

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS QUE FAVORECEN LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES EN SUPERFICIES DE HIERRO, SIMULANDO EL COMPORTAMIENTO DE AGUAS DE PRODUCCIÓN

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por los Brs. Medina V, Luis F.
Zea A., Luis A.
Para optar al Título
De Ingeniero Químico

Caracas, 2008

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS QUE FAVORECEN LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES EN SUPERFICIES DE HIERRO, SIMULANDO EL COMPORTAMIENTO DE AGUAS DE PRODUCCIÓN

TUTOR ACADÉMICO: Ing. Francisco Yáñez

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela

Por los Brs. Medina V., Luis F.

Zea A., Luis A.

Para optar al Título
De Ingeniero Químico

Caracas, 2008

Medina V. Luis F., Zea A. Luis A.

**DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS
QUE FAVORECEN LA FORMACIÓN DE INCRUSTACIONES
EN SUPERFICIES DE HIERRO, SIMULANDO EL
COMPORTAMIENTO DE AGUAS DE PRODUCCIÓN**

**Tutor Académico: Ing. Francisco Yánez. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de
Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2008. N° Pág. 82**

Palabras clave: Variación de parámetros Físico-Químicos, Incrustaciones, Corrosión.

Resumen. El presente trabajo tiene como finalidad determinar los parámetros físico-químicos que favorecen la formación de incrustaciones en superficies de hierro, simulando las aguas de producción y realizando ensayos en un sistema de incrustación que opera a condiciones de flujo continuo.

Para cumplir con los objetivos propuestos en este trabajo de grado, se llevaron a cabo pruebas de incrustación variando las siguientes propiedades en el sistema: pH, conductividad, flujo y temperatura; realizándose análisis de dureza del agua para la cuantificación la cantidad de iones calcio presentes al inicio y final de cada prueba; análisis gravimétricos para el establecimiento del porcentaje de incrustación ganado por las muestras y observaciones de microscopía óptica con la finalidad de estudiar la adherencia de los cristales a la superficie de hierro .

Analizando los resultados obtenidos, se pudo verificar que los parámetros que favorecen la formación de incrustaciones en condiciones de flujo continuo son: flujos poco turbulentos, valores de pH elevados, temperaturas altas del sistema y presencia de sales en las aguas sintéticas utilizadas.

Caracas, Diciembre de 2008

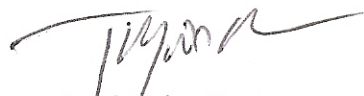
Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres Luis Fernando Medina y Luis Arturo Zea, titulado:

“Determinación de los parámetros Físico-químicos que favorecen la formación de incrustaciones en superficies de hierro, simulando el comportamiento de aguas de producción”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por los autores, lo declaran APROBADO.



Prof. Luis García
Jurado



Prof. Trino Romero
Jurado



Prof. Francisco Yáñez
Tutor Académico

AGRADECIMIENTOS

AGRADECIMIENTOS DE LUIS MEDINA

A Dios y al a Virgen por darme salud y poder lograr unas de mis metas.

A la Ilustre Universidad Central de Venezuela, por abrirme sus puertas y permitir vencer las sombras.

A mis Padres, Félix y Renfrida, por darme sus apoyo y generar en mí una formación que me permita realizar y lograr cada una de mis metas mi existencia.

A mi tutor y profesor, Francisco Yáñez, por su dedicación, consejos y confianza brindada.

A mi hermana por darme consejos en momentos claves de mi vida personal y a nivel académico.

A María Covis por ayudarme y estar presente en esos momentos en que necesitaba de alguien que me sostuviera y me diera ese nuevo impulso, manteniendo en todos esos instantes una chispa de alegría en mí.

Al profesor Luis García, por lo su ayuda en el desarrollo de nuestro Trabajo de Grado.

Al Sr. Armando Martínez, por estar presente en cada uno de los instantes de presión surgido en la realización de nuestro Trabajo de Grado.

AGRADECIMIENTOS DE LUIS ZEA

A lo largo de la carrera y en la elaboración de la tesis pasaron por mi vida muchas personas que hicieron esta travesía mucho más amena y divertida. Por ello quiero dedicarles estas pequeñas líneas:

A **Dios** por permitirme ser parte del mundo.

A **mis padres:** Arturo y Teresa, gracias por darme su apoyo, brindarme su ayuda durante este largo trayecto, gracias por enseñarme a ser una persona de bien y sobre todo gracias por enseñarme a través de sus acciones a luchar en la vida. Los quiero mucho.

A **mi hermana Gaby:** Gracias por apoyarme, comprenderme y por alegrar mis días.

A **mi compañero de tesis Luis Fernando:** gracias por todo el apoyo y la ayuda brindada.

A **los tigres y tigras:** Gracias por todo el apoyo, la ayuda, colaboración, amistad, hermandad y momentos felices que compartimos y seguiremos compartiendo, los respeto y quiero mucho.

A **toda mi familia:** Gracias por brindarme su apoyo incondicional.

A **todos mis amigos, panas de rumba, viajes y algo más:** GRACIAS TOTALES, realmente la pasamos chévere!!!!

A **sadot sal sanosrep euq nadeup reel etse ejasnem:** Es sel ereiuq ohcum y nedreucer.....**Siul Orutra átse noc Ira!!!!**

A todas las personas que de algún modo formaron parte de mi vida y me dejaron alguna experiencia.....Gracias por estar justo ahí.

INDICE DE CONTENIDO

CONTENIDO	Pag.
<i>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN</i>	1
<i>FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN</i>	2
I.1.- Planteamiento del Problema	2
I.2.-Antecedentes.....	4
I.3.- Objetivos	5
I.3.1.-Objetivo General	5
I.3.2.-Objetivos Específicos	5
<i>CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO</i>	6
II.1.-Dureza del agua.....	6
II.1.1.- Definición.....	6
II.1.2.- Tipos de dureza	6
II.1.2.1.- Dureza temporal	6
II.1.2.2.- Dureza permanente.....	7
II.1.2.3.- Clasificación de la dureza del agua.....	7
II.2.- Agua dura	7
II.2.1.- Agua suave	8
II.2.2.- El agua dura contra el agua suave	8
II.3.- Incrustación	9
II.3.1.-Tipos de incrustación	9
II.3.1.1.- Incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3)	9
II.3.1.2.- Incrustaciones de Sulfato de Calcio (CaSO_4) y Sulfato de Bario (BaSO_4)	10

CONTENIDO	Pag.
II.3.1.3.- Incrustaciones de Óxido de Sílice (SiO_2).....	10
II.3.1.4.- Incrustaciones de Hierro (Fe_2O_3 y Fe_2O_4).....	11
II.3.1.5.- Incrustaciones de Carbonatos de magnesio (CO_3Mg) y Manganeseo (CO_3Mn).....	12
II.3.1.6.- Incrustaciones de Yeso.....	12
II.4.- Formación de la incrustación	12
II.4.1.- Disolución	13
II.4.1.1.- Factores que Alteran la Solubilidad del Bicarbonato de Calcio	14
II.4.2.- Súper Saturación	16
II.4.2.1.- Saturación.....	16
II.4.2.2.- Súper saturación.....	17
II.4.2.2.1.- Causas de súper saturación local.....	17
II.5.- Nucleación, precipitación.....	18
II.5.1.- Mecanismos de nucleación	18
II.5.1.1.- Nucleación homogénea.	18
II.5.1.2.- Nucleación heterogénea	19
II.6.- Crecimiento de los cristales	20
II.6.1.- Absorción de los iones	20
II.6.2.- Incorporación de los iones	20
II.6.3.- Adherencia de los cristales.....	21
II.6.4.- Otros factores	21
II.6.4.1.- pH del sistema	21
II.6.4.2.- Aumento de temperatura.....	21
II.6.4.3.- Velocidad de flujo.....	21
II.6.4.4.- Factores hidrodinámicos	22
II.6.4.5.- Corrosión.....	22
II.6.4.6.- Sólidos Totales Disueltos (TDS).....	22
II.6.4.7.- Sólidos suspendidos	22

CONTENIDO	Pag.
II.7.- Formación de las incrustaciones.	22
II.7.1.- Modelo HELMHOLTZ.....	23
II.7.2.- Modelo GUOY-CHAPMAN	24
II.7.3.- Modelo Stern.....	25
II.7.4.- Tipos de Carbonato de Calcio	25
II.7.4.1.- Calcita	25
II.7.4.2.- El Aragonito	26
II.7.5.- Morfología de los cristales	26
II.7.5.3.- Incrustaciones por depósitos de sedimentos	27
II.8.- Predicción de la tendencia de formación de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO_3)	27
II.8.1.- Modelos para la determinación de la tendencia incrustante de las aguas.....	28
II.8.1.1.- Índice de Saturación de Langelier.....	28
II.8.1.2.- Índice de Estabilidad de Ryznar.....	29
II.8.1.3.- Índice de Escala de Puckorius.....	30
II.8.1.4.- Índice de Larson – Skold.....	32
II.8.1.5.- Método de Stiff y Davis	32
II.8.1.6.- Método de Oddo y Tomson	34
II.8.1.6.1.- Para cualquier sistema (con gas) donde el pH es conocido	34
II.8.1.6.2.- Fase gas ausente	35
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA.....	40
III.1.- Preparación de las muestras.....	40
III.3.-Ensayos de incrustamiento.....	42
III.2.2.- Operación del equipo y desarrollo del estudio	47
III.3.3.- Formación de la incrustación en la superficie de los metales a estudiar.....	47
III.3.4.- Análisis de las muestras	49
III.3.5.- Micrografía Óptica.....	49

CONTENIDO	Pag.
<i>CAPÍTULO IV: RESULTADOS</i>	51
IV.1.- Pruebas Estáticas	51
IV.2.- Pruebas de incrustación a flujo continuo	53
IV.2.1.- Variación de la velocidad de flujo	54
IV.2.2- Estudio de la variación del pH, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3)	59
IV.2.3- Estudio de la variación de temperatura, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3).	65
IV.2.4- Estudio de microscopía óptica, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3)	68
IV.2.4.1- Estudio de microscopía óptica de la variación de la velocidad de flujo, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3)....	68
IV.2.4.2- Estudio de microscopía óptica de la variación del pH, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3).	73
IV.2.4.3- Estudio de microscopía óptica de la variación de la temperatura, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3).	76
<i>CONCLUSIONES</i>	79
<i>RECOMENDACIONES</i>	81
<i>BIBLIOGRAFÍA</i>	82
<i>APÉNDICES</i>	84

INDICE DE TABLAS

CONTENIDO	Pag.
Tabla 1. Clasificación de la dureza del agua.....	7
Tabla 2. Comparación de aguas duras y aguas blandas.	8
Tabla 3. Métodos de estimación de la tendencia incrustante de sistemas generales y su rango de aplicación.....	37
Tabla 4. Métodos de estimación de la tendencia incrustante de un sistema de aguas de producción y su rango de aplicación.	38
Tabla 5. Composición química de las aguas sintéticas empleadas para los ensayos de precipitación de Carbonato de Calcio, según Norma NACE TM 0374.....	41
Tabla 6. Condiciones y características a evaluar en sistemas de incrustación (pruebas estáticas).....	52
Tabla 7. Propiedades Físico-químicas de los flujos en estudio.....	54
Tabla 8. Pesos de los anillos en las pruebas de flujo.	56
Tabla 9. Comparación de los pesos entre las pruebas realizadas de velocidad de flujo.	59
Tabla 10. Propiedades Físico-químicas según el pH de estudio.	60
Tabla 11. Pesos de los anillos en las pruebas de pH.	62
Tabla 12. Comparación de los pesos entre las pruebas realizadas de pH.	64
Tabla 13. Propiedades Físico-químicas en la prueba de variación de la temperatura.	65
Tabla 14. Variación en el peso de los anillos en la prueba de aumento de la temperatura.....	66
Tabla 15. Comparación de los pesos entre las pruebas realizadas de temperatura. ...	67
Tabla 16. Constante A para el cálculo del pH de saturación.	91
Tabla 17. Constante B para el cálculo del pH de saturación.....	92

INDICE DE FIGURAS

CONTENIDO	Pag.
Figura N° 1. Formación de las incrustaciones.	13
Figura N° 2. Efecto de la temperatura en la solubilidad del Carbonato de Calcio.	15
Figura N° 3. Efecto del pH en la solubilidad del Carbonato de Calcio.	15
Figura N° 4. Efecto de la caída de presión en la solubilidad del Carbonato de Calcio.	16
Figura N° 5. Representación esquemática de la nucleación homogénea.	19
Figura N° 6. Representación esquemática de la nucleación heterogénea.	20
Figura N° 7. Incrustaciones en tuberías de producción.	23
Figura N° 8. Descripción del modelo de Helmholtz.	24
Figura N° 9. Descripción del modelo de Gouy-Chapman.	24
Figura N° 10. Descripción del modelo Stern.	25
Figura N° 11. Diagrama del sistema incrustante a ser empleado en condiciones de flujo continuo.	46
Figura N° 12. Procedimientos a seguir en el ensayo de incrustaciones.	50
Figura N° 13. Pruebas estáticas de incrustamiento.	51
Figura N° 14. Pruebas estáticas de incrustamiento.	53
Figura N° 15. Cantidad de carbonato de calcio depositado en función de la velocidadde Flujo	57
Figura N° 16. Cantidad de carbonato de calcio depositado en función del número de Reynolds.	58
Figura N° 17. Cantidad de carbonato de calcio depositado en función de la variación del pH	63
Figura N° 18. Cantidad de carbonato de calcio depositado en función de la variación de la temperatura.	67
Figura N° 19. Estudio de la velocidad de flujo de 10 L/min.	69
Figura N° 20. Estudio de la velocidad de flujo de 7.5 L/min.	71

CONTENIDO

Pag.

Figura N° 21. Estudio de la velocidad de flujo de 5 L/min.....	72
Figura N° 22. Estudio a un pH de 8.25.....	74
Figura N° 23. Estudio a un pH de 10.....	75
Figura N° 24. Estudio de la variación de temperatura.....	76

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Industrialmente, son diversos los procesos que emplean agua como materia prima o como servicio básico para el desempeño óptimo de algún proceso en particular. Sin embargo, estas aguas de producción presentan un sin fin de compuestos y sales minerales que pueden afectar directamente a los procesos y/o generar enormes pérdidas anuales por concepto de reemplazo de equipos o por daños circunstanciales en los mismos. En virtud a esta situación, actualmente existe la necesidad de realizar estudios sobre los factores preponderantes que causan estos problemas, destacándose el carácter incrustante y corrosivo del agua.

Tomando en cuenta lo anterior, se plantea la determinación de los parámetros Físico-químicos que favorecen la formación de las incrustaciones en superficies de hierro. Con este objetivo en mente, se llevan a cabo ensayos de incrustación sobre cupones en un sistema incrustante de circulación continua de agua sintética de producción, variando propiedades del sistema como lo son: pH, conductividad, flujo, temperatura. Posteriormente, la evaluación de los resultados se realizará mediante los análisis de dureza del agua, la cual facilita la cuantificación de la cantidad de iones calcio presentes al inicio y final de cada prueba; análisis gravimétrico, que permitirán establecer el porcentaje de incrustación ganado por las muestras, y observaciones de microscopia óptica, la cual hace posible el estudio de la adherencia de los cristales a la superficie de hierro.

La determinación de los parámetros Físico-químicos que favorecen la formación de incrustaciones, permitirá establecer a nivel industrial las condiciones apropiadas de operación que contrarresten el proceso de deposición de sales en las superficies de tuberías y equipos de proceso, aminorando así los costos asociados a las mismas.

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En este capítulo se presentan las bases que sustentan el presente Trabajo Especial de Grado, comenzando por una breve narración de los principales problemas que se desean resolver, seguido por los antecedentes o aspectos de interés contenidos en trabajos previos relacionados con el tema y, por último, los objetivos que se desean alcanzar al finalizar este trabajo.

I.1.- Planteamiento del Problema

En la actualidad, son muchos los procesos industriales que necesitan de agua natural como materia prima o como servicio básico para el desempeño óptimo de algún proceso determinado.

Sin embargo, se ha de tener presente, que las propiedades del agua no son siempre las mismas, existiendo diferencias entre el agua de uso doméstico, el agua de consumo humano y el agua de uso industrial. En muchas actividades industriales el agua es conducida y almacenada en contenedores metálicos, para luego ser utilizada en refrigeración y/o para la conducción del calor, como solvente así como agente de limpieza, requiriendo un conjunto de tuberías para su desplazamiento de un lugar a otro. Para todos estos fines, el carácter incrustante y corrosivo del agua son factores preponderantes que deben ser estudiados.

Debido a la presencia de cantidades de cloruros, bicarbonatos de sodio y potasio, óxidos de calcio y magnesio, así como de cantidades de compuestos de nitrógeno; se generan en la industria aguas duras permanentes y temporales, siendo esta última, caracterizada por la presencia de una importante cantidad de compuestos de calcio y

magnesio poco solubles, quienes son los principales responsables de la formación de depósitos e incrustaciones.

Los fenómenos de incrustación traen como consecuencia una reducción en el diámetro efectivo de las tuberías, lo cual se traduce en una disminución del caudal de diseño y/o en un aumento de la presión interna de las tuberías, pudiendo generar rupturas en las mismas. Algunos de los factores que confieren el carácter incrustante al agua son: valores de pH básicos (mayores 7), valores elevados de dureza carbonatada que indican posibilidad de incrustación por precipitación de carbonato de calcio y altas concentraciones de hierro y de manganeso, las cuales permitirían la formación de incrustaciones debidas a la precipitación de óxidos e hidróxidos de hierro y manganeso.

Industrialmente, la acumulación de incrustaciones dentro de las tuberías provoca millones de dólares en pérdidas cada año, razón por la cual la realización estudios relacionados con los mecanismos de acumulación de depósitos minerales podría permitir el pronóstico de su formación, de manera que se pueda prevenir el desarrollo de condiciones operativas adversas utilizando nuevas técnicas de inhibición.

Por lo antes planteados el presente trabajo tiene como objetivo general estudiar y evaluar los parámetros físico-químicos que favorecen la formación de incrustaciones en superficies de hierro con flujos de agua que presentan características análogas a las aguas de proceso.

I.2.-Antecedentes

En el presente trabajo especial de grado, se toman como referencia, los siguientes estudios realizados en el campo de la formación de las incrustaciones:

González Lianet (2007) “Evaluación de la eficiencia y capacidad de tres inhibidores filmicos de corrosión para su empleo en tuberías de producción”. Para la realización de este estudio de corrosión en piezas de acero al carbono SAE 1010 (anillos pall) de 1.5 cm. de largo aproximadamente, se llevó a cabo una preparación previa de los mismo para generar una mejor superficie de contacto entre las piezas y las soluciones empleadas.

Medina Josneilyz (2008) “Evaluación de los factores que influyen en la formación de incrustaciones en los pozos productores del campo Santa Rosa, área mayor Anaco este (Ama este)”. En este trabajo se establecieron las propiedades determinantes de forma directa e indirecta de la formación de incrustaciones, resaltando para el primer caso la presión y la temperatura, que se da debido a la variación de las condiciones subterráneas y las condiciones atmosféricas a las que son expuesta las tuberías al ser sacada de los pozos; mientras que se destacó la calidad de las aguas como propiedad que influye, aunque en menor proporción, en la formación de depósitos incrustantes.

