaluación en laboratorio de polímeros de diferentes proveedores, estudios de simulación numérica, recopilación exhaustiva de las propiedades de roca y fluido del campo (análisis convencionales y especiales de núcleos, informes PVT, caracterización del aceite, análisis históricos de agua inyectada y producida, mineralogía de rocas, análisis de sección delgada, capacidad de intercambio catiónico, entre otros). El área piloto para inyección de polímero se concentró en las arenas CG del Bloque V, con un OOIP de 603 MMSTB (millones de barriles), como se muestra en la Figura 40.

Figura 40. Zonas piloto de inyección de polímero en Yariguí-Cantagallo.



Fuente: Villar García, & Pachón, Z. Evaluación de compatibilidad con química de superficie para tratamiento de agua de inyección, efecto de fluidos de producción en facilidades, selección de química de superficie. Instituto Colombiano del Petróleo, Piedecuesta, Colombia. 2016

El primer patrón de inyección comenzó el 17 de marzo de 2014 con un caudal de inyección de 1.000 BPD y una concentración de polímero de 1.500 ppm en el pozo de inyección YR-504. El segundo patrón de inyección comenzó el 27 de abril de 2014 con el mismo caudal de inyección y una concentración de polímero de 800

ppm en el inyector YR-510.⁴⁶ Posteriormente, en marzo y mayo de 2016 iniciaron los pozos YR-512 y YR-511, respectivamente.⁴⁷

Para junio de 2015 no se había detectado producción de polímero en ninguno de los pozos productores, lo que sugiere que el proyecto proporcionó una mejora en el barrido volumétrico en las áreas piloto, mejorando la relación de movilidades y permitiendo a su vez un frente de desplazamiento más estable, menos efectos de canalización y digitación viscosa.

En la Figura 41 se muestra la historia de producción de aceite durante un periodo de tiempo de 5 años. La línea roja indica el comienzo de la inyección de polímero en el pozo YR-504 (la inyección en YR-510 comenzó 1,5 meses después). Se puede evidenciar la respuesta positiva en términos de producción que se dio en los patrones. Para el 31 de mayo de 2017 se habían inyectado 3,03 millones de barriles de solución polimérica y 278,64 toneladas de polímero para una recuperación incremental acumulada de petróleo de 202,42 KBO⁴⁸, esto contribuyó a la reducción del corte de agua de 78% a 73%⁴⁹.

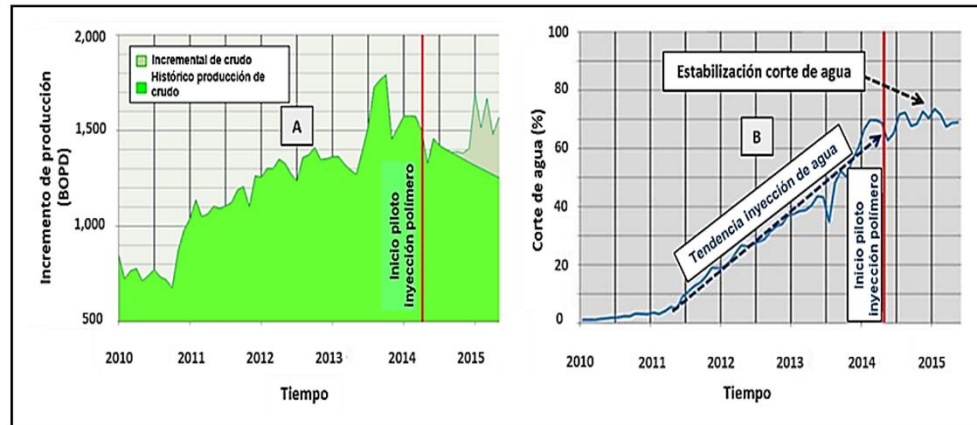
⁴⁶ MAYA. Óp. cit., p. 1.

⁴⁷ JIMÉNEZ. Óp. cit., p. 1.

⁴⁸ *Ibíd.*, p. 7.

⁴⁹ GARCIA. Óp. cit., p. 9.

Figura 41. Producción de aceite(a) y corte de agua (b) de patrones piloto YR-504 y YR-510.



Fuente: Maya, G. et al. 'Design and Implementation of the First Polymer Flooding Project in Colombia: Yariguí-Cantagallo Field', SPE-177245-MS. 2015

El agua de inyección utilizada en el piloto ha sido agua de captación (fresca) con menos de 10 mg/L de Cl^- , sin presencia de hierro ni grasas y aceites. Para mediados del año 2017 se inyectaba a una concentración de 550 mg/L de polímero, para una viscosidad promedio en cabeza de pozo de 22 cP, con la que se estimaba reducir la relación de movilidades en la inyección de agua de 12 a valores cercanos a 1 con la inyección de polímero.⁵⁰

2.2 CARACTERISTICAS DEL CRUDO Y AGUA PRODUCIDOS EN EL CAMPO YARIGUÍ-CANTAGALLO

A continuación, se describirán brevemente los fluidos producidos en el campo Yariguí-Cantagallo.

⁵⁰ JIMÉNEZ. Óp. cit., p. 9.

2.2.1 Propiedades del crudo Yariguí-Cantagallo. En la Tabla 18 se muestran las principales características del crudo producido en el campo Yariguí-Cantagallo.

Tabla 18. Parámetros básicos del petróleo producido en Yariguí – Cantagallo.

Viscosidad	°API	TAN	Composición SARA (n-heptano) (wt%)			
Crudo muerto		Mg KOH/g	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
56cP a 60°C	20.5°	0.423	33.7±1.2	35.7±1.1	25.1±1.5	5.5±1.5

Fuente: Villar García, & Pachón, Z. Evaluación de compatibilidad con química de superficie para tratamiento de agua de inyección, efecto de fluidos de producción en facilidades, selección de química de superficie. Instituto Colombiano del Petróleo, Piedecuesta, Colombia. 2016

El “TAN” (Total Acid Number) es la cantidad de hidróxido de potasio (KOH) en miligramos que se necesita para neutralizar los ácidos en un gramo de crudo (mg KOH/gr crudo). Esta es una medida importante de la calidad del crudo ya que indica el potencial de problemas de corrosión (refinería, facilidades de superficie). Crudos con TAN > 1.0 se consideran altamente ácidos (“*High Acid Crudes*” HAC).⁵¹

2.2.2 Propiedades del agua producida y de captación en el campo Yariguí-Cantagallo. El agua que se utiliza para inyección en el campo es el resultado de la mezcla de agua de captación relativamente dulce y agua de producción con aproximadamente 4.0 % de sólidos totales disueltos, de los cuales 750 ppm son de iones Ca⁺² y 130 ppm de iones Mg⁺².

Finalmente, se obtiene el agua de inyección con un contenido aproximado de 1.5% de sólidos totales disueltos. Sin embargo el piloto de inyección de polímeros que se

⁵¹ CABARCAS, M. Composición del Crudo. Facilidades de superficie. Universidad Industrial de Santander. 2016

ha venido desarrollando ha inyectado en agua de captación (fresca) de menos de 10 mg/l de Cl-, sin presencia de hierro ni grasas y aceites.⁵²

La Tabla 19 presenta la composición fisicoquímica del agua de captación y producción disponible para inyección en Yariguí-Cantagallo.

Tabla 19. Análisis fisicoquímico del agua de producción y captación Yariguí-Cantagallo.

Fuente	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Fe ²⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	TDS	Dureza
Isla VI	14500	69	609	93,8	50,9	69,6	8	305	4	20908	36345	1906,9
Agua Captación	45	2,5	7,5	1,4	0,3	0,1	0,1	130	4	<0,74	234	24,6
YR 504	4,623	26,3	223	38,2	19,2	26,5	5	244	4	7,925	13,163	714,2
YR 510	5,064	28,1	246	42,3	21,5	29,5	6	244	4	8,422	14,137	788,5

Fuente: Maya, G. et al. 'Design and Implementation of the First Polymer Flooding Project in Colombia: Yariguí-Cantagallo Field', SPE-177245-MS. 2015

2.3 FACILIDADES DE SUPERFICIE

Las facilidades de producción son el conjunto de equipos que se encargan de recolectar, separar, tratar, almacenar y bombear a su destino final cada uno de los fluidos producidos por los pozos. Sus diseños son diversos, todos en función de las características de los fluidos de producción. Habitualmente, los fluidos producidos en los pozos de un área llegan a una estación de recolección o batería para ser tratados, el crudo pasa a la etapa de deshidratación, donde inicialmente se retira el agua libre y posteriormente, el agua en emulsión a través de tratamientos

⁵² JIMÉNEZ. Óp. cit., p. 7.

gravitacionales, en muchos casos con adición de químicos, aumento de temperatura o coalescencia electrostática.

El agua separada del crudo (agua de producción) continua hacia el tratamiento primario, donde se retiran los hidrocarburos y grasas por procesos de desnatado y floculación. Posteriormente siguen al tratamiento secundario, que incluye celdas de flotación para retirar aceite remanente y filtros donde se eliminan los sólidos; periódicamente se realiza el retrolavado de los filtros, y la corriente generada es llevada a decantadores, los sólidos en el fondo se envían a piscinas de secado y el agua libre de sólidos se recircula al sistema de tratamiento. Finalmente, en el tratamiento terciario con procesos de aireación, filtros y/o ajustes de pH se adecua el agua para su vertimiento o reinyección según el caso.

Al finalizar su paso por las facilidades de superficie, las fases deben cumplir las características de calidad necesarias para vertimiento o inyección; crudos con mínima cantidad de agua y agua con concentraciones bajas de crudo y sólidos. Las Tablas 20 y 21 muestran los valores máximos permisibles para vertimiento a un cuerpo de agua y la referencia NACE para la calidad del agua de inyección.

Tabla 20. Concentraciones máximas permitidas para vertimiento de agua Colombia.

Parámetro	Norma
DBO (mg/L)	1000
DQO (mg/L)	2000
Grasa y aceite (mg/L)	100
pH	5 - 9
Solidos sedimentables SS (ml/L)	2
Solidos suspendidos totales TDS (mg/L)	800
Temperatura (°C)	<30

Fuente: Decreto 1594 de 1984

Tabla 21. Referencia NACE para calidad del agua de inyección.

