

**Planteamiento de un sistema de dilución y remoción de lodos en el tanque de
almacenamiento K-808 de la Refinería de Barrancabermeja**

José de Dios Botello García

Proyecto de grado para optar al título de Magister en Ingeniería Química

Director

Crisostomo Barajas Ferreira

MSc. En Ingeniería Química

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Química

Bucaramanga

2019

Agradecimientos

A Dios todopoderoso por todas las bendiciones recibidas.

A mi madre Aminta García por el esfuerzo de toda la vida con sus hijos. A mis hermanas y a mi padre Rafael Botello que falleció, pero vive por siempre en mi memoria y que hoy lo extraño mucho.

A mi esposa Claudia Marcela Bautista por apoyarme.

A mi hija María José Botello que es el regalo más hermoso que me ha dado Dios.

A ECOPETROL y la USO por el programa de becas.

A los funcionarios del laboratorio de la refinería de Barrancabermeja por apoyarme en el análisis de las muestras.

A mi director por su apoyo y guía incondicional durante el desarrollo del presente trabajo de aplicación final.

Contenido

	Pág.
Introducción	12
1. Objetivos	14
1.1 Objetivo General	14
1.2 Objetivos Específicos.....	14
2. Marco Teórico.....	15
2.1 Los Crudos	15
2.1.1 Clasificación del petróleo según su composición.	16
2.1.2 Clasificación del petróleo según su densidad API.	17
2.2 Lodos.....	17
2.3 Modelos reológicos aplicados a lodos	19
2.4 Estado del Arte.....	21
3. Metodología.	26
3.1 Caracterización de lodos.	26
3.2 Pruebas de esfuerzo cortante.....	27
3.3 Ajuste modelos reológicos.	27
3.4 Definición de equipos requeridos en un sistema de remoción.....	28
4. Resultados y Análisis.....	29
4.1 Caracterización del lodo tanque K-808.....	29

4.2 Reología para el lodo y sus mezclas con solventes.....	31
4.3 Ajuste de modelos reológicos para el lodo y sus mezclas.	39
4.3 Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico del lodo y sus mezclas con solventes.....	43
4.4 Sistema de dilución y remoción de lodos.	46
5. Conclusiones	49
6. Recomendaciones	50
Referencias Bibliográficas	51

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Capas de lodo en un tanque de almacenamiento. Capa 1- emulsión de agua en aceite; capa 2 emulsión de aceite en agua; capa 3 agua salada; capa 4 lodo del fondo (solida o de alta viscosidad). Tomado de: Monteiro <i>et al.</i> , 2015.	19
<i>Figura 2.</i> Modelos reológicos no Newtonianos exhibidos por los lodos derivados del petróleo; la curva 2 corresponde al modelo Newtoniano. Tomado: Ratkovich, 2013.	20
<i>Figura 3.</i> Interfase del Solver de Excel utilizado en el ajuste de los modelos no lineales.	28
<i>Figura 4.</i> Componente inorgánico seco obtenido de la extracción Soxhlet del lodo tanque K-808.	30
<i>Figura 5.</i> Espectro FTIR del lodo tanque K-808.	32
<i>Figura 6.</i> Variación esfuerzo cortante versus velocidad de corte en la mezcla lodos K-808 con ALC, tolueno, xileno y slop a 30 °C.	35
<i>Figura 7.</i> Variación viscosidad aparente versus velocidad de corte en la mezcla lodos K-808 con ALC, tolueno, xileno y slop a 30 °C.	37
<i>Figura 8.</i> Variación de la viscosidad con el esfuerzo cortante en los lodos tanque K-808 y sus mezclas con los solventes a 30°C.	38
<i>Figura 9.</i> Viscosidad aparente de la mezcla lodo-solvente para diferentes solventes; coordenadas logarítmicas para la viscosidad aparente.....	45

<i>Figura 10.</i> Viscosidad aparente versus inverso de la temperatura absoluta en la región Newtoniana para las mezcla lodo-solvente; coordenadas logarítmicas para la viscosidad aparente.	46
<i>Figura 11.</i> Sistema de dilución y remoción de lodos para el tanque K-808.....	47

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Normas aplicadas en la caracterización de los lodos.	26
Tabla 2. <i>Cantidades resultantes de la aplicación de la extracción Soxhlet.</i>	30
Tabla 3. <i>Cantidades de metales en el componente inorgánico de la extracción aplicada al lodo del tanque K-808.</i>	30
Tabla 4. <i>Caracterización del componente orgánico de la extracción aplicada al lodo del tanque K-808.</i>	31
Tabla 5. <i>Bandas importantes del FTIR del lodo tanque K-808 (Figura 5)</i>	33
Tabla 6. <i>Resultados de ajustes con modelos reológicos de dos parámetros.</i>	40
Tabla 7. <i>Resultados de ajustes con modelos reológicos de tres parámetros.</i>	41
Tabla 8. <i>Energías de activación de flujo viscoso calculadas para las mezclas lodo-solvente.</i> ...	46

Resumen

Titulo. Planteamiento de un sistema de dilución y remoción de lodos en el tanque de almacenamiento K-808 de la Refinería de Barrancabermeja *

Autor: José de Dios Botello García **

Palabras Claves: Dilución, remoción, lodos, tanques, K-808, Refinería de Barrancabermeja

Descripción.

Los tanques de almacenamiento en la cadena de refinación del petróleo, contienen contaminantes peligrosos denominados lodos o borras. El volumen de la capa de lodos disminuye la capacidad operativa de los tanques y contaminan los productos que se mueven a través de los mismos. El presente documento analiza los principales resultados obtenidos de un trabajo dirigido a la proposición de un sistema de dilución y remoción de lodos del tanque K-808 de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB). Cuatro solventes disponibles en la GRB fueron utilizados en la disminución de la viscosidad del lodo; las curvas de esfuerzo cortante o *shear stress* fueron obtenidas y su comportamiento caracterizados y ajustado por medio de 5 modelos reológicos. Según los resultados, las mezclas entre el lodo y los solventes slop, ALC, tolueno y xileno presentan un comportamiento reológico de tipo pseudoplástico. El mejor desempeño para el ajuste de los datos reológicos del lodo y sus mezclas fue reportado por el modelo de Casson. El sistema de dilución y remoción de lodos propuesto considera el solvente ALC debido a su menor costo y menor impacto ambiental. El sistema requiere de una bomba centrífuga para la inyección del solvente y la recirculación del mismo en el tanque K-808. Con la capacidad del tanque, una cantidad de 200 barriles son requeridos para alcanzar un 5% de la mezcla lodo-ALC. Asimismo, la potencia del motor de la bomba, considerando un 80% eficiencia, deberá corresponder a 75 hp.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas Escuela de ingeniería química Maestría en ingeniería química Director: Crisostomo Barajas Ferreira

Abstract

Title. Proposal of a system of dilution and removal of sludge in the storage tank K-808 of the Refinery of Barrancabermeja *

Author: José de Dios Botello García **

Keywords: Dilution, removal, sludge, tanks, K-808, Barrancabermeja Refinery

Descripción.

Petroleum fraction storage tanks generate residual bottoms called sludges. These sludges contain dangerous substances that can contaminate storage products, as well as, reduce tank operational volume. This document contains main results about a system for dilution and remotion of oily sludge from K-808 tank of “Gerencia Refinería Barrancabermeja (GRB)” refinery. Four solvents (slop, CLO, toluene and xylene) were utilized for reducing sludge viscosity at laboratory scale; shear stress and viscosity curves were measured for sludge-solvent mixtures. Rheology for these mixtures were adjusted to five rheological models. According to results, mixtures showed a pseudoplastic rheology with an initial yield stress of different value. The best performance in the adjust of rheology data was obtained by Casson's model. The dilution and remotion system for the sludge considered CLO as a solvent due to its lower cost, as well as, its less environmental impact. The system considered 200 bpd of CLO that could lead to a proportion of 5% in the mixture with sludge. Likewise, pump power for the system was calculated to be 75 hp with a 80% of efficiency.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas Escuela de ingeniería química Maestría en ingeniería química Director: Crisostomo Barajas Ferreira

Introducción

En la industria petrolera, diferentes clases de tanques son utilizados para almacenar petróleo crudo y sus derivados como gasolinas, gasóleos, combustibles para reactores, queroseno, gasóleo, y derivados petroquímicos, como benceno, xilenos, tolueno, entre otros. Estos tanques permiten un suministro continuo, mitigando las variaciones en los flujos debidas a fluctuaciones inherentes a la operación de las refinerías. Sin embargo, debido a su volumen y a la composición de las sustancias que almacenan, los tanques de almacenamiento generan contaminantes peligrosos denominados como lodos o borras, que debido a la falta de mezclado y su viscosidad crean en el fondo, una capa densa de difícil remoción. Los detalles envueltos en las etapas de remoción de los lodos impactan diferentes áreas de la operación en una refinería.

El volumen de la capa de lodos disminuye la capacidad operativa del tanque; además, los componentes de los lodos promueven la corrosión, obstruyen bombas y válvulas, y contaminan los productos que se mueven a través de los tanques. Por lo anterior, los tanques de almacenamiento deben salir de servicio para realizar la respectiva remoción de los lodos, la cual convencionalmente es realizada de forma manual. Los tiempos de remoción de lodos son extensos, ya que implican desocupar el tanque, sacarlo de servicio y proceder a la limpieza; a menudo, después de la limpieza es necesario la aplicación de procedimientos de mantenimiento y reparación estructural del tanque. La limpieza manual del tanque implica el ingreso de personal al tanque (entre 15 y 20 obreros). Los trabajadores deben portar trajes y equipos especiales para evitar el contacto con sustancias de peligro para la salud; por el espacio confinado, el trabajo es

complicado, ya que el retiro de los lodos con frecuencia se efectúa con herramientas rudimentarias como palas y baldes. Adicionalmente, los procedimientos de trabajo en un tanque deben considerar los riesgos con sustancias inflamables. Por lo anterior, su limpieza es un procedimiento que demandan un costo apreciable.

Por otro lado, estos procedimientos utilizan sustancias diluyentes que facilitan la remoción de los lodos. Los diluyentes utilizados afectan el medio ambiente, por lo cual, los efluentes requieren un tratamiento posterior o una disposición final en condiciones controladas. Los tratamientos posteriores se dirigen a la recuperación de los hidrocarburos, los cuales pueden contribuir en el aumento del beneficio económico de la operación.

Como es apreciable, la limpieza interna de los tanques de almacenamiento es una tarea que tiene espacio para la mejora. Es por esto que en el presente documento se describen los principales resultados obtenidos de un trabajo en disolución de lodos aplicado al tanque K-808 de la Gerencia Refinería de Barrancabermeja (GRB). Cuatro solventes disponibles en la GRB fueron utilizados en la disminución de la viscosidad del lodo; las curvas de esfuerzo cortante o *shear stress* fueron obtenidas y su comportamiento caracterizados y ajustado por medio de 5 modelos reológicos. Así mismo, una ecuación de predicción de variación de la viscosidad con la temperatura fue ajustada para cada mezcla lodo-solvente. Los valores de viscosidad de la mezcla lodo-ALC fueron utilizados en la proposición de un sistema de dilución y remoción de lodos.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Plantear un sistema de dilución y remoción del lodo presente en el tanque de almacenamiento de hidrocarburos K-808 de la Gerencia Refinería Barrancabermeja.

1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar el lodo presente en el tanque de almacenamiento de crudo K-808 de la GRB.
- Validar un modelo reológico para las mezclas entre el lodo del tanque K-808 y diferentes solventes disponibles en la refinería.
- Definir los equipos requeridos de un sistema de dilución y remoción de lodos del tanque de almacenamiento K-808.