Castillo M. Luis A. (2008) “Escalamiento tecnológico de un inhibidor de incrustaciones a base de gel de Aloe Vera para el aseguramiento de flujo en la industria del crudo y gas natural”. Para este estudio se empleo agua sintética que simula las condiciones de un agua de campo, y que se obtiene a partir de la mezcla de dos (2) soluciones, cuya composición química es establecida por la norma NACE TM0374, donde una primera solución es rica en iones de Ca^{++} y una segunda solución es la portadora de los iones HCO_3^- .

I.3.- Objetivos

I.3.1.-Objetivo General

Determinación de los parámetros físico-químicos que favorecen la formación de incrustaciones en superficies de hierro, simulando el comportamiento de las aguas de producción.

I.3.2.-Objetivos Específicos

- Preparar un agua sintética, que simule las propiedades de un agua de producción, de acuerdo a la norma NACE TM0374.
- Evaluar la formación de incrustaciones a condiciones normales de presión y temperatura.
- Estudiar la influencia de la conductividad sobre la formación de incrustación, debido a las concentraciones de minerales e iones presentes
- Estudiar la influencia del pH y la conductividad del agua sintética de producción sobre la formación de las incrustaciones.
- Estudiar y evaluar los efectos de la temperatura sobre la formación de las incrustaciones en cupones y tuberías, en un rango de temperatura comprendido entre 25 y 60 °C.
- Estudiar la morfología de los cristales de las sales de calcio y magnesio originados en el proceso de incrustación en superficies de hierro y en tramos tuberías.
- Determinar la base que permita variar el pH del agua, para estudiar su influencia en la formación de incrustaciones.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

II.1.-Dureza del agua

II.1.1.- Definición

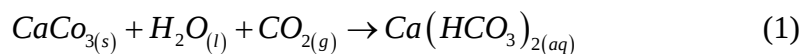
La dureza del agua, es debida principalmente a la presencia de cationes de calcio y magnesio. El hierro y el manganeso deberían ser incluidos en la definición de dureza, pero debido a que las cantidades de estos constituyentes en la mayoría de las aguas crudas son pequeñas, salvo situaciones especiales, se consideran sólo los dos primeros cationes. Son varios los efectos nocivos que tienen las aguas duras en la industria (García, D. 2008).

II.1.2.- Tipos de dureza

La dureza del agua tiene una distinción compartida entre dureza temporal (o de carbonatos) y dureza permanente (o de no-carbonatos).

II.1.2.1.- Dureza temporal

La dureza temporal se produce por carbonatos y puede ser eliminada al hervir el agua o por la adición de cal (hidróxido de calcio).



El bicarbonato de calcio es menos soluble en agua caliente que en agua fría, así que hervir (que contribuye a la formación de carbonato) se precipitará el carbonato de calcio fuera de la solución, dejando el agua menos dura. Los carbonatos pueden

precipitar cuando la concentración de ácido carbónico disminuye, con lo que la dureza temporal disminuye, y si el ácido carbónico aumenta puede aumentar la solubilidad de fuentes de carbonatos, como piedras calizas, con lo que la dureza temporal aumenta. Todo esto está en relación con el pH de equilibrio de la calcita y con la alcalinidad de los carbonatos. Este proceso de disolución y precipitación es el que provoca las formaciones de estalagmitas y estalactitas (Arce O., 2008).

II.1.2.2.- Dureza permanente

Esta dureza no puede ser eliminada al hervir el agua, es usualmente causada por la presencia del sulfato de calcio y magnesio y/o cloruros en el agua, que son más solubles mientras sube la temperatura. Puede ser eliminada utilizando el método SODA (Sulfato de Sodio). También es llamada "dureza de no carbonato (Arce O., 2008).

II.1.2.3.- Clasificación de la dureza del agua

Tabla 1. Clasificación de la dureza del agua.

CLASIFICACIÓN	Ppm	GPG
Suave	Menos de 17.1	Menos de 1.0
Ligeramente dura	17.1 a 60	1 – 3.5
Medianamente dura	60 – 120	3.5 – 7.0
Dura	120 – 180	7.0 – 10.5
Muy dura	180 y por encima	10.5 y por encima

GPG: gramos por galón

Fuente Copló, 2008.

II.2.- Agua dura

El aguas duras, es aquella que posee elevados niveles de Ca^{++} y Mg^{++} , además de otros cationes divalentes que también contribuyen a la dureza como son: estroncio

(Sr), hierro (Fe) y manganeso (Mn), pero en menor grado ya que generalmente están contenidos en pequeñas cantidades, tienden a formar depósitos de CaCO_3 o incrustaciones, por lo que son inadecuadas para algunos usos domésticos e industriales (Andreo, 2002).

II.2.1.- Agua suave

Es la que contiene poca caliza, forma abundante espuma con el jabón, es decir agua predominantemente libre de iones calcio y magnesio (Andreo, 2002).

II.2.2.- El agua dura contra el agua suave

Tabla 2. Comparación de aguas duras y aguas blandas.

BENEFICIOS DEL AGUA DURA	BENEFICIOS DEL AGUA SUAVE
- Rica en minerales - Beneficia la salud	- No hay problema de sarro - Más fácil de limpiar - Enjuague más fácil del cabello y la piel - Requiere menos jabón y detergente
PROBLEMAS DEL AGUA DURA	PROBLEMAS DEL AGUA SUAVE
- El sarro se acumula en las tuberías - Reduce la eficiencia del agua caliente - El jabón no se disuelve bien - El sarro se acumula en electrodomésticos - Deja restos de jabón y detergente en los depósitos de las fábricas	- Lleva un nivel muy alto de sal y puede provocar problemas en la salud

II.3.- Incrustación

Una incrustación es definida como un depósito secundario constituido principalmente de compuestos químicos inorgánicos, presentes en un sistema al menos parcialmente hecho por el hombre. Este fenómeno es causado por fluidos asociados a la producción de hidrocarburos ó por cambios en las condiciones termodinámicas, cinéticas e hidrodinámicas bajo las cuales estos fluidos son producidos (Castillo L., 2008).

Las incrustaciones son un serio problema causado por la dureza del agua; siendo definidas también en términos generales como un fenómeno de depositación de minerales sobre la superficie interna de las tuberías que transportan agua. Estas tuberías, se van obstruyendo lentamente por el paso del agua dura incrustante tanto fría como caliente y siendo necesaria para su formación sólo una variación sobre la temperatura original del agua que circula a través de ellas.

Las incrustaciones que gradualmente recubren las paredes de las tuberías o depósitos por los cuales circula agua, están constituidas principalmente de carbonato de calcio. El carbonato de calcio no está presente en el agua como tal; de hecho, es a partir del contacto con la atmósfera que el agua se enriquece de ácido carbónico, mientras que las sales minerales las adquiere filtrándose en el terreno.

II.3.1.-Tipos de incrustación

II.3.1.1.- Incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3)

El carbonato cálcico forma las incrustaciones más frecuentes. Generalmente, su origen se asocia a una pérdida de anhídrido carbónico por el agua.

Las aguas subterráneas suelen estar saturadas en carbonato cálcico en disolución debido a la presencia de anhídrido carbónico disuelto. La cantidad de anhídrido carbónico disuelto depende de la proporción del mismo en el aire en contacto con el

agua y de la temperatura. Como las aguas al infiltrarse lo hacen a través de terrenos no saturados que con frecuencia tienen contenidos en anhídrido carbónico muy superiores al de la atmósfera (hasta 20 veces superior), pueden disolver cantidades notables de carbonato. Al estar estas aguas a presiones inferiores a las que tenían en el terreno, o al entrar en contacto con la atmósfera pierden anhídrido carbónico con la consiguiente sobresaturación en carbonatos. Si las condiciones son apropiadas, el exceso de carbonato cálcico (en menor medida el carbonato magnésico, que es más soluble) se puede precipitar en forma de pequeños aglomerados fangosos o depositarse en capas duras y estratificadas sobre las superficies sólidas, formando incrustaciones (Al Nasser, 2007).

El tamaño de los cristales presentados en este tipo de incrustaciones, en las tuberías, tienen varios centímetros de espesor y presentan cristales de hasta 1 cm o más (Crabtree, 1999).

II.3.1.2.- Incrustaciones de Sulfato de Calcio (CaSO_4) y Sulfato de Bario (BaSO_4)

La incrustación formada por sulfatos, es mucho más dura y compacta que la de origen carbonatado, porque los cristales de los sulfatos son más pequeños y se unen en forma mucho más compacta. La incrustación formada por sulfatos es más quebradiza y no se pulveriza tan fácilmente, como la originada por carbonatos y además no hace efervescencia al ser sumergida en baño de ácido, pero en cambio se disuelve en ácido caliente.

Los depósitos de sulfato son duros, densos y frágiles pero no pulverizan fácilmente.

II.3.1.3.- Incrustaciones de Óxido de Sílice (SiO_2)

Este tipo de incrustaciones puede aparecer con aguas sobresaturadas o aparecer como silicatos atrapados en las incrustaciones carbonatadas.

Generalmente la sílice aparece atrapada en otras incrustaciones y no es de precipitación química.

II.3.1.4.- Incrustaciones de Hierro (Fe_2O_3 y Fe_2O_4)

Con frecuencia las aguas lleven cantidades notables de hierro (algunas partes por millón en ión ferroso), generalmente asociado a ambientes geoquímicos reductores, el cual puede precipitar por oxidación al tomar contacto con el aire, perder anhídrido carbónico o variar la velocidad del agua. Puede precipitarse óxido de hierro hidratado (frecuentemente férrico, aunque a veces también puede ser ferroso formando un fango negro) o más fácilmente hidróxido férrico (marrón rojizo) o ferroso (incoloro), más o menos pastosos o gelatinosos y en ocasiones muy voluminosos.

Este precipitado voluminoso ocupa los poros reduciendo de forma considerable la permeabilidad de la formación.

A veces su presencia pasa inadvertida en las muestras de terreno, ya que fácilmente se destruye su tenue trama.

En ocasiones el hierro puede provenir de la corrosión del tubo del pozo y precipitarse después en otro punto o incluso "in situ", dando origen a la simultaneidad de corrosión e incrustación.

Las bacterias del hierro, principalmente las de los géneros *Gallionella*, *Cremothrix* y *Leptothrix*, pueden dar precipitados voluminosos de compuestos férricos a partir del ión ferroso, los cuales reducen drásticamente la permeabilidad, además de atrapar otras partículas insolubles. Las condiciones más favorables para su desarrollo son:

- ✓ Aguas freáticas aerobias, principalmente a poca profundidad bajo el nivel del agua.

- ✓ Aguas subterráneas relativamente frías (menos de 18,5 °C). No se desarrollan con temperaturas superiores a 24 °C.
- ✓ Aguas con elevado contenido en Fe (por encima de 1 ppm) y Mn.
- ✓ Aguas poco salinas, con residuo seco menor de 1000 ppm. No se desarrollan en aguas salinas o con elevados contenidos en sulfatos.

II.3.1.5.- Incrustaciones de Carbonatos de magnesio (CO_3Mg) y Manganese (CO_3Mn)

Presenta un comportamiento parecido al del hierro, dando óxido negro o marrón oscuro o un gel de $\text{Mn}(\text{OH})_4$. Normalmente no crean graves problemas ya que se presentan en pequeñas cantidades.

II.3.1.6.- Incrustaciones de Yeso

Salvo en casos excepcionales de aguas muy sulfatadas, no es normal encontrar incrustaciones de yeso en los pozos, ya que su solubilidad es alta y aunque disminuye al aumentar la temperatura, no son de esperar cambios importantes de ésta en los pozos.

La precipitación de yeso es más favorable en tuberías, especialmente de refrigeración.

II.4.- Formación de la incrustación (RAPIDMATIC, 2007)

Durante la formación de incrustaciones, ocurren una serie de fenómenos que pueden ser descritos mediante la siguiente secuencia:

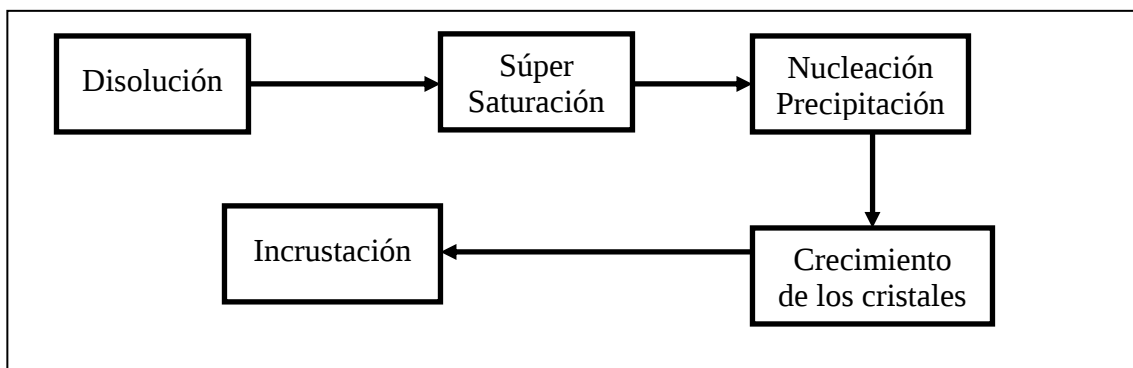


Figura N° 1. Formación de las incrustaciones.
Fuente: RAPIDMATIC 2000, 2007

II.4.1.- Disolución

Cuando llueve, el agua que está en contacto con el aire, absorbe dióxido de carbono (CO_2) y se lleva a cabo la siguiente reacción química



En el momento en que el agua de lluvia ácida toca la superficie, pasa por encima y penetra a través de las piedras como caliza mármol, conchas de mar, etc, formando iones de Calcio solubles e iones de Bicarbonato.



Donde cualquier condición que altere la solubilidad del Bicarbonato de Calcio producirá la precipitación de Carbonato de Calcio y dará origen a las incrustaciones.

De la misma manera, en las incrustaciones minerales que se producen en los campos petroleros, el agua juega un papel fundamental, dado que el problema se presenta sólo cuando existe producción de agua. El agua es un buen solvente para muchos materiales y puede transportar grandes cantidades de minerales.

Todas las aguas naturales disuelven distintos componentes cuando contactan fases minerales en su estado natural. Esto da lugar a fluidos complejos, ricos en iones,

algunos de los cuales se encuentran en su límite de saturación para ciertas fases minerales.

La formación de las incrustaciones comienza cuando se perturba el estado de cualquier fluido natural de forma tal que se excede el límite de solubilidad de uno o más de sus componentes.

Las solubilidades de los minerales en sí mismas tienen una complicada dependencia respecto de la temperatura y la presión. Por lo general, un incremento de la temperatura provoca el aumento de la solubilidad de un mineral en el agua: más iones se disuelven a temperaturas más elevadas, en forma similar, al descender la presión, la solubilidad tiende a disminuir, sin embargo, no todos los minerales se ajustan a la tendencia típica de la temperatura; por ejemplo, el carbonato de calcio presenta la tendencia inversa, es decir que la solubilidad en agua aumenta cuando las temperaturas disminuyen, por estos cuando las aguas de producción alcanzan las condiciones próximas a las atmosféricas se lleva a cabo la precipitación en las tuberías que reduce la sección de paso libre.

En general, a medida que disminuye la presión, el CO_2 deja la fase acuosa provocando el aumento del pH, que conduce a la formación de incrustaciones calcáreas (Zhang, 1997).

II.4.1.1.- Factores que Alteran la Solubilidad del Bicarbonato de Calcio

II.4.1.1.1.- El efecto de la temperatura en la solubilidad.

Un cambio en la temperatura del agua, pasando de fría a caliente, causará la formación de incrustaciones. Por la simple razón de que cuando la temperatura aumenta, el Dióxido de Carbono se evapora, permitiendo que la incrustación se precipite y además, el agua caliente también se evapora y deja atrás minerales. En la

Figura N° 2, se visualiza el efecto de la temperatura en la solubilidad del carbonato de calcio.

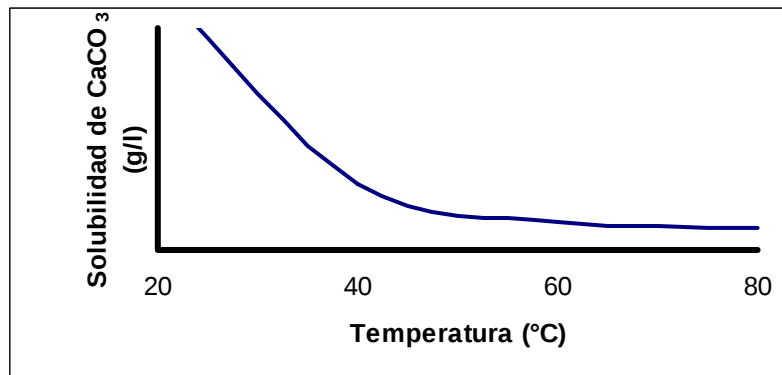


Figura N° 2. Efecto de la temperatura en la solubilidad del Carbonato de Calcio.
Fuente: RAPIDMATIC 2000, 2007

II.4.1.1.2.- El cambio de pH en la solubilidad

La solubilidad del Carbonato de Calcio (CaCO_3), disminuye con el aumento del pH ya que cuando más bajo sea el pH, más alto será el volumen ácido por lo cual, se disolverá más el Carbonato de Calcio. Este tipo de comportamiento, puede ser visualizado en la **Figura N° 3**.

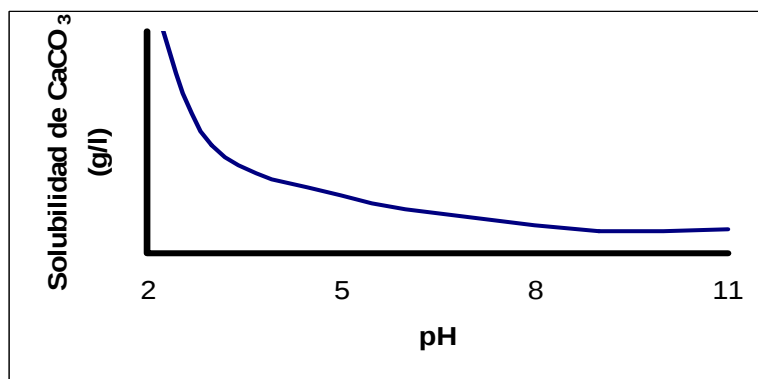


Figura N° 3. Efecto del pH en la solubilidad del Carbonato de Calcio.
Fuente: RAPIDMATIC 2000, 2007

II.4.1.1.3.- Efecto de la presión en la solubilidad

Un descenso en la presión del agua, causará la formación de incrustaciones. La caída de presión puede ocurrir por fricción interna entre las moléculas de agua, fricción externa entre el agua y las paredes del sistema de tuberías, o un área áspera en el cauce donde fluya el agua. Todo esto, puede ser mejor entendido a través de la **Figura N° 4**.