NORMA	TIPO DE ANALISIS	PARAMETRO	LIMITE DE REFERENCIA	OBJETIVO/ OBSERVACIONES
Referencia NACE	Análisis Físicoquímicos "in situ"	Conductividad	--	Debe tener una conductividad similar de las aguas de formación.
		pH	6,5 – 8,5	Preferiblemente un pH por debajo de 8 lo cual evita la tendencia a incrustaciones.
		Fe ²⁺	<1,0 mg/L	Prevención de la corrosión de la tubería y evita la formación de precipitados.
		H ₂ S	0,0 mg/L	Prevención de corrosión. Prevención "agrietamiento" de la formación
		CO ₂	<10 ppm	Prevención corrosión
		O ₂	< 1ppb	Prevención corrosión
		Turbidez	<2 NTU	Indica la presencia de solidos suspendidos
	Análisis Físicoquímicos En Laboratorio	Cationes, Aniones	--	Previene la formación de sales y compuestos insolubles que forman incrustaciones y obstrucciones en el sistema de inyección.
Referencia NACE		Densidad	--	Preferible que la densidad del fluido a inyectar sea superior a la densidad del fluido de la formación, para que haya mayor dispersión.
		Grasas y Aceites	<5 mg/L	Previene la obstrucción de los filtros en la superficie. Evita reducir la permeabilidad de la formación.
NACE TMO 273-05 ASTM 4412-02	Calidad del Agua	Sólidos suspendidos	<5 mg/L	Evita el taponamiento de la formación receptora.
		Pendiente (caudal vs volumen)	<0,99	Garantiza que no se exceda la capacidad del acuífero.
	Bacteriológico	BSR	<10 ⁴ ucf/mL	Evita la producción de H ₂ S

Fuente: Guía para la disposición y tratamiento de agua producida, ARPEL.

Adicionalmente, teniendo en cuenta que los tratamientos analizados en la sección 1 corresponden a estudios realizados en China, se adjunta la Tabla 22 la cual muestra los estrictos criterios de inyección en los yacimientos de China.

Tabla 22. Estándar para el agua de inyección en China.

SY/T5329-94									
Permeabilidad promedio al aire de la capa de inyección	<0,1			0,1 – 0,6			>0,6		
Calificación estándar	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3
Sólidos totales disueltos (mg/L)	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 3,0	≤ 3,0	≤ 4,0	≤ 5,0	≤ 5,0	≤ 7,0	≤ 10
Diámetro partícula (µm)	≤ 1,0	≤ 1,5	≤ 2,0	≤ 2,0	≤ 2,5	≤ 3,0	≤ 3,0	≤ 3,5	≤ 4,0
Contenido de aceite (mg/L)	≤ 5,0	≤ 6,0	≤ 8,0	≤ 18,0	≤ 10	≤ 15	≤ 15	≤ 20	≤ 30

Fuente: Norma: "Estándar de calidad del agua y práctica para el análisis de aguas de inyección de campos petrolíferos en yacimientos clásticos" (SY/T5329-2012, China). Disponible en <https://wenku.baidu.com/view/b2bf34f4700abb68a982fbc3.html>

2.4 FACILIDADES DE SUPERFICIE Y SISTEMA DE TRATAMIENTO DE EFLUENTES YARIGUÍ-CANTAGALLO

En la Figura 42 se indica el esquema general de las facilidades de superficie del campo Yariguí-Cantagallo. Los fluidos que ingresan a estación Isla VI son recolectados en el *manifold* de producción general y posteriormente direccionados hacia los separadores bifásicos crudo-gas (2 separadores de prueba y 1 general) donde se inyecta una concentración óptima de antiespumante previamente determinada. Posteriormente, la mezcla crudo-agua pasa a los tanques de separación de agua libre (*Gun Barrel*) de 10.000 BPD, y donde por rebose el crudo es separado y enviado a los tanques lavadores de 5.000 BPD, luego ingresa a tres calentadores ubicados en paralelo que manejan temperaturas entre 65,55°C (150°F) a 76,66°C (170°F). Posteriormente, pasan a dos tratadores horizontales en paralelo que operan en el mismo rango de temperatura.

Al agua enviada a la planta de inyección (PIA) se le aplica una dosis de agentes químicos formulados para el tratamiento de agua, que se describen en la Tabla 23. Después, el agua es almacenada en uno de los tres tanques de estabilización, y allí las grasas y aceites son separadas por gravedad y diferencia de densidades. Cada semana se retira la nata de estos tanques y se envía a una piscina de oxidación. El agua entonces pasa a un tanque de flotación que utiliza gas para separar las grasas y aceites aún remanentes. De la misma forma, el desnatado es enviado a las piscinas de oxidación. Una vez el agua sale del proceso de flotación, se dirige a unas bombas pre alimentadoras de filtro, y de estas, a dos filtros de cascarilla de nuez de seis disponibles. A la salida del filtro, el agua de producción ya tratada se une con el agua de captación en una proporción de 4:1, se adiciona una dosis de inhibidor de corrosión e incrustación, se almacena en los tanques de agua filtrada, y finalmente se dispone para inyección.

Tabla 23. Químicos agregados en el inicio de tratamiento de agua de inyección.

Químico	Nombre comercial	Concentración (ppm)
Clarificador	EC6019A	0.7
Manejador de hierro	EC6630A	3
Inhibidor de corrosión	EC1304A	20
Inhibidor de incrustación	EC6146A	20
Biocida	EC6595A	20

Fuente: Fuente: Villar García, & Pachón, Z. Evaluación de compatibilidad con química de superficie para tratamiento de agua de inyección, efecto de fluidos de producción en facilidades, selección de química de superficie. Instituto Colombiano del Petróleo, Piedecuesta, Colombia. 2016

3. METODOLOGÍA Y DISEÑO EXPERIMENTAL

Se revisaron siete tratamientos para efluentes con polímero, los cuales incluyeron tratamientos químicos, físicos, electroquímicos y biológicos; todos los tratamientos revisados ya han sido implementados en campo o probados en laboratorio, obteniendo en su mayoría resultados satisfactorios y disminuyendo costos de tratamiento. Teniendo en cuenta el concepto de reproducibilidad y por disposición de equipos, se decidió para esta investigación analizar el desempeño del tratamiento electroquímico en efluentes sintéticos representativos de los fluidos producidos en el campo Yariguí-Cantagallo, puntualmente en el agua libre proveniente de la salida del tanque primario (*Gun barrel*) TK 610 en la facilidad Isla VI, es decir en el tratamiento primario de agua.

3.1 METODOLOGÍA PARA EL DESARROLLO DE LA INVESTIGACIÓN

Para evaluar la eficiencia del tratamiento electroquímico con electrodos inertes en el rompimiento de emulsiones y degradación del polímero, se contemplaron tres alternativas posibles a implementar en una eventual expansión del piloto:

1. Inyección de polímero a una concentración de 550 ppm en agua de captación TDS= 242 ppm.
2. Inyección de polímero a una concentración de 3.000 ppm en agua de inyección YR 504 TDS= 14.784 ppm.

3. Inyección de polímero a una concentración de 1.600 ppm en una mezcla 50/50 agua de captación y agua de producción con una salinidad de 11.241 Sal equiv*Cond*.

Para ello, la metodología utilizada fue la siguiente:

- a. Preparación y filtración al vacío de salmueras.
- b. Preparación de soluciones madre.
- c. Preparación de las diluciones a la concentración de interés.
- d. Degradación mecánica de las diluciones.
- e. Preparación de emulsiones inversas.
- f. Pruebas de rompimiento de emulsiones y degradación del polímero.
- g. Determinación de parámetros: grasas y aceite (G&A), turbidez.
- h. Análisis espectro infrarrojo IR
- i. Preparación emulsión directa.
- j. Determinación de parámetros: grasas y aceite (G&A), turbidez, potencial Z.

3.1.1 Preparación de las salmueras. Considerando la expansión del piloto, se prepararon soluciones poliméricas a partir de salmueras sintéticas (10 L de cada una), con las características fisicoquímicas correspondientes a: agua dulce, agua de inyección y una mezcla de agua dulce y agua de producción en una proporción 50/50.

Los panoramas de salinidad utilizados fueron: 242 TDS, 11.241 Salinidad equivalente*Cond, 14.784 TDS.

En la Tabla 24 se observa la composición fisicoquímica de cada salmuera.

* Salinidad equivalente * conductividad: Este término hace referencia a la salinidad resultante de la mezcla 50 % agua dulce de captación (TDS= 242 ppm) y 50 % agua con alta salinidad de producción (TDS= 37.368 ppm). La salinidad de la mezcla fue determinada con un conductímetro en 19,8 mS/cm.

Tabla 24. Composición fisicoquímica agua de captación TDS 242 ppm, agua de inyección YR 504 TDS 14.784 ppm y agua de producción TDS 37.368 ppm.

Tipo de Agua	NaCl (g/L)	CaCl ₂ ·2H ₂ O (g/L)	MgCl ₂ ·6H ₂ O (g/L)	KCl (g/L)
Captación	0,18	0,031	0,011	0,002
Inyección YR 504	13,427	0,99	0,311	0,056
Producción	32,240	2,729	1,313	0,217

Fuente: Pachón Contreras, Zarith del Pilar; Villar García, Álvaro. Evaluación de compatibilidad con química de superficie para tratamiento de agua de inyección, efecto de fluidos de producción en facilidades, selección de química de superficie. Piedecuesta, Colombia: Instituto Colombiano del Petróleo, 2016.

Se calculó la masa necesaria de sales para preparar 10 L de salmuera sintética para cada uno de los escenarios. Las cantidades fueron medidas en dos balanzas: una Mettler AJ750 para pesos menores (0-150 g) con cuatro cifras significativas y una OHAUS para cantidades mayores (0-2.000 g) con dos cifras significativas. Posteriormente se mezclaron las sales con 10 L de agua destilada en balones aforados de 2 L, posteriormente se filtraron al vacío con membranas de 0,45 µm para remover posibles impurezas, y finalmente se trasvasaron a contenedores de 10 L.

3.1.2 Preparación de las soluciones madre. Para la preparación de las soluciones poliméricas se plantearon tres escenarios, así:

- Solución polimérica preparada con 100 % agua dulce de captación (TDS= 242 ppm).
- Solución polimérica preparada en una mezcla así: 25 % agua dulce de captación (TDS= 242 ppm) y 75 % agua con alta salinidad de producción (TDS= 37.368 ppm), correspondiente al agua de inyección en YR 504 (TDS= 14.784).
- Solución polimérica preparada en una mezcla así: 50 % agua dulce de captación (TDS= 242 ppm) y 50 % agua con alta salinidad de producción (TDS= 37.368 ppm), para una salinidad intermedia final de (11.241 Sal equiv*Cond).

Se prepararon 600 mL de solución madre a una concentración de 5.000 ppm de polímero FP 3230 S actualmente utilizado en Yariguí-Cantagallo para inyección. En la Tabla 25 se reportan los datos de preparación.

Tabla 25. Solución madre.