2. Marco Teórico

2.1 Los Crudos

Debido a que normalmente los yacimientos de petróleo están alejados de las refinerías, una vez el crudo es extraído inicialmente es almacenado en tanques cuyas capacidades llegan a garantizar el abastecimiento del crudo por varios días. Desde estos tanques el crudo es transportado hasta la refinería por distintos medios como son oleoductos y buques cisternas. Una vez el crudo llega a la refinería este nuevamente es almacenado en tanques de gran capacidad. Al comienzo y final de cada proceso en la refinería, existen también tanques de almacenamiento para absorber las paradas de mantenimiento, para almacenar productos derivados y para disponer de una reserva de trabajo suficiente. El almacenamiento constituye un elemento de suma valor en la explotación de los servicios de hidrocarburos ya que:

- Actúa como un pulmón entre producción y transporte para absorber las variaciones de consumo.
- Permite la sedimentación de agua y barros del crudo antes de despacharlo por oleoducto o a destilación.
- Brindan flexibilidad operativa a las refinerías.
- Actúan como punto de referencia en la medición de despachos de producto, y son los únicos aprobados actualmente por aduana.

2.1.1 Clasificación del petróleo según su composición. En general según La Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía, establece que la composición elemental de un crudo es: 83 – 87% de Carbono, 11 – 14% de Hidrogeno, 0 – 5 de Oxigeno, 0 – 6% de azufre, 0 – 0,5% de Nitrógeno y 0 – 0,1% de Compuestos inorgánicos. De acuerdo a esto el crudo se puede clasificar según su composición en (Wauquier, 1995):

Crudos Parafínicos: sus compuestos principales son hidrocarburos saturados de bajo peso molecular, lo que permite que sean crudos muy fluidos. Tienen una densidad alrededor de 0,85 kg/l y están por encima de los 31° API. Son los crudos más apetecidos comercialmente y de mayor precio, por su facilidad de ser procesados y por la calidad de los productos obtenidos. Estos crudos producen mayores porcentajes de parafinas, naftas (solventes y gasolinas) y bases de aceites lubricantes que otros crudos.

Nafténicos: sus compuestos principales son naftenos e hidrocarburos aromáticos; tienen un mayor peso molecular que los compuestos parafínicos y una densidad alrededor de 0,95 kg/l. Están entre los 10 y los 22° API, siendo muy viscosos y de coloración oscura. Generan gran cantidad de residuos en los procesos de destilación, principalmente asfalto.

Mixtos: estos están formados por toda clase de hidrocarburos: parafinas, naftenos, hidrocarburos saturados, insaturados y aromáticos, entre otros, encontrándose densidades alrededor de 0,9 kg/l y gravedades API entre los 22° y los 31°.

Dulce: su contenido de azufre es menor de 0,5%, por lo cual requiere menor costo en su proceso de refinación para producir gasolina.

Agrio: su contenido de azufre es mayor que 1%, necesitando mayor inversión en su procesamiento para retirar este contaminante.

2.1.2 Clasificación del petróleo según su densidad API. La gravedad API compara la densidad del petróleo con la densidad del agua, determinando si el petróleo es más pesado ($< 10^\circ$ API) o más liviano ($> 10^\circ$ API) que aquella. A mayores valores de grados API, un crudo es más liviano y por tanto se deduce que está compuesto de sustancias de baja densidad, similares a la parafinas, por lo que resulta ser de buena calidad (Wauquier, 1995); por el contrario, a menores valores, como el caso de las borras, el crudo resulta ser más pesado y denso. De acuerdo a los grados API el crudo se puede clasificar como liviano ($API > 31^\circ$), medio ($22^\circ < API < 31^\circ$), pesado ($10^\circ < API < 22^\circ$) o extrapesado ($API < 10^\circ$).

2.2 Lodos

Los lodos generados en los tanques y tuberías de la industria del petróleo son residuos que se forman después de largos periodos de tiempo, por sedimentación y aglomeración de compuestos hidrocarbonados. Como consecuencia de las aglomeraciones de los hidrocarburos, la emulsión del agua en el crudo y la retención de sedimentos en aquella; los grados API disminuyen, alcanzando valores incluso inferiores a 10° API, formándose masas densas y viscosas, difíciles de bombear, que se depositan en el fondo de los tanques, reduciendo su capacidad, o generan taponamientos en las tuberías.

La composición de los lodos varía grandemente y pueden contener desde arena u otros sedimentos presentes en los pozos de extracción, hasta óxidos de las tuberías y catalizadores; los tanques que almacenan productos de procesos de destilación no se ven exentos de estos lodos, debido al arrastre en los diferentes equipos aguas arriba. En los lodos también están presentes hidrocarburos pesados (asfáltenos, resinas o parafinas). Cuando se trata de tanques que

almacenan hidrocarburos ricos en aromáticos y nafténicos las fuerzas de transferencia de carga molecular, tales como fuerzas de van der Waals causan que los componentes aromáticos, nafténicos y asfálticos del petróleo se aglomeren y formen partículas de tamaño suficiente para precipitarse hasta el fondo del tanque. Muchos de estos productos químicos son muy viscosos en un estado no calentado, además la mayoría de ellos son insolubles en agua y por lo tanto son difíciles de disolver y eliminar de las superficies sobre las que se adhieren.

Los lodos son considerados como un desperdicio peligroso debido a sus altas concentraciones componentes tóxicos, que incluye metales pesados, contaminantes orgánicos e hidrocarburos aromáticos policíclicos que pueden ser cancerígenos (Mao *et al.*, 2014; Okieimen & Okieimen, 2002; Elektorowicz & Muslat, 2008). Sin embargo, el lodo del petróleo puede considerarse como un recurso con valor debido a su contenido de hidrocarburo que puede ser recuperado y ser usado como combustible o producto químico (Saika *et al.*, 2005; Ramaswamy, 2008; Jin *et al.*, 2008).

La clasificación de los lodos depende directamente del tipo de sustancia almacenada en el tanque. El contenido aproximado de un lodo está entre 30 - 50% de hidrocarburo, 30 - 50% de agua y 10 - 12% de sólidos (porcentajes en masa) (Mao *et al.*, 2014; Okieimen & Okieimen, 2002; Saika *et al.*, 2005). Debido a la gran cantidad de composiciones que puede presentar un lodo sus propiedades varían en un amplio rango, como su punto de fluidez que puede ir de -3°C a 80°C y el punto de inflamabilidad de 35°C a 120°C.

El lodo formado en el tanque suele estar compuesto de varias capas que pueden contener diferentes tipos de emulsiones. La capa superior es una emulsión de agua en petróleo. La segunda capa es una emulsión de petróleo en agua, con una composición aproximada de 1 - 15% de impurezas minerales y 70 - 80% de agua. La tercera capa es agua salina sobrenadante y

finalmente la cuarta capa y ultima ubicada en el fondo es prácticamente sólida, compuesta aproximadamente 45% de materia orgánica, 52%-88% de impurezas sólidas.

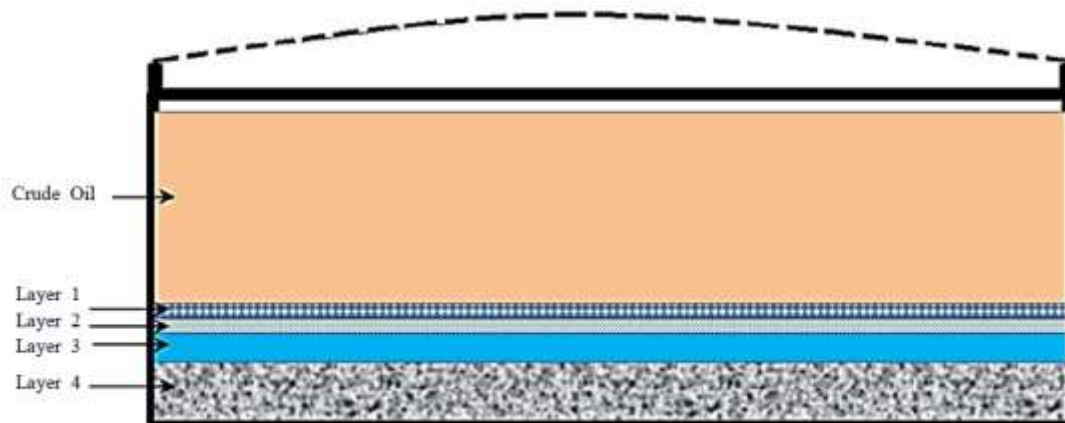


Figura 1. Capas de lodo en un tanque de almacenamiento. Capa 1- emulsión de agua en aceite; capa 2 emulsión de aceite en agua; capa 3 agua salada; capa 4 lodo del fondo (sólida o de alta viscosidad). Tomado de: Monteiro *et al.*, 2015.

2.3 Modelos reológicos aplicados a lodos

La reología de los lodos varía dependiendo de su composición, por lo cual exhibe por lo general un modelo de tipo no Newtoniano (Malkin & Khadziev, 2016; Evdokimov *et al.*, 2001). En los fluidos que siguen un comportamiento no Newtoniano, el esfuerzo cortante (*shear stress*) presenta una tendencia no lineal con el incremento en la velocidad de corte (*shear rate*), con lo cual la viscosidad se encuentra dependiente de esta última condición (ver Malkin & Khadziev, 2016; Malczewska & Biczynski, 2017); por este motivo la viscosidad en los modelos no Newtonianos recibe el apelativo de aparente.

La variación de la viscosidad aparente y del *shear stress* impactan directamente en la agitación de los lodos, el consumos de solvente en las operaciones de limpieza de los tanques y

en el transporte de los productos de remoción de lodos (Ratkovich, 2013). Una predicción adecuada de la viscosidad aparente y del *shear stress* se efectúa por medio del ajuste de datos experimentales, considerando un modelo reológico apropiado. La Figura 2 muestra diferentes comportamientos reológicos que pueden exhibir los lodos derivados del petróleo. Según esta figura, la reología de los lodos varía ampliamente, pudiendo ser clasificados como fluidos no Newtonianos de tipo plásticos (curva 4), pseudoplásticos (curvas 3, 5) o dilatantes (curva 1).

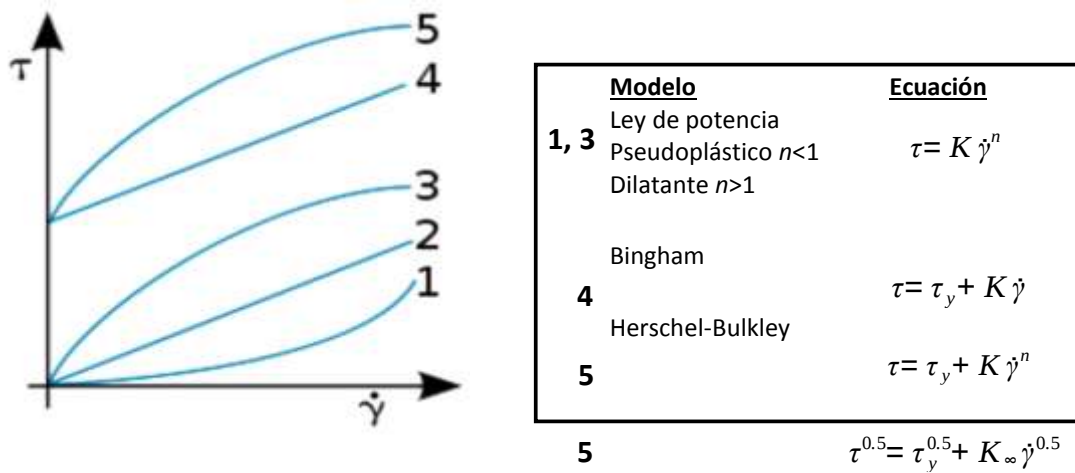


Figura 2. Modelos reológicos no Newtonianos exhibidos por los lodos derivados del petróleo; la curva 2 corresponde al modelo Newtoniano. Tomado: Ratkovich, 2013.

Diversas referencias reportan que las características reológicas del lodo y las mezclas solvente-lodo conducen al modelo Herschel–Bulkley (Figura 2),

$$\tau = \tau_y + K \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Donde, τ corresponde al esfuerzo cortante (*shear stress*), τ_y corresponde al esfuerzo de rendimiento, K es el coeficiente de consistencia, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de esfuerzo cortante (*shear rate*) y n corresponde al índice de viscosidad. Este índice de viscosidad describe el comportamiento reológico de un fluido; un valor de $n > 1$ es consistente con un comportamiento

pseudoplástico, mientras que un valor menor que la unidad describe un fluido de tipo dilatante; un fluido Newtoniano exhibe un valor unitario para este índice (Hemphill *et al.*, 1993; Wang *et al.*, 2012; Tavakkoli *et al.*, 2014; Malkin & Khadzhiev, 2016; Malczewska & Biczynski, 2017).