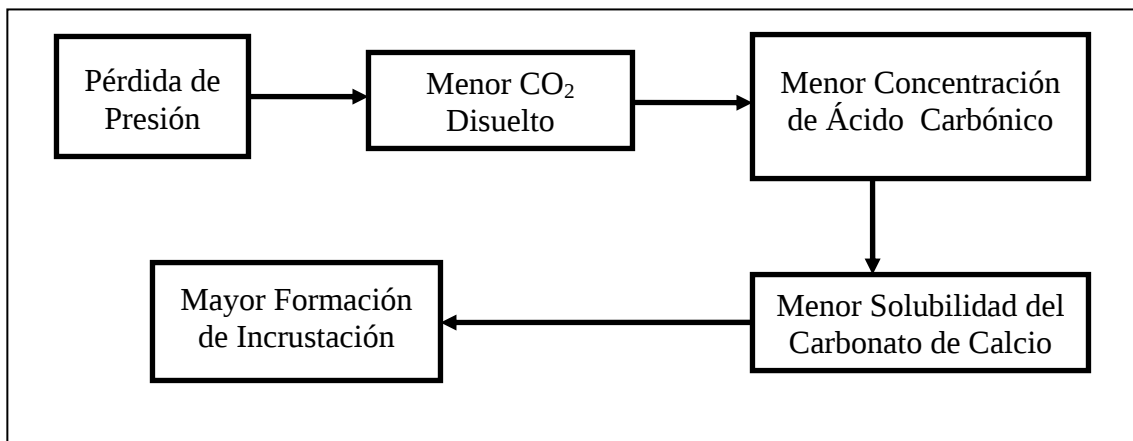


Figura N° 4. Efecto de la caída de presión en la solubilidad del Carbonato de Calcio.
Fuente: RAPIDMATIC 2000, 2007

Rescatándose que a presiones bajas, el dióxido de carbono (CO₂) se evapora, aumentando así el pH y siendo este elevado, ocasionará una mayor formación de incrustaciones.

II.4.2.- Súper Saturación

II.4.2.1.- Saturación

Se puede definir como saturación a la máxima concentración en equilibrio de un compuesto que se disolverá en una solución bajo unas condiciones determinadas de temperatura, presión, velocidad de flujo, etc.

II.4.2.2.- Súper saturación

Las soluciones que contienen concentraciones más altas de soluto (solución) disueltas que su concentración de equilibrio.

La súper saturación al punto de cristalización, es la causa primaria de la deposición de las incrustaciones.

Para simplificar la súper saturación, puede describirse mejor como la causante de iones de la incrustación que apenas se mantienen en el agua. Cuando se hidrata el Calcio y los iones de Bicarbonato, las moléculas de agua se adhieren al Calcio y a los iones de Bicarbonato de vía ataduras iónicas, que son mucho más fuertes que las fuerza de Van der Waals.

En una solución súper saturada, los iones Calcio e iones Bicarbonato son hidratados parcialmente por moléculas de agua. Cuanto más dura sea el agua, el Calcio y los iones de Bicarbonato son hidratados con una energía mucho más débil que si el agua fuera blanda. Lo que lleva a concluir que con una solución súper saturada, los iones de Calcio apenas se mantienen en el agua.

La mayoría de los líquidos (agua potable, agua salada), están saturados con compuestos de la incrustación. Cuando éstos líquidos son usados, procesados o transportados sus condiciones varían, lo que causa la caída de la solubilidad del Carbonato de Calcio.

Las regiones locales, de solubilidad más baja, se volverán súper saturadas, y es solamente en éstas regiones en las que el Carbonato de Calcio caerá fuera de la solución (nuclear) y se cristalizará formando incrustaciones.

II.4.2.2.1.- Causas de súper saturación local

Las principales causas de súper saturación local son:

- ✓ El aumento en temperatura.
- ✓ El aumento en pH.

- ✓ La disminución en presión.
- ✓ La agitación de la solución.
- ✓ La disminución en velocidad de flujo.

Incluso cuando la solución no está completamente saturada, la formación de la incrustación puede suceder a causa de una súper saturación local.

II.5.- Nucleación, precipitación

Es el inicio de la formación del precipitado o la generación de una fase insoluble de minerales en deposición. Ocurre por la agregación y aglomeración de iones de minerales supersaturados en una estructura o arreglo específico. En aguas con un alto grado de supersaturación, la nucleación puede llevar a una precipitación espontánea. En aguas con grados de supersaturación más bajos, la nucleación con frecuencia ocurre debido a la presencia de otros materiales insolubles, como por ejemplo arenas, arcillas, subproductos de la corrosión. Los núcleos son muy pequeños, típicamente menores a 0.5 micrones.

II.5.1.- Mecanismos de nucleación

El proceso de nucleación para la formación de incrustaciones puede llevarse a cabo mediante dos mecanismos, nucleación homogénea ó nucleación heterogénea.

II.5.1.1.- Nucleación homogénea.

El proceso de nucleación homogénea ocurre cuando dentro de un fluido saturado se desarrolla la formación de grupos de átomos inestables que forman pequeños cristales, debido a las fluctuaciones locales en el equilibrio de la concentración de iones de las soluciones sobresaturadas. Seguidamente, alrededor de las imperfecciones de la superficie de los cristales primarios se adsorben los iones, lo que produce un aumento en el tamaño del cristal.

La reducción de la energía libre superficial del cristal aporta la energía necesaria para el crecimiento del mismo. Dicha energía disminuye rápidamente una vez superado un cierto radio crítico. Esto implica que los cristales pequeños tienden a disolverse, mientras que los cristales grandes tienden al continuo crecimiento.

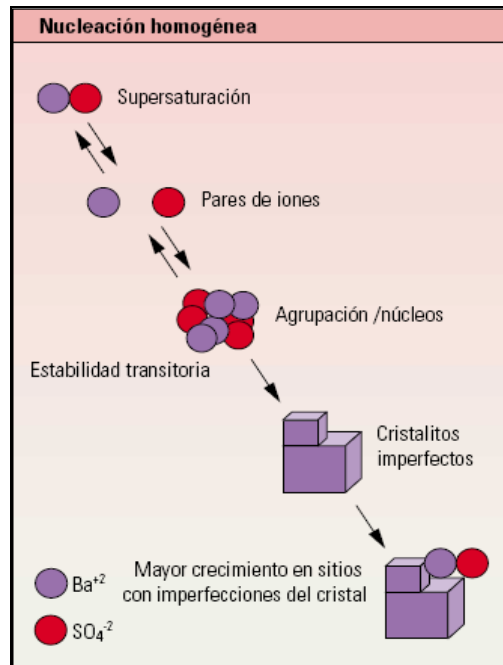


Figura N° 5. Representación esquemática de la nucleación homogénea.
Fuente: Crabtree, 1999

II.5.1.2.- Nucleación heterogénea

El proceso de nucleación heterogénea ocurre cuando el crecimiento de los cristales, tiende a producirse sobre una superficie preexistente. Este tipo de nucleación se produce en defectos de superficies, como rugosidad, además en los accesorios de las tuberías de producción, así como en las costuras de los tubos. Este proceso se ve favorecido por un elevado nivel de turbulencia en el fluido.

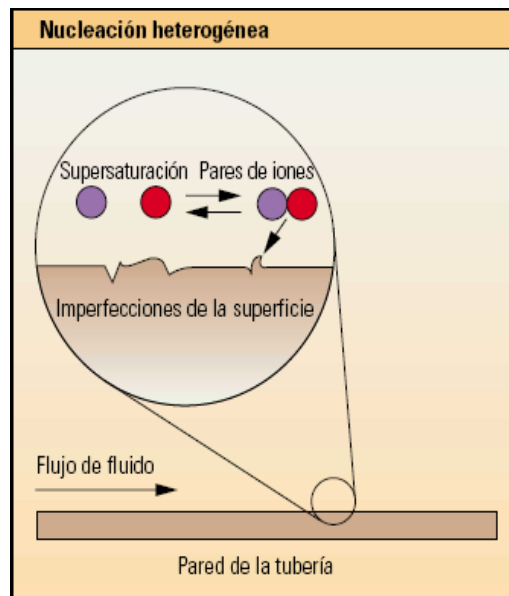


Figura N° 6. Representación esquemática de la nucleación heterogénea.
Fuente: Crabtree, 1999

II.6.- Crecimiento de los cristales

Una vez que se inicia el crecimiento, éste debe mantenerse para poder provocar la incrustación, a través de los siguientes procesos:

II.6.1.- Absorción de los iones

Para que el proceso ocurra, los iones de la solución supersaturada deben entrar en contacto con el núcleo o un cristal existente.

II.6.2.- Incorporación de los iones

Los iones son absorbidos en la superficie del núcleo e incorporados consistentemente de acuerdo a un arreglo o patrón establecido. (Baker, 1999).

II.6.3.- Adherencia de los cristales

Al crecer, los cristales se adhieren a la superficie de la tubería o bien a la roca del yacimiento. La adherencia depende de muchos factores, tales como: la dinámica del fluido, el tiempo de contacto con la superficie y la estructura de la superficie y su humectabilidad. (Baker, 1999)

II.6.4.- Otros factores

Existen otros factores que afectan la deposición de minerales en la tubería de producción, los cuales son:

II.6.4.1.- pH del sistema

Las fluctuaciones del pH influyen directamente en la deposición de minerales en la tubería. Un alto pH propicia la deposición de las sales presentes, un bajo pH acelera el proceso de corrosión y crea sitios propicios de nucleación.

II.6.4.2.- Aumento de temperatura

Muchos de los minerales formadores de incrustaciones muestran un comportamiento inverso a la temperatura, por ejemplo el carbonato de calcio y el fosfato de calcio. Un aumento de la temperatura aumenta la supersaturación de estos componentes en el agua.

II.6.4.3.- Velocidad de flujo

Bajas velocidades de flujo, 2 pies/seg. aproximadamente, propician la sedimentación debido a la lentitud, lo cual unido a las rugosidades de la tubería crean lechos de incrustaciones.

II.6.4.4.- Factores hidrodinámicos

Esto involucra las caídas de presión por presencia de contracciones y ensanchamientos bruscos, los cambios de nivel de presión en una corriente de fluido, irregularidades en las superficies de flujo y presencia de accesorios en la tubería.

II.6.4.5.- Corrosión

Este factor incrementa el potencial de formación de incrustaciones porque incrementa las rugosidades en la tubería y por lo tanto los sitios de nucleación. Favorece la adherencia de los cristales.

II.6.4.6.- Sólidos Totales Disueltos (TDS)

Alta cantidad de TDS incrementa la solubilidad de las sales formadoras de incrustaciones por lo tanto disminuye su tendencia a precipitar.

II.6.4.7.- Sólidos suspendidos

Aumenta el potencial de formación de escala porque aumentan los sitios de nucleación.

II.7.- Formación de las incrustaciones.

La atracción electrostática entre la superficie del metal y los minerales en solución, es la principal causa de la formación de incrustaciones, pero la gravedad también juega un papel importante en este tipo de formaciones.



Figura N° 7. Incrustaciones en tuberías de producción.
Fuente: RAPIDMATIC, 2007.

La única característica de la incrustación es la uniformidad que presenta. Las precipitaciones o cristales formados en una parte del sistema y llevados hacia otra parte son menos adherentes que los cristales que se forman “in situ”.

La atracción electrostática puede ser descrita por tres teorías:

II.7.1.- Modelo HELMHOLTZ

Cuando un metal se pone en contacto con una solución iónica como el agua junto con los minerales productores de la incrustación, la superficie del metal tiene una alta densidad en electrones, que hacen que se tenga una carga local negativa.

Los iones positivos como H^+ , Ca^{++} y Mg^{++} se alinean a lo largo de la superficie metálica, produciendo una doble capa (capa eléctrica) como se puede apreciar en la **Figura N° 8.**

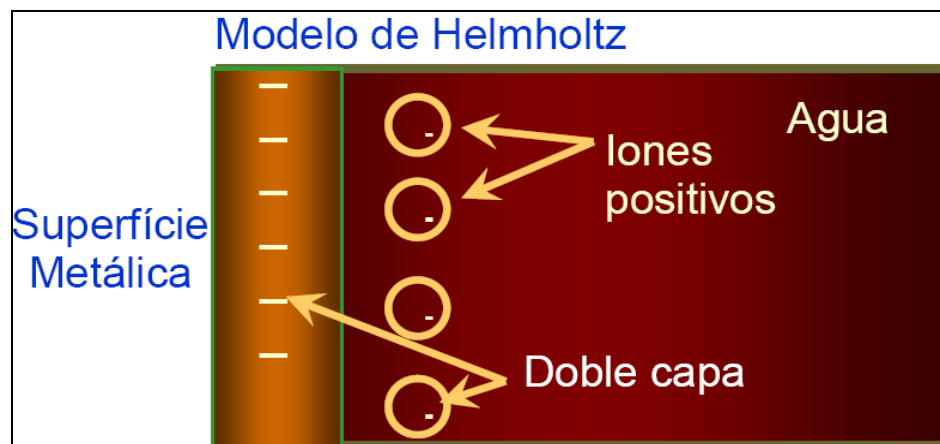


Figura N° 8. Descripción del modelo de Helmholtz.
Fuente: RAPIDMATIC 2000, 2007

II.7.2.- Modelo GUOY-CHAPMAN

A causa de la moción termal de los iones en la solución, la probabilidad de encontrar cargas positivas como H^{++} , Ca^{++} y Mg^{++} se reduce a un aumento entre la distancia con la superficie del metal.

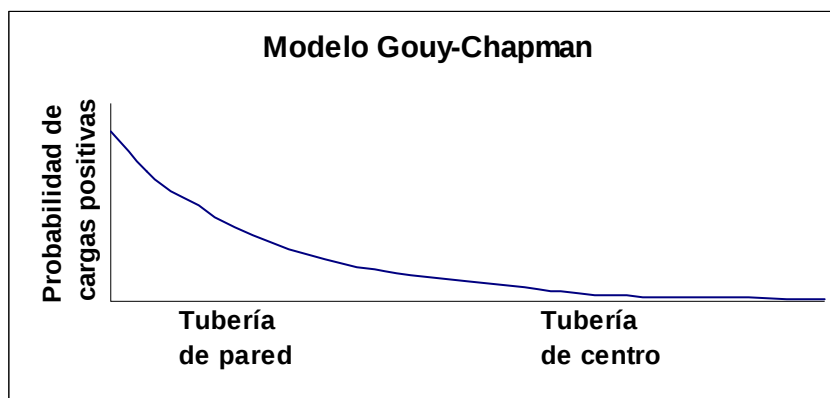


Figura N° 9. Descripción del modelo de Gouy-Chapman.
Fuente: RAPIDMATIC 2000, 2007

II.7.3.- Modelo Stern (combinación de los dos modelos anteriores)

Los iones positivos más cercanos a las superficies del metal están constreñidos a una superficie plana rígida como se anuncia en el modelo de Helmholtz, mientras que fuera de la superficie plana, los iones positivos son dispersados como en el modelo Gouy-Chapman.

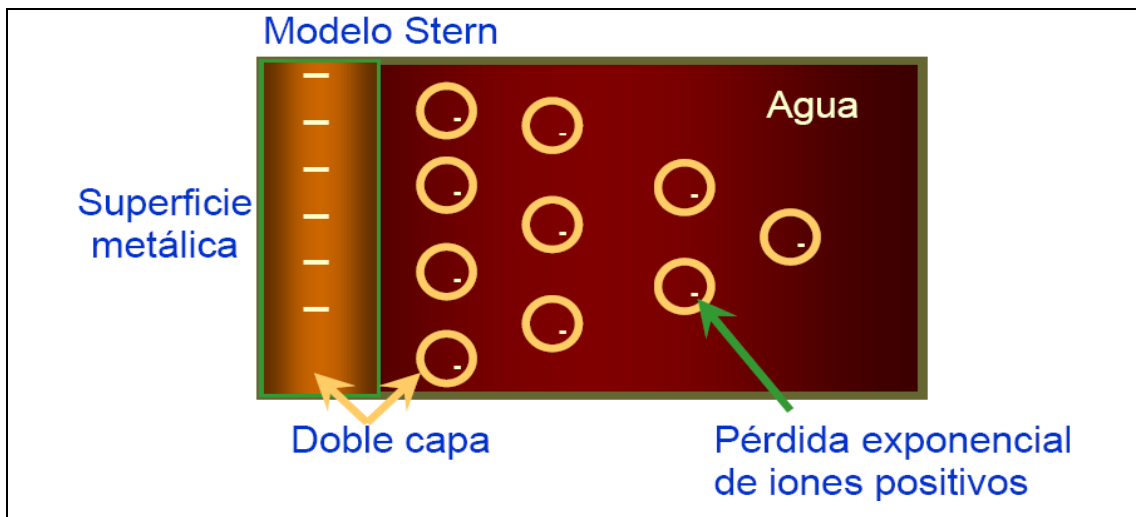


Figura N° 10. Descripción del modelo Stern.
Fuente: RAPIDMATIC 2000, 2007

La forma de atracción uniforme, se debe a la diferencia de potencial eléctrico que causa la atracción de la incrustación hacia las superficies de los metales.

II.7.4.- Tipos de Carbonato de Calcio

Existen dos tipos de Carbonato de Calcio que son la Calcita y el Aragonito.

II.7.4.1.- Calcita

La Calcita, es un Carbonato de Calcio que se forma a temperaturas bajas (por debajo de 30 °C) y es fácilmente removible haciendo uso de un ácido. La Calcita es menos

adherente que el Aragonito y tiene una forma cristalina hexagonal. Su peso específico es 2.71.

II.7.4.2.- El Aragonito

El aragonito se forma a temperaturas un tanto más elevadas, generalmente por encima de 30°C y es muy difícil de eliminar. Tiene una forma cristalina ortorrómbica y un peso específico de 2.94. El aragonito es una forma de Carbonato de Calcio y es más problemática que la Calcita, ya que forma un depósito más duro y denso que la Calcita.

II.7.5.- Morfología de los cristales

La forma general de formación de una incrustación esta determinada por la temperatura, características salinas y presión. Se han tipificado tres formas de formación de depósitos calcáreos que son:

II.7.5.1.- Incrustación tipo cristalino o verdaderas

Su mecanismo de formación es de nucleación, por condiciones de supersaturación salina y elevada presión; primero se forman núcleos iniciadores de depósito en las rugosidades de la superficie y sus cristales preformados toman un ordenamiento concéntrico cristalino. Su formación es lenta y continua a través del tiempo. Sus fuerzas de adherencia del tipo Van der Waals son muy elevadas y como resultado se forman depósitos que solo pueden ser removidos mecánicamente. Su densidad es muy elevada y no tiene características de porosidad.

II.7.5.2.- Incrustaciones tipo depósito amorfas

Este tipo de incrustación es a diferencia de la anterior mucho menos adherente, es blanda al tacto y porosa, su nucleación es desordenada y heterogénea, puede ser removida relativamente fácil por agentes químicos. Su mecanismo de formación es la pérdida parcial o total de la solubilidad del sólido, generalmente de sólidos suspendidos combinados con la dureza permanente del agua. También existe la posibilidad de que el lodo se forme a causa de agentes dispersantes.

II.7.5.3.- Incrustaciones por depósitos de sedimentos

Sedimentos provenientes de los sólidos suspendidos del agua de trabajo van lentamente provocando obturaciones en el sistema; son verdaderas borras amorfas con muy poca adhesión y removibles con productos dispersantes.