Concentración (ppm)	Masa polímero (g)	Masa Salmuera (g)
5.000	3,1895	596,81

Para la preparación de las soluciones madre, en un *beaker* de 1.000 mL se pesó el volumen de salmuera deseada y se sometió a agitación mecánica en un agitador Fisher Scientific tipo hélice. Se pesó la masa polímero y se inició la dosificación a 300 rpm observando la formación de un vórtice adecuado para evitar ojos de pescado o grumos; posteriormente la mezcla se sometió a una velocidad de agitación de 350 rpm durante 12 horas de tiempo de maduración para garantizar la homogenización de la solución.

3.1.3 Preparación de las soluciones diluidas. Se prepararon 600 mL de solución diluida para cada escenario. Teniendo en cuenta que cada salmuera tiene un contenido de sólidos totales disueltos diferente, se calculó la masa de solución madre necesaria para cada concentración deseada en la dilución, como se observa en la Tabla 26.

Tabla 26. Concentración y características de cada dilución.

Concentración (ppm)	Salinidad	Volumen Solución Madre (mL)	Volumen Salmuera (mL)
550	TDS = 242 ppm	66	534
1.600	11.241 Sal equiv*Cond	192	408
3.000	TDS= 14.784 ppm	360	240

3.1.4 Medición de la viscosidad. Con un viscosímetro Brookfield de precisión de ± 1 cP a una temperatura de 30 °C, tasa de corte 6 rpm y un tiempo de 10 min, se estimó la viscosidad de cada dilución antes y después de degradación. Para garantizar la precisión en las estimaciones, la medición se realizó dos veces para cada muestra.

3.1.5 Degradación mecánica de las diluciones. Con el fin de obtener resultados más representativos de la degradación que sufre el polímero por esfuerzos de corte y cizalla en su paso por las bombas y el *tubing* de inyección, atravesar los perforados y permear el medio poroso, se degradaron mecánicamente las diluciones en un cilindro de pistón libre de radio R con Nitrógeno, a las presiones requeridas para cada concentración, con el fin de alcanzar un valor cercano a una tasa de corte de 20.000 s⁻¹. La expresión para el cálculo del esfuerzo de corte se muestra a continuación.

Ecuación 2 Cálculo del esfuerzo de corte

$$\gamma = 4Q/\pi R^3$$

Donde γ : tasa de corte (s⁻¹), Q: caudal (cm³/s), R: radio del capilar (cm)

3.1.6 Preparación de las emulsiones inversas. Según reportes obtenidos en campo, la concentración de aceite contenido en el agua a la entrada del tanque de estabilización TK 653 oscila entre 200 y 400 ppm.

La preparación de las emulsiones inversas se realizó de dos maneras, así:

1. En un recipiente de vidrio de 400 mL, se adicionó una cantidad equivalente a 300 ppm de crudo proveniente del pozo YR-29 con 250 mL de salmuera sintética (TDS de 242 ppm, 14.784 ppm y 11.241 Sal equiv*Cond), se emulsionó con un agitador tipo Ultra Turrax IKA Labortechnik T-25 a una velocidad de 13.500 RPM, monitoreando constantemente el contenido de grasas y aceites hasta lograr la concentración deseada, y se mantuvo en agitación durante 10 min, favoreciendo la incorporación de la emulsión.
2. En un recipiente de vidrio de 2.000 mL, se adicionó una cantidad equivalente a 300 ppm de crudo proveniente del pozo YR-29 con 1.500 mL de solución polimérica (550 ppm, 1.600 ppm y 3.000 ppm), se emulsionó con un agitador tipo Ultra Turrax IKA Labortechnik T-25 a una velocidad de 13.500 RPM, monitoreando constantemente el contenido de grasas y aceites hasta lograr la concentración deseada, y se mantuvo en agitación durante 10 min, favoreciendo la incorporación de la emulsión. Posteriormente se vertió en cada recipiente de ensayo, agitando antes de servir, y prestando especial atención en mantener un mismo valor inicial de grasas y aceite en cada contenedor.

3.1.7 Montaje de las celdas de óxido-reducción electroquímica. Se utilizó una fuente de corriente directa BK Precision 1672 de salida triple, que trabaja en un rango de corriente de 0-3 A y voltaje de 0-32 V. Se le conectaron dos electrodos inertes (en este caso grafito), siendo uno el cátodo en el cual tiene lugar la reducción y otro el ánodo en el que se da la reacción de oxidación. Se sumergieron los electrodos en los recipientes de 400 mL que contenían las emulsiones inversas previamente preparadas.

La configuración nombrada anteriormente se puede definir como una celda electrolítica. De acuerdo con la teoría de Arrhenius, la mayoría de los compuestos inorgánicos, cuando se disuelven en agua o en otros líquidos, se ionizan, es decir, sus moléculas son disociadas en componentes cargados positiva y negativamente,

adquiriendo la propiedad de conducir una corriente eléctrica^{53 54}. En las reacciones de este tipo se da básicamente un intercambio entre los electrones de los electrodos y los iones o moléculas de la solución, mediante la aplicación de una diferencia de potencial, que genera una corriente donde los electrones fluyen desde el punto más negativo hasta el más positivo.

Según la ley de Ohm, el voltaje es directamente proporcional a la intensidad de la corriente que circula por el circuito cerrado. Sin embargo, el flujo de corriente suele verse afectado por parámetros como área superficial de los electrodos, concentración de los iones, temperatura, viscosidad, potencial aplicado y resistencia de la solución⁵⁵. De esta manera, para el caso de estudio, la corriente dependió de la presencia de iones disueltos proporcionados en su gran mayoría por sales presentes en las muestras.

Se realizó un ensayo preliminar para encontrar y delimitar las condiciones óptimas para los ensayos finales. En el ensayo inicial se sometieron las emulsiones inversas al tratamiento actual de la batería de tratamiento Isla VI, el cual consiste en adicionar 1 ppm de clarificador EC6403A de la compañía Nalco, a la entrada del tanque de estabilización TK 653, y también se aplicó el tratamiento electroquímico con voltajes desde 3,1 hasta 13,3 V, con el objetivo de ver la eficiencia del mismo y evaluar si resulta más eficiente que el tratamiento actual.

Además de verificar la eficiencia del método electroquímico, también se buscó disminuir el tiempo de residencia en el punto de la facilidad donde se planteó la implementación del tratamiento (antes del tanque de estabilización TK 653). Actualmente, el tiempo de residencia en el tanque es de cinco horas. Se planteó el

⁵³ MASTERTON, William L.; HURLEY, Cecile N. Chemistry: principles and reactions. Cengage Learning, 2015.

⁵⁴ RAJESHWAR, Krishnan; IBANEZ, Jorge G. Environmental electrochemistry: Fundamentals and applications in pollution sensors and abatement. Academic Press, 1997.

⁵⁵ KISSINGER, Peter T.; BOTT, A. W. Electrochemistry for the non-electrochemist. Current Separations, 2002, vol. 20, no 2, p. 51-54.

tiempo de seguimiento para los ensayos en tres horas, buscando de esta manera establecer este como el tiempo de residencia objetivo para el tratamiento propuesto. Esta prueba inicial fue de gran utilidad, ya que permitió establecer las mejores condiciones para la realización de los montajes posteriores.

3.1.7.1 Ensayo preliminar: A continuación, se describen los siete escenarios considerados en el ensayo preliminar. En términos generales la preparación de cada vaso fue la siguiente:

Se emulsionó una masa equivalente a 300 ppm de Crudo YR-29 con 250 mL de fase acuosa según correspondía (salmuera sintética TDS= 14.784 ppm o solución polimérica a 3.000 ppm en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm), usando el equipo Ultra Turrax IKA Labortechnik T-25 a 13.500 RPM durante 10 min, luego se procedió a la implementación del tratamiento, ya fuese el actual del campo (adicionar 1 ppm de clarificador EC6403A de la compañía NALCO) o el tratamiento electroquímico. Para todos los escenarios el tiempo de seguimiento fue de 3 h. En la Tabla 27 se consignan las especificaciones de cada vaso.

Tabla 27. Descripción ensayo preliminar

VASO	FASE ACUOSA	CLARIFICADOR	TEMPERATURA	VOLTAJE CORRIENTE
1	250 mL de salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	NO	Horno a 60 ° C	NO
2	250 mL de solución polimérica a 3.000 ppm en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	NO	Horno a 60 ° C	NO
3	250 mL de solución polimérica a 3.000 ppm en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Horno a 60 ° C	NO

VASO	FASE ACUOSA	CLARIFICADOR	TEMPERATURA	VOLTAJE CORRIENTE
4	250 mL de solución polimérica a 3.000 ppm en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente Reacción Exotérmica	13,3 V y 1,6 A
5	250 mL de solución polimérica a 3.000 ppm en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente Reacción Exotérmica	10 V y 1,03 A
6	250 mL de solución polimérica a 3.000 ppm en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente Reacción Exotérmica	3,1 V y 0,16 A
7	250 mL de solución polimérica a 3.000 ppm en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente Reacción Exotérmica	5,1 V / 0,25 A

Los resultados obtenidos se pueden ver en la sección 4.3.1.

3.1.8 Análisis de espectro infrarrojo (IR). Se realizó un análisis espectro infrarrojo a los precipitados depositados en la superficie de uno de los electrodos (cátodo), en un Espectrofotómetro Infrarrojo SHIMADZU PRESTIGE 21. Se extrajo parte de la muestra con una espátula y se depositó en una caja de Petri, se llevó a un horno a 100 °C para deshidratar la muestra, posterior al tiempo de secado se llevó a cabo el análisis IR.

Los resultados obtenidos se pueden ver en la sección 4.3.1.

3.1.9 Proceso de desestabilización de emulsiones inversas. Para llevar a cabo el proceso de desestabilización de emulsiones inversas, se tuvieron en cuenta los resultados del ensayo preliminar y se plantearon tres ensayos a las concentraciones de solución poliméricas descritas a continuación.

3.1.9.1 Ensayo 1: Concentración 550 ppm FP 3230S: A continuación, se describen los cinco escenarios considerados en el primer ensayo. En términos generales la preparación de cada vaso fue la siguiente:

Se emulsionó una masa equivalente a 300 ppm de Crudo YR-29 con 250 mL de fase acuosa según correspondía (salmuera sintética TDS= 242 ppm o solución polimérica a 550 ppm en salmuera sintética TDS= 242 ppm), usando el equipo Ultra Turrax IKA Labortechnik T-25 a 13.500 RPM durante 10 min, luego se procedió a la implementación del tratamiento, ya fuese el actual del campo (adicionar 1 ppm de clarificador EC6403A de la compañía NALCO) o el tratamiento electroquímico. Para todos los escenarios el tiempo de seguimiento fue de 3 h. En la Tabla 28 se consignan las especificaciones de cada vaso.