De acuerdo a las tendencias resultantes de *shear stress* versus *shear rate*, los comportamientos del lodo y sus mezclas con también pueden ser descritos por el modelo del fluido plástico de Casson (ver Ratkovich *et al.*, 2013), según,

$$\tau^{0.5} = \tau_y^{0.5} + K_{\infty} \dot{\gamma}^{0.5} \quad (2)$$

Donde K_{∞} corresponde a la viscosidad aparente de estabilización en el infinito. La Figura 2 reporta otros modelos que pueden ser utilidad para el ajuste del modelo reológico según los resultados experimentales.

2.4 Estado del Arte

Diferentes métodos de remoción y/o tratamiento de lodos han sido reportados, desde procesos convencionales biológicos y físicos hasta llegar a métodos químicos, térmicos y combinaciones de los mismos, con el fin de encontrar la forma más económica y eficiente. Cada técnica tiene una capacidad de remoción o recuperación del hidrocarburo presente en la borra, que pueden ir desde un 50% hasta un 90%, lo cual en la actualidad permite disminuir la cantidad de residuo final generado por la industria. Para conocer el estado del arte de las técnicas empleadas para retirar los lodos de los tanques de almacenamiento, se realizó una búsqueda de patentes en el tema. Las siguientes patentes describen el uso de un aparato para la remoción de lodos.

- La patente US 4.685.974 de Furness, 1987, aplica una máquina compuesta por un cuerpo central giratorio alrededor del cual está una carcasa provista de dos toberas dispuestas

diametralmente de modo que el líquido sale de la misma sólo en un nivel; una turbina de rotación en el cuerpo central hace girar continuamente la carcasa de medio cilindro manteniendo alternativamente una boquilla cerrada y otra abierta. El líquido es inyectado desde las boquillas en un barrido sustancial paralelo al nivel inferior del tanque. De ese modo se logra suspender el lodo para después retirarse como una suspensión.

- La patente US 4.770.711 de Deal *et al.*, 1994, describe un aparato portátil para limpiar el lodo depositado con la ayuda de un agente de fluidización. El mecanismo comprende un bastidor dimensionado para pasar a través del acceso, un par de correas sinfin independientes que le permiten moverse selectivamente a los lugares del tanque donde sea necesario. El agente fluidizante es descargado por el centro del bastidor con el fin de formar una piscina de agente fluidizante con lodo. La inyección del solvente proporciona una agitación por presión, mientras una bomba se encarga de desalojar el depósito de lodos.
- La patente US 5.335.395 de Allen, 1994, presenta el uso de un aparato de remoción de lodos móvil. El aparato está compuesto por una plataforma conectada a una bomba, dos conjuntos de orugas para conducir la plataforma y un aparato sinfin conectado a los conjuntos de orugas para el corte de los lodos y después canalizarlos a la entrada de la bomba para su extracción del tanque.
- La patente US 6.142.160 de Winslow & Weber, 2000, propone un método y un aparato comprendido de tuberías huecas concéntricas, una boquilla de pulverización para inyectar un fluido de limpieza. El aparato posee un embalaje que le permite a los tubos concéntricos orientarse de forma móvil dentro del tanque. Con esta construcción, un

fluido de lavado puede ser esparcido sobre la capa de lodo a través de la tubería interna y la mezcla retirada a través de la región anular entre los tubos concéntricos.

- La patente US 6.371.137 de Heath, 2013, presenta un equipo de limpieza de tanques de crudo que incluye un cardán. Un soporte de montaje de manera fija y giratoria monta el cardán en una pared del depósito de manera que el cardán presenta un lado interior expuesto al interior del depósito y un lado exterior expuesto al exterior del tanque. Un tubo recto está montado de manera fija en el paso de cardán. El tubo tiene un extremo de entrada en el lado exterior del cardán para conectar el tubo a una fuente de fluido a alta presión y un extremo de salida en el lado interior del cardán de tal manera que la entrada y salida finales definen un paso de flujo lineal a través de la tubería para descargar el fluido en chorro de fluido en el tanque. Un accionador, montado en el exterior del tanque, tiene un primer extremo conectado a una parte giratoria del cardán y un segundo extremo conectado a una parte estacionaria del tanque o el soporte de montaje para mover en vaivén el cardán y el tubo entre las posiciones seleccionadas.

El uso de los anteriores equipos o aparatos presenta desventajas cuando se trata de remover los lodos de tanques de almacenamiento con techo flotante ya que estos contienen barras en el interior que dificultan la maniobrabilidad de los aparatos descritos, pero son una buena alternativa cuando se trata de tanques de techo fijo. Además, hay casos donde los lodos son muy viscosos y se encuentran muy adheridos al tanque, haciendo necesario el uso de estos artefactos.

A continuación se hace un recuento de las patentes que emplean metodologías para limpieza de tanques sin necesidad de introducir aparatos a los tanques.

- La patente US. 5.085.710 (Goss, 1992) describe un proceso para tratar lodos con una solución acuosa de un tensoactivo no iónico y un diluyente. El tensoactivo ayuda retirar

los lodos adheridos a las superficies metálicas del tanque, y limpia al hidrocarburo de los contaminantes sólidos. El diluyente capta el hidrocarburo, solubilizándolo y dispersándolo en una solución estable. Después la capa de solución acusa y la de diluyente pueden ser retiradas sin formar emulsiones.

- La patente US 5.611.869 (Hart, 1997) propone un método y una composición para un líquido de limpieza de un tanque de almacenamiento. También, el documento propone un método de separación de la emulsión resultante formada por la solución de limpieza, el hidrocarburo y el lodo. La composición limpiadora utiliza una solución acuosa de alcoxilato de resina de alquilfenol-formaldehído, un éster dialquilo de polietilenglicol y un disolvente seleccionado de entre el grupo C1 al C8, alcohol, glicol, éter de glicol.
- La patente US 6.069.002 (Powell, 2000) propone un método para retirar un lodo de un tanque de almacenamiento, con la respectiva recuperación del hidrocarburo presente en el lodo. El método se lleva a cabo dentro del depósito, el lodo se debe analizar primero para elegir el fluido de tratamiento idóneo (microorganismos y/o biosurfactantes); el método incluye el uso de calentamiento. Una vez el fluido de tratamiento está en su lugar dentro del tanque, el contenido es agitado vigorosamente. Posteriormente, el contenido del tanque es removido. Una desventaja de esta patente es que requiere el uso de altas presiones (500 – 3000 psi).
- La patente US 20090173363 A1 de Wahnich, 2007, hace referencia a un sistema de suspensión de lodos en un tanque con techo flotante que contiene petróleo crudo. El sistema comprende el siguiente dispositivo: al menos un tubo para la aspiración y re inyección del hidrocarburo contenido; Una bomba para proporcionar la circulación del aceite en dicho tubo; un dispositivo de filtración destinado a eliminar los elementos

inorgánicos contenidos en el aceite crudo; y lanzas de inyección para el envío de un chorro en la dirección de la capa de sedimento; el dispositivo de filtración comprende al menos dos filtros montados en paralelo y conectados a la tubería de aspiración y re-inyección por medio de un dispositivo de conmutación para elegir el flujo de aceite por el primer o segundo filtro. El sedimento es puesto en suspensión mediante la generación de turbulencia y / o vórtices en todo el volumen del aceite líquido por medio de chorros de hidrocarburo.

- La patente US 20070283981 A1 de Stewart, 2007, presenta un método de eliminación de lodo de los tanques de almacenamiento de hidrocarburos que comprende la introducción de un diluyente en el tanque de almacenamiento para formar una mezcla diluyente-lodos, el grueso de la mezcla se retira del tanque de almacenamiento dejando un residuo que comprende diluyente, lodos y mezcla. Una atmósfera no combustible se crea en el tanque de almacenamiento mientras se realiza un lavado acuoso a una temperatura no menor a 40 ° C. La mezcla de residuo y solución de lavado se retira del tanque de almacenamiento y el contenido de hidrocarburo se separa de la corriente para producir una corriente de recirculación de lavado acuoso que se devuelve al tanque.

Como resumen de lo encontrado en las patentes es posible mencionar que independiente del método y / o aparato utilizado, los procedimientos de limpieza utilizan agua de lavado o algún otro fluido(s) para enjuagar los residuos de las superficies interiores de los tanques de almacenamiento. Típicamente, los líquidos empleados en estas técnicas ya sean orgánicos o de naturaleza acuosa se bombean en el tanque a través de chorros a alta presión para romper los lodos de manera que puedan ser bombeados y eliminados fácilmente del tanque. Después de ser usado, el efluente de agua de lavado o de otro fluido contiene típicamente cantidades

significativas de sólidos u otros contaminantes, por lo cual estos efluentes generalmente requieren tratamiento.

3. Metodología.

3.1 Caracterización de lodos.

El lodo del tanque K-808 de la refinería fue caracterizado en lo referente al contenido de hidrocarburos, sólidos, agua y gases. El lodo fue sometido a una extracción soxhlet con triclorometano para separar el material orgánico del inorgánico. El hidrocarburo resultante fue analizado mediante las pruebas gravedad API, densidad a 15°C y SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos). El material inorgánico fue posteriormente secado en horno a 135°C durante 2 h para evaporar el agua presente en la muestra. El material inorgánico resultante fue analizado con la prueba de metales por plasma. La caracterización de los lodos fue guiada por las normas expuestas en la Tabla 1.

Tabla 1.

Normas aplicadas en la caracterización de los lodos.

ANÁLISIS	MÉTODO
Gravedad API	Astm d 4052 densidad digital
Densidad 15°C	ASTM D 4052 Densidad de productos
Metales	ASTM D 5708-12 Metales por plasma
SARA	ASTM D 2007 Saturados-Aromáticos-Resinas-Asfaltenos.

Asimismo, el lodo fue sometido a una prueba de espectroscopía infrarroja (FTIR). Los procedimientos fueron desarrollados en los laboratorios de la GRB, mientras que la prueba FTIR fue efectuada en los laboratorios de la Escuela de Ingeniería Química, campus central de la UIS.

3.2 Pruebas de esfuerzo cortante.

La muestra de lodo fue utilizada en la preparación de mezclas con los solventes disponibles en la refinería, slop, aceite liviano de ciclo (ALC), tolueno y xileno; el slop es un flujo compuesto por varias corrientes de la refinería, usualmente, gasóleos y cortes pesados de diferentes plantas. El ALC es un corte resultante de las unidades de craqueo catalítico fluidizado, con propiedades similares al diésel. Cinco mezclas fueron preparadas considerando las proporciones volumétricas, lodo 95% - slop 5%, lodo 90% - slop 10%, lodo 95% - ALC 5%, lodo 95% - tolueno 5% y lodo 95% - xileno 5%. Estas mezclas fueron medidas en un reómetro rotacional de tubos concéntricos para determinar las respectivas curvas de esfuerzo de corte (*shear stress*) versus la velocidad de corte (*shear rate*) de 1 a 250 Hz para las temperaturas de 30, 40, 50 y 60 °C; el control de temperatura fue aplicado mediante un termostato de precisión 0.5 °C. La prueba también reportó las correspondientes curvas de viscosidad aparente versus *shear rate* a las temperaturas referidas.

3.3 Ajuste modelos reológicos.

Las curvas de *shear stress* versus *shear rate* para el lodo y sus mezclas con los solventes slop, ALC, tolueno y xileno fueron ajustadas mediante los modelos descritos en la Figura 2; los

modelos de dos parámetros (la ley de la potencia, modelo de Bingham y modelo de Casson) y los modelos con tres parámetros (modelo de Herschel–Bulkley y modelo de Robertson–Smith) fueron aplicados a los datos reológicos. Los procedimientos de ajuste de los modelos (excepto del modelo de la potencia, el cual fue linealizado y ajustado) fueron desarrollados mediante el uso del Solver de Excel (Figura 3). También, la variación de la viscosidad con la temperatura para las diferentes mezclas fue ajustada a un modelo tipo Arrhenius.