II.8.- Predicción de la tendencia de formación de incrustaciones de carbonato de calcio (CaCO_3)

Los cálculos de solubilidad pueden ser usados para predecir la formación de incrustaciones de CaCO_3 . Los valores obtenidos de estos procedimientos sólo deben ser tomados como guía; ellos indican los grados de “tendencia incrustante” o “la probabilidad de la formación de precipitados”. Es bueno resaltar que si los cálculos indican formación de depósitos, estos se debe aceptarse para la toma de decisiones de carácter preventivo pero se debe evaluar más profundamente el sistema.

Los métodos de predicción de incrustaciones están basados en medidas de laboratorio de la solubilidad de un compuesto específico, bajo condiciones de equilibrio. Generalmente, las solubilidades son medidas en aguas sintéticas variando la temperatura dentro de un rango, a presión atmosférica.

II.8.1.- Modelos para la determinación de la tendencia incrustante de las aguas

II.8.1.1.- Índice de Saturación de Langelier

Predice y calcula los sólidos totales disueltos, concentración de calcio, alcalinidad total, pH y temperatura de la solución indicando la tendencia de precipitación de la solución o disolver el carbonato de calcio (ASTM D1129-06a). El Índice de Estabilidad de Langelier (LSI, siglas en inglés) surge de relacionar el pH real del agua con el pH de la misma a saturación con carbonato de calcio, obtenido este último a partir de dos constante empíricas y las concentraciones de calcio, bicarbonatos y carbonatos de agua.

El rango de calculo es 0-800 ppm de sólidos totales disuelto (con sus siglas en inglés TDS) y temperaturas entre 0-90 °C. Anteriormente, se creía que un agua corrosiva no puede ser incrustante pero en la actualidad se conoce que puede tener los dos efectos sobre las instalaciones.

La ecuación empírica de este índice se expresa en la ecuación (4).

$$SI = pH - Phs \quad (4)$$

Donde:

Ph : Valor real del pH del agua

pHs : pH al cual el agua estaría saturada con $CaCO_3$

$$pHs = pCa + pAlk M + Ct \quad (5)$$

$$pCa = \log \frac{1}{\text{moles } Ca^{++} / \text{Litro}} \quad (6)$$

$$pAlk M = \log \frac{1}{\text{Equivalentes de Alcalinidad } M / \text{ Litro}} \quad (7)$$

$Alk M$: Alcalinidad Total = $CO_3^{2-} + HCO_3^{-}$, Equivalentes/L

Ct : Constante, la cual es función TDS y la temperatura.

$$Ct = a + b$$

Para es este caso:

- ✓ SI > 0 indica precipitación de $CaCO_3$
- ✓ SI < 0 indica que el agua es corrosiva si está presente oxígeno disuelto

El índice de estabilidad de Langelier es más útil para predecir tendencias corrosivas o formadoras de incrustaciones en un sistema a gran escala (en el que la velocidad del flujo es lenta), tal como un embalse o instalación de tratamiento de agua.

II.8.1.2.- Índice de Estabilidad de Ryznar

En 1944, J Ryznar desarrollo una nueva ecuación empírica para calcular el índice de estabilidad de un agua dulce a presión atmosférica, índice de Estabilidad de Ryznar (RSI, siglas en inglés). Este índice no solamente indica la tendencia incrustante o corrosiva del agua, sino que también da una estimación semicuantitativa de la cantidad de incrustación que se formará o la severidad de la corrosión.

$$RSI = 2 pH_s - pH \quad (8)$$

Los valores del índice de Ryznar siempre son positivos y se pueden interpretar de acuerdo a:

- ✓ RSI de 4,0 – 5,0 Fuertemente incrustante.
- ✓ RSI de 5,0 – 6,0 Ligeramente incrustante.

- ✓ RSI de 6,0 – 7,0 Ligeramente incrustante o corrosiva.
- ✓ RSI de 7,0 – 7,5 Significativamente corrosiva.
- ✓ RSI de 7,5 – 9,0 Fuertemente corrosiva.
- ✓ RSI de 9,0 y mayor, intolerablemente corrosiva

Cuanto más pequeño es el RSI más incrustante es el sistema pero cuanto mayor es el RSI más corrosivo es el medio.

El índice Ryznar es más hipotético y sólo debe aplicarse a sistemas con gran flujo, en los que el ambiente en las paredes de la tubería es muy distinto del que tiene un sistema a gran escala.

II.8.1.3.- Índice de Escala de Puckorius

Otros índices no explican otros parámetros críticos como lo son: la capacidad tapón del agua, y la cantidad máxima de precipitado que se puede formar al traer el agua al equilibrio.

La capacidad tapón se refiere a la facultad que presenta el agua a mantener constante el nivel de pH al añadirse ácidos o bases. Un tapón o buffer, por lo general, radica en sales solubles en aguas que son producto resultante de la reacción entre un ácido débil y una base fuerte, como el carbonato de calcio.

El índice de escala de Puckorius (con sus siglas en inglés PSI) procura cuantificar la relación entre el estado de saturación y la formación de escala, incorporando un estimado de la capacidad tapón del agua dentro del índice.

Agua con altos contenidos de calcio, pero un punto bajo de alcalinidad y capacidad tapón puede tener un alto nivel de saturación de la calcita. El alto nivel de calcio aumenta el producto de la actividad del ión. Un diagrama del producto de la actividad

del ión contra el precipitado producto del agua demostraría una disminución rápida del pH como precipitado de calcio debido a la baja capacidad de controlar el pH (buffering). Incluso las pequeñas disminuciones en la concentración del carbonato en el agua disminuirían drásticamente el producto de la actividad de ión debido a las pequeñas cantidades presentes antes de la iniciación de la precipitación.

El agua puede tener una alta tendencia a formar incrustaciones debido a la fuerza impulsora, pero dichas incrustaciones formadas pueden estar en una cantidad tan pequeña en cuanto sea inobservable. El agua tiene la fuerza impulsora pero no la capacidad y la habilidad de mantener el pH para precipitar las sales que están presentes en ella.

El PSI es calculado de una forma similar al RSI. Puckorius utiliza un equilibrio pH más que un sistema real pH para explicar los efectos del “buffering”.

$$PSI = 2pHeq - pHs \quad (9)$$

Donde:

pHs: Es el pH de saturación de calcita o carbonato de calcio

pHeq: $1,465 \times \log_{10} [\text{Alcalinidad}] + 4,54$; 1,465 y 4,54 son constante empíricas que permiten determinar el pH de equilibrio de un sistema

$$\text{Alcalinidad} = [HCO_3] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

El índice de Puckorius puede interpretarse según:

- ✓ $PSI < 4,5$ Tendencia a la incrustación.
- ✓ $4,5 < PSI < 6,5$ Rango óptimo (No hay corrosión).
- ✓ $PSI > 6,5$ Tendencia a la corrosión

II.8.1.4.- Índice de Larson – Skold

El índice de Larson-Skold (ISL) ha sido diseñado para los rangos existentes en Grandes Lagos. Es útil para aguas equilibradas y también las depuradas, en especial las aguas frías (<20°C). Con aguas con alcalinidad muy baja (por ejemplo aguas desaladas) o alcalinidad muy alta (aguas subterráneas de Tenerife) no funciona bien.

$$ISL = \left([Cl^-] + [SO_4^{2-}] \right) / \left([HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \right) \quad (10)$$

Las concentraciones de cada una de las especies que intervienen en la fórmula deben expresarse en equivalente por millón (epm) o lo que es lo mismo en meq/L.

El ISL puede interpretarse de acuerdo a:

- ✓ $ISL < 0,8$ No corrosión.
- ✓ $0,8 < ISL < 1,2$ Corrosión significativa.
- ✓ $ISL > 1,2$ Corrosión elevada

II.8.1.5.- Método de Stiff y Davis

Este es una extensión del método de Langelier para ser aplicado a salmueras producidas en campos petroleros. Se puede aplicar mediante las ecuaciones 11, 12 y 13.

$$SI = pH - pH_s \quad (11)$$

$$pH_s = K + pCa + pAlk \quad (12)$$

$$SI = pH - K - pCa - pAlk \quad (13)$$

Donde:

SI: índice de estabilidad.

pH: valor real del pH del agua

K: constante, la cual es función de la salinidad, composición y temperatura del agua.

Los valores de K son obtenidos de una correlación gráfica con la fuerza iónica y la temperatura del agua.

$$pCa = \log \frac{1}{\text{moles de } Ca^{++} / \text{Litro}} \quad (14)$$

$$pAlk = \log \frac{1}{\text{Equivalentes de Alcalinidad M / Litro}} \quad (15)$$

La fuerza iónica se obtiene de:

$$\mu = 1/2 (C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + C_3 Z_3^2 + \dots + C_n Z_n^2) \quad (16)$$

Donde:

C: Concentración del ión, moles/L

Z: Valencia del ión.

Para calcular SI por este método, se debe conocer la temperatura, pH, concentración de HCO_3^- y CO_3^{--} y un análisis completo del agua para calcular su fuerza iónica.

La interpretación de este método, viene dada por los siguientes tópicos.

- ✓ Si < 0 ; El agua está insaturada con $CaCO_3$. No se prevé formación de incrustaciones.
- ✓ Si > 0 ; El agua está supersaturada con $CaCO_3$. Se indica formación de incrustaciones.
- ✓ Si $= 0$; El agua esta saturada con $CaCO_3$.

II.8.1.6.- Método de Oddo y Tomson

En 1982, J. Oddo y M. Tomson investigadores de la Ryce University estudiaron el índice de Stiff y Davis y su aplicación en pozos de gas y geotérmicos observando que:

- a) Stiff y Davis no pueden calcularse por encima de 194 ° F (98 °C).
- b) Todos los índices disponibles ($CaCO_3$) requerían conocer el pH del agua “medido” lo cual no es sencillo cuando las condiciones se alejan de las ambiente a las altas presiones y temperaturas.

El método de Oddo-Tomson considera el efecto de la presión total y de la presión parcial de CO_2 . Su significado es análogo al índice de Stiff y Davis. Este método también desarrolla ecuaciones que permiten calcular el pH, además de incluir correcciones para la presencia de 2 ó 3 fases (agua, gas, aceite).

A continuación se presenta una breve explicación de las consideraciones utilizadas para la aplicación de este método según el caso en estudio.

II.8.1.6.1.- Para cualquier sistema (con gas) donde el pH es conocido

$$Is = \log \left[(Ca^{++}) (HCO_3^-) \right] + pH - 2,76 + 9,88 \times 10^{-3} T + 0,61 \times 10^{-6} T^2 - 3,03 \times 10^{-5} P - 2,348 \sqrt{\mu} + 0,77 \mu \quad (17)$$

Donde:

Is: Índice de saturación

Ca^{++} : Concentración del ión calcio, moles/L

HCO_3^- : Concentración del ión bicarbonato, moles/L

T: Temperatura, ° F

P: Presión total absoluta, psia

μ : Fuerza iónica molar, moles/L

II.8.1.6.2.- Fase gas ausente

Estas ecuaciones son aplicables en sistema de inyección de agua y de producción de petróleo donde la presión del sistema es mayor que la presión de burbujeo de los fluidos.

Se debe obtener la cantidad de CO_2 disuelto en el agua (C_{aq}). Esta se puede determinar directamente por titulación en sitio, o puede ser calculada utilizando la ecuación (18).

$$\begin{aligned} \text{LogC}_{aq} = & \text{LogPCO}_2 - 2,212 - 6,51 \times 10^{-3} T \\ & + 10,19 \times 10^{-6} T^2 - 1,29 \times 10^{-5} P - 0,77 \sqrt{\mu} - 0,059 \mu \end{aligned} \quad (18)$$

Calcular el índice de estabilidad, Is o el pH según se desee.

$$\begin{aligned} Is = \text{Log} \left[\frac{(Ca^{++})(HCO_3^-)^2}{C_{aq}} \right] + & 3,63 - 1,198 \times 10^{-3} T + 7,94 \times 10^{-6} T^2 \\ & - 6,56 \times 10^{-5} P - 3,42 \sqrt{\mu} + 1,373 \mu \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} pH = \text{Log} \left[\frac{(HCO_3^-)}{C_{aq}} \right] + & 6,93 - 1,198 \times 10^{-3} T + 7,94 \times 10^{-6} T^2 \\ & - 3,53 \times 10^{-5} P - 1,067 \sqrt{\mu} + 0,599 \mu \end{aligned} \quad (20)$$

También es posible calcular el cambio de Is o pH de un sistema sin fase gas usando las ecuaciones 21 y 22.

$$\Delta I_s = 8,68 \times 10^{-3} \Delta T + 8,55 \times 10^{-6} \Delta (T^2) - 6,56 \times 10^{-5} \Delta P \quad (21)$$

$$\Delta pH = -1,198 \times 10^{-3} \Delta T + 7,94 \times 10^{-6} \Delta (T^2) - 3,53 \times 10^{-5} \Delta P \quad (22)$$

Este método es válido sobre los siguientes rangos de datos:

- ✓ Fuerza iónica molar: 0 a 4,0 (Adim.)
- ✓ Temperatura: 0 a 200°C (32 a 392 °F)
- ✓ Presión: 0 a 137.823 kPa (0 a 20000 psig)

A continuación, se presenta la **Tabla N° 3** que agrupa todas las tendencias incrustantes, que en general, pueden ser aplicadas a varios tipos de agua.

Tabla 3. Métodos de estimación de la tendencia incrustante de sistemas generales y su rango de aplicación.

Método	Base del modelo	Ecuación	Sistema donde aplica	Observaciones
Puckorius	Empírico	$PSI=2pHs-pHeq$	Aguas con altos contenidos de calcio, pero con un punto bajo de alcalinidad y capacidad de tapón	$pHeq=1.465*\log[ALK]+4.54.$ $ALK=[HCO_3^-]+2[CO_3^{-2}]+[OH^-]$
Larson-Skold	Teórico	Índice de Larson-Skold $[Cl^-][SO_4^{-2}]/[HCO_3^-]$	Grandes lagos. Es útil para aguas equilibradas y también las depuradas, en especial las aguas	Índice<<0.8 Cl^- y SO_4^{-2} no interfieren en la corrosión. Índice>>1.2 Tendencia hacia altos niveles de corrosión
Oddo - Tomson	Empírico	-	Fuerzas Iónicas altas. Sistema multifásico. Presencia de gas	Su interpretación es igual al LSI y al índice de Stiff y Davis. Este índice incorpora correcciones para la presencia de tres fases

Los métodos presentados en la tabla 4, son los que generan con una mayor eficacia la tendencia incrustante ó las características presentadas por cada uno de los pozos que se deseen estudiar o evaluar, sin embargo estos métodos son empleados para evaluar las tendencias de otros tipos de aguas

Tabla 4. Métodos de estimación de la tendencia incrustante de un sistema de aguas de producción y su rango de aplicación.

Método	Base del modelo	Ecuación	Sistema donde aplica	Observaciones
Langelier	Teórico (termodinámica)	$LSI = pH - pH_s$	Fuerza Iónica baja a moderada. El rango de cálculo es 0-800 ppm de sólidos totales disueltos y 0-90°C. Sistemas a gran escala (en el que la velocidad del flujo es lenta)	$LSI < 0$ No hay potencial para incrustaciones. $LSI = 0$ El agua está saturada con $CaCO_3$. $LSI > 0$ Se pueden formar las incrustaciones
Ryznar	Empírico	$RSI = 2pH_s - pH$	Agua dulce a presión atmosférica. Sistemas con gran flujo	$RSI < 6$ Aumenta la tendencia incrustante al disminuir RSI. $RSI > 8$ La corrosión comienza a ser un problema.
Stiff y Davis	Teórico, empíricamente modificado	$SI = pH - pCa - pAlk - K$	Fuerzas Iónicas altas. Salmueras producidas en campos petroleros	$SI < 0$ No hay incrustaciones. $SI = 0$ El agua está saturada con $CaCO_3$. $SI > 0$ Formación de incrustaciones

Hoy en día, existen al alcance del público muchos programas para pronosticar la formación de incrustaciones minerales, junto con un número ilimitado de programas de computación preparado específicamente para la simulación de la composición

química de salmueras utilizadas en campos petroleros. Estos programas comprenden desde modelos de hojas de cálculos hasta modelos geoquímicos sumamente desarrollados y diseñados para simular el transporte de fluidos y sustancias químicas en medios porosos.

Estos simuladores permiten pronosticar problemas de incrustaciones que pueden producirse en el futuro, considerando distintos escenarios de comportamiento de yacimientos e invasión de agua. Sin embargo, los simuladores requieren que los datos de la composición química de fluidos de formación y aguas de inyección sean exactos. Por lo general, estos datos no se encuentran disponibles, pero conviene obtenerlos para poder realizar pronósticos más precisos con respecto a la formación de incrustaciones minerales.

CAPÍTULO III: METODOLOGÍA

En este capítulo, se desarrollará una breve descripción del equipo, la metodología para preparar el medio incrustante y para culminar, cada uno de los pasos a seguir en la realización de las experiencias dispuestas para el alcance de los objetivos de este trabajo especial de grado.

III.1.- Preparación de las muestras

Para determinar los parámetros físico-químicos que favorecen la formación de incrustaciones en superficies de hierro, se llevaron a cabo pruebas estáticas y dinámicas con cupones de acero inoxidable previamente tratados con la finalidad que tengan las mejores condiciones de rugosidad para que se generen las incrustaciones en su superficie (cuatro cupones cerrados y tres abiertos o aplanados).

La preparación de los cupones usados en dichas pruebas, se llevó a cabo de la siguiente manera:

- ✓ Todos los cupones (abiertos y cerrados), fueron sumergidos en un baño con acetona por un tiempo de cinco minutos para eliminar impurezas presentes en ellos.
- ✓ Seguidamente, los cupones, fueron sacados cuidadosamente del baño de acetona y se colocaron sobre una superficie absorbente.
- ✓ Posteriormente los cupones, fueron sumergidos en ácido sulfúrico al 30% p/p por un tiempo de un minuto para generar la rugosidad necesaria en las paredes y así tener un mayor número de sitios de nucleación.

- ✓ Terminado el tiempo de contacto con el ácido sulfúrico, los cupones, fueron lavados cuidadosamente con agua destilada para evitar que el ácido continuará atacando su superficie.
- ✓ Por último, todos los cupones fueron colocados en una estufa a una temperatura de 100 °C por 24 horas para llegar a condiciones de peso constante.

III.2.- Preparación de la solución

La solución sintética a utilizar durante las pruebas, se prepara mediante la mezcla de dos soluciones, cuya composición química está establecida en la norma NACE TM0374. (NACE, 2001)

La primera solución (1), es rica en iones de calcio (Ca^{++}) mientras que la segunda solución (2), es la portadora de los iones HCO_3^- . En la **Tabla N° 5** se indica la composición química de cada una de estas soluciones.

Tabla 5. Composición química de las aguas sintéticas empleadas para los ensayos de precipitación de Carbonato de Calcio, según Norma NACE TM 0374.

Solución 1	Solución 2
12.15 g / l $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 3.68 g / l $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 33.00 g / l $NaCl$	7.36 g / l $NaHCO_3$ 33.00 g / l $NaCl$

La mezcla de ambas soluciones, permitirá la obtención del agua sintética que simulará las aguas de producción de una planta.

III.3.-Ensayos de incrustamiento

III.3.1- Prueba estáticas

Se realizaron pruebas estáticas con la finalidad de evaluar el tiempo de contacto efectivo de los cupones en estudio con el agua sintética de producción.