Tabla 28. Descripción ensayo 1

VASO	FASE ACUOSA	CLARIFICADOR	TEMPERATURA	VOLTAJE CORRIENTE
1	250 mL de salmuera sintética TDS= 242 ppm	NO	Horno a 60 ° C	NO
2	250 mL de solución polimérica a 550 ppm en salmuera sintética TDS= 242 ppm	NO	Horno a 60 ° C	NO
3	250 mL de solución polimérica a 550 ppm en salmuera sintética TDS= 242 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Horno a 60 ° C	NO
4	250 mL de solución polimérica a 550 ppm en salmuera sintética TDS= 242 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente (Reacción Exotérmica)	10 V y 0,02 A
5	250 mL de solución polimérica a 550 ppm en salmuera sintética TDS= 242 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente (Reacción Exotérmica)	5 V y 0,01 A

Los resultados obtenidos se pueden ver en la sección 4.3.2.

3.1.9.2 Ensayo 2: Concentración 1.600 ppm FP 3230S: A continuación, se describen los seis escenarios considerados en el segundo ensayo. En términos generales la preparación de cada vaso fue la siguiente:

Se emulsionó una masa equivalente a 300 ppm de Crudo YR-29 con 250 mL de fase acuosa según correspondía (salmuera sintética 11.241 Sal equiv *Cond o solución polimérica a 1.600 ppm en salmuera sintética 11.241 Sal equiv *Cond), usando el equipo Ultra Turrax IKA Labor Technik T-25 a 13.500 RPM durante 10 min, luego se procedió a la implementación del tratamiento, ya fuese el actual del campo (adicionar 1 ppm de clarificador EC6403A de la compañía NALCO) o el tratamiento electroquímico. Para todos los escenarios el tiempo de seguimiento fue de 3 h. En la Tabla 29 se consignan las especificaciones de cada vaso.

Tabla 29. Descripción ensayo 2

VASO	FASE ACUOSA	CLARIFICADOR	TEMPERATURA	VOLTAJE CORRIENTE
1	250 mL de salmuera sintética 11.241 Sal equiv*Cond	NO	Horno a 60 ° C	NO
2	250 mL de solución polimérica a 1.600 ppm en salmuera sintética 11.241 Sal equiv*Cond	NO	Horno a 60 ° C	NO
3	250 mL de solución polimérica a 1.600 ppm en salmuera sintética 11.241 Sal equiv*Cond	1 ppm EC6403A (NALCO)	Horno a 60 ° C	NO
4	250 mL de solución polimérica a 1.600 ppm en salmuera sintética 11.241 Sal equiv*Cond	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente (Reacción Exotérmica)	10,1V y 1,03 A
5	250 mL de solución polimérica a 1.600 ppm en salmuera sintética	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente (Reacción Exotérmica)	5,5 V y 0,28A

VASO	FASE ACUOSA	CLARIFICADOR	TEMPERATURA	VOLTAJE CORRIENTE
	11.241 Sal equiv*Cond			
6	250 mL de solución polimérica a 1.600 ppm en salmuera sintética 11.241 Sal equiv*Cond	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente (Reacción Exotérmica)	3,2 V y 0,12 A

Los resultados obtenidos se pueden ver en la sección 4.3.3.

3.1.9.3 Ensayo 3: Concentración 3.000 ppm FP 3230S: A continuación, se describen los cinco escenarios considerados en el tercer ensayo. En términos generales la preparación de cada vaso fue la siguiente:

Se emulsionó una masa equivalente a 300 ppm de Crudo YR-29 con 250 mL de fase acuosa según correspondía (salmuera sintética TDS= 14.784 ppm o solución polimérica a 3.000 ppm en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm), usando el equipo Ultra Turrax IKA Labortechnik T-25 a 13.500 RPM durante 10 min, luego se procedió a la implementación del tratamiento, ya fuese el actual del campo (adicionar 1 ppm de clarificador EC6403A de la compañía NALCO) o el tratamiento electroquímico. Para todos los escenarios el tiempo de seguimiento fue de 3 h. En la Tabla 30 se consignan las especificaciones de cada vaso.

Tabla 30. Descripción ensayo 3

VASO	FASE ACUOSA	CLARIFICADOR	TEMPERATURA	VOLTAJE CORRIENTE
1	250 mL de salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	NO	Horno a 60 ° C	NO
2	250 mL de solución polimérica a 3.000 en salmuera sintética	NO	Horno a 60 ° C	NO

VASO	FASE ACUOSA	CLARIFICADOR	TEMPERATURA	VOLTAJE CORRIENTE
	TDS= 14.784 ppm			
3	250 mL de solución polimérica a 3.000 en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Horno a 60 ° C	NO
4	250 mL de solución polimérica a 3.000 en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente (Reacción Exotérmica)	10,3 V y 0,81A
5	250 mL de solución polimérica a 3.000 en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente (Reacción Exotérmica)	5,1 V y 0,09 A
6	250 mL de solución polimérica a 3.000 en salmuera sintética TDS= 14.784 ppm	1 ppm EC6403A (NALCO)	Ambiente (Reacción Exotérmica)	3,2 V y 0,12 A

Los resultados obtenidos se pueden ver en la sección 4.3.4.

3.1.10 Determinación de turbidez y contenido de grasas y aceite. Las determinaciones de turbidez y contenido de grasas y aceite se realizaron antes y después de someter las muestras a temperatura y al tratamiento electroquímico. La medición de estos parámetros se realizó en viales de vidrio por medio de la extracción de alícuotas de muestra mediante micro pipetas, y para la estimación del contenido de grasas y aceite se utilizó un solvente orgánico (para este caso varsol). La turbidez se estimó con un turbidímetro HACH 2100 Q y el contenido de grasas y aceite con un espectrofotómetro DR 5000 HACH a una longitud de onda λ de 450 nm. Los valores reportados en las mediciones se pueden encontrar en las secciones 4.3.1, 4.3.2, 4.3.3 y 4.3.4.

3.1.11 Preparación emulsiones directas. Se escogió un escenario para preparar emulsiones directas y medirles el Potencial Z, antes y después del tratamiento electroquímico y del tratamiento actual implementado en campo. Para escoger tal escenario, se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos en los ensayos y también se tuvo presente seleccionar la concentración adecuada para el control de la movilidad en el campo. Con base en esto se escogió el escenario intermedio (Agua de inyección con una salinidad de 11.241 Sal equiv*Cond a una concentración de 1.600 ppm).

Se determinó realizar el ensayo a 3 h de seguimiento y se supuso un corte de agua del 70%. La preparación de las emulsiones se realizó así:

Botella 1: En recipiente de vidrio de 2 L se vertió: 1.400 mL de salmuera sintética con una salinidad de 11.241 Sal equiv*Cond y 600 mL de crudo del pozo YR-29, se emulsionó con Ultra Turrax IKA Labortechnik T-25 a 13.500 RPM durante 10 min, se sometió a una temperatura de 60 °C en horno por 24 h de tiempo de deshidratación, luego se extrajo 250 mL de la fase acuosa.

Botella 2: En recipiente de vidrio de 2 L se vertió: 1.400 mL de solución polimérica a 1.600 ppm en salmuera sintética con una salinidad de 11.241 Sal equiv*Cond y 600 mL de crudo del pozo YR-29, se emulsionó con Ultra Turrax IKA Labortechnik T-25 a 13.500 RPM durante 10 min, se sometió a una temperatura de 60 °C en horno por 24 h de tiempo de deshidratación, luego se extrajo 250 mL de la fase acuosa.

La fase acuosa se analizó así:

Vaso 1: En un beaker de 400 mL, se adicionó 250 mL de fase acuosa proveniente de la botella 1, se adicionó clarificador EC6403A de la compañía Nalco a una

concentración de 1 ppm y se llevó a una temperatura de 60 °C en horno, tiempo de seguimiento 3 h.

Vaso 2: En un recipiente de vidrio de 400 mL, se adicionó 250 mL de fase acuosa proveniente de la botella 2, se adicionó clarificador EC6403A de la compañía Nalco a una concentración de 1 ppm y se llevó a una temperatura de 60 °C en horno, tiempo de seguimiento 3 h.

Vaso 3: En un recipiente de vidrio de 400 mL, se adicionó 250 mL de fase acuosa proveniente de la botella 2, se adicionó clarificador EC6403A de la compañía Nalco a una concentración de 1 ppm y se sometió a tratamiento electroquímico con dos electrodos inertes de grafito a 10 V y 0,79 A con un tiempo de seguimiento de 3 h y temperatura ambiente (Reacción Exotérmica).

Los resultados obtenidos se pueden ver en la sección 4.4.

3.1.12 Determinación del Potencial Z. La estimación del Potencial Z se realizó en viales de vidrio por medio de la extracción de alícuotas de muestra con micro pipetas en un Zetasizer nano ZS90 de Malvern, las mediciones se realizaron antes y después de la aplicación de los tratamientos.

Los resultados obtenidos se pueden ver en la sección 4.4.

4. ANÁLISIS Y RESULTADOS

En esta sección se consignan los resultados obtenidos en la realización de los ensayos.

4.1 PORCENTAJE DE HUMEDAD Y GRADO DE HIDRÓLISIS DEL POLÍMERO

Se determinó el porcentaje de humedad del polímero FP 3230 S en 5.94 % por medio de la siguiente ecuación.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \times 100$$

El grado de hidrólisis correspondiente para este polímero es de 29.9 %.

4.2 PÉRDIDA DE VISCOSIDAD POR DEGRADACIÓN MECÁNICA DE LAS DILUCIONES

En la Tabla 31 se reportan los valores promedio para dos mediciones de viscosidad en cada muestra a 30 °C, antes y después de la degradación mecánica. También se reportan los *shear rate* (tasas de corte) obtenidos.

Tabla 31. Viscosidad antes y después de cizalla.