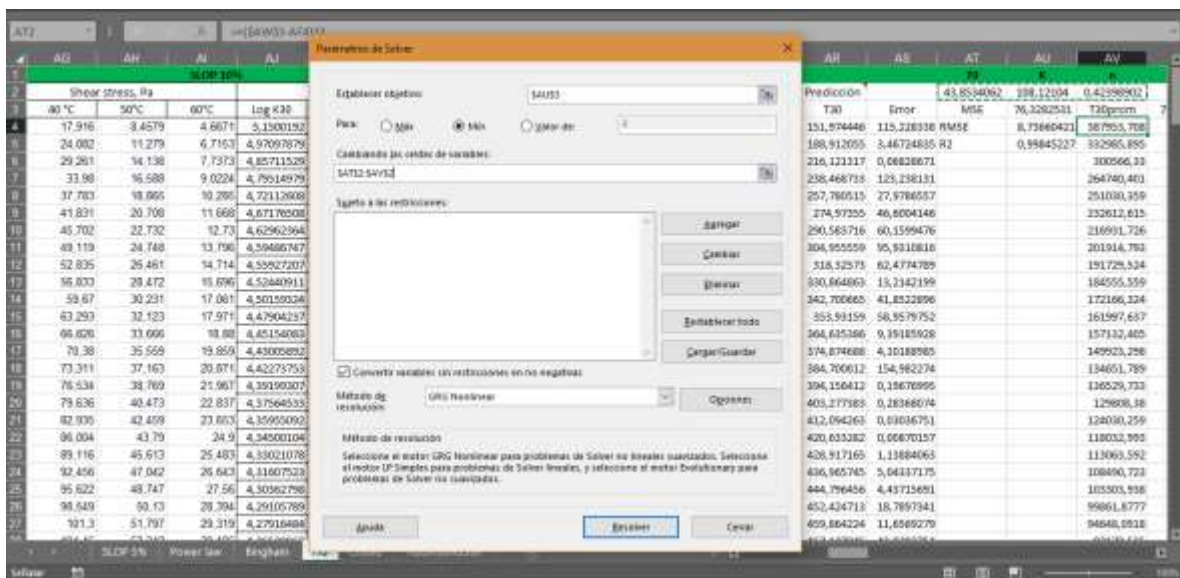


Figura 3. Interfase del Solver de Excel utilizado en el ajuste de los modelos no lineales.

3.4 Definición de equipos requeridos en un sistema de remoción

Se propuso un sistema de dilución y remoción de lodos para el tanque K-808 con base en los resultados obtenidos de la caracterización reológica del lodo y sus mezclas con los solventes. La viscosidad fue predicha para el sistema de remoción por medio del ajuste con el modelo de

Arrhenius. Asimismo, los equipos y accesorios fueron definidos para el sistema de dilución y remoción.

4. Resultados y Análisis

4.1 Caracterización del lodo tanque K-808.

La Tabla 2 presenta los resultados de la composición resultante de la aplicación de la extracción Soxhlet al lodo del K-808. Asimismo, la caracterización de metales del componente inorgánico y la caracterización del componente orgánico son presentados en las Tablas 3 y 4. También, la Figura 4 ilustra el componente inorgánico del lodo, obtenido después del secado de la porción inorgánica resultante de la extracción Soxhlet. Las características presentadas por el lodo del tanque K-808, especialmente su contenido de inorgánicos (Tabla 2) y densidad API (Tabla 6), sugieren que este fluido corresponde a un lodo tipo *slurry* (da Silva *et al.*, 2012). Esta clase de fluidos se caracterizan por su contenido característico de metales representativos del catalizador de craqueo catalítico. Según la Tabla 3, la mayor proporción de metales corresponde a Si y Al, los cuales constituyen la matriz $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de la mayoría de los catalizadores de FCC (ver Roncolatto & Lam, 1998; Chen *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2015; Yadav & Garg, 2017). Además, el análisis SARA refleja una gran proporción de aromáticos, resinas y asfaltenos, consistente con un fluido derivado de un crudo pesado; también, los contenidos de Fe, V, Ni, Zn y S son

representativos de fracciones pesadas del petróleo (Wauquier, 1995; Roncolato & Lam, 1998; Riazi, 2005).

Tabla 2.

Cantidades resultantes de la aplicación de la extracción Soxhlet.

Componentes	Composición, %
Residuo Inorgánico	45,2
Residuo Orgánico	37,9
Agua	17,0

Tabla 3.

Cantidades de metales en el componente inorgánico de la extracción aplicada al lodo del tanque K-808.

Metal	Composición (%)
Silicio	41,45
Aluminio	40,13
Hierro	9,76
Vanadio	2,83
Niquel + Zinc + Calcio + Azufre	1,95



Figura 4. Componente inorgánico seco obtenido de la extracción Soxhlet del lodo tanque K-808.

Tabla 4.

Caracterización del componente orgánico de la extracción aplicada al lodo del tanque K-808.

Propiedad	Valor
Gravedad API	1,94
Densidad a 15 °C	1059,80 kg/m ³
Saturados	14,20 %
Aromaticos	34,20 %
Resinas	30,00 %
Asfaltenos	21,60 %

Por otra parte, la Figura 5 muestra el espectro FTIR obtenido de la muestra de lodo del tanque K-808, mientras que la Tabla 5 describe las grupos funcionales de las bandas más intensas en este espectro. Según la Figura 5, la muestra presenta una contribución importante de grupos oxigenados (éter y ésteres), así como anillos aromáticos representativos de las resinas y asfaltenos. La doble banda en 723 y 744 cm⁻¹ (círculo rojo, Figura 5) representa la agregación de asfaltenos con ramas alquilo de gran tamaño, formando cristales ordenados (Xu *et al.*, 2014; Poveda-Jaramillo *et al.*, 2016). Este hecho es de importancia práctica, ya que la presencia de agregados de asfaltenos es la responsable de las características reológicas de los lodos (Wang *et al.*, 2012; Hemphill *et al.*, 1993; Evdokimov *et al.*, 2001; Dehaghani, & Badizad, 2016).

4.2 Reología para el lodo y sus mezclas con solventes.

Las gráficas de viscosidad aparente versus velocidad de esfuerzo cortante son expuestas en las Figuras 6a-b. La Figura 6a presenta la variación del esfuerzo de corte (*shear stress*) versus la velocidad de corte (*shear rate*) para el lodo del tanque K-808 y sus mezclas con los disolventes; la Figura 6b presenta esta variación en coordenadas logarítmicas. Según estas figuras, las

mezclas solvente-lodos presentan un comportamiento reológico de tipo pseudoplástico, que coincide con diferentes reportes de literatura (Seka & Verstraete, 2003; O’Kelly & Quille, 2010; Kjellerup *et al.*, 2001; Malkin & Khadzhiev, 2016). Este comportamiento es deseable en los lodos debido a que la elevada viscosidad en condiciones de almacenamiento disminuye la precipitación de partículas sólidas, mientras que en condiciones de bombeo, la viscosidad disminuye considerablemente; esta disminución beneficia los costos de la operación de limpieza de los tanques de almacenamiento y la disposición final de los lodos (Wang *et al.*, 2012; Hemphill *et al.*, 1993).

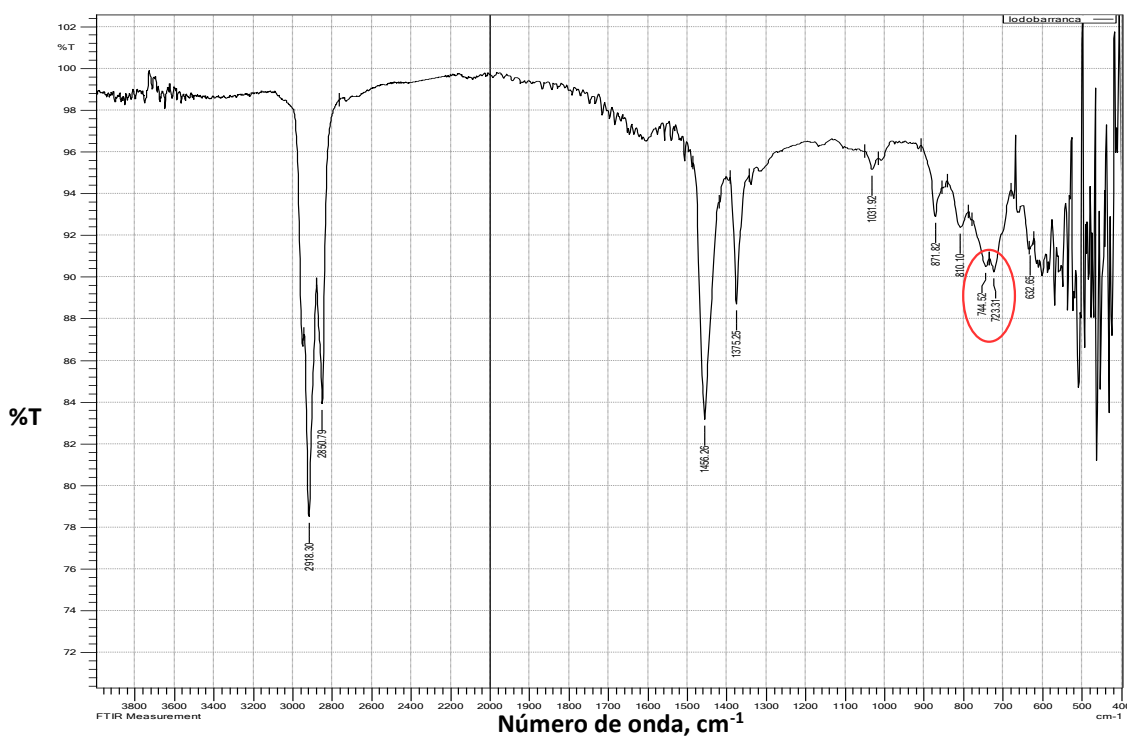


Figura 5. Espectro FTIR del lodo tanque K-808.

En la Figura 6a es posible apreciar que el *shear stress* presenta una tendencia no lineal marcada para el lodo y su mezclas con slop al 10% y slop al 5%; para las otras mezclas un ajuste

lineal puede describir los cambios en la tendencia del *shear stress* con el aumento en el *shear rate*. Para el lodo, una disminución en la pendiente del *shear stress* se experimenta alrededor de los 15 s^{-1} , mientras que en su mezcla con slop al 10% se obtiene en alrededor de los 10 s^{-1} y en su mezcla con slop al 5% se exhibe en los 5 s^{-1} . Esta disminución se presenta debido a una dispersión mayor de los asfaltenos en los lodos por desestabilización de sus agregados (Evdokimov *et al.*, 2001; Dehaghani, & Badizad, 2016); el contenido de asfaltenos en el lodo del tanque K-808 es apreciable como se muestra en la Tabla 4. Como fue deducido a partir del espectro FTIR, el lodo presenta cristales ordenados con una cantidad importante de ramas alquílicas de gran tamaño (Figura 5, doble pico alrededor de 730 cm^{-1}), lo cual incide en sus comportamiento reológico. Ghanavati *et al.*, 2013, y Tavakkoli *et al.*, 2014, reportaron un aumento en la pendiente del *shear stress* con un aumento en la cantidad de asfaltenos en dispersión; los autores coinciden en que el aumento en la cantidad de asfaltenos conlleva a la formación de agregados en la mezcla. Por otra parte, la desestabilización de los agregados evita inconvenientes en las plantas de tratamiento de lodos (Kjellerup *et al.*, 2001).