III.3.1.1.- Tiempo de exposición de las pruebas estáticas

Se realizó el montaje de tres sistemas de incrustamiento en estático, los mismos, presentaban igualdad de condiciones y características como se detalla a continuación:

- ✓ Se colocaron 3 beakers de 600 ml sobre planchas de agitación y fueron etiquetados con las letras A, B, C respectivamente.
- ✓ En cada uno de los beakers se colocó la cantidad de 3 cupones cerrados (previamente tratados).
- ✓ A cada uno de los beakers se le agregó un volumen de 300 ml. de solución incrustante.
- ✓ Los ensayos de incrustamiento en estático, tuvieron una duración de 6; 12 y 24 horas respectivamente, a una misma temperatura y velocidad de agitación.
- ✓ Luego de haberse llevado a cabo los ensayos en estático, se procedió a colocar los metales en estudio en la estufa a una temperatura no mayor a los 100°C, para posteriormente realizar una serie de estudios en condiciones de peso constante que aportarán información de las incrustaciones presentes en dichos metales.

III.3.2.- Prueba dinámicas

En base a los tiempos de las pruebas estáticas y a la cantidad de incrustaciones presentes en los cupones, se establecieron los tiempos para los ensayos a flujo continuo. Siendo estos realizados en el siguiente sistema de incrustación:

III.3.2.1.- Sistema a emplear para evaluar las condiciones que favorecen la incrustación a flujo continuo.

La evaluación de las condiciones a las que se forman las superficies incrustantes a flujo continuo, fueron estudiadas en un sistema de ensayo incrustante, tomando en cuenta el efecto de la velocidad del fluido sobre la incrustación del material en exposición. Este sistema, fue desarrollado para la realización de pruebas enfocadas hacia el área de corrosión e incrustación, por los objetivos y alcances establecidos para este trabajo, nos permitió estudiar las variables que favorecen la formación de partículas sólidas sobre superficies de metales, empleando la solución o el medio incrustante de un agua con características de producción. De la misma manera se hizo uso de un sistema de enfriamiento para controlar las variaciones de temperatura con la finalidad de controlar la temperatura del sistema en el que se llevaban a cabo las incrustaciones.

El sistema de trabajo fue desarrollado en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, siendo ubicado en el Laboratorio de Operaciones Unitarias (LOU). A continuación, se expone con mayor detalle la composición y operación del mismo.

III.3.2.2.- Descripción del sistema de pruebas de incrustación

Para la construcción del sistema de pruebas de incrustación a flujo continuo, se hizo uso de materiales de construcción que no alteraron los resultados experimentales, evitando así la formación de incrustación o corrosión en el trayecto de los mismos, este equipo, se encontraba compuesto por los siguientes elementos:

- ✓ Tanque de aluminio, con una capacidad de 75 L. (T-101).
- ✓ Tanque de vidrio pirex graduado, con una capacidad de 8 L. (T-102)
- ✓ Bomba centrífuga Pedrollo, de 1/2 HP de potencia. (P-101).
- ✓ Tubería de PVC de 1 plg de diámetro nominal, ced 80 y con una longitud total de 18 m.
- ✓ Una (1) válvula de globo de acero inoxidable, para el control de la velocidad de flujo. (V-101)
- ✓ Dos (2) válvulas de bola de acero inoxidable, para abrir el paso a la recirculación y/o al desagüe. (V-102 y V-103)
- ✓ Una sección de tubería de plexiglás de 2 plg. de diámetro, (St-101), para introducir el material metálico de prueba, en este caso, anillo pall de acero inoxidable, la cual será sustituida en algunas pruebas por un tramo de tubería de PVC de 1 plg y una tubería de acero galvanizado.
- ✓ Dos (2) uniones de PVC, de 1 plg de diámetro para acoplar la sección de tubería de prueba con la línea principal, además de cinco (5) uniones más a lo largo del trayecto de tubería del sistema.
- ✓ Dos (2) rejillas o mallas de acero inoxidable de 200 Mesh, para evitar que los testigos de incrustación circulen por la línea del sistema hacia la bomba.
- ✓ Rotámetro para líquido de rango 0 a 100 %. (R-101)
- ✓ Se dispone de un pHmetro de campo, marca OAKTON.
- ✓ Se dispone de un conductímetro de campo, marca OAKTON.
- ✓ Un sistema de regulación del nivel del tanque (T-102), mediante un flotador, para mantener el nivel del tanque en 8 L y además para mantener la

concentración del sistema constante y así evitar un sobrecalentamiento originado por un esfuerzo del eje de la bomba, por un nivel no adecuado.

- ✓ Un sistema de enfriamiento, conformado por un serpentín, ubicado en el tanque (T-102) para controlar la temperatura de las pruebas aproximadamente en 36 °C.

Adicionalmente se tiene un sistema de mediciones de presión conformado por dos (2) manómetros diferenciales de presión en “U” de vidrio, con mercurio y tetracloruro de carbono como fluidos manométricos, también se cuenta con un sistema de desmineralización, conformado por:

- o Dos filtros de aguas (Fd-01) y (Fd-02) respectivamente.
- o Un tanque de agua de 140 L (Td-01).
- o Una Bomba centrífuga de ½ HP de potencia.
- o Un rotámetro para líquido de rango 0 a 100 % (Rd-01).
- o Dos torres de intercambio, una de intercambio catiónica (C-101) y una de intercambio iónica (C-102).

A continuación se presenta la **Figura N° 11**, donde se aprecia el diagrama del sistema a ser utilizado.

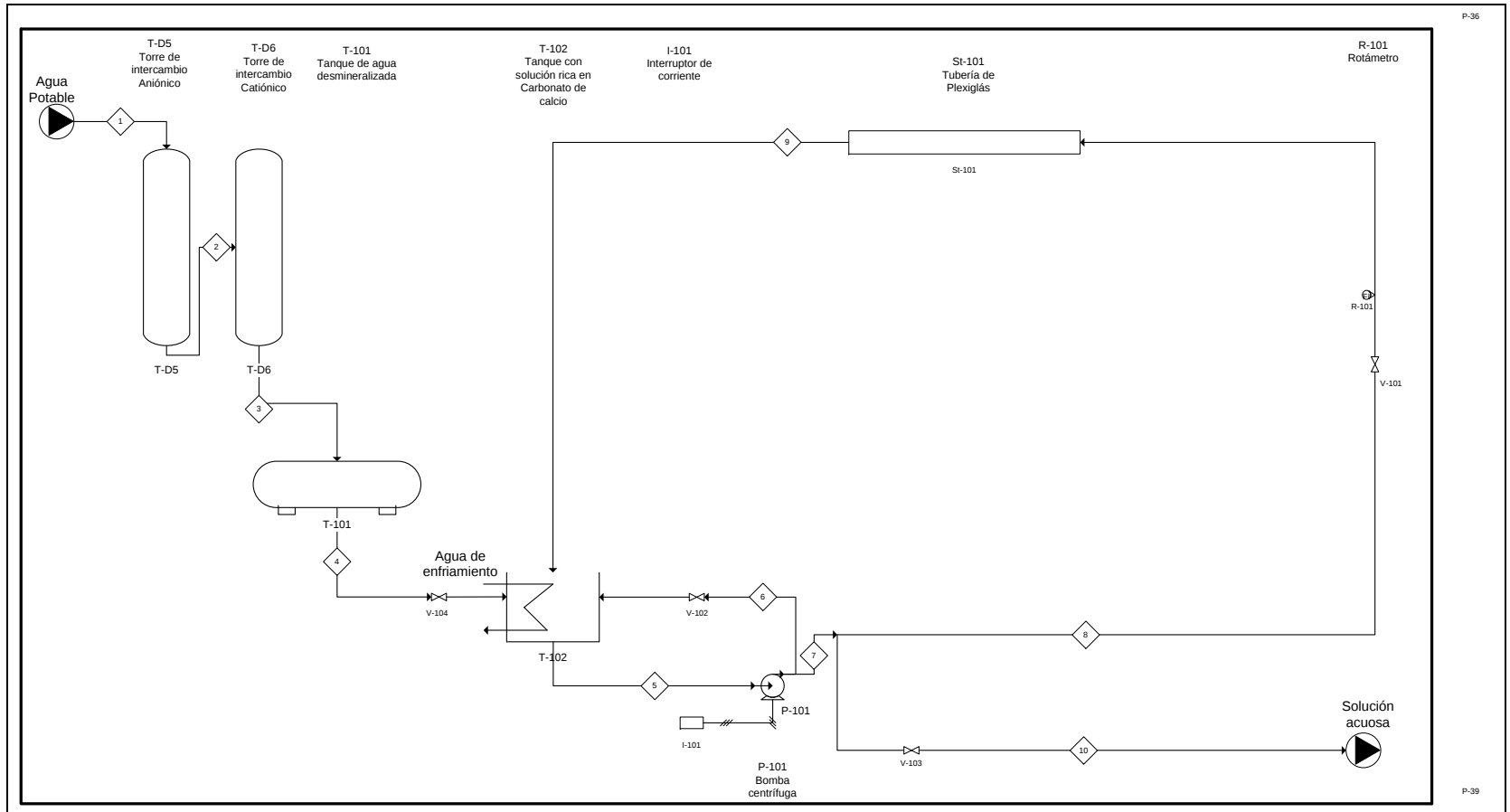


Figura N° 11. Diagrama del sistema incrustante a ser empleado en condiciones de flujo continuo.

III.2.2.- Operación del equipo y desarrollo del estudio

La puesta en marcha del sistema consiste en permitir el paso continuo del medio incrustante a través del mismo. Para tal fin, se empieza con la adición de la solución carbonatada a emplear al tanque de almacenamiento (T-102), seguido de lo cual se ensambla la sección de tubería contentiva del metal a ser estudiado, y posteriormente se coloca el sistema de bombeo en marcha, ajustando el flujo de circulación al sistema en un valor constante, mediante el uso del rotámetro (R-101). El medio incrustante finaliza su recorrido retornando al tanque (T-102) permitiendo la circulación del fluido a través de todo el sistema de forma continua.

El tiempo de circulación a través del sistema se determina por medio de las pruebas estáticas, en las cuales mediante la variación del pH con hidróxido de sodio se determina el valor que más contribuye en la formación de las partículas sólidas sobre la superficie metálica.

Para el desarrollo del estudio, se considerará el efecto de la variación de las propiedades influyentes en la formación de la superficie incrustante. Adicionalmente, se estudia el efecto del factor de obstrucción sobre la formación de la superficie carbonatada en las tuberías del sistema, comparando la deposición de sólidos en el ensamblaje con los anillos con la que se produce en ausencia de estos. Para éste último caso se emplea una tubería de PVC unida a un tramo de acero.

III.3.3.- Formación de la incrustación en la superficie de los metales a estudiar

Para el arranque y posterior parada del sistema, se procede a seguir los pasos que se explican a continuación:

1. Realizar una limpieza y acondicionamiento del sistema de incrustación, mediante el bombeo a través del mismo de agua desmineralizada.

2. Acondicionar el metal a exponer en la prueba mediante el tratamiento con ácido sulfúrico al 30%, con la finalidad de crear la superficie adecuada para que se de la incrustación.
3. Preparar la solución sintética, que simulará el agua de producción.
4. Calibrar el pHmetro y conductímetro siguiendo los pasos indicados en sus manuales.
5. Determinar la conductividad y el pH a la solución inicial.
6. Acoplar la sección de tubería, donde se van a estudiar los factores influyentes en la formación de incrustación. En el caso específico de los anillos, se deben colocar rejillas o mallas de acero inoxidable en cada extremo del tubo, para evitar el arrastre de los anillos.
7. Abrir la entrada al tanque de almacenamiento (T-102), y agregar la solución sintética. Una vez hecho esto, se debe cerrar nuevamente el mismo.
8. Encendido del equipo con el interruptor (I-101) y corrida por el tiempo de estudio requerido, el cual será determinado mediante pruebas en estático.
9. Apagado del sistema.
10. Desmontaje de un tramo de tubería del sistema y secado de las piezas incrustadas.
Una vez desmontado el tramo del sistema que contiene a los anillos pall o el tramo de tubería de acero, estos se llevan a la estufa por un tiempo aproximado de 24 horas a una temperatura no mayor de los 100 grados centígrados, con la finalidad de no destruir los cristales formados y poder verificar la estructura cristalina generada.
11. Determinar el valor de la conductividad de la solución final, mediante la toma de una muestra del agua del sistema.
12. Determinación de la dureza cálcica del agua final empleada durante la experiencia, con el objetivo de realizar el balance de carbonato total al sistema (bajo normas del Standard Methods for the Examination of Water and Waster.) (AWWA-WEF-APHA, 1998, Covenin 2408:86). La prueba de dureza, proporcionará la información necesaria para el estudio del contenido final de carbonato en el agua sintética permitiendo así determinar la cantidad de sólidos

depositada en el material en estudio, esto suponiendo que no se producen pérdidas en el sistema.

13. Repetir los pasos anteriores, variando las propiedades físico-químicas que se indican a continuación:

12.1 Se evalúa la variación del pH de la solución, con el objetivo de determinar el valor más influyente en el proceso de incrustación.

12.2 Se evalúa la influencia de la velocidad de flujo en el proceso de incrustación.

13.3 Se realizarán variaciones de temperatura, para determinar el valor que más favorece la formación de las incrustaciones.

III.3.4.- Análisis de las muestras

Para realizar el estudio y análisis de las piezas atacadas por la solución de carbonato de calcio, se toma una muestra de las mismas y se observa a través del microscopio óptico. Sin embargo, se debe tener presente que los anillos a ser analizados en el microscopio se preparan previamente; siendo abiertos y aplanados de tal manera de obtener un mismo plano a la luz del microscopio, para luego ser llevados a la estufa a temperaturas no mayores de 100 °C.

III.3.5.- Micrografía Óptica

El equipo Nikon Eclipse Me600 es un microscopio óptico industrial, con un rango de aumento de 5 a 100 X, el cual se encuentra ubicado en el Laboratorio de Separaciones Mecánicas de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad Central de Venezuela, y fue el empleado para realizar el análisis morfológico de las muestras. Para la aplicación de la técnica se procedió de la siguiente manera:

1. Las muestras a ser analizadas, fueron abiertas al máximo, tratando de crear un sólo plano, para que la luz no distorsionara la visualización.

2. Se colocó la muestra en el porta objetos.
3. Se introdujo el portaobjetos en el microscopio y se realizó el ensayo, variando los lentes de enfoque.
4. Se visualizó la imagen directamente en un computador y se capturaron las de mejor enfoque.

El desarrollo de las pruebas a flujo continuo, pueden ser visualizadas con mayor facilidad siguiendo el desarrollo del siguiente diagrama de bloques:

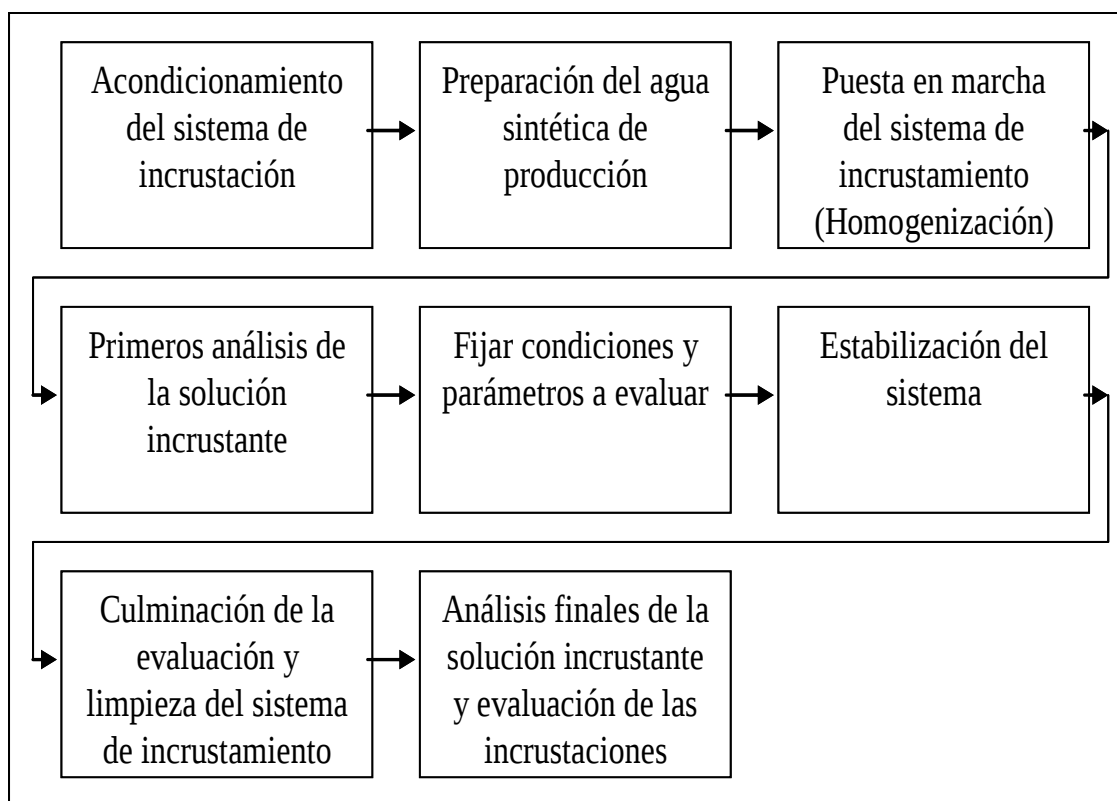


Figura N° 12. Procedimientos a seguir en el ensayo de incrustaciones.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos en las pruebas de incrustación de Carbonato de Calcio en los cupones de acero inoxidable y tramos de tuberías de acero al carbono. En estas pruebas se midieron los siguientes parámetros: velocidad de flujo, pH, conductividad y temperatura a las soluciones empleadas. Además se realizó micrografía óptica a los cupones de acero inoxidable donde se formaron los cristales.

Para lograr los alcances establecidos en este trabajo de grado se realizaron dos tipos de pruebas: las pruebas estáticas y las pruebas dinámicas, que permitieron evaluar las condiciones que favorecieron la formación de incrustaciones.

IV.1.- Pruebas Estáticas

Para determinar el tiempo óptimo de exposición de los anillos pall de acero inoxidable y tramos de tubería de acero comercial que serían sometidos al proceso de incrustamiento en condiciones de flujo continuo, se sometieron tres (3) sistemas con igualdad de condiciones y características a pruebas estáticas con diferentes tiempos de duración. En la **Figura N° 13**, se indican los tres (3) sistemas que fueron sometidos a pruebas estáticas.



Figura N° 13. Pruebas estáticas de incrustamiento.

Las condiciones y características que fueron evaluadas durante las pruebas estáticas, pueden ser resumidas en la **Tabla N° 6** que se presenta a continuación:

Tabla 6. Condiciones y características a evaluar en sistemas de incrustación (pruebas estáticas)

Sistemas	Tiempo (horas)	Peso Inicial (gr $\pm$ 1E-4)	Peso Final (gr $\pm$ 1E-4)	ΔPeso (gr $\pm$ 1E-4)
Sistema A	6	5,3896	5,3898	2,00E-04
Sistema B	12	5,3407	5,3618	2,11E-02
Sistema C	24	5,1027	5,1252	2,25E-02
Sistema C	24	5,3024	5,3250	2,26E-02

Para la realización de las pruebas estáticas, se establecieron como valores constantes, el volumen empleado en cada uno de los ensayos (300 ml) y el número de cupones utilizados. Para cada una de las pruebas, se emplearon tres (3) cupones cerrados por beaker, un magneto y una plancha de agitación, la cual se ajusto al mínimo valor de velocidad de agitación.