Fase acuosa	Concentración polímero FP3230 S (ppm)	Viscosidad antes de degradación (cP)	Viscosidad después de degradación(cP)	Shear rate s ⁻¹
Ensayo preliminar Agua inyección YR 504	3.000	19,9	17,8	20.159,29
Agua dulce TDS= 242 ppm	550	22,4	16,9	20.791,69
Agua producción y agua dulce 50/50 11241 Sal equiv * cond	1.600	9,6	7,4	20.538,15
Agua inyección YR 504 TDS= 14784 ppm	3.000	17,3	15,05	20.288,72

4.3 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LAS EMULSIONES INVERSAS, TURBIDEZ Y CONTENIDO DE GRASAS Y ACEITE

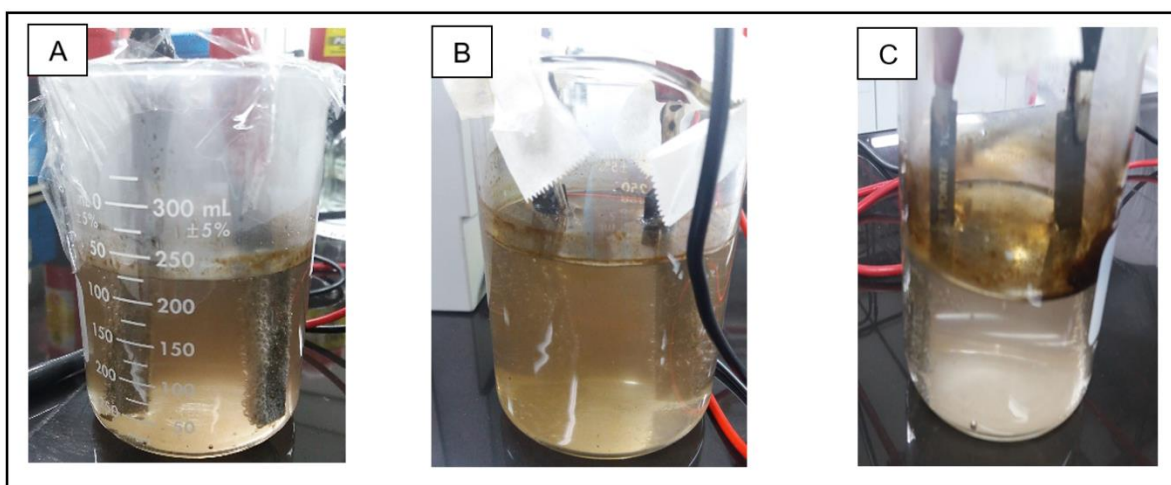
A continuación, se describe lo observado en el ensayo preliminar y los tres ensayos posteriores.

4.3.1 Resultados ensayo preliminar. Con la realización del ensayo preliminar se pudo identificar que el método es efectivo para recuperar el agua de las emulsiones inversas producto de la implementación de polímeros en la extracción de crudo. La turbidez y el contenido de grasas y aceites disminuyeron a tiempos de residencia menores a cinco horas.

En los ensayos se identificaron tres etapas, descritas a continuación:

En la primera etapa, se generan microburbujas de hidrógeno y oxígeno en la superficie del cátodo con tamaños entre 5 y 60 μm ⁵⁶ (Figura 43A), que poseen la capacidad de arrastrar el aceite emulsionado y llevarlo a la superficie de la solución (Figura 43B) donde finalmente la mayoría de aceite se deposita en una fina película en la parte superior del recipiente (Figura 43C).

Figura 43. Primera etapa del tratamiento electroquímico.



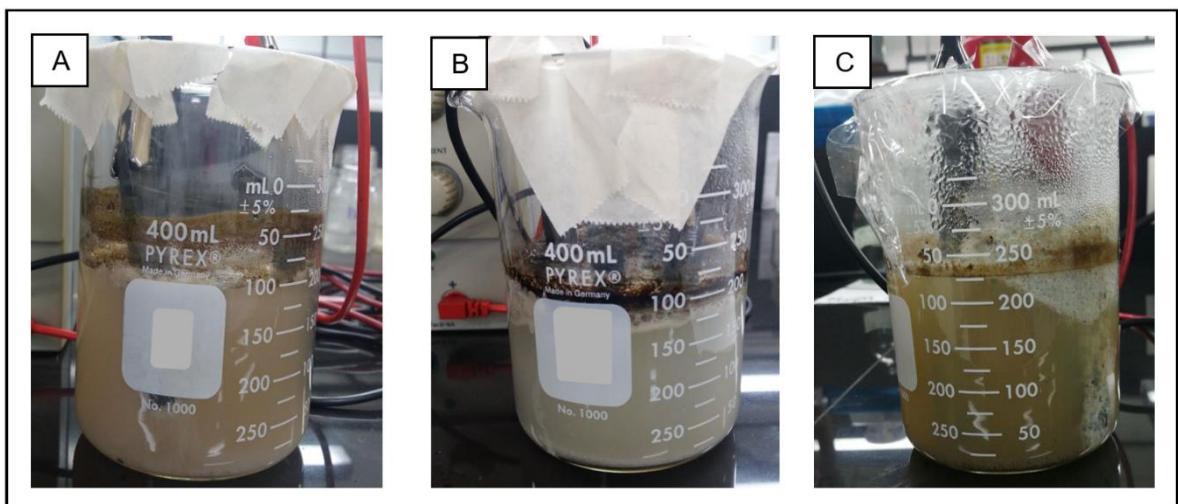
En la segunda etapa se genera el mayor rompimiento de moléculas y el agua adquiere una tonalidad blanca (Figura 44A), debido a la formación de cloro molecular Cl_2 altamente reactivo, a partir de los cloruros aportados por las sales disueltas. A causa de la poca solubilidad del cloro en agua, una parte de este se evapora, mientras que otra reacciona con agua para producir hipoclorito, lo cual se identifica por el olor intenso a hipoclorito de sodio (Figura 44B) en este punto del tratamiento. Este proceso también da lugar a la formación de cloratos (Figura 44C) que son especies oxidantes muy fuertes y pueden llegar a romper los enlaces entre

⁵⁶ CHEN, Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and purification Technology, 2004, vol. 38, no 1, p. 11-41.

los monómeros que conforman el polímero, causando su degradación, y en consecuencia, la disminución en la viscosidad del efluente.

En esta parte del tratamiento, los equipos no detectan correctamente valores de turbidez y grasas y aceites. Lo anterior se puede deber a que durante la degradación del polímero se genera una mayor dispersión de partículas, que a la vista se aprecia como una solución blanquecina. Esta dispersión puede dar lugar a dos fenómenos: que la luz se disperse y o que se absorba en gran cantidad, entonces el detector se saturará y mostrará valores muy elevados para estos parámetros (no representativos).

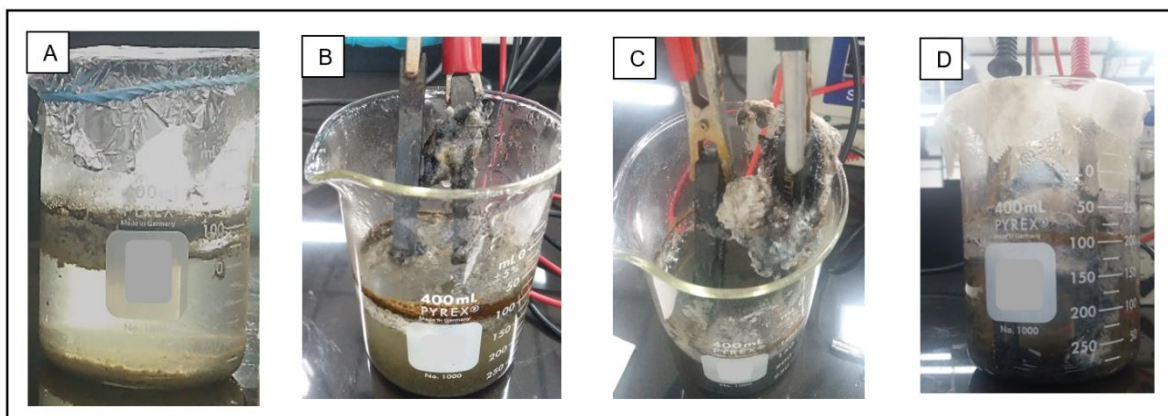
Figura 44. Segunda etapa tratamiento electroquímico.



En la tercera etapa se concluye el tratamiento, disminuye los valores de turbidez y el contenido de grasas y aceite a niveles considerables (Figura 45A). Teniendo en cuenta que los ensayos se llevaron a cabo empleando diferentes voltajes, la velocidad de reacción no fue la misma para todos los ensayos. Como la solución no se diluyó o modificó luego del inicio del tratamiento, la resistencia en cada ensayo se mantuvo constante, y así, al aplicar un voltaje menor, se generaron intensidades

de corriente “más pequeñas”. Es decir que los vasos con los voltajes de aplicación más bajos (3,1 y 5,1 V) no alcanzaron a pasar por las tres etapas de tratamiento para lograr una disminución en los parámetros de calidad de la fase acuosa. Se puede inferir que si se les hubiera aplicado un tiempo de tratamiento más prolongado, se hubiesen logrado mejores resultados, pero no era el objetivo, porque también se pretendía disminuir el tiempo de residencia de cinco a tres horas. Con base en lo anterior se determinó que el desempeño del proceso tuvo su mejor eficiencia cualitativa y cuantitativa en un tiempo de tres horas, a un voltaje promedio de 10 V.

Figura 45. Tercera etapa tratamiento electroquímico.



En esta etapa también se pudo identificar la pasivación de uno de los electrodos, ya que, al transcurrir las tres horas de tratamiento, el cátodo se descompuso parcialmente (Figura 45B) y se observó una capa gruesa que se depositó y recubrió su superficie (Figura 45C). Este precipitado se pudo haber formado debido a los productos de descomposición del polímero, y a la formación de radicales, ya que en el tratamiento se aplicaron voltajes muy altos (13,3 y 10,0 V); dado que estos compuestos son muy inestables, tienen una elevada reactividad, pudieron haber reaccionado con el grafito y generar reacciones en cadena que dan lugar a la

formación de múltiples radicales libres. Así se generó una capa aislante de precipitado, la cual pudo limitar los procesos de transferencia de carga, por lo que luego de tres horas de aplicación del tratamiento, no hubo una disminución en los parámetros de calidad de agua y se finalizó el tratamiento (Figura 45D).

El material depositado en el cátodo (Figura 46) fue analizado por espectroscopía infrarroja (FTIR) (Figura 47), donde se identificaron bandas muy similares a las que se obtienen al analizar el polímero FP 3230 S, pero desplazadas, lo que indica que los enlaces del polímero se modificaron (descomposición), es decir se puede asumir que el polímero se pudo haber degradado y precipitado. Esta apreciación se puede apoyar con los resultados de medición de viscosidad que se le realizaron al agua clarificada de los vasos cinco y siete del ensayo preliminar: las viscosidades obtenidas fueron de 0,1 y 1,03 cP respectivamente, partiendo de una viscosidad de 17,8 cP después de la degradación mecánica.

Figura 46. Electrodo de grafito después del tratamiento.