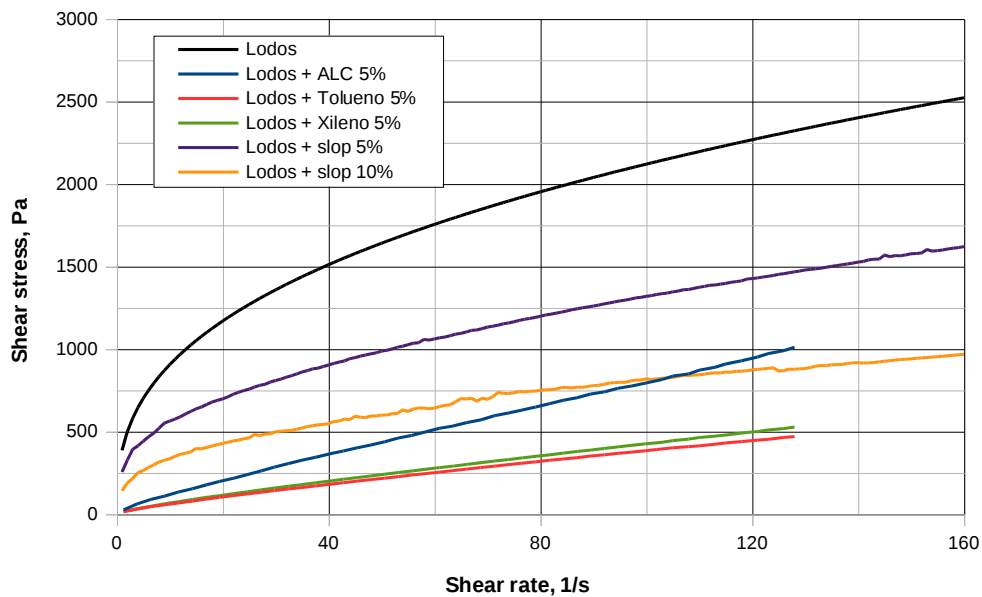
Tabla 5.

Bandas importantes del FTIR del lodo tanque K-808 (Figura 5)

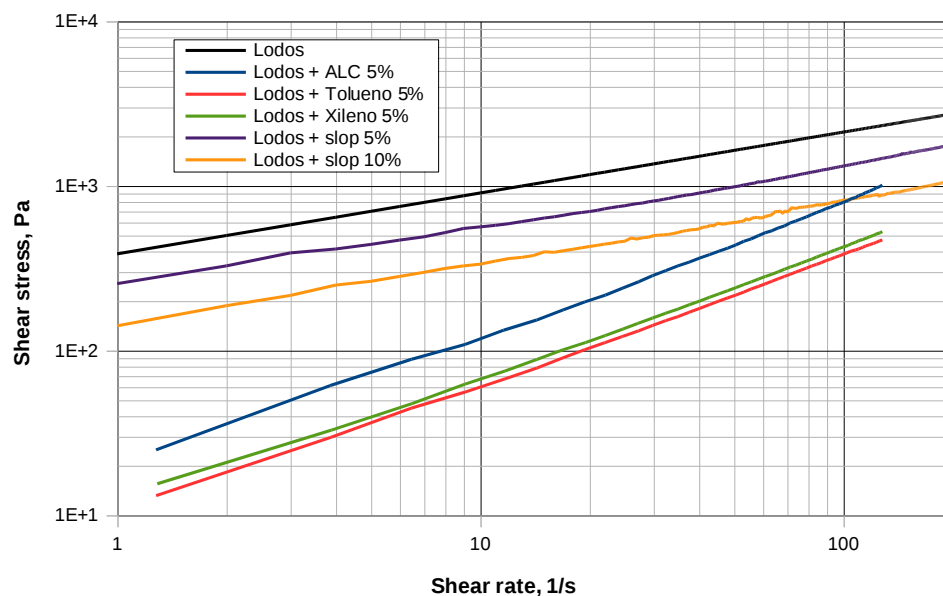
Banda, cm^{-1}	Grupo Funcional
632, 810, 871	C-H Deformación fuera del plano de aromáticos sustituidos
723, 744	C-H ₂ Vibraciones de balanceo o <i>rocking</i>
1031	-CO-O- Enlace tipo éster
1175	Ar-O-Ar Deformación éter aromáticos
1375	-CH ₃ Vibración de torsión o <i>bending</i>
1456	-CH ₂ Vibración de torsión o <i>bending</i>
1510 – 1580	Vibraciones de deformación del anillo aromático.

Banda, cm^{-1}	Grupo Funcional
1607	C=C Extensión en anillos aromáticos.
2850	-CH ₃ Vibración de extensión o <i>stretching</i>
2918	-CH ₂ Vibración de extensión o <i>stretching</i>

Lo reportado por Ghanavati *et al.* y Tavakkoli *et al.* soporta el hecho de que la disminución de la pendiente en el *shear stress*, obtenida en el presente trabajo, se debe a la desestabilización de los agregados de asfaltenos con el aumento en el *shear rate*. Con el incremento en el esfuerzo de corte (*shear stress*), los agregados contenidos en los lodos son desestabilizados, por lo cual la estructura interna del sistema cambia drásticamente; asimismo, los líquidos atrapados en los agregados son liberados, lo cual conduce a una disminución en la viscosidad, marcando el carácter pseudoplástico de los lodos y sus mezclas.



(a) Esfuerzo cortante vs velocidad de corte



(b) Coordenadas logarítmicas

Figura 6. Variación esfuerzo cortante versus velocidad de corte en la mezcla lodos K-808 con ALC, tolueno, xileno y slop a 30 °C.

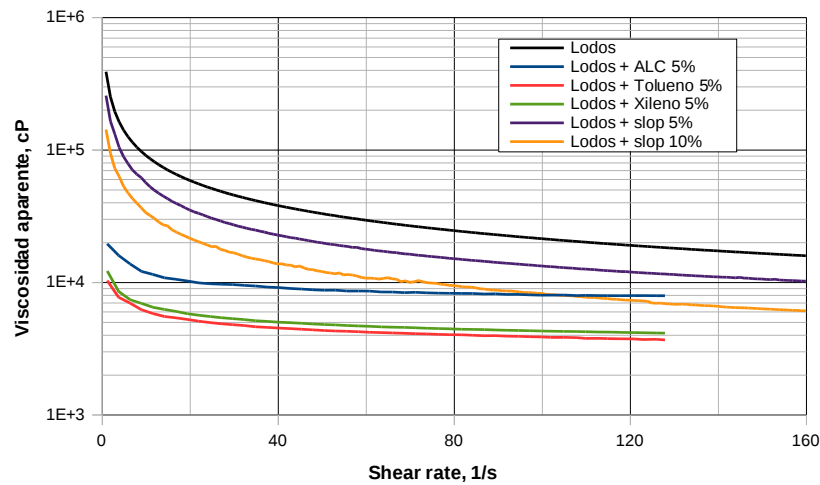
La aplicación de los solventes ALC, tolueno y xileno conlleva a una desestabilización mayor de los agregados, conduciendo a un comportamiento Newtoniano (lineal) en menores valores de

shear rate, comparado con la aplicación del *slop*; la mezcla lodo+slop 5% inicia su comportamiento Newtoniano a partir de los 40 s^{-1} , mientras que en la mezcla lodo+slop 10% el comportamiento Newtoniano inicia a partir de los 20 s^{-1} . (en el lodo el comportamiento Newtoniano inicia en los 80 s^{-1}). Asimismo, el esfuerzo inicial (*yield stress*) para el movimiento de las mezclas de lodos con ALC, tolueno y xileno, todos al 5%, resulta menor que el requerido para el lodo y sus mezcla con *slop*. Esta tendencia en la disminución del *yield stress* con solventes livianos también fue obtenida por Dehaghani & Badizad, 2016.

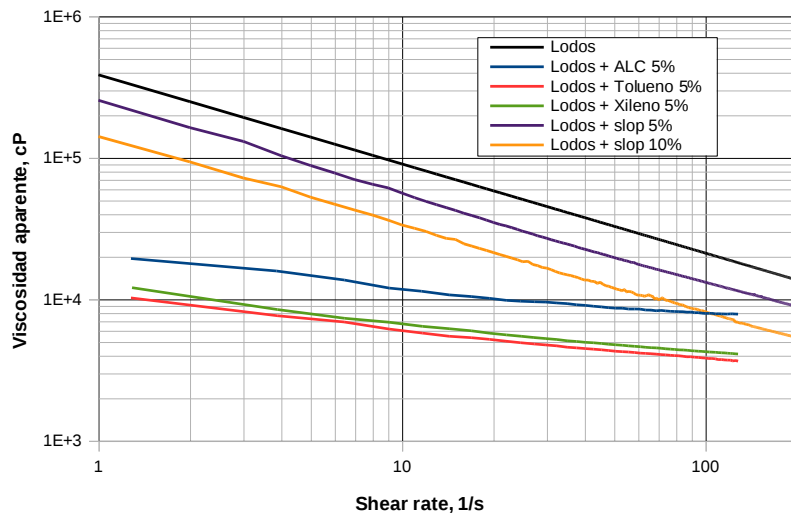
El uso del tolueno reporta una mayor disminución en la viscosidad que con el xileno (Figura 7). A nivel estructural, el tolueno presenta mayor afinidad con los asfaltenos; una mayor interacción entre el anillo aromático y los asfaltenos es alcanzada en el tolueno, lo cual favorece la inestabilidad de los agregados, conllevando a menores valores de viscosidad en la mezcla. Por su parte, el xileno al poseer dos ramas de metilo, los efectos estéricos disminuyen el solapamiento entre el anillo aromático y los asfaltenos. Varios reportes experimentales y simulaciones moleculares coinciden en que la estabilidad de los agregados es debida a una interacción de tipo π - π entre los anillos aromáticos de los asfaltenos (ver Dehaghani & Badizad, 2016 y referencias). El tolueno y el xileno al tener anillos aromáticos pueden ingresar entre las láminas de los agregados con mayor facilidad que otros solventes; sin embargo, es más eficiente el ingreso del tolueno por menor efecto estérico. Con el ingreso del tolueno y el xileno, los asfaltenos son desestabilizados, conduciendo a una desagregación que favorece la disminución en la viscosidad de la mezcla.

Otras partículas grandes que pueden estar en los lodos son las parafinas. Sin embargo, las tendencias decrecientes y definidas de la curva de viscosidad aparente versus *shear stress* para los lodos y sus mezclas (Figura 8), descartan la presencia de estas macromoléculas en los lodos.

En efecto, Ilyin *et al.*, 2016, sugieren la identificación de la presencia de parafinas en crudos, a partir de un comportamiento en forma de “S” en la curva de viscosidad aparente versus *shear stress*; las parafinas imprimen un comportamiento tixotrópico, conduciendo a una dependencia temporal del *shear stress* (Chang *et al.*, 1998), lo cual no es apreciado en las curvas de la Figura 8.

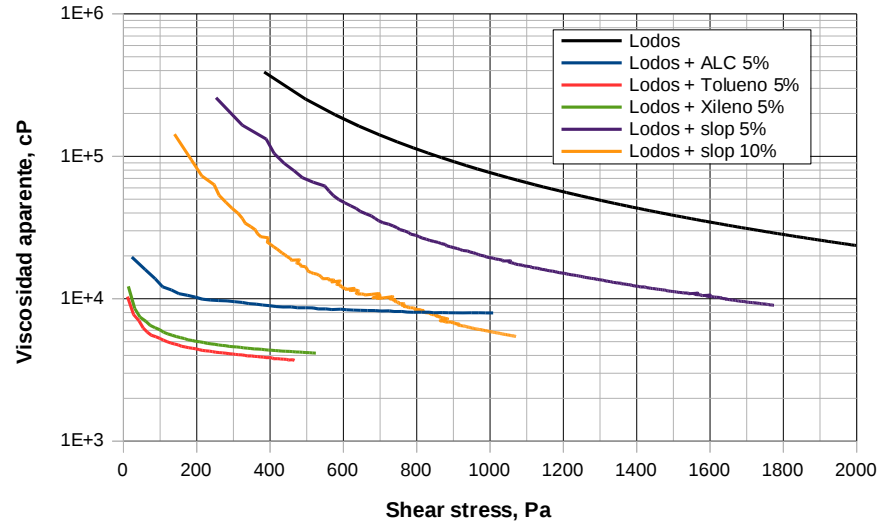


(a) Coordenadas semilogarítmicas

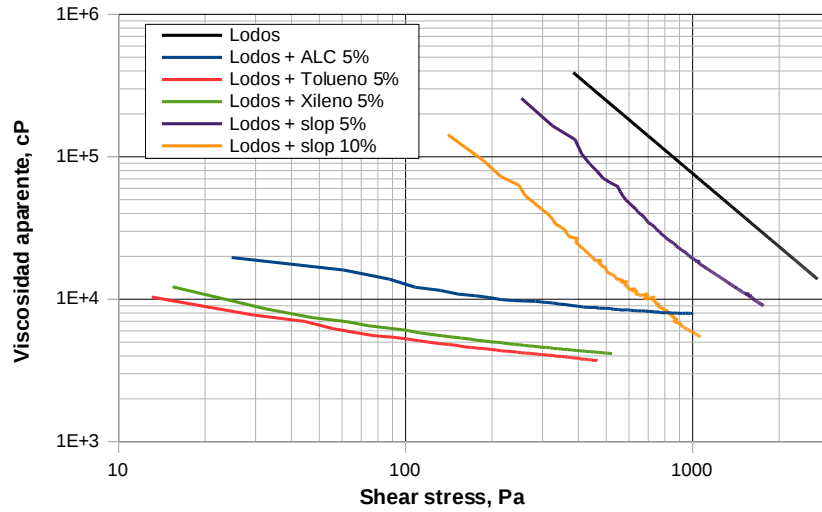


(b) Coordenadas logarítmicas

Figura 7. Variación viscosidad aparente versus velocidad de corte en la mezcla lodos K-808 con ALC, tolueno, xileno y slop a 30 °C.