La identificación de cada uno de los ensayos fue como se indica a continuación:

Sistema A, con un tiempo de duración de 6 horas, Sistemas B y C con tiempos de duración de 12 y 24 horas respectivamente. Sin embargo, la prueba C, se realizó por duplicado para verificar la reproducibilidad de los ensayos, obteniéndose valores similares con un error de $\pm 0,0001$. La comparación de los valores de pesos de los anillos para tiempos de 6 h y 12 h, muestran una variación pronunciada, a diferencia de los ensayos de 12 h y 24 h en los cuales los valores obtenidos son muy cercanos entre ellos. No obstante, se registró una mayor deposición en el ensayo de 24 h, lo cual se verificó visualmente por la presencia de mayor turbidez en la solución del sistema B. A partir de estas observaciones se estableció que el tiempo óptimo para la

realización de las pruebas dinámicas era de 24 h, tiempo para el cual se registra una mayor deposición de carbonato de calcio.

Al expresar estos resultados en forma grafica, se puede apreciar que para una duración del ensayo de 6 h las precipitaciones de carbonato de calcio no son significativas; contrario a los valores de deposición registrados para tiempos de 12 y 24 h. En estos dos últimos casos, aunque no se presentó una diferenciación importante en las cantidades depositadas, se visualizó una diferencia en la turbidez de las soluciones, donde el sistema C presento una apariencia más cristalina en relación al B, indicando una mayor efectividad en la disposición.

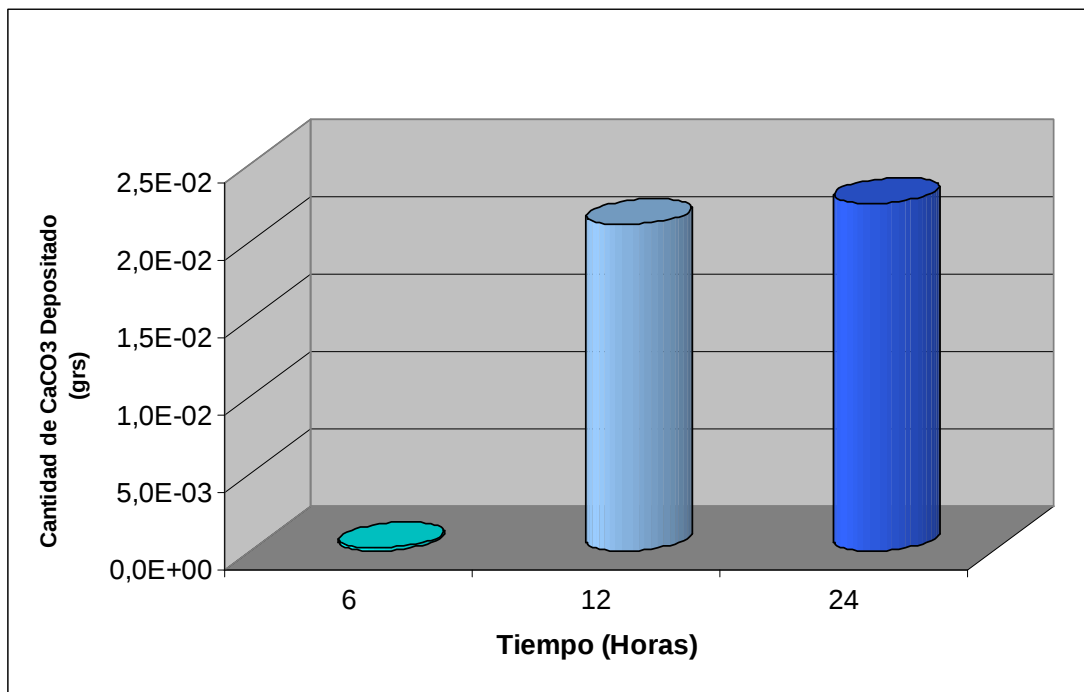


Figura N° 14. Pruebas estáticas de incrustamiento.

IV.2.- Pruebas de incrustación a flujo continuo

Para el estudio de los factores y condiciones que favorecen la formación de las incrustaciones, se evaluaron tres variables que influyen directamente en el desarrollo

de estas, como lo son: la velocidad de flujo con que se desplaza la solución a lo largo del sistema, el pH y la conductividad de la solución sintética empleada. Para el estudio del efecto del pH sobre la formación de incrustación, se procedió a variar su valor desde uno prácticamente neutro registrado por la solución inicial hasta uno básico, este último alcanzándose mediante la adición de hidróxido de sodio 1N. Por último se evaluó el efecto de la temperatura de operación del sistema, mediante el uso de un serpentín por donde se hacía circular un agua de enfriamiento regulada por una válvula de paso rápido. Otros parámetros evaluados son el factor de obstrucción en las tuberías y la adherencia de los cristales a las paredes del metal.

IV.2.1.- Variación de la velocidad de flujo

En la **Tabla N° 7**, se presentan los valores de las propiedades físico-químicas evaluadas en la solución, para los diferentes flujos estudiados.

Tabla 7. Propiedades Físico-químicas de los flujos en estudio.

Velocidad de Flujo (l/min)	Dureza Cálctica Inicial (ppm)	pH Inicial	Conductividad Inicial (μS)	Dureza Cálctica Final (ppm)	pH Final	Conductividad Final (μS)
10	8030	7,6	33,4	6380	7,9	21,3
7,5	10780	7,7	33,8	3227	7,8	16,2
5	10743	7,4	32,1	4363	7,9	20,5

La **Tabla N° 7**, presenta los resultados de las propiedades físico-químicas obtenidas en el sistema, donde con la ayuda de un rotámetro instalado en el mismo, se realizaron los ensayos a diferentes flujos, manteniendo constantes los demás parámetros. Los flujos evaluados corresponden a 10 L/min, 7,5 L/min y 5 L/min.

Para cada una de las pruebas se registraron los valores iniciales y finales de dichas propiedades, observándose que a medida que se va disminuyendo la velocidad de

flujo, se propicia una deposición mayor del carbonato de calcio, representado por la disminución del valor de dureza cálcica final en comparación con la inicial; no obstante, cabe resaltar que el resultado de dureza cálcica derivada del primer ensayo de velocidad de flujo, presenta un error de proporción a las pruebas conducidas a flujos de 7,5 y 5 l/min. Es importante destacar que estos valores no representan las verdaderas cantidades de carbonato depositados en los anillos, ya que se tienen las pérdidas en el sistema por la fricción con la tubería y los accesorios, sin embargo, estas se determinan por medio de la comparación del peso de los anillos al inicio y al final de cada ensayo (**Tabla N° 8**).

En lo que respecta al pH de las soluciones, se observa una tendencia al aumento del estado inicial al final para cada uno de los flujos evaluados. Esto se explica por el hecho de que a medida que la solución entra en contacto con la tuberías del sistema y los cupones, el carbonato de calcio presente en la solución, se va depositando, y por ende la solución que continua a lo largo de la trayectoria del sistema es rica en sales, las cuales provocan un incremento del pH local a valores más básicos.

Por su parte, la variación de la conductividad entre el estado inicial y final para cada flujo evaluado exhibió un decremento, ya que a medida que se da la precipitación del carbonato de calcio en los cupones y tramos de tuberías, el número de sólidos totales disueltos en la solución disminuye y, por ende, la conductividad de la misma.

En la **Tabla N° 8**, se detallan los valores de peso de los anillos evaluados tanto al inicio como al final del ensayo, con la finalidad de cerrar el balance de masa del sistema. En cada caso se especifica el peso registrado por los anillos abiertos, cerrados y totales, así como la ganancia de peso para cada uno.

Tabla 8. Pesos de los anillos en las pruebas de flujo.

Velocidad de Flujo (l/min)	Abiertos Inicial (gr ± 1E-4)	Cerrados Inicial (gr ± 1E-4)	Total Inicial (gr ± 1E-4)	Abiertos Final (gr ± 1E-4)	Cerrados Final (gr ± 1E-4)	Total Final (gr ± 1E-4)	ΔPesos Abiertos (gr ± 1E-4)	ΔPesos Cerrados (gr ± 1E-4)	ΔPesos Total (gr ± 1E-4)
10,00	8,1908	10,8862	19,0770	8,1995	10,8935	19,0930	0,0087	0,0073	0,0160
7,50	8,0335	10,9835	19,0170	8,0552	10,9965	19,0513	0,0217	0,0130	0,0343
5,00	8,2103	10,9078	19,1180	8,2451	10,9609	19,2059	0,0348	0,0531	0,0879
Tubería 5			73,0221			73,0302			0,0081

A partir de la información suministrada en la **Tabla N° 8** se deduce que a medida que disminuye la velocidad de flujo empleada en el sistema, se genera un aumento de peso tanto en los anillos abiertos como en los cerrados; ocurriendo lo mismo para la diferencia de peso de los anillos totales. De la misma forma se indican los valores de los pesos registrados para el tramo de tubería de acero al carbono, observándose un mayor peso final debido a la formación de incrustaciones de carbonato de calcio en las paredes internas de la tubería. Al realizar una comparación entre los valores de pesos de los anillos y los tramos de tubería se puede apreciar que existe un mayor incremento en el peso de los anillos, originado por la existencia del factor de obstrucción.

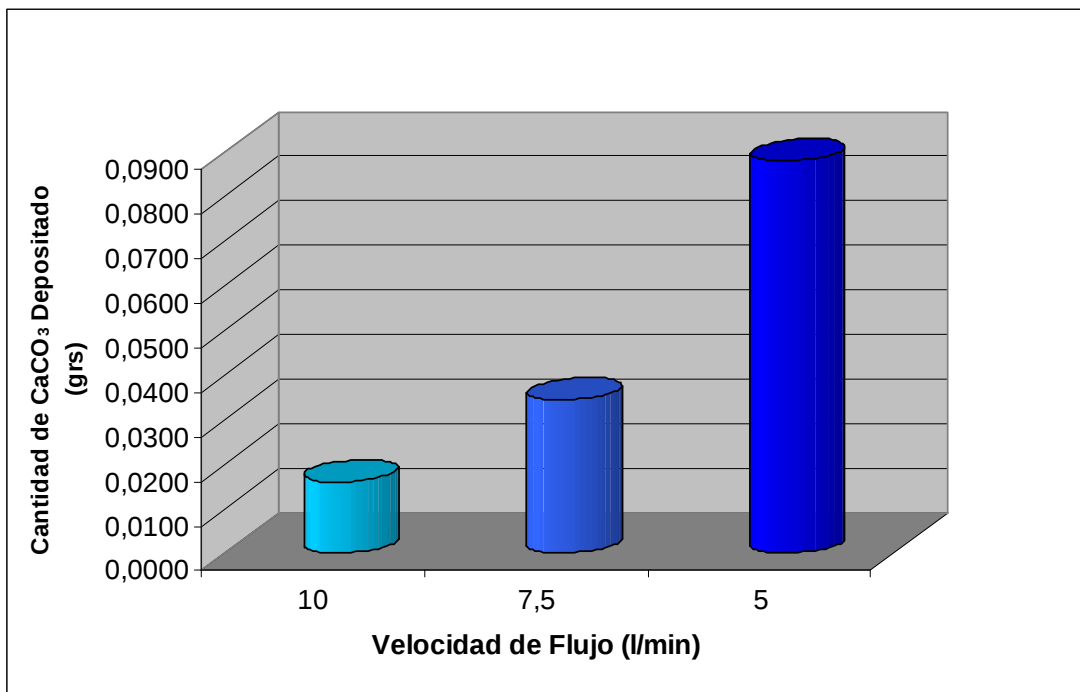


Figura N° 15. Cantidad de carbonato de calcio depositado en función de la velocidad de Flujo.

Haciendo una representación grafica de los valores de carbonatos de calcio totales precipitado en los anillos, se tiene en la **Figura N° 15**, que a medida que fue disminuyendo la velocidad de flujo en el sistema, se generó un incremento en la cantidad de CaCO_3 depositado, lo cual puede atribuirse al hecho que a medida que la

velocidad de flujo disminuye, el régimen turbulento representado por los altos valores de flujos, se van acercando a un régimen laminar; esto puede visualizarse mejor al graficar las cantidades de CaCO_3 depositado en función del número de Reynolds, como se muestra en la **Figura N° 16**. En esta gráfica se observa que la disminución del número de Reynolds provoca una tendencia hacia el régimen laminar, que propicia una mayor deposición de los carbonatos de calcio presente en la solución.

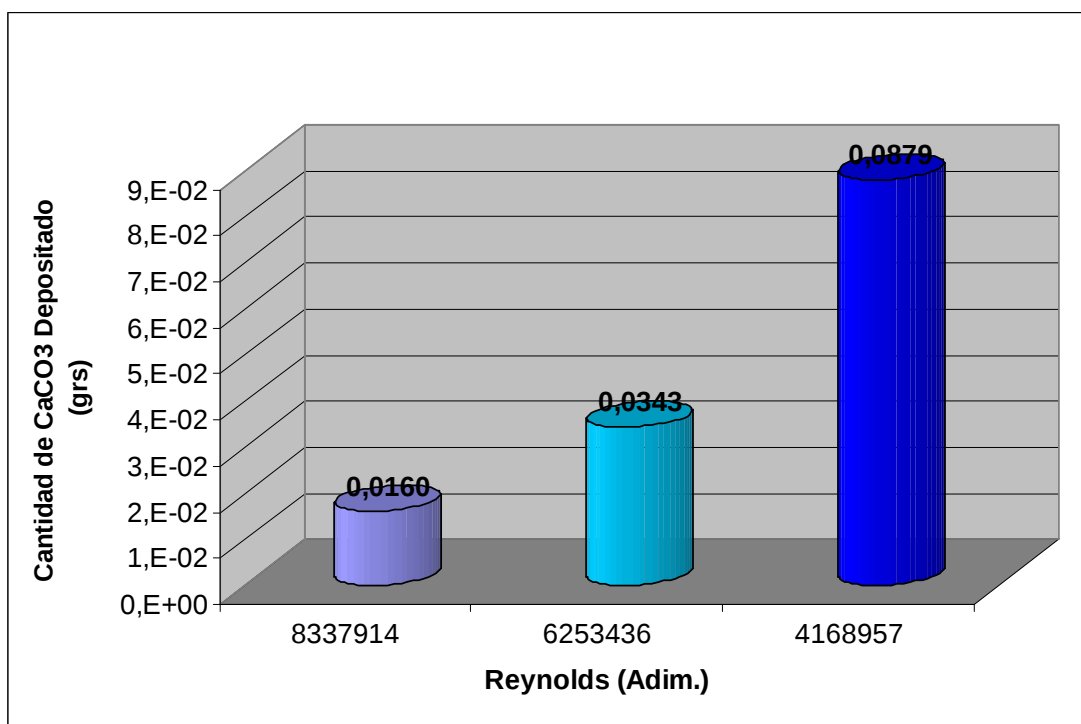


Figura N° 16. Cantidad de carbonato de calcio depositado en función del número de Reynolds.

En la **Tabla N° 9**, se expresan los valores de los pesos registrados para los ensayos de variación de la velocidad de flujo, mediante las pruebas de dureza cálcica y el pesaje de los anillos, para culminar el cierre de masa de esta variable.

Tabla 9. Comparación de los pesos entre las pruebas realizadas de velocidad de flujo.

Pruebas de velocidad de flujo (L/min)	Dureza Cálctica (grs.)	Δpeso de los anillos (grs.)	Δpesos de las pruebas
10,00	0,38	0,08	0,30
7,50	1,46	0,03	1,42
5,00	1,71	0,09	1,62
Tubería 5	1,05	0,01	1,04

En la **Tabla N° 9**, se observa que existe una diferencia significativa entre las cantidades de carbonato de calcio depositadas obtenidas mediante el pesaje de los anillos al inicio y final de los ensayos en relación a las predichas por las pruebas de dureza cálcica, lo cual indica que la deposición se produce en mayor medida en las líneas y accesorios del sistema. Adicionalmente, se puede ver que una disminución en la velocidad de flujo conlleva un aumento de la diferencia entre los pesos de carbonato reportados por el pesaje de los anillos respecto a los obtenidos mediante la prueba de dureza cálcica; por lo que se estima que a medida que la solución pasa a través del sistema se generan pérdidas en las tuberías, en los accesorios y en el cabezal de la bomba que es acero comercial. El mismo comportamiento se hace presente en los ensayos donde se emplea la tubería de acero al carbón.

IV.2.2- Estudio de la variación del pH, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO₃).

En la **Tabla N° 10**, se presentan los valores de las propiedades Físico-químicas evaluadas, para los diferentes valores de pH estudiados.

Tabla 10. Propiedades Físico-químicas según el pH de estudio.

pH Inicial	Dureza Cálrica Inicial (ppm)	Velocidad de Flujo (l/min)	Conductividad Inicial (μS)	pH Final	Dureza Cálrica Final (ppm)	Velocidad de Flujo (l/min)	Conductividad Final (μS)
7,35	10743,3	5,00	32,10	7,89	4363,3	5,00	20,50
8,25	8946,7	5,00	22,70	8,21	2090,0	5,00	19,10
9,52	9203,3	5,00	30,33	8,52	550,0	5,00	21,93

Durante el estudio de la influencia de la variable del pH en la formación de incrustación, se realizaron mediciones iniciales y finales de la conductividad, pH y la valoración de la solución, para determinar las cantidades de carbonato de calcio depositado. A partir de la **Tabla N° 10**, se visualiza que medida que se aumenta el pH, mediante la agregación de hidróxido de sodio 1N, se generó una mayor precipitación del carbonato de calcio por unidad de tiempo, debido a que el agua sintética se satura con el sodio de la base empleada. Lo anterior se demuestra con la siguiente reacción:



La solución se satura de iones de Na^{+} disociado de la reacción del cloruro y del hidróxido de sodio, causando la precipitación, pero a la vez el OH^{-} , también reacciona con los iones de calcio y magnesio libre, de las siguientes reacciones:



Originándose hidróxidos de calcio y de magnesio como se observa a continuación:



$$K_{sp}=6,5 \times 10^{-6}$$



$$K_{sp}=7,1 \times 10^{-12}$$

Sin embargo, al buscar las constantes del producto de solubilidad se tiene que hidróxidos de magnesio es menos soluble que el hidróxido de calcio, aunque para el producto de interés, en la formación de incrustaciones de carbonato de calcio se tiene que:



$$K_{sp}=6 \times 10^{-9} \quad \text{Para la Calcita}$$

$$K_{sp}=3,9 \times 10^{-11} \quad \text{Para la Aragonita}$$

Siendo el carbonato de calcio más insoluble que el hidróxido de calcio, pero más soluble en relación al hidróxido de magnesio, al hacer un estudio de las propiedades del carbonato de calcio y el hidróxido de magnesio, se tiene que, a pesar de, que con una velocidad de flujo menor y un pH básico se favorece la precipitación de ambos, al realizar el aumento de temperatura se ve favorecido solamente la precipitación de carbonato de calcio.

Un comportamiento similar se observa en la conductividad, donde un aumento del pH se traduce en una disminución de la misma, debido a la reducción de los sólidos totales disueltos presente en la solución.