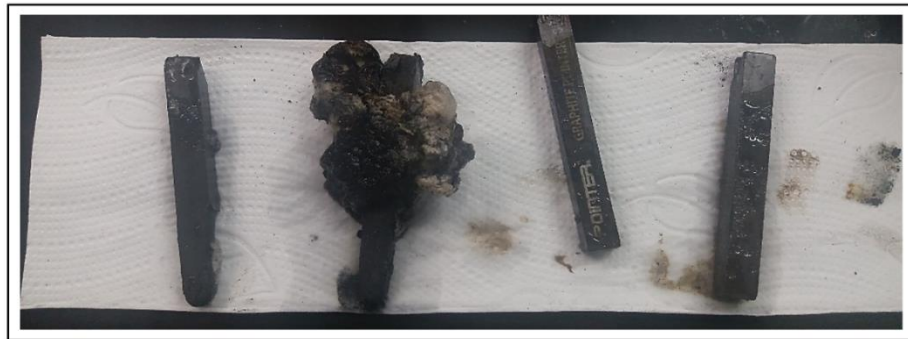
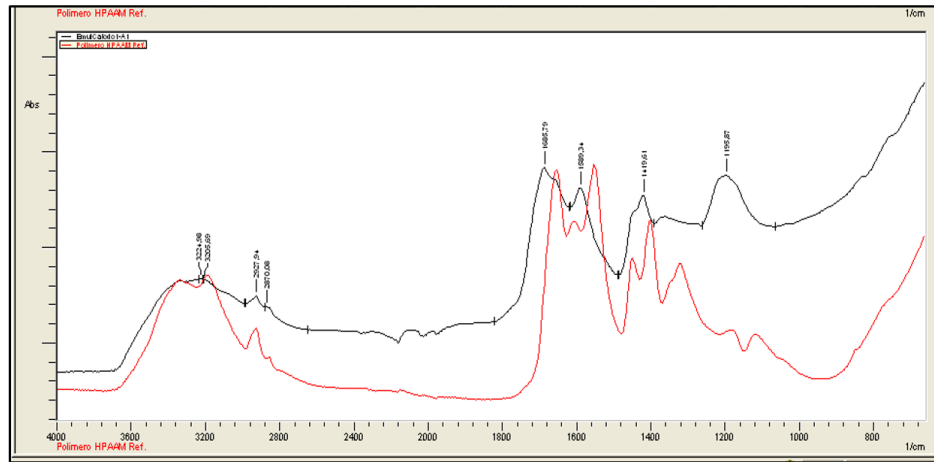


Figura 47. Análisis IR a precipitado en la superficie del cátodo.



- Espectro infrarrojo precipitado cátodo
- Espectro infrarrojo FP 3230 S

Como es ya conocido, el principal aporte a la viscosidad en el efluente proviene de la concentración de polímero. Con base en este análisis se puede llegar a pensar que el tratamiento, además de remover gran cantidad de aceite disuelto, también tiene la capacidad de romper los enlaces de polímero y degradarlo, mejorando así la calidad del efluente y facilitando su posterior tratamiento y reinyección.

En la Tabla 32 se reportan los resultados obtenidos en el ensayo preliminar. Como ya se mencionó la mejor eficiencia en disminución de turbidez y remoción de grasas y aceite se logró a tres horas de tratamiento y un voltaje de 10 V en el vaso 5. En los vasos 6 y 7 se puede observar que el tiempo no fue suficiente para disminuir los parámetros de calidad, debido a que se estaban generando corrientes muy pequeñas por la aplicación de voltajes también pequeños, estos solo alcanzaron a llegar a la segunda etapa del tratamiento, donde los equipos reportan valores anormales de turbidez y grasas y aceites.

Tabla 32. Resultados ensayo preliminar.

ENSAYO PRELIMINAR 3000 ppm 14784 TDS					
Escenario	Configuracion	G & A (ppm)		Turbidez (NTU)	
		t= 0 h	t= 3 h	t= 0 h	t= 3 h
Vaso1	Salm + Aceite + Horno 60 °C	26.4	24.0	128.0	74.4
Vaso2	Sol Poly + Aceite + Horno 60 °C	35.2	104.0	178.0	174.0
Vaso3	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador	31.5	72.0	185.0	120.0
Vaso4	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + 13,3 V y 1,6 A	34.8	48.0	223.0	209.0
Vaso5	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + 10 V y 1,03 A	53.2	32.0	145.0	53.6
Vaso6	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + 3,1 V y 0,16 A	92.0	156.0	89.3	226.0
Vaso7	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + 5,1 V y 0,25 A	84.0	ND	78.9	109.0

Lo anterior se debe principalmente a la formación de una dispersión, ya que en este momento ocurre el rompimiento de los enlaces del polímero. Por otro lado, en el vaso 4 también se puede notar que el exceso de voltaje acelera las reacciones y causó mayor descomposición del electrodo, cuando esto ocurre dada la formación de precipitado y posterior pasivación del electrodo, se detiene el proceso y se da una disminución en los parámetros de calidad. Es decir, el tratamiento también tiene un tiempo óptimo de funcionamiento a partir del cual, se presentan efectos adversos como mayor desintegración del electrodo, aumento de turbidez, grasas y aceite como resultado de los residuos de grafito suspendidos.

Estos resultados fueron tenidos en cuenta para la realización de los tres ensayos posteriores, cuyos resultados se describen a continuación.

4.3.2 Resultados primer ensayo. Teniendo en cuenta que una condición para que se pueda dar un proceso electroquímico es la presencia de electrolitos o conductores iónicos que sirvan como medio de transporte para el flujo de carga (electrones), y estos vienen dados principalmente por las sales, se decidió para este ensayo someter los vasos solo a dos voltajes de 10 y 5 V respectivamente, porque se pensaba que no iba a darse un flujo de corriente significativo. En efecto, ocurrió lo que se tenía previsto: se pudo identificar que el amperaje que se generaba para el transporte de carga fue muy pequeño debido a la poca presencia de electrolitos (0,02 y 0,01 A). En la Tabla 33 se consignan los resultados de este ensayo.

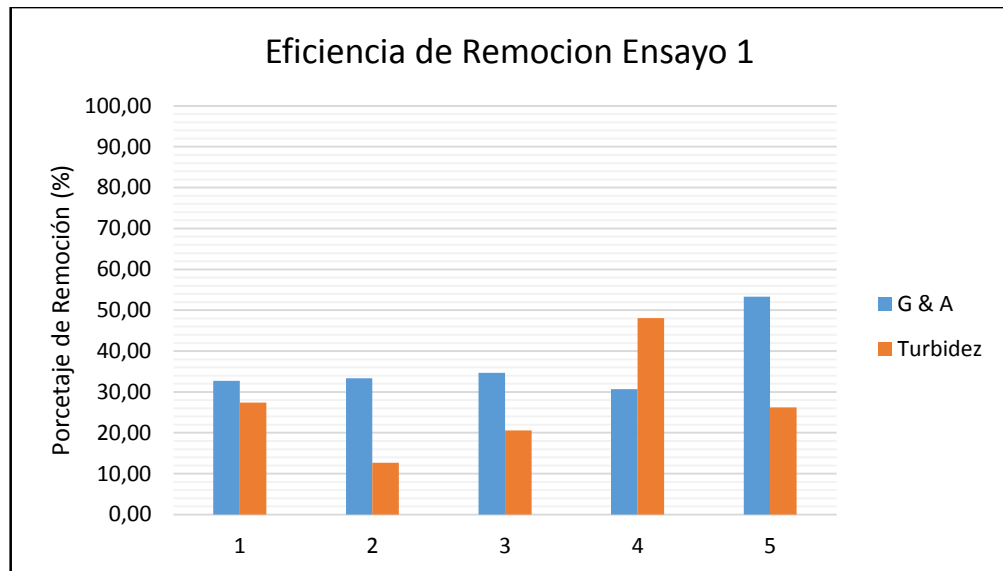
Tabla 33. Resultados primer ensayo.

ENSAYO 1 550 ppm 242 TDS					
Escenario	Configuración	G & A (ppm)		Turbidez (NTU)	
		t= 0 h	t= 3 h	t= 0 h	t= 3 h
Vaso1	Salm + Aceite + Horno 60 °C	220	148	427	310
Vaso2	Sol Poly + Aceite + Horno 60 °C	300	200	568	496
Vaso3	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador	300	196	568	451
Vaso4	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + 10,0 V y 0,02 A	300	208	568	295
Vaso5	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + 5,0 V y 0,01 A	300	140	568	419

Pese al poco flujo de corriente, los parámetros de calidad disminuyeron un poco, presentando el mayor porcentaje de remoción de grasas y aceite el vaso 5 con 53,33 % y la mayor disminución de turbidez el vaso 4 con 48,06 %, como puede notarse en la Figura 48. Después de todo, una baja salinidad no quiere decir que el tratamiento no vaya a funcionar, es posible que funcione como se vio en este ensayo, porque igualmente existe la presencia de algunos electrolitos, quizás en

menor concentración, por lo que el requerimiento de voltaje para el transporte de carga será menor.

Figura 48. Disminución turbidez y eficiencia de remoción grasas y aceite, ensayo 1.



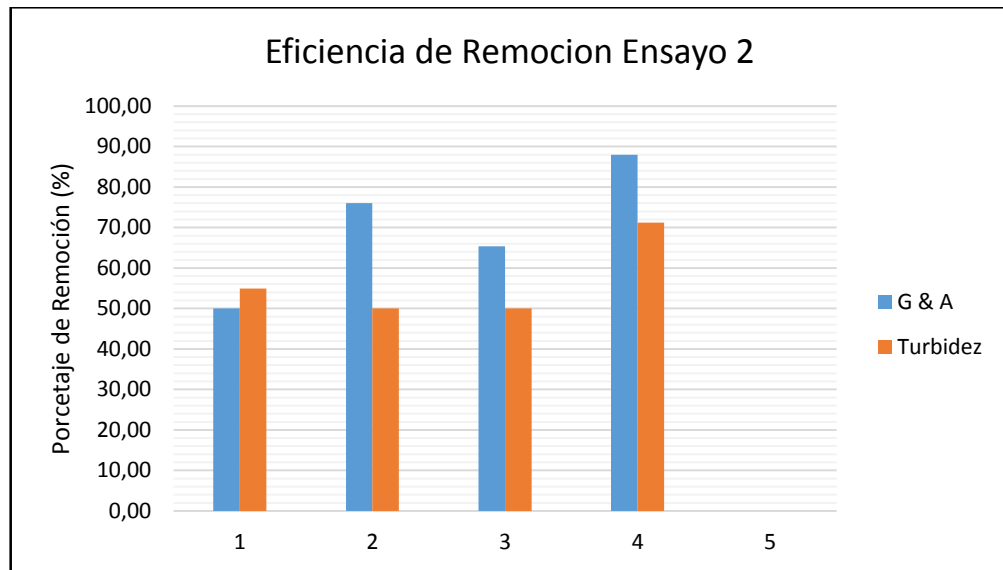
4.3.3 Resultados segundo ensayo. En el segundo ensayo se sometieron las muestras a dos voltajes diferentes (5,2 y 10,1 V). Como puede verse en la Tabla 34, la adición de solo clarificador al efluente con residuos de polímero sí puede disminuir los parámetros de calidad (vaso 3), pero no al mismo grado del tratamiento electroquímico (vaso 4). También se puede apreciar que el vaso 5 no alcanzó a pasar de la segunda etapa del tratamiento debido al bajo voltaje y la baja circulación de corriente por la solución.