(a) Coordenadas semilogarítmicas



(b) Coordenadas logarítmicas

Figura 8. Variación de la viscosidad con el esfuerzo cortante en los lodos tanque K-808 y sus mezclas con los solventes a 30°C.

Por otro lado, a nivel de transporte, el valor buscado de viscosidad corresponde a valores por debajo de 400 cP (Hasan *et al.*, 2010, y referencias). La máxima reducción fue obtenida con el uso de tolueno al 5%, reportando una viscosidad de 3647 cP; con el xileno reporta una viscosidad final de 4100 cP en un *shear rate* de 120 s^{-1} . Con esto, una mayor cantidad de tolueno

y xileno debe ser utilizado para la movilización de los lodos desde los tanques, en condiciones hidráulicas deseables.

4.3 Ajuste de modelos reológicos para el lodo y sus mezclas.

Los datos de *shear stress* vs *shear rate* fueron ajustados utilizando dos clases de modelos reológicos, los que utilizan dos parámetros y los que utilizan tres parámetros. Los resultados del ajuste de los modelos reológicos que utilizan dos parámetros son presentados en la Tabla 5, mientras que los resultados del ajuste de modelos reológicos que utilizan 3 parámetros son presentados en la Tabla 6. Los ajustes fueron aplicados según lo descrito en la metodología. Según la Tabla 5, los modelos de dos parámetros reportaron mejores desempeños en los ajustes para las mezclas de lodo con ALC, Tolueno y Xileno, debido a la forma de la curva de *shear stress* para estas tres mezclas (Figura 6a). En promedio, el mejor desempeño para el ajuste de los datos reológicos del lodos y sus mezclas con modelos de dos parámetros fue reportado por el modelo de Casson, con un valor de RMSE de 24,7 Pa; en un segundo lugar, el modelo de la potencia reporta un RMSE de 30 Pa, mientras que el modelo de Bingham reporta un RMSE=48,9 Pa. Aunque el desempeño del modelo de la potencia fue ligeramente inferior al modelo de Casson, su forma matemática no incluye un valor de *shear yield*. Este valor de *shear yield* puede estimarse de los puntos iniciales de las curvas de la Figura 8.

Asimismo, según los datos expuestos en la Tabla 6, los modelos de Herschel–Bulkley y de Robertson–Smith, los cuales definen tres parámetros, presentan un desempeño similar en el ajuste de los valores de *shear rate* para el lodo y sus mezclas; el RMSE promedio obtenido por el modelo de Herschel–Bulkley corresponde a 27,9 Pa, mientras que el reportado por el modelo de

Robertson–Smith es de 29,7 Pa. Con esto los modelos son de utilidad en cálculos de esta propiedad reológica; este resultado fue también obtenido por Okafor & Evers en el análisis de lodos de perforación. Comparando las dos clases de modelos, el modelo de Casson de dos parámetros supera ligeramente a los modelos de tres parámetros de Herschel–Bulkley y de Robertson–Smith. También, el modelo simple de la ley de la potencia resulta con un desempeño similar a los de tres parámetros, debido a la cantidad de datos que presentan los experimentos. Sin embargo, el modelo de la potencia resulta inadecuado, debido a la falta del *shear yield*, exhibido por el lodo y sus mezclas.

Tabla 6.

Resultados de ajustes con modelos reológicos de dos parámetros.

Modelo	Ajuste	R2	RMSE, Pa
Ley de la potencia $\tau = K \dot{\gamma}^n$	Lodos $\tau = 64.52 \dot{\gamma}^{0.8012}$	0.998	110,4
	Lodos+Slop 5% $\tau = 226.68 \dot{\gamma}^{0.384}$	0.995	25,2
	Lodos+Slop 10% $\tau = 136.71 \dot{\gamma}^{0.386}$	0.998	10,5
	Lodos+ALC 5% $\tau = 18.45 \dot{\gamma}^{0.814}$	0.998	16,7
	Lodos+Tolueno 5% $\tau = 9.87 \dot{\gamma}^{0.792}$	0.999	4,2
	Lodos+Xileno 5% $\tau = 11.09 \dot{\gamma}^{0.999}$	0.998	6,3
	Promedio Aritmético		30,0
Fluido de Bingham $\tau = \tau_y + K \dot{\gamma}$	Lodos $\tau = 1073.0 + 9.28 \dot{\gamma}$	0.934	142,9
	Lodos+Slop 5% $\tau = 622.3 + 6.32 \dot{\gamma}$	0.960	74,2

Modelo	Ajuste	R ²	RMSE, Pa
	Lodos+Slop 10% $\tau = 388.4 + 3.74 \dot{\gamma}$	0.945	52,2
	Lodos+ALC 5% $\tau = 52.4 + 7.49 \dot{\gamma}$	0.999	9,2
	Lodos+Tolueno 5% $\tau = 33.8 + 3.50 \dot{\gamma}$	0.996	7,6
	Lodos+Xileno 5% $\tau = 36.4 + 3.91 \dot{\gamma}$	0.998	7,3
	Promedio Aritmético		48,9
	Modelo de Casson		
	Lodos $\tau^{0.5} = 687.3^{0.5} + 3.67 \dot{\gamma}^{0.5}$	0.980	78,2
$\tau^{0.5} = \tau_y^{0.5} + K_\infty \dot{\gamma}^{0.5}$	Lodos+Slop 5% $\tau^{0.5} = 377.9^{0.5} + 2.72 \dot{\gamma}^{0.5}$	0.992	33,1
	Lodos+Slop 10% $\tau^{0.5} = 240.1^{0.5} + 1.57 \dot{\gamma}^{0.5}$	0.984	27,8
	Lodos+ALC 5% $\tau^{0.5} = 8.3^{0.5} + 6.46 \dot{\gamma}^{0.5}$	0.999	3,6
	Lodos+Tolueno 5% $\tau^{0.5} = 7.3^{0.5} + 2.85 \dot{\gamma}^{0.5}$	0.999	3,0
	Lodos+Xileno 5% $\tau^{0.5} = 7.5^{0.5} + 3.21 \dot{\gamma}^{0.5}$	0.999	2,3
	Promedio Aritmético		24,7

Tabla 7.

Resultados de ajustes con modelos reológicos de tres parámetros.

Modelo	Ajuste	R ²	RMSE, Pa
Modelo de Herschel–Bulkley	Lodos $\tau = 100.0 + 386.0 \dot{\gamma}^{0.370}$	0.999	146,2
	Lodos+Slop 5%	0.999	5,8

Modelo	Ajuste	R ²	RMSE, Pa
$\tau = \tau_y + K \dot{\gamma}^n$	$\tau = 177.2 + 119.53 \dot{\gamma}^{0.490}$		
	Lodos+Slop 10%	0.999	8,7
	$\tau = 43.9 + 108.12 \dot{\gamma}^{0.424}$		
	Lodos+ALC 5%	0.999	4,2
	$\tau = 21.8 + 11.6 \dot{\gamma}^{0.914}$		
	Lodos+Tolueno 5%	0.999	1,0
	$\tau = 4.4 + 8.0 \dot{\gamma}^{0.837}$		
	Lodos+Xileno 5%	0.999	1,0
	$\tau = 8.1 + 8.05 \dot{\gamma}^{0.856}$		
Promedio Aritmético			27,9
Modelo de Robertson–Smith	Lodos	0.923	154.1
$\tau = K(\tau_y + \dot{\gamma})^n$	$\tau = 2.1(1.70 + \dot{\gamma})^{1.226}$		
	Lodos+Slop 5%	0.999	8,6
	$\tau = 174.9(3.10 + \dot{\gamma})^{0.436}$		
	Lodos+Slop 10%	0.998	8,8
	$\tau = 125.66(0.85 + \dot{\gamma})^{0.403}$		
	Lodos+ALC 5%	0.999	5,2
	$\tau = 10.6(3.67 + \dot{\gamma})^{0.93}$		
	Lodos+Tolueno 5%	0.999	1,0
	$\tau = 8.23(0.72 + \dot{\gamma})^{0.833}$		
	Lodos+Xileno 5%	0.999	1,1
	$\tau = 8.44(1.26 + \dot{\gamma})^{0.850}$		
Promedio Aritmético			29,7

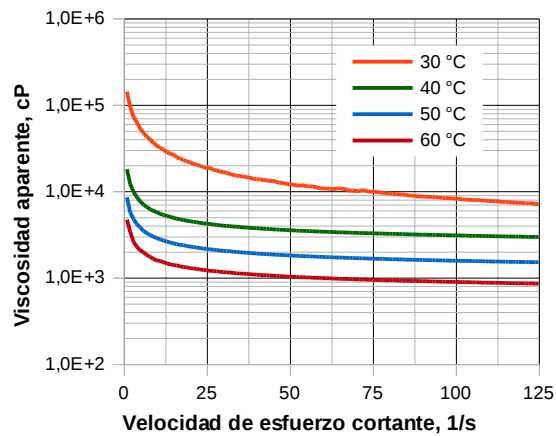
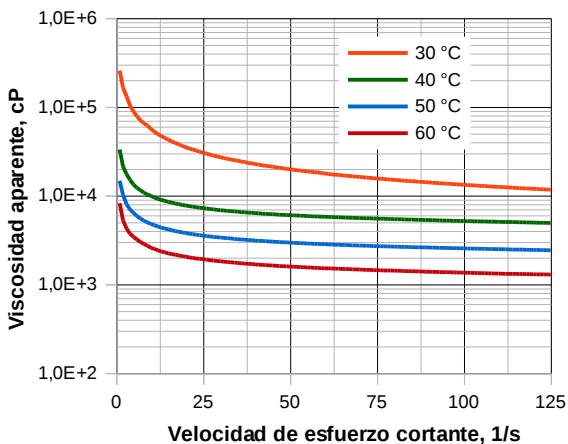
4.3 Efecto de la temperatura en el comportamiento reológico del lodo y sus mezclas con solventes.

Las Figuras 9a-e exhiben los resultados experimentales de variación de la viscosidad aparente de las mezclas lodo-solvente (coordenadas semilogarítmicas), respecto del *shear rate* para 30, 40, 50 y 60°C. Según estas figuras, la disminución en la viscosidad aparente por incremento en la temperatura es mayor en las mezclas lodo-slop, que en las otras mezclas; en la región Newtoniana (viscosidad constante), la mezcla lodo-slop 5% disminuye su viscosidad de 8880 a 1150 cP con el aumento en la temperatura de 30 a 60°C, mientras que la mezcla lodo-slop 10% disminuye su viscosidad de 5360 a 780 cP para el mismo incremento de temperatura (Figura 10); las disminuciones van de 7860 a 1110 cP, de 3650 a 640 y de 4100 a 710 cP para las mezclas lodo-ALC 5%, lodo-Tolueno 5% y lodo-Xileno 5%, respectivamente, con el aumento en la temperatura de 30 a 60°C (Figura 10). La disminución de la viscosidad aparente de las mezclas lodo-solvente con la temperatura ante el aumento en *shear rate* coincide con reportes de literatura (Evdokimov *et al.*, 2001; Khan, 2007; Mansur *et al.*, 2015; Ghanavati *et al.*, 2013); esta disminución se encuentra asociada con cambios estructurales en las macromoléculas como los asfaltenos (Khan, 2007; Ghannam *et al.* 2012). Asimismo, un aumento en la temperatura causa una disminución en el *yield stress*, en concordancia con reportes de literatura (Hasan *et al.*, 2010 y referencias).