En la **Tabla N° 11**, se detallan los valores de peso de los anillos evaluados tanto al inicio como al final del ensayo, con la finalidad de cerrar el balance de masa del sistema. En cada caso se especifica el peso registrado por los anillos abiertos, cerrados y totales, así como la ganancia de peso para cada uno.

Tabla 11. Pesos de los anillos en las pruebas de pH.

pH Inicial	Abiertos Inicial (gr ± 1E-4)	Cerrados Inicial (gr ± 1E-4)	Total Inicial (gr ± 1E-4)	pH Final	Abiertos Final (gr ± 1E-4)	Cerrados Final (gr ± 1E-4)	Total Final (gr ± 1E-4)	ΔPesos Abiertos (gr ± 1E-4)	ΔPesos Cerrados (gr ± 1E-4)	ΔPesos Total (gr ± 1E-4)
7,35	8,2103	10,9078	19,1180	7,89	8,2451	10,9609	19,2059	0,0348	0,0531	0,0879
8,25	8,1998	10,8480	19,0476	8,21	8,2561	10,9185	19,1736	0,0563	0,0705	0,1260
9,52	8,2903	10,8774	19,1675	8,52	8,4097	10,9542	19,3341	0,1194	0,0768	0,1665
Tramo de Tubería			81,4846				81,5357			0,0510

A partir de la información suministrada en la **Tabla N° 11** se deduce que a medida que aumenta el pH de estudio, se genera un aumento de peso tanto en los anillos abiertos como en los cerrados; de igual forma ocurre para la diferencia de peso de los anillos totales. Asimismo, se indican los valores de los pesos registrados para el tramo de tubería de acero al carbono, que también presenta un mayor peso final, debido a la formación de incrustaciones de carbonato de calcio en las paredes internas de la misma. Al realizar una comparación entre los valores de pesos de los anillos y los tramos de tubería se puede apreciar que existe un mayor incremento en el peso de los anillos, originado por la existencia del factor de obstrucción.

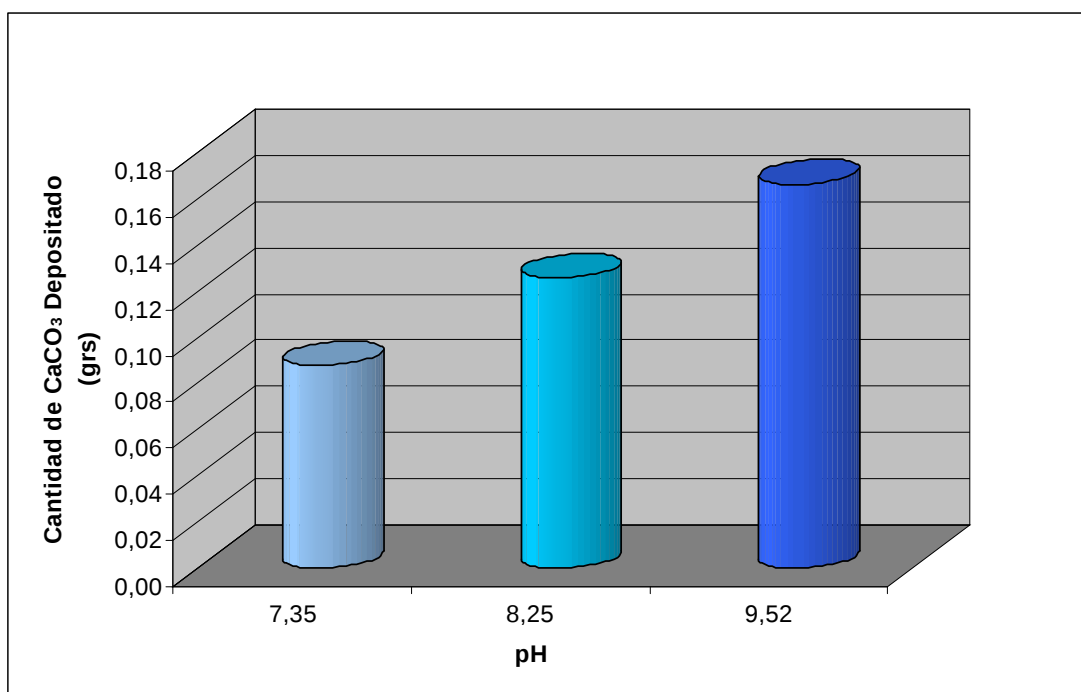


Figura N° 17. Cantidad de carbonato de calcio depositado en función de la variación del pH.

Al igual que los resultados que se obtuvo de los cuadros de la variación de pH, en la **Figura N° 17**, se detalla como a medida que la solución aumenta su pH, la cantidad de carbonato de calcio depositado aumenta, esto se debe a que disminuye la solubilidad del mismo, (**Figura N° 3**), generando así un mayor deposito lo que verifica expresado en la teoría de la reacción de la solución.

En la **Tabla N° 12**, se expresan los valores de los pesos registrados para la variación del pH, mediante las pruebas de dureza cálcica y el pesaje de los anillos, para culminar el cierre de masa para esta variable.

Tabla 12. Comparación de los pesos entre las pruebas realizadas de pH.

Pruebas pH	Dureza Cálcica (grs.)	Δpeso de los anillos (grs.)	Δpesos de las pruebas
7,35	1,71	0,09	1,62
8,5	1,56	0,13	1,43
10	1,97	0,17	1,80
Tubería 10	1,25	0,05	1,20

En la **Tabla N° 12**, se observa que existe una diferencia significativa entre las cantidades de carbonato de calcio depositadas obtenidas mediante el pesaje de los anillos al inicio y final de los ensayos en relación a las predichas por las pruebas de dureza cálcica, lo cual indica que la deposición se produce en mayor medida en las líneas y accesorios del sistema. Adicionalmente, se puede ver que un aumento del pH conlleva un aumento de la diferencia entre los pesos de carbonato reportados por el pesaje de los anillos respecto a los obtenidos mediante la prueba de dureza cálcica; por lo que se estima que a medida que la solución pasa a través del sistema se generan pérdidas en las tuberías, en los accesorios y en el cabezal de la bomba que es acero comercial. El mismo comportamiento se hace presente en los ensayos donde se emplea la tubería de acero al carbón.

IV.2.3- Estudio de la variación de temperatura, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3).

En la **Tabla N° 13**, se presentan los valores de las propiedades físico-químicas medidas antes y después de realizar el incremento de la temperatura en el sistema de incrustación. En este ensayo se empleó un valor elevado de pH (10,31) y se eliminó el serpentín de enfriamiento, de modo que el sistema pueda alcanzar la temperatura máxima, provocada por la fricción del fluido incrustante con las paredes del mismo y la energía suministrada por la bomba del sistema.

Tabla 13. Propiedades Físico-químicas en la prueba de variación de la temperatura.

Temperatura (°C)	Dureza Cálctica Inicial (ppm)	Velocidad de Flujo (%)	Conductividad Inicial (μS)	pH Inicial
36	9240,0	20,00	22,47	10,31
Temperatura (°C)	Dureza Cálctica Final (ppm)	Velocidad de Flujo (%)	Conductividad Final (μS)	pH Final
46	440,0	20,00	22,13	9,94

En **Tabla N° 13** se puede resaltar que existe una marcada diferencia en cuanto a la variación de la dureza cálcica entre los estados inicial y final de ensayo, provocado por el aumento de la temperatura en el sistema que a su vez favorece la formación de las incrustaciones. Este comportamiento se verifica con las mediciones de pH, ya que a valores elevados del mismo la solubilidad del carbonato de calcio disminuye.

En la **Tabla N° 14** se presentan los valores de peso de los anillos evaluados tanto al inicio como al final del ensayo, con la finalidad de cerrar el balance de masa del sistema. En cada caso se especifica el peso registrado por los anillos abiertos, cerrados y totales, así como la ganancia de peso para cada uno.

Tabla 14. Variación en el peso de los anillos en la prueba de aumento de la temperatura.

Anillos	Iniciales	Finales	ΔPesos (grs $\pm 0,0001$)
Abiertos (grs $\pm 0,0001$)	8,2211	8,2822	0,0612
Cerrados (grs $\pm 0,0001$)	10,9897	11,1537	0,1640
Total (grs $\pm 0,0001$)	19,2108	19,4360	0,2252

A medida que se van incrementando el número de variable manipulada que participan en la formación de incrustación de carbonato de calcio, se genera una mayor precipitación de lo sólidos totales disueltos presentes en la solución sobre la superficie de los anillos en estudio, en la tabla N° 14 ya establecidos los valores de velocidad de flujo y pH optimo se procedió a variar la temperatura para evaluar su efecto, donde a medida que se incremento, se produjo una mayor precipitación sobre las paredes de los anillos, sin embargo haciendo un estudio de la solubilidad del carbonato de calcio, en función de su constante de producto de solubilidad, se establece que de las ecuaciones 27, 28 y 29, de no solo se produce solamente una deposición de carbonato de calcio sino que también se genera formaciones de otra sales como son el hidróxido de magnesio que presenta la menor constante de solubilidad y el hidróxido de calcio que aunque tiene el mayor valor de la constante, se debe tener presente en pequeñas concentraciones.

Al representar gráficamente la ganancia de peso de los anillos en función de la temperatura (**Figura N° 18**), se observa que un aumento en esta última se traduce en una mayor cantidad de cristales depositados sobre la superficie de los cupones, lo cual confirma la teoría de que altas temperaturas favorecen la formación de incrustaciones.

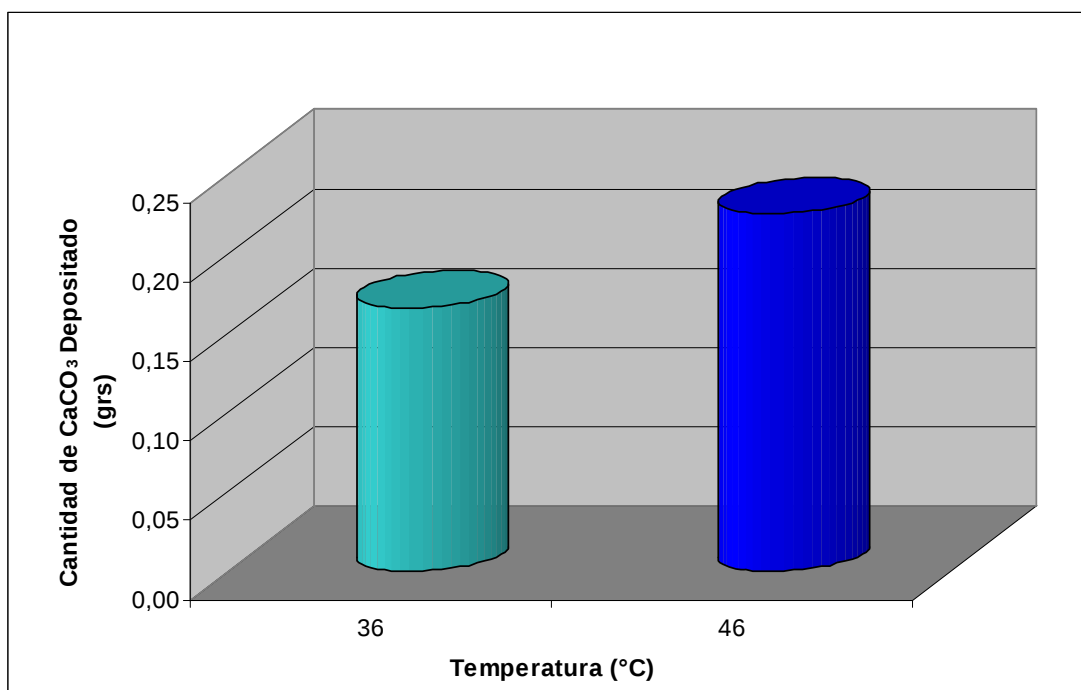


Figura N° 18. Cantidad de carbonato de calcio depositado en función de la variación de la temperatura.

En la **Tabla N° 15**, se expresan los valores de los pesos registrados para la variación de temperatura, mediante las pruebas de dureza cálcica y el pesaje de los anillos, para culminar el cierre de masa para esta variable.

Tabla 15. Comparación de los pesos entre las pruebas realizadas de temperatura.

Pruebas de temperatura (°C)	Dureza Cálcica (grs.)	Δpeso de los anillos (grs.)	Δpesos de las pruebas
36	1,97	0,17	1,80
46	2,00	0,22	1,78

En la **Tabla N° 15** se observa una tendencia similar a la mostrada en las **Tablas N° 9** y **12** en relación a los pesos obtenidos mediante la prueba de dureza cálcica respecto

al del pesado de los anillos. En la tabla precedente (N° 15), se puede notar que los pesos obtenidos por dureza cálcica son mayores a los reportados al pesar los anillos, confirmando la deposición de grandes cantidades de carbonato en las tuberías y accesorios del sistema incrustante. Además, es de resaltar el hecho que contrario a los estudios conducidos variando la velocidad de flujo y el pH (**Tablas N° 9 y 12**, respectivamente), en el caso de los ensayos de variación de la temperatura la diferencia entre los pesos obtenidos por estas dos pruebas disminuye con el aumento de la temperatura. Otro aspecto a notar, es que un incremento de la temperatura favoreció la deposición no sólo de carbonatos de calcio sobre la superficie de los cupones, sino también de hidróxidos de magnesio y calcio, lo cual se refleja por el hecho de que se obtuvieron valores similares de durezas cálcicas aunque un aumento de la cantidad depositada sobre los cupones.

IV.2.4- Estudio de microscopía óptica, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3).

A continuación se muestran las imágenes obtenidas por microscopía óptica de los anillos para las diferentes pruebas realizadas, desde el punto de vista de superficie, fondo de los cristales y cristales extraídos de las superficies.

IV.2.4.1- Estudio de microscopía óptica de la variación de la velocidad de flujo, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3).

En la **Figura N° 19**, se presentan cuatro (4) resultados representativos para una muestra, pudiéndose observar la forma del cristal en la superficie del metal.

Específicamente, en la **Figura N° 19a**, se visualiza un cristal una morfología de aguja, el cual también puede apreciarse y en forma resaltada en la **Figura N° 19b**, lo cual es consistente con el hecho de que esta forma es propicia para la deposición del carbonato en la superficie metálica. Además en la **Figura N° 19c**, se puede visualizar

el grado de dispersión en que se encuentran los cristales, lo cual evidencia una deposición no uniforme y consistente a través de la superficie en estudio. Por último, en la **Figura N° 19d** se exhiben los cristales extraídos de la superficie de los metales, con los cuales es posible el enfoque de su tamaño y la morfología desarrollada.

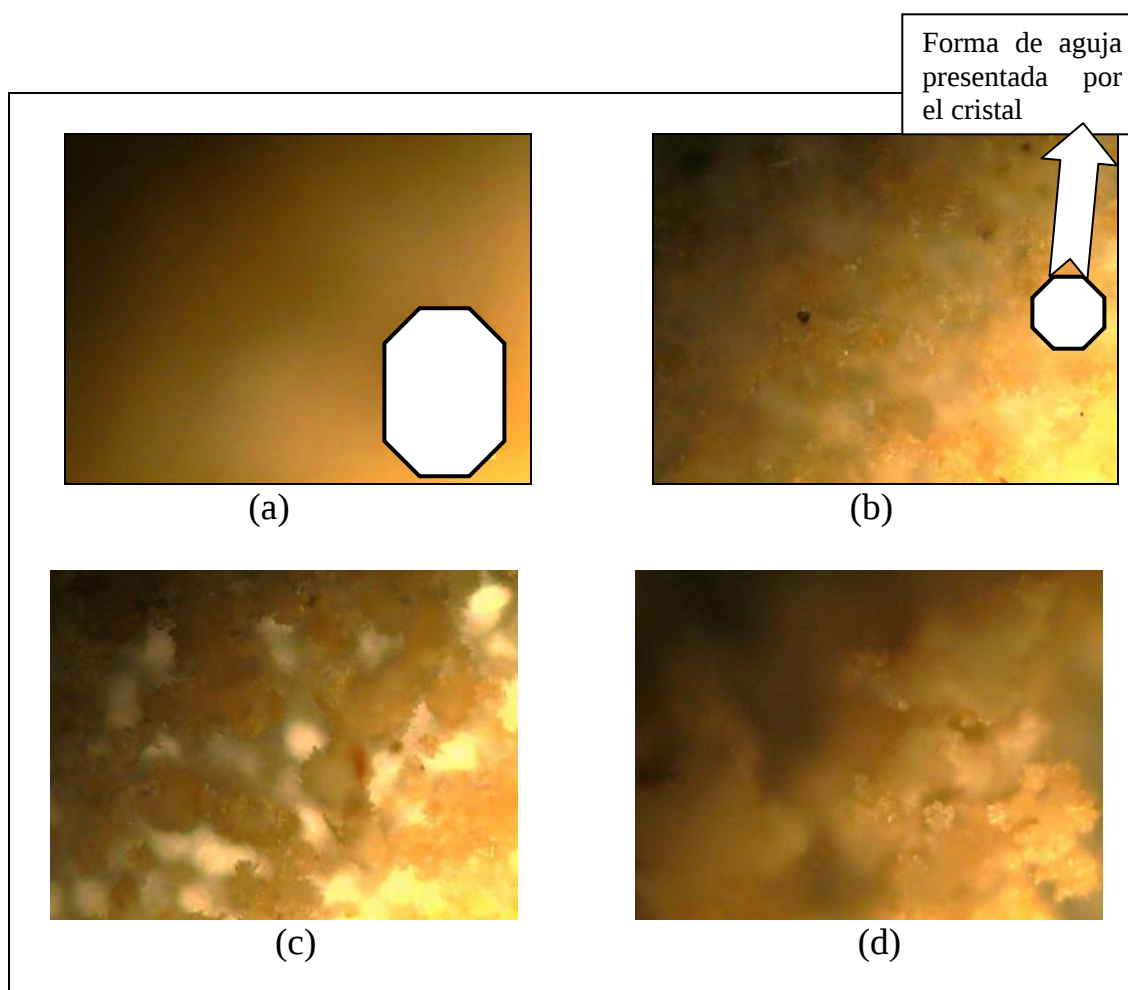


Figura N° 19. Imágenes del estudio de microscopía óptica de los anillos empleados para una velocidad de flujo de 10 L/min, para incrustaciones de CaCO_3 a flujo continuo por 24 h. Superficie Inicial del anillo 20X (a), Superficie del anillo 20X (b), Fondo del anillo 20X (c) y cristales extraídos de las superficie de los anillos 20X (d).

Del análisis superficial realizado con microscopía óptica, se puede observar la estructura, la forma y la distribución en la superficie del material estudiado.

Con la disminución del flujo de 10 L/min a 7.5 L/min, se obtuvo una mayor precipitación de sólidos suspendidos, lo cual es consistente con los valores registrados mediante las pruebas de dureza cálcica y de peso presentados en las tablas anteriores. Por medio del estudio de microscopía óptica, se visualiza en la **Figura N° 20a**, una mayor uniformidad de la incrustación en la superficie del metal lo cual evidenciaría una mejor atracción entre los cristales; sin embargo, al mejorar el enfoque (**Figura N° 20b**), se observa la morfología de uno de los cristales, resaltando la presencia de corrosión en el anillo evaluado (manchas rojizas de la figura). Este comportamiento se observa con más detalle en la **Figura N° 20c**, la cual es una magnificación de la anterior y donde se confirma la teoría de que la presencia de incrustaciones ocasiona corrosión en la superficie del metal, y además que a medida que avanza la corrosión se genera una mayor y mejor deposición de las incrustaciones, resultando en la formación de una capa de incrustación de mayor uniformidad debido la presencia de un mayor numero de sitios de nucleación que favorece la adherencia de los cristales. Finalmente, se presenta la **Figura N° 20d**, en la cual se muestran con un mayor enfoque los cristales extraídos de la superficie de los anillos, siendo posible tener una mejor visualización de su estructura y las características que presentan.