Tabla 34. Resultados segundo ensayo.

ENSAYO 2					
1600 ppm 11241 Sal Equiv*Cond					
Escenario	Configuración	G & A (ppm)		Turbidez (NTU)	
		t= 0 h	t= 3 h	t= 0 h	t= 3 h
Vaso1	Salm + Aceite + Horno 60 °C	160	80	222	100
Vaso2	Sol Poly + Aceite + Horno 60 °C	300	72	216	108
Vaso3	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador	300	104	216	108
Vaso4	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + 10,1 V y 1,03 A	300	36	216	62.2
Vaso5	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + 5,5 V y 0,28 A	300	ND	216	ND

En este ensayo, la mejor eficiencia de disminución en los parámetros medidos se obtuvo en el vaso 4 (10,1 V y 1,03 A), a las tres horas de tratamiento con eficiencias de remoción de aceite de 88,0 % y disminución en la turbidez de 71,2 %, como se observa en la Figura 49.

Figura 49. Disminución turbidez y eficiencia de remoción grasas y aceite, ensayo 2.



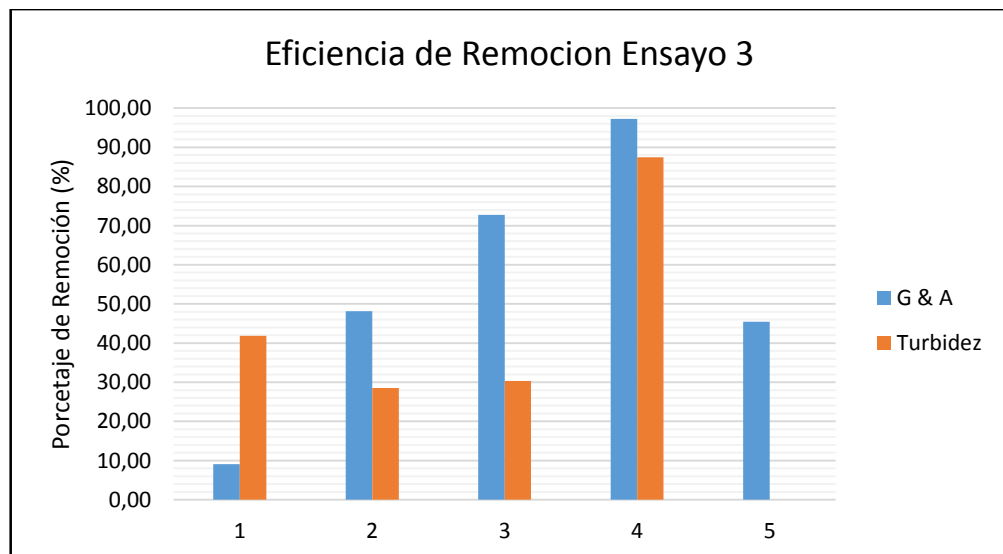
4.3.4 Resultados tercer ensayo. En este ensayo se puede ver de nuevo que el vaso en el que se aplicaron 5,1 V no superó la segunda etapa de tratamiento, que es donde se genera coloración blanca en la solución por el rompimiento de moléculas y producción de cloro molecular. Por esto el turbidímetro no pudo medir este parámetro a las tres horas de tratamiento, como se muestra en la Tabla 35.

Tabla 35. Resultados tercer ensayo.

ENSAYO 3 3000 ppm 14784 TDS					
Escenario	Configuración	G & A (ppm)		Turbidez (NTU)	
		t= 0 h	t= 3 h	t= 0 h	t= 3 h
Vaso1	Salm + Aceite + Horno 60 °C	26.4	24.0	128.0	74.4
Vaso2	Sol Poly + Aceite + Horno 60 °C	440	228	890	636
Vaso3	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador	440	120	890	620
Vaso4	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + 10,3 V y 0,81 A	440	12	890	112
Vaso5	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + 5,1 V y 0,09 A	440	240	890	ND

Por otro lado, la mayor eficiencia la presentó nuevamente la solución tratada con 10,3 V, alcanzando eficiencia de remoción de aceite de 97,27 % y disminución de turbidez de 87,42 % como lo reporta la Figura 50.

Figura 50. Disminución turbidez y eficiencia de remoción grasas y aceite, ensayo 3.



La mayoría de los ensayos obtuvieron mejores resultados cuando se aplicó un voltaje promedio de 10 V. Sin embargo, se generaba un precipitado en la superficie de uno de los electrodos, el cual fue analizado con espectroscopía infrarroja y se planteó que podía ser polímero degradado. En general, el método permitió la remoción del contenido de grasas y aceite y la disminución de la turbidez, además también disminuyó considerablemente la viscosidad de las muestras, demostrando de esta manera que presenta fuerte capacidad de tratamiento y contribuye a la degradación del polímero, lo que podría facilitar los tratamientos posteriores para llevar el agua producida a condiciones de reinyección.

4.4 MEDICIÓN DE POTENCIAL Z, TURBIDEZ Y CONTENIDO DE GRASAS Y ACEITE, ANTES Y DESPUÉS DEL TRATAMIENTO ELECTROQUIMICO EN EMULSIONES DIRECTAS

La mayoría de las partículas en dispersiones acuosas poseen una capa de carga superficial eléctrica que está parcialmente neutralizada por una segunda capa de contraiones de la fase continua. Cada partícula de este tipo se mueve en un campo eléctrico junto con su doble capa y un manto de solvente adherido. El potencial Zeta de un sistema es la diferencia en el potencial eléctrico entre la partícula y la solución en la que se mueve; también puede definirse como una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática o de carga entre partículas, esta a su vez controla todas las interacciones partícula-partícula dentro de una suspensión. Su medición es utilizada para evaluar la estabilidad de las suspensiones: la floculación y la precipitación ocurrirán si la repulsión eléctrica entre las partículas no excede las fuerzas de atracción de Van der Waals.

Las muestras con valores de potencial Zeta entre -30 mV y +30 mV tienden a agregarse, mientras que las partículas con potenciales zeta más positivos que +30 mV o más negativos que -30 mV se consideran estables.⁵⁷ Esto quiere decir que muestras con potencial Zeta en el rango de -30 mV y +30 mV pueden flocular con mayor facilidad y favorecer la separación de las fases. Sin embargo, una muestra puede exhibir un potencial Zeta en el rango de estabilidad y tender a la inestabilidad; esto ocurre cuando los valores del parámetro se acercan al umbral de estabilidad, como sucedió en esta investigación.

En la Tabla 36 se puede corroborar que el agua proveniente de una inyección de agua convencional es más fácil de tratar que el agua proveniente de un proceso de inyección de polímeros. Esto se puede evidenciar analizando los valores de potencial Zeta obtenidos antes y después de los tratamientos. Para el vaso 1 (efluente sintético de inyección de agua) el potencial Zeta se mantuvo en el rango de inestabilidad, pero en el vaso 2 (efluente sintético inyección de polímero y tratamiento actual en campo) se puede ver el efecto estabilizante que tiene el polímero en las emulsiones al pasar de un valor inicial de -14,90 mV a un valor más cercano a la estabilidad de -24,63 mV transcurridas tres horas.

Tabla 36. Potencial Zeta, turbidez y contenido de grasas y aceite

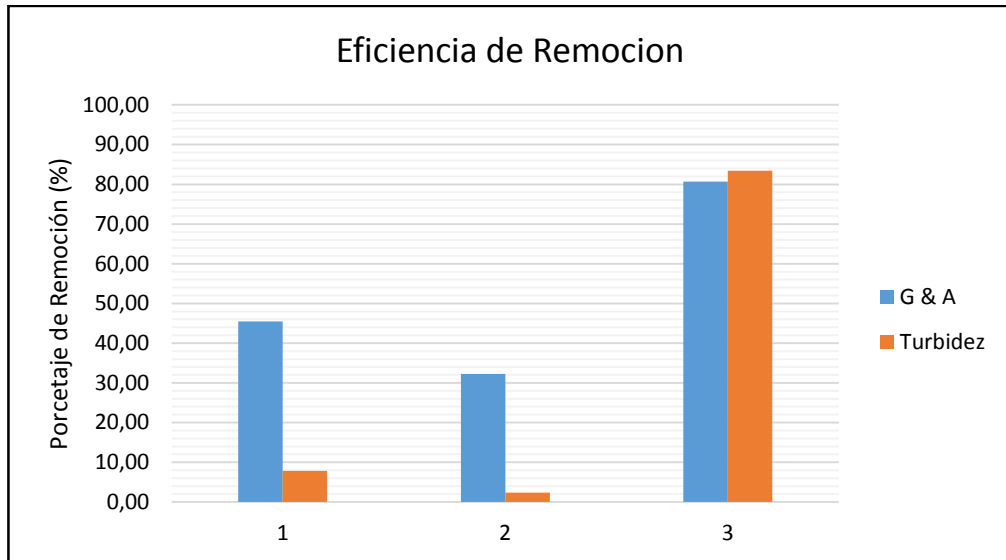
EMULSIONES DIRECTAS							
1600 ppm 11241 Sal Equiv*Cond							
Escenario	Configuración	G & A (ppm)		Turbidez (NTU)		Potencial Z (mV)	
		t= 0 h	t= 3 h	t= 0 h	t= 3 h	t= 0 h	t= 3 h
Vaso1	Salm + Aceite + 1 ppm Clarificador + Horno 60 °C	44	24	16.6	15.3	-8.38	-8.63

⁵⁷ Facilidades del equipo interdepartamental, Zetasizer Nano-ZS. [En línea]. Universidad Hebrea de Jerusalén. 2009. (Recuperado el 22 enero 2018.) Disponible en <http://departments.agri.huji.ac.il/zabam/zetasizer.html>

EMULSIONES DIRECTAS							
1600 ppm 11241 Sal Equiv*Cond							
Escenario	Configuración	G & A (ppm)		Turbidez (NTU)		Potencial Z (mV)	
		t= 0 h	t= 3 h	t= 0 h	t= 3 h	t= 0 h	t= 3 h
Vaso2	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + Horno 60 °C	124	84	940	918	-14.9	-24.63
Vaso3	Sol Poly + Aceite + 1 ppm Clarificador + 10,0 V y 0,79 A	124	24	940	156	-15.4	-15.47

También se puede ver la efectividad del tratamiento electroquímico observando la reacción del vaso 3 (efluente sintético de inyección de polímero), luego de ser sometido a tres horas de tratamiento electroquímico con un voltaje de 10 V y una corriente de 0,79 A, el potencial Zeta no se acercó a la estabilidad como en el vaso 2. Con esto se puede inferir que la sola adición de clarificador en ese punto de la batería de tratamiento puede resultar poco eficiente para tratar efluentes con presencia de polímero. Esto también se puede soportar observando la Figura 51, donde se puede notar que los mayores porcentajes de remoción de aceite y turbidez fueron para el vaso 3, en el que se aplicó tratamiento electroquímico y alcanzó eficiencia de remoción de grasas y aceite de 80, % y disminución de turbidez de 83,40 %, obteniendo mejores resultados incluso que el vaso 1 que no tenía presencia de polímero.