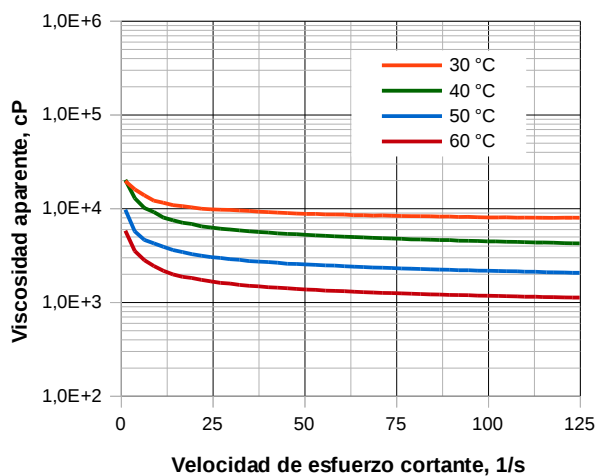
Por otro lado, la tendencia en la disminución de la viscosidad aparente con el inverso de la temperatura absoluta se presenta lineal en coordenadas semilogarítmicas (Figura 10). La relación entre la viscosidad y la temperatura puede ser modelada por medio de la ecuación de Arrhenius (Bird *et al.*, 2006), según,

$$\mu(T) = \mu(T_0) \exp\left(\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (3)$$

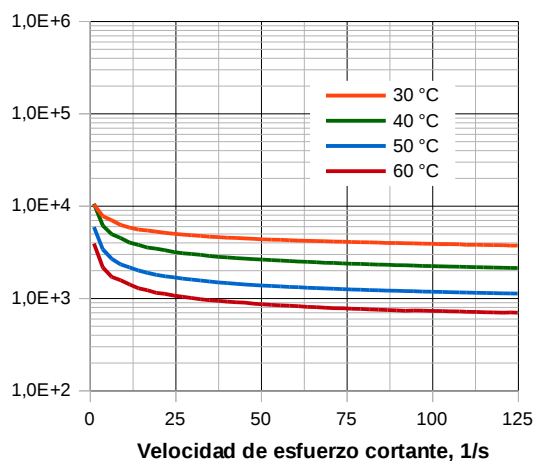
Donde μ , T , T_0 , E , R corresponden a la viscosidad, la temperatura en K, T_0 una temperatura de referencia en K, la energía de activación del flujo viscoso y la constante universal de los gases, respectivamente. La Tabla 7 muestra los valores de la energía de activación del flujo viscoso, E , calculadas para las diferentes mezclas lodo-solvente. Con los valores de la Tabla 7 es posible afirmar que los menores valores de E lo poseen las mezclas de lodo con tolueno y xileno; los menores valores de E en estos solventes se debe a la mayor dispersión de asfaltenos en las respectivas mezclas (Ghanavati *et al.*, 2013). Las mezclas lodo-slop y lodo-ALC requieren de una mayor energía de activación para lograr el respectivo flujo, debido a la mayor atracción entre los agregados de asfaltenos (Bryan *et al.*, 2005).



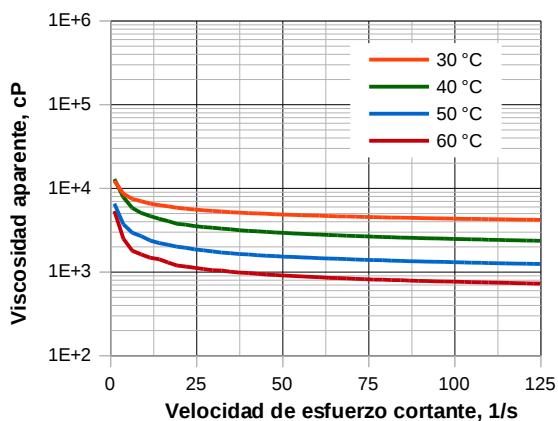
(b) Mezcla 10% Slop – 90% Lodos



(c) Mezcla 5% ALC – 95% Lodos



(d) Mezcla 5% Tolueno – 95% Lodos



(e) Mezcla 5% Xileno – 95% Lodos

Figura 9. Viscosidad aparente de la mezcla lodo-solvente para diferentes solventes; coordenadas logarítmicas para la viscosidad aparente

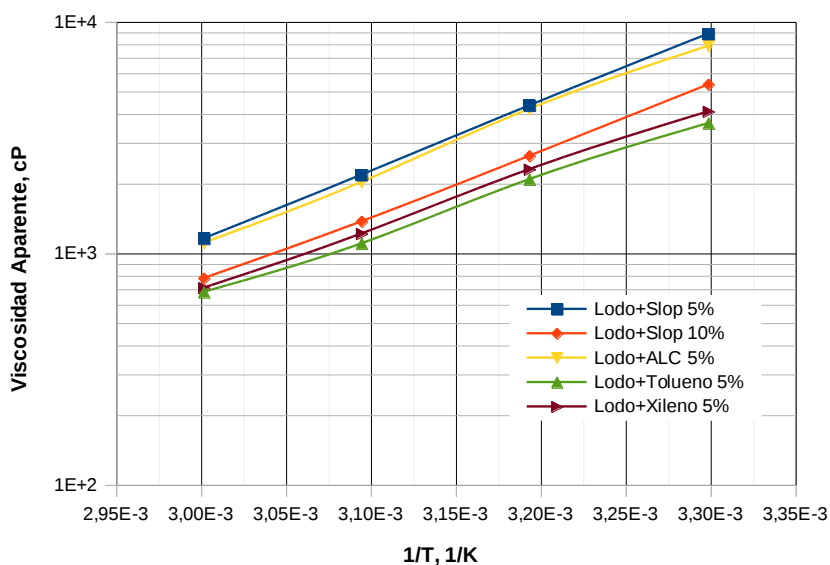


Figura 10. Viscosidad aparente versus inverso de la temperatura absoluta en la región Newtoniana para las mezcla lodo-solvente; coordenadas logarítmicas para la viscosidad aparente.

Tabla 8.

Energías de activación de flujo viscoso calculadas para las mezclas lodo-solvente.

Mezcla	E, kJ/mol
Lodo+Slop 5%	57,10
Lodo+Slop 10%	54,07
Lodo+ALC 5%	55,40
Lodo+Tolueno 5%	47,65
Lodo+Xileno 5%	49,54

4.4 Sistema de dilución y remoción de lodos.

El sistema de remoción del lodo del tanque K-808 propuesto en el presente documento considera el requerimiento de un solvente para la disminución de la viscosidad y un sistema de bombeo y calentamiento; con lo expuesto en la sección anterior, el tolueno y el xileno pueden ser alternativas operativas, sin embargo, estos son descartados por su impacto ambiental, seguridad laboral y costos. De los solventes utilizados, el más recomendado corresponde al ALC debido

principalmente a los costos (\$ 84 USD/barril) y a su menor impacto ambiental (ver Curzons et al., 1999).

La Figura 11 exhibe el diagrama del proceso propuesto como sistema de dilución y remoción de lodos para el tanque K-808. El sistema considera una bomba centrífuga con bridas de descarga y de succión de 3", un tanque de suministro, mangueras, tuberías y accesorios de 2" y 3" y barriles de almacenamiento. La bomba centrífuga es propuesta para la inyección del solvente y la recirculación del mismo; esta bomba podrá ser accionada por medio de un compresor de aire. El acople del sistema deberá ser realizado después de la desconexión las líneas de proceso de cargue y descargue del tanque K-808. La conexión del sistema será realizada por la boquilla de drenaje del tanque.

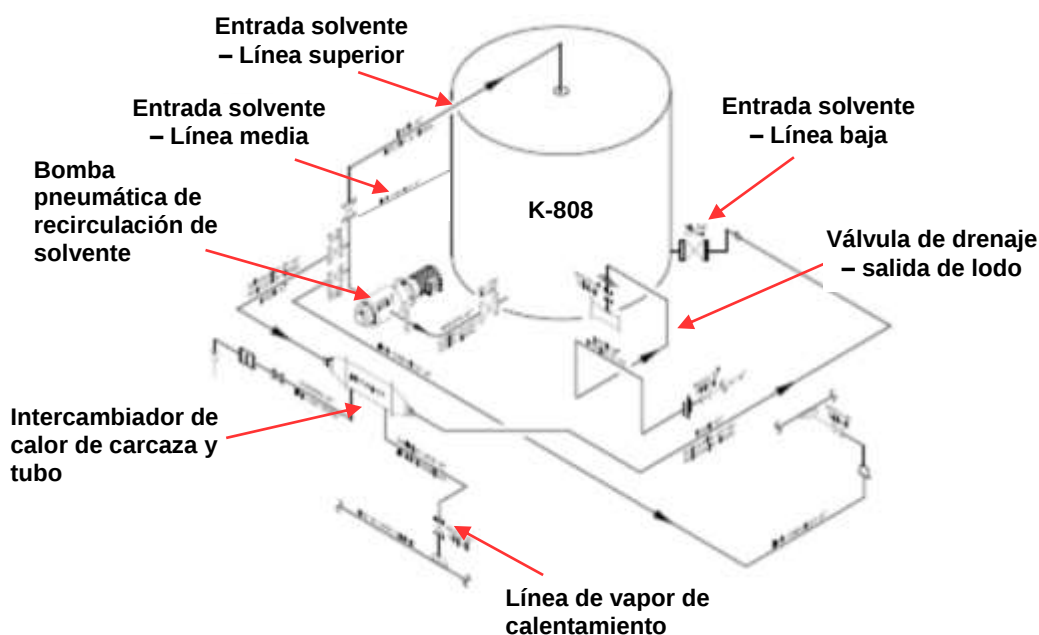


Figura 11. Sistema de dilución y remoción de lodos para el tanque K-808.

El solvente a utilizar, ALC, deberá ser inyectado en tres zonas (por la parte superior, media e inferior del tanque) para asegurar su distribución sobre la superficie del lodo. Con la capacidad

del tanque, una cantidad de 200 barriles son requeridos para alcanzar un 5% de la mezcla lodo-ALC. Operacionalmente, estos 200 barriles serán inyectados durante un periodo de 2 a 3 días. Las condiciones a la descarga de la bomba y salida del intercambiador deberán considerar 200 psi y 180 °F (Figura 11). Estas condiciones aseguran la llegada del ALC al interior del tanque y una temperatura que disminuye la viscosidad de la mezcla lodo-ALC; según la ecuación de Arrhenius (ecuación 3) y la energía de activación de flujo (Tabla 7), la viscosidad de la mezcla lodo-ALC a 180 °F corresponde a 300 cP, valor por debajo del máximo recomendado para el transporte de productos viscosos del petróleo (Hasan *et al.*, 2010, y referencias). Con este valor de viscosidad, la potencia del motor de la bomba, considerando un 80% eficiencia, deberá corresponder a 75 hp.

Después de la inyección completa del solvente, el sistema de recirculación será activado, mientras otra bomba succiona la mezcla lodo-solvente; la recirculación pasará por el intercambiador, manteniendo la temperatura de la mezcla en 180 °F. La mezcla desalojada será enviada al camión cisterna o a los barriles según la disposición final definida por Ecopetrol; la mezcla podrá ser dirigida a la sección de preparación de combustóleo, a un cliente externo o a la zona de tratamiento de lodos de la GRB. En caso de utilizar un camión cisterna, el más recomendado corresponde a un vehículo con capacidad de 8000 galones, acondicionado con un sistema de bombeo y calentamiento por serpentines con vapor de alta presión.

Durante la operación es necesario considerar un sistema de remoción de gases del tanque, ya que cualquier punto caliente puede iniciar un incendio; un explosímetro debería apoyar cualquier actividad dentro y en los alrededores del tanque. Asimismo, los niveles de H₂S deberán ser determinados para evitar cualquier contaminación ambiental.

5. Conclusiones

Las pruebas de caracterización conducen a clasificar el lodo del tanque K-808 como un lodo tipo *slurry* debido a su alto contenido de metales (Si, Al), característicos del catalizador de craqueo catalítico. Según el análisis SARA, el lodo posee una cantidad de aromáticos, resinas y asfaltenos, consistente con un fluido derivado de un crudo pesado. Con el espectro FTIR del lodo se deduce una contribución importante de grupos oxigenados (éter y ésteres), así como anillos aromáticos representativos de las resinas y asfaltenos. El espectro exhibe una doble banda entre 723 y 744 cm^{-1} , representativa de agregados de asfaltenos con ramas alquilo de gran tamaño.