Figura 51. Porcentajes de remoción agua libre de emulsión directa.



5. CONCLUSIONES

De los tratamientos que han sido implementados para el tratamiento de efluentes con residuos de polímero, se identificaron: el tratamiento mediante partículas magnéticas y el tratamiento electroquímico, como las mejores opciones para aplicar en Yariguí-Cantagallo.

La evaluación del tratamiento electroquímico resultó ser más viable, porque además de tener la capacidad de disminuir la turbidez y el contenido de grasas y aceite, también degrada el polímero y disminuye la viscosidad del efluente.

La aplicación del tratamiento implementado actualmente para agua producida sin residuo de polímero (1 ppm de clarificador EC6403A después del tanque de estabilización TK 653), puede resultar poco eficiente para tratar efluentes con polímero. Considerando la expansión del piloto, a pesar de disminuir la turbidez y el contenido de grasas y aceite, el solo clarificador no logra disminuir la viscosidad de la solución tratada (degradar el polímero).

Si el medio de tratamiento tiene baja presencia de electrolitos, no es necesario aplicar voltajes tan altos, pero no se obtienen buenas eficiencias de remoción. Por otra parte, cuando se tiene una condición de alta salinidad, se requiere un mayor voltaje, pero se obtienen eficiencias de remoción de aceite superiores a 90 % y disminución en la turbidez de más del 80 %.

La expansión del proyecto puede ser viable a una concentración de 1.600 ppm en un escenario de inyección 50/50 (agua de captación/agua de producción). Esta configuración permite obtener una relación de movilidades cercana a uno y optimizar la cantidad de polímero a utilizar para no elevar costos, y además

disminuir el impacto ambiental, pues garantiza la reutilización de grandes volúmenes de agua producida.

6. RECOMENDACIONES

Medir la concentración de polímero, posterior al tratamiento electroquímico, para identificar con mayor certeza la degradación del polímero. Asimismo, hacer un estudio de los productos de descomposición del polímero.

Considerar la implementación de otros electrodos con un potencial de oxidación más alto para disminuir la pasivación del electrodo, como por ejemplo platino, acero inoxidable, níquel, titanio, oro.

Recubrir los tanques donde se pretenda implementar el tratamiento, con resinas o agentes anti corrosivos, debido a que se producen sustancias altamente oxidantes en la segunda etapa del tratamiento.

Hacer un estudio de potenciales intermedios entre 5 y 10 V, con el fin de determinar el mínimo voltaje requerido para hacer una buena remoción de aceite suspendido, degradar el polímero y disminuir la pasivación de los electrodos.

Evaluar el tratamiento electroquímico sin clarificador y su eficiencia, con el fin de identificar si no se requiere su implementación, ya que este solamente tiene la capacidad de desestabilizar las emulsiones inversas, pero no degrada el polímero.

Estudiar la remoción y análisis del sobrenadante que queda al finalizar el tratamiento, con el fin de identificar si es solo aceite o si tiene presencia de sólidos.

Evaluar la eficiencia del tratamiento electroquímico a bajas concentraciones de polímero, asumiendo etapas tempranas de irrupción de HPAM en las facilidades, para generar una curva de comportamiento entre la concentración de polímero y la

eficiencia de remoción de aceite, disminución de turbidez y degradación del polímero.

BIBLIOGRAFÍA

AGUIAR, J. I. S.; MANSUR, C. R. E. THE INFLUENCE OF POLYMER FLOODING ON PRODUCED OILY WATER: A REVIEW. Brazilian Journal of Petroleum and Gas, 2016, vol. 10, no 1.

AL-MAAMARI, Rashid S., et al. Polymer-Flood Produced-Water-Treatment Trials. Oil and Gas Facilities, 2014, vol. 3, no 06, p. 89-100.

ARANBERRI, I., et al. Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. Revista iberoamericana de polímeros, 2006, vol. 7, no 3, p. 211-231.

ARIZA QUIROGA, Caterine; GARNICA GOMEZ, Cesar Eduardo. Evaluación del Impacto del Polímero Residual en la Etapa de Deshidratación del Crudo en el Campo Yariguí-Cantagallo (tesis pregrado). Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2017.

CHEN, Guohua. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and purification Technology, 2004, vol. 38, no 1, p. 11-41.

CHEN, Hua-xing, et al. Effect of partially hydrolyzed polyacrylamide on emulsification stability of wastewater produced from polymer flooding. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015, vol. 133, p. 431-439.

DENG, Shubo, et al. Effects of alkaline/surfactant/polymer on stability of oil droplets in produced water from ASP flooding. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, vol. 211, no 2-3, p. 275-284.

DENG, Shubo, et al. Produced water from polymer flooding process in crude oil extraction: characterization and treatment by a novel crossflow oil–water separator. *Separation and Purification Technology*, 2002, vol. 29, no 3, p. 207-216.

FANG, Shenwen, et al. Determination of partially hydrolyzed polyacrylamide in wastewater produced from polymer flooding by colloid titration. *Journal of Polymer Engineering*, 2013, vol. 33, no 4, p. 345-350.

GARCÍA HERRERA, Julián Camilo. Procesos fenton y foto-fenton para el tratamiento de aguas residuales de laboratorio microbiológico empleando Fe₂O₃ soportado en nanotubos de carbono. 2014. Tesis de Licenciatura.

Guo, H., Li, Y., Li, Y., Kong, D., Li, B., & Wang, F. (2017, May 5). Lessons Learned From ASP Flooding Tests in China. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/186036-MS

HUBBUCH, Jürgen J., et al. High gradient magnetic separation versus expanded bed adsorption: a first principle comparison. *Bioseparation*, 2001, vol. 10, no 1-3, p. 99-112.

MASTERTON, William L.; HURLEY, Cecile N. *Chemistry: principles and reactions*. Cengage Learning, 2015.

HUSSAIN, A., et al. Advanced technologies for produced water treatment and reuse. En *IPTC 2014: International Petroleum Technology Conference*. 2014.

IGUNNU, Ebenezer T.; CHEN, George Z. Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 2012, vol. 9, no 3, p. 157-177.

JIMÉNEZ, Robinson, et al. Análisis comparativo de procesos de inyección de polímeros ejecutados en Colombia, ACIPET. Congreso Colombiano De Petróleo y Gas. (2017)

JING, Guolin, et al. Reclamation of the Polymer-Flooding Produced Water. En Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2008. ICBBE 2008. The 2nd International Conference on. IEEE, 2008. p. 3240-3243.

KISSINGER, Peter T.; BOTT, A. W. Electrochemistry for the non-electrochemist. Current Separations, 2002, vol. 20, no 2, p. 51-54.

LIU, Ying Xue, et al. Removal polyacrylamide from oil recovery wastewater by γ -Fe₂O₃ magnetic particles. En Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2014. p. 32-35.

LLANO, Valentina, et al. Water Management for EOR Applications-Sourcing, Treating, Reuse and Recycle. En Offshore Technology Conference. Offshore Technology Conference, 2013.

MAYA, G., et al. Design and implementation of the first polymer flooding project in Colombia: Yariguí-Cantagallo Field. En SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference. Society of Petroleum Engineers, 2015.

MOSAYEBI, Amir; ABEDINI, Reza. USING DEMULSIFIERS FOR PHASE BREAKING OF WATER/OIL EMULSION. Petroleum & Coal, 2013, vol. 55, no 1.

Norma: "Estándar de calidad del agua y práctica para el análisis de aguas de inyección de campos petrolíferos en yacimientos clásticos" (SY/T5329-2012, China). <https://wenku.baidu.com/view/b2bf34f4700abb68a982fbc3.html>

NGUYEN, Duy; SADEGHI, Nicholas; HOUSTON, Christopher. Chemical interactions and demulsifier characteristics for enhanced oil recovery applications. *Energy & Fuels*, 2012, vol. 26, no 5, p. 2742-2750.

RAJESHWAR, Krishnan e IBANEZ, Jorge. (1997) *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. San Diego: Academic Press.

SHENG, James J., et al. Status of polymer-flooding technology. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2015, vol. 54, no 02, p. 116-126.

SHENG, James. *Modern chemical enhanced oil recovery: theory and practice*. Gulf Professional Publishing, 2010.

VALLADARES, Shirley Marfisi; RIVAS, Hercilio; DE INTEVEP-PDVSA, Evaluador. Estabilidad de emulsiones relacionada con el proceso de deshidratación de crudos. 2005. Tesis Doctoral. Tesis de doctorado. Universidad de los Andes.

PACHON CONTRERAS, Zarith del Pilar; VILLAR GARCÍA, Álvaro. Evaluación de compatibilidad con química de superficie para tratamiento de agua de inyección, efecto de fluidos de producción en facilidades, selección de química de superficie. Piedecuesta, Colombia: Instituto Colombiano del Petróleo, 2016.

WANG, Biao, et al. The effects of oil displacement agents on the stability of water produced from ASP (alkaline/surfactant/polymer) flooding. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, vol. 379, no 1, p. 121-126.

WANG, X., et al. A new treatment technique of produced water from polymer flooding. En *IPTC 2014: International Petroleum Technology Conference*. 2014.

XU, Jun, et al. Pilot study on hydrophilized PVDF membrane treating produced water from polymer flooding for reuse. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, vol. 104, p. 564-570.

YANG, Mengying, et al. Field Test of Electrochemical Degradation and Oil-Removal Technology Used the Treatment of Wastewater Containing Polymer in Offshore Oilfield. *Journal of Water Resource and Protection*, 2015, vol. 7, no 17, p. 1409.

YONGRUI, Pi, et al. Treatment of partially hydrolyzed polyacrylamide wastewater by combined Fenton oxidation and anaerobic biological processes. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 273, p. 1-6.

ZHANG, Jian, et al. Comparison of performances of different types of clarifiers for the treatment of oily wastewater produced from polymer flooding. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2015, vol. 93, no 7, p. 1288-1294.

ZHANG, Jian, et al. The phase inversion properties of a non-ionic surfactant and its performance for treatment of oily wastewater produced from polymer flooding. *Separation Science and Technology*, 2014, vol. 49, no 18, p. 2968-2974.

ZHAO, Xiaofei, et al. Influences of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) residue on the flocculation behavior of oily wastewater produced from polymer flooding. *Separation and Purification Technology*, 2008, vol. 62, no 1, p. 199-204.