Las mezclas entre el lodo y los solventes slop, ALC, tolueno y xileno presentan un comportamiento reológico de tipo pseudoplástico. Los modelos reológicos de dos parámetros reportaron mejores desempeños en los ajustes para las mezclas de lodo con ALC, Tolueno y Xileno, debido a la forma de la curva de *shear stress* para estas tres mezclas. En promedio, el mejor desempeño para el ajuste de los datos reológicos del lodo y sus mezclas con modelos de dos parámetros fue reportado por el modelo de Casson, con un valor de RMSE de 24,7 Pa, seguido por la ley de la potencia con un RMSE de 30 Pa. Respecto a los modelos de tres parámetros, los modelos de Herschel–Bulkley y de Robertson–Smith presentan un desempeño similar en el ajuste de los valores de *shear rate* para el lodo y sus mezclas.

La disminución de la viscosidad aparente de las mezclas lodo-solvente con el *shear rate* y la temperatura obtenidas en el presente trabajo coincide con reportes de literatura. Los menores valores de la energía de activación de flujo viscoso, obtenidos por medio de la ecuación de

Arrhenius, fueron reportados por las mezclas lodo-tolueno y lodo-xileno. Estos valores bajos coinciden con una mayor dispersión de asfaltenos en las respectivas mezclas.

El sistema de dilución y remoción de lodos propuesto considera el solvente ALC debido a su menor costo y menor impacto ambiental. El sistema requiere de una bomba centrífuga para la inyección del solvente y la recirculación del mismo en el tanque K-808. Con la capacidad del tanque, una cantidad de 200 barriles son requeridos para alcanzar un 5% de la mezcla lodo-ALC. Las condiciones de llegada del ALC al tanque corresponden a 200 psi y 180 °F, con lo cual se logrará una remoción de lodos y una disminución en la viscosidad de la mezcla lodo-ALC. La viscosidad de la mezcla lodo-ALC a 180 °F es predicha en 300 cP, valor por debajo del máximo recomendado para el transporte de productos viscosos del petróleo. Con este valor de viscosidad, la potencia del motor de la bomba, considerando un 80% eficiencia, deberá corresponder a 75 hp.

6. Recomendaciones

Los resultados del presente documento conducen a la recomendación de validar el sistema de disolución y remoción de lodos a escala piloto.

Referencias Bibliográficas

- Allen, H.W. (1994). Remote controlled sludge removal apparatus. U.S Patente 5335395 A, 9 Agosto.
- Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N. (2006). Fenómenos de Transporte. Wiley: Hoboken. USA.
- Bryan, J.; Kantzas, A.; Bellehumeur, C. (2005). Oil-viscosity predictions from low-field NMR measurements. *SPE Reservoir Eval. Eng.*, 8, 44–52.
- Chang, C., Boger, D.V., Nguyen, Q.D. (1998). The yielding of waxy crude oils. *Ind Eng Chem Res*, 37:1551–9.
- Chen, H.L., Tseng, Y.S., Hsu, K.C. (2004). Spent FCC catalyst as a pozzolanic material for high-performance mortars. *Cement and Concrete Composites*, 26, 657–664.
- Curzons, A.D., Constable, D.C., & Cunningham, V.L. (1999) Solvent selection guide: a guide to the integration of environmental, health and safety criteria into the selection of solvents. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1(2), 82–90.
- Da Silva, L.J., Alves, F.C., & de França, F.P. (2012). A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste Management & Research*, 30(10), 1016–1030.
- Deal, J.F., Foote, A.M., Gabbard, S.R. (1988). Method for cleaning chemical sludge deposits of oil storage tanks. U.S Patente 4770711 A, 13 Septiembre.
- Dehaghani, A. H. S., & Badizad, M. H. (2016). Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluene, gas condensate and naphtha. *Petroleum*, 2(4), 415–424.

- Elektorowicz, M. & Muslat, Z. (2008). Removal of heavy metals from oil sludge using ion exchange textiles. *Environmental Technology*, 29, pp. 393-399.
- Evdokimov, I., Eliseev, N.Y., & Eliseev, D.Y. (2001). Rheological evidence of structural phase transitions in asphaltene-containing petroleum fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 30(3-4), 199–211.
- Furness, H.J. (1987). Method for clearing settled sludge. U.S Patente 4685974 A, 11 Agosto.
- Ghanavati, M., Shojaei, M.-J., & S. A., A. R. (2013). Effects of Asphaltene Content and Temperature on Viscosity of Iranian Heavy Crude Oil: Experimental and Modeling Study. *Energy & Fuels*, 27(12), 7217–7232.
- Ghannam, M.T., Hasan, S.W., Abu-Jdayil, B., Esmail, N. (2012). Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81: 122-128.
- Goss, M.L. (1992). Method of using an aqueous chemical system to recover hydrocarbon and minimize wastes from sludge deposits in oil storage tanks. U.S Patente 5085710 A., 4 Febrero.
- Hart, P.R. (1997). Refinery vessel cleaning treatment. U.S Patente 5611869 A, 18 Marzo.
- Hasan, S. W., Ghannam, M. T., & Esmail, N. (2010). Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 89(5), 1095–1100.
- Heath, R.A. (2002) Tank cleaning apparatus. U.S Patente 6371137 B1, 16 Abril.
- Hemphill, T., Campos, W., and Pilehvari, A. (1993). Yield-power law model more accurately predicts mud rheology. *Oil and Gas Journal*, 91:34. <https://www.ogj.com/articles/print/volume-91/issue-34/in-this-issue/drilling/yield-power-law-model-more-accurately-predicts-mud-rheology.html>.
- Jiao, D., Shi, C., Yuan, Q., An, X., Liu, Y., & Li, H. (2017). Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review. *Cement and Concrete Composites*, 83, 146–159.

- Jin, Y., Zheng, X., Chu, X., Chi, Y., Yan, J., Cen, K. (2012). Oil Recovery from Oil Sludge through Combined Ultrasound and Thermochemical Cleaning Treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51, pp. 9213-9217.
- Khan MR (2007) Rheological Properties of Heavy Oils and Heavy Oil Emulsions. 385-391.
- Kjellerup, B.V., Keiding, K., Nielsen, P.H. (2001). Monitoring and troubleshooting of non-filamentous settling and dewatering problems in an industrial activated sludge treatment plant. *Water Sci Technol*, 44, 155-162.
- Liu, Z., Zhang, Z., Liu, P., Zhai, J., Yang, Ch. (2015). Iron Contamination Mechanism and Reaction Performance Research on FCC Catalyst. *Journal of Nanotechnology*, vol. 2015, Article ID 273859, 6 pages, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/273859>.
- Ma, Z., Gao, N., Xie, L., Li, A. (2014). Study of the fast pyrolysis of oilfield sludge with solid heat carrier in a rotary kiln for pyrolytic oil production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 183-190.
- Malczewska B., Biczynski A. (2017). Comparison between different models for rheological characterization of sludge from settling tank. *Journal of Water and Land Development*, 34, 191–196.
- Malkin, A.Y., & Khadzhiev, S.N. (2016). On the rheology of oil (Review). *Petroleum Chemistry*, 56(7), 541–551.
- Mansur, A.A., Pannirselvam, M., Al-Hothaly, K.A., Adetutu, E.M., Ball, A.S. (2015) Recovery and Characterization of Oil from Waste Crude Oil Tank Bottom Sludge from Azzawiya Oil Refinery in Libya. *J Adv Chem Eng* 5: 118. doi: [10.4172/2090-4568.1000118](https://doi.org/10.4172/2090-4568.1000118)
- Monteiro, M., Svet, V., Sandilands, D., Tsysar, S. (2015). Experimental Investigations of Various Methods of Sludge Measurements in Storage Oil Tanks. *Scientific Research Publishing Inc*, 4, pp. 119-137.
- Okafor, M.N., & Evers, J.F. (1992). Experimental Comparison of Rheology Models for Drilling Fluids. SPE Western Regional Meeting.

- Okieimen, C. & Okieimen, F. (2002). Effect of natural rubber processing sludge on the degradation of crude oil hydrocarbons in soil. *Bioresource technology*, vol. 82, pp. 95-97.
- O'Kelly, B.C., Quille, M.E. (2010). Shear strength properties of water treatment residues. *Proceedings of the ICE—Geotechnical Engineering*, 163, 23-25.
- Poveda-Jaramillo, J.C., Molina-Velasco, D.R., Bohorques-Toledo, N.A., Torres, M.H. & Ariza-León, E. (2016). Chemical characterization of the asphaltenes from Colombian Colorado light crude oil. *CT&F – Ciencia, Tecnología y Futuro*, 6(3), 105-122.
- Powell, J.E.J. (2000). System and process for in tank treatment of crude oil sludges to recover hydrocarbons and aid in materials separation. U.S Patente 6069002 A., 30 Mayo.
- Ramaswamy, B.S., Kar, D.D., De, S. (2007). A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *Journal of Environmental Management*, 85, pp. 150-154.
- Ratkovich, N., Horn, W., Helmus, F.P., Rosenberger, S., Naessens, W., Nopens, I., & Bentzen, T.R. (2013). Activated sludge rheology: A critical review on data collection and modelling. *Water Research*, 47(2), 463–482.
- Robertson, R. E., and Stiff, H. A., Jr., (1976). An improved Mathematical Model for Relating Shear Stress to Shear Rate in Drilling Fluids and Cement Slurries, *Soc. Pet. Eng. Journal*, p. 31-36.
- Roncolatto, R.E., & Lam, Y.L. (1998). Effect of vanadium on the deactivation of FCC catalysts. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 15(2), <https://dx.doi.org/10.1590/S0104-66321998000200002>.
- Riazi, M.R. (2005). *Characterization and properties of petroleum fractions*. ASTM, Baltimore.
- Seka, M.A., Verstraete, W. (2003). Test for assessing shear sensitivity of activated sludge flocs: a feasibility study. *Water Research*, 37, 3327-3334.
- Stewart, T.E. (2007). Method for cleaning storage tanks. U.S Patente 20070283981 A1., 13 Diciembre.

- Tavakkoli, M., Taghikhani, V., Pishvaie, M. R., Masihi, M., Panuganti, S. R., & Chapman, W. G. (2014). Investigation of Oil–Asphaltene Slurry Rheological Behavior. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(8), 1155–1162.
- Varshney, A., Gohil, S., Chalke, B. A., Bapat, R. D., Mazumder, S., Bhattacharya, S., & Ghosh, S. (2017). Rheology of hydrating cement paste: Crossover between two aging processes. *Cement and Concrete Research*, 95, 226–231.
- Vidales, H., Afandor, L.E., Parra, M.J., Rodríguez, L., Losik, E., Vargas, J.I. (2009). Método para la fluidización de borras y recuperación de hidrocarburos de tanques de almacenamiento de hidrocarburos. U.S Patente WO 2009068993 A1, 4 Junio.
- Wahnich, J. (2007). System for Cleaning an Oil Tank and Method of Cleaning an Oil Tank. U.S Patente 20090173363 A1., 9 Julio.
- Wang, R., Liu, J., Gao, F., Zhou, J., Cen, K. (2012). The Slurring properties of slurry fuels made of petroleum coke and petroleum sludge. *Fuel Processing Technology*, 104, 57-66.
- Winslow, M.C. & Weber, L.J. (2000). Method for dispersing and removing sludge contained in a storage tank. U.S Patente 6142160 A, 7 Noviembre.
- Wauquier, J.P. (1995). *Petroleum Refining V1: Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets*. Éditions Techniq, Paris.
- Xu, M., Liu, H., Zhao, H., & Li, W. (2014). Effect of oily sludge on the rheological characteristics of coke-water slurry. *Fuel*, 116, 261–266.
- Yadav, P.K. & Garg, Dr.R.K. (2017). Fluidized Catalytic Cracking Riser Reactor Operating Process Variables Study and Performance Analysis. *International Journal of Chemical Engineering Research*, 9, 143-152.