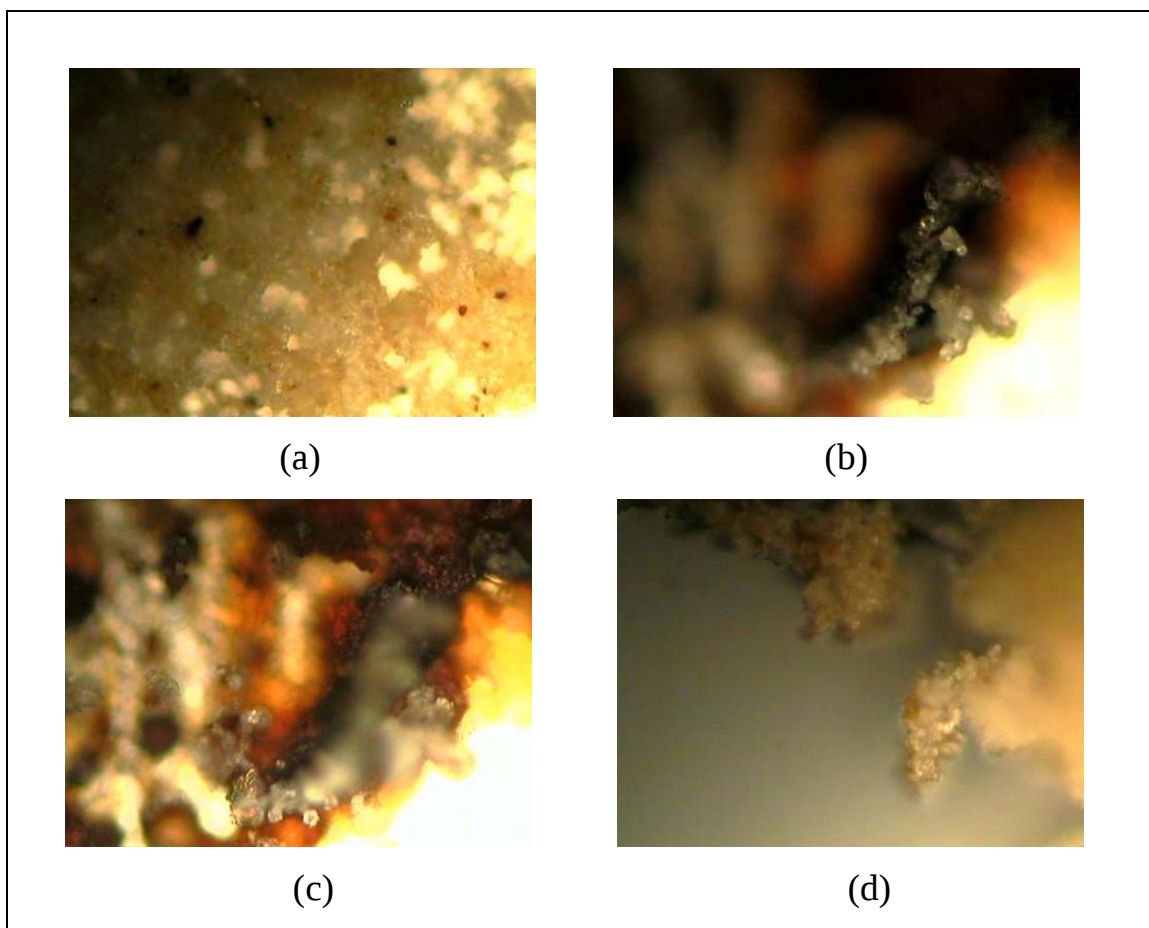


Figura N° 20. Imágenes del estudio de microscopía óptica de los anillos empleados para una velocidad de flujo de 7.5 L/min, para incrustaciones de CaCO_3 a flujo continuo por 24 h. Superficie Inicial del anillo 20X (a), Superficie del anillo 20X (b), Fondo del anillo 20X (c) y cristales extraídos de las superficie de los anillos 20X (d).

Para la evaluación de la variable de velocidad de flujo a 5 L/min, se realizaron estudios con un mayor énfasis en la morfología de los cristales y su distribución en la superficie, por lo que en las **Figuras N° 21a y 16b**, la forma presentada por los cristales formados en los anillos fueron de cristales en forma de un conjunto de agujas, para ambas figuras, fueron resaltados estos enfoques para una mejor visualización, facilitar su ubicación y su evaluación en forma más detallada, luego en la **Figura N° 21c** se presenta la visualización del fondo de los cristales, sobre la superficie del metal, representándose las separaciones de los cristales en la superficie que están en

una forma prolongada y por último se presenta la imagen de los cristales retirados de los metales observándose claramente su morfología y presencia de residuo de corrosión.

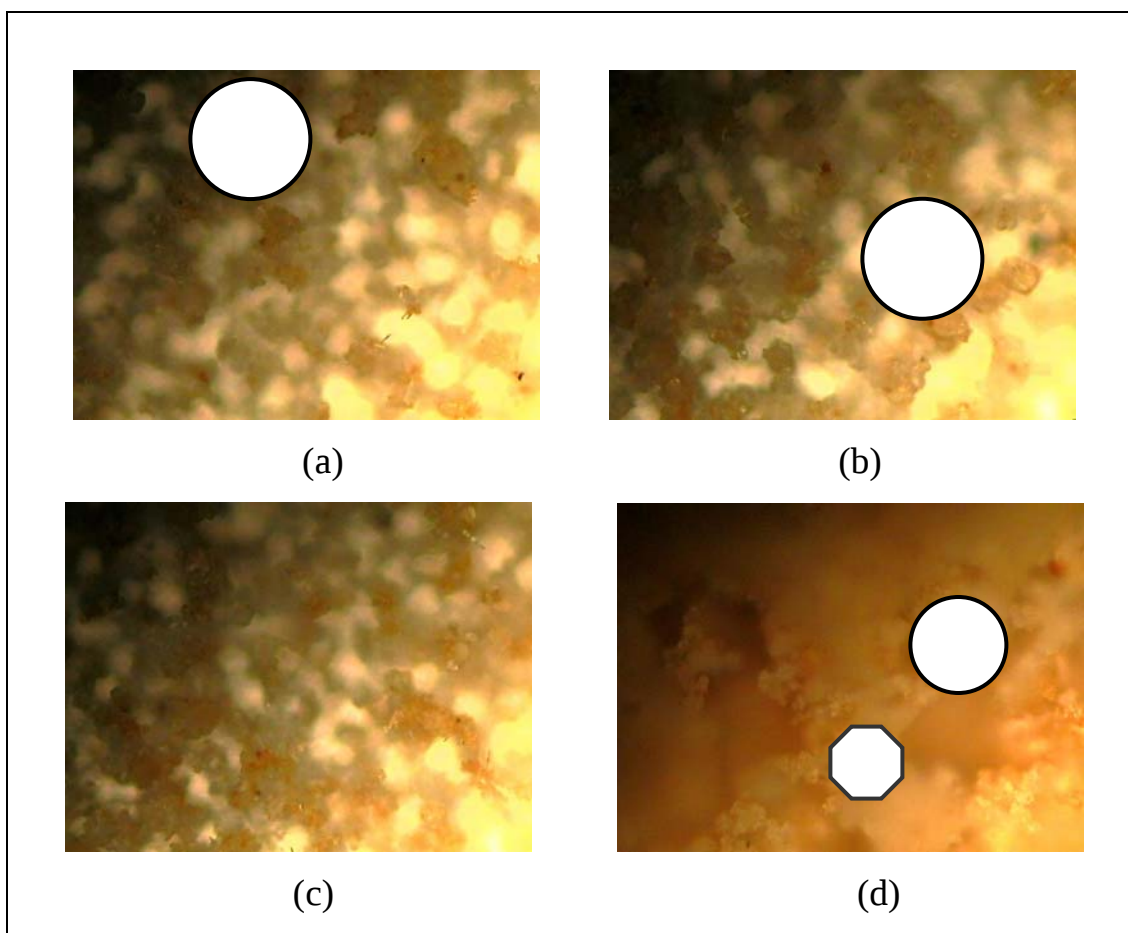


Figura N° 21. Imágenes del estudio de microscopía óptica de los anillos empleados para una velocidad de flujo de 5 L/min, para incrustaciones de CaCO_3 a flujo continuo por 24 h. Superficie del anillo 20X (a), Superficie del anillo 20X (b), Fondo del anillo 20X (c) y cristales extraídos de las superficie de los anillos 20X (d).

IV.2.4.2- Estudio de microscopía óptica de la variación del pH, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3).

A continuación se exhiben las imágenes obtenidas por microscopía óptica de los anillos para las pruebas realizadas a diferentes valores de pH, desde el punto de vista de superficie, fondo de los cristales y cristales extraídos de las superficies.

A partir de los resultados obtenidos mediante los análisis de dureza cálcica y de la diferencias de pesos de los anillos estudiados, se observa una mayor precipitación en comparación con la registrada en los ensayos de variación de la velocidad de flujo. En el ensayo conducido a pH de 8,25, este comportamiento se puede confirmar fácilmente mediante el estudio microscópico alrededor de la superficie de los cristales, como se muestra en la **Figura N° 22b**, donde se observa una mayor uniformidad de los cristales sobre la superficie del metal y una morfología diferente a la de aguja que caracterizó a las muestras correspondientes a los ensayos de variación de flujo. Respecto a este punto, en la **Figura N° 22a** se puede apreciar, una estructura en forma de aguja pero con puntas redondeadas, además al realizar un mejor enfoque de la superficie del metal (**Figura N° 22c**), se observa la presencia de una zona corroída localizada en el fondo de los cristales, que favorece a una mayor adherencia de los cristales en el metal y, por ende, un mayor cubrimiento de la superficie del mismo. Finalmente, en la **Figura N° 22d** se muestran los cristales extraídos de los metales observándose una estructura más cristalina en ellos.

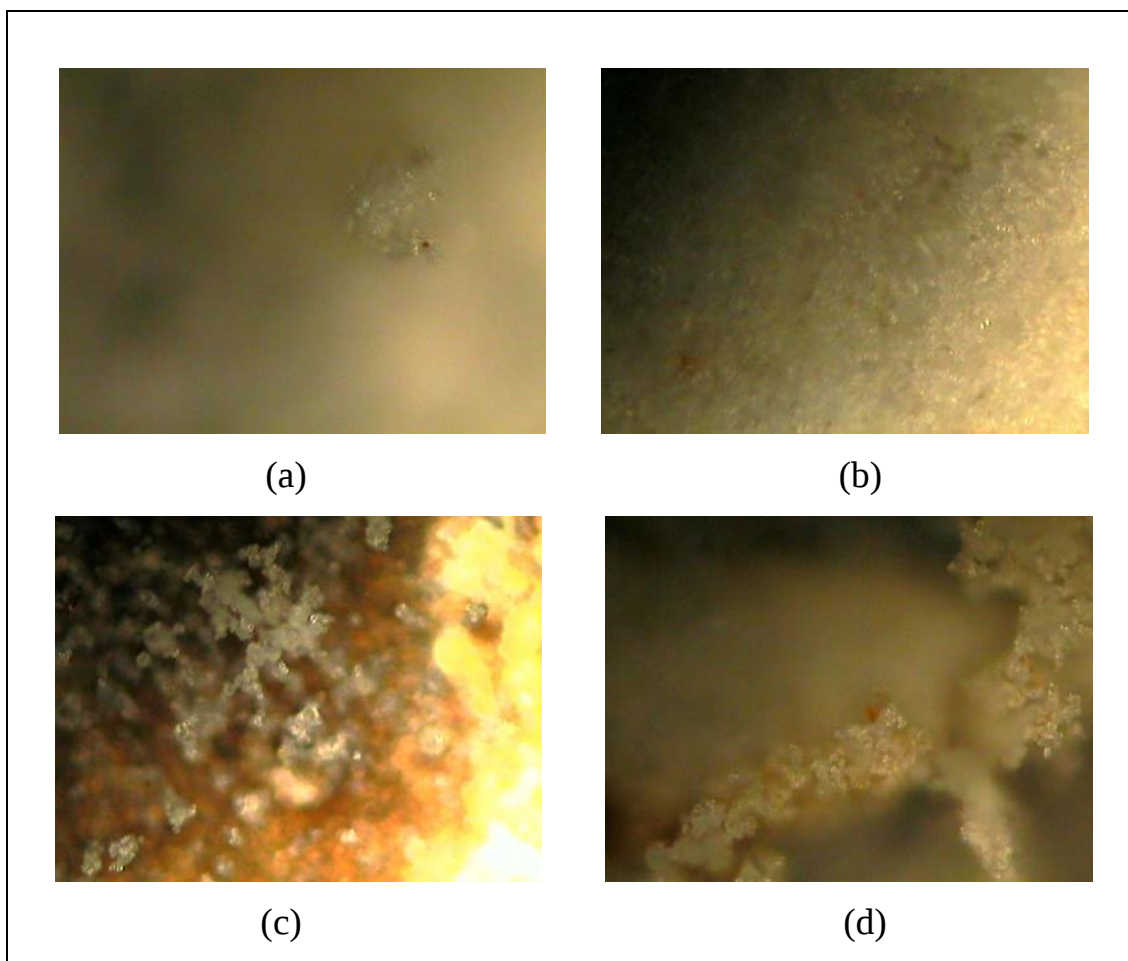


Figura N° 22. Fotografía de la microscopía óptica de los anillos empleados para una pH 8,25, para incrustaciones de CaCO_3 a flujo continuo por 24 h. Superficie del anillo 20X (a), Superficie del anillo 20X (b), Fondo del anillo 20X (c) y cristales extraídos de las superficie de los anillos 20X (d).

En el caso de las muestras obtenidas a partir del ensayo a pH de 10, se observan las mismas características en cuanto a la morfología y uniformidad de los cristales que para las muestras recuperadas para un pH de 8,25, tal como se observa en la **Figura N° 23a**. Mediante un enfoque con un lente de 50X se pudo caracterizar la morfología de los cristales, distinguiéndose una estructura cúbica, representada en la **Figura N° 23b**.

Al aumentar la resolución del microscopio de 50X a 100X, se logro ver a fondo la estructura de los cristales, observándose gran proximidad entre los mismos, que

resulta en una incrustación uniforme en la superficie del anillo (**Figura N° 23c**). Finalmente, se muestra en la **Figura N° 23d** la morfología de los cristales extraídos de la superficie de los anillos, observándose mayor cristalinidad en la muestra que en el caso de los cristales observados a un pH de 8,25.

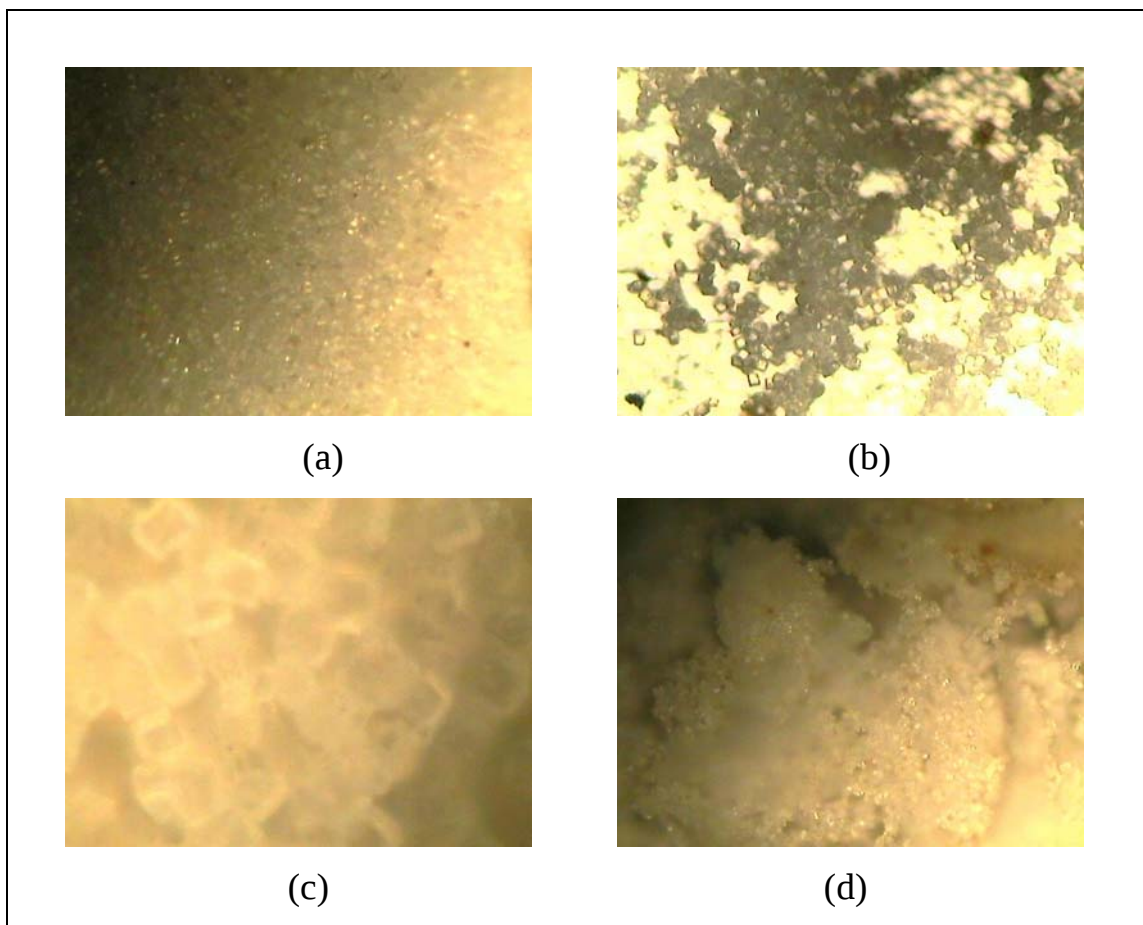


Figura N° 23. Fotografía de la microscopía óptica de los anillos empleados para una pH de 10, para incrustaciones de CaCO_3 a flujo continuo por 24 h. Superficie del anillo 20X (a), Superficie del anillo 50X (b), Fondo del anillo 100X (c) y cristales extraídos de las superficie de los anillos 20X (d).

IV.2.4.3- Estudio de microscopía óptica de la variación de la temperatura, en la formación de incrustaciones de Carbonato de Calcio (CaCO_3).

Con respecto a los análisis de microscopía óptica, se pudo verificar en las imágenes (Figuras N° 24a, 24b, y 24c) que los cristales presentes en la superficie de los cupones, presentan una forma cristalina bien diferenciada y compacta que no presenta espacios vacíos entre los cristales, lo que corrobora que un incremento de la temperatura, favorece la formación de las incrustaciones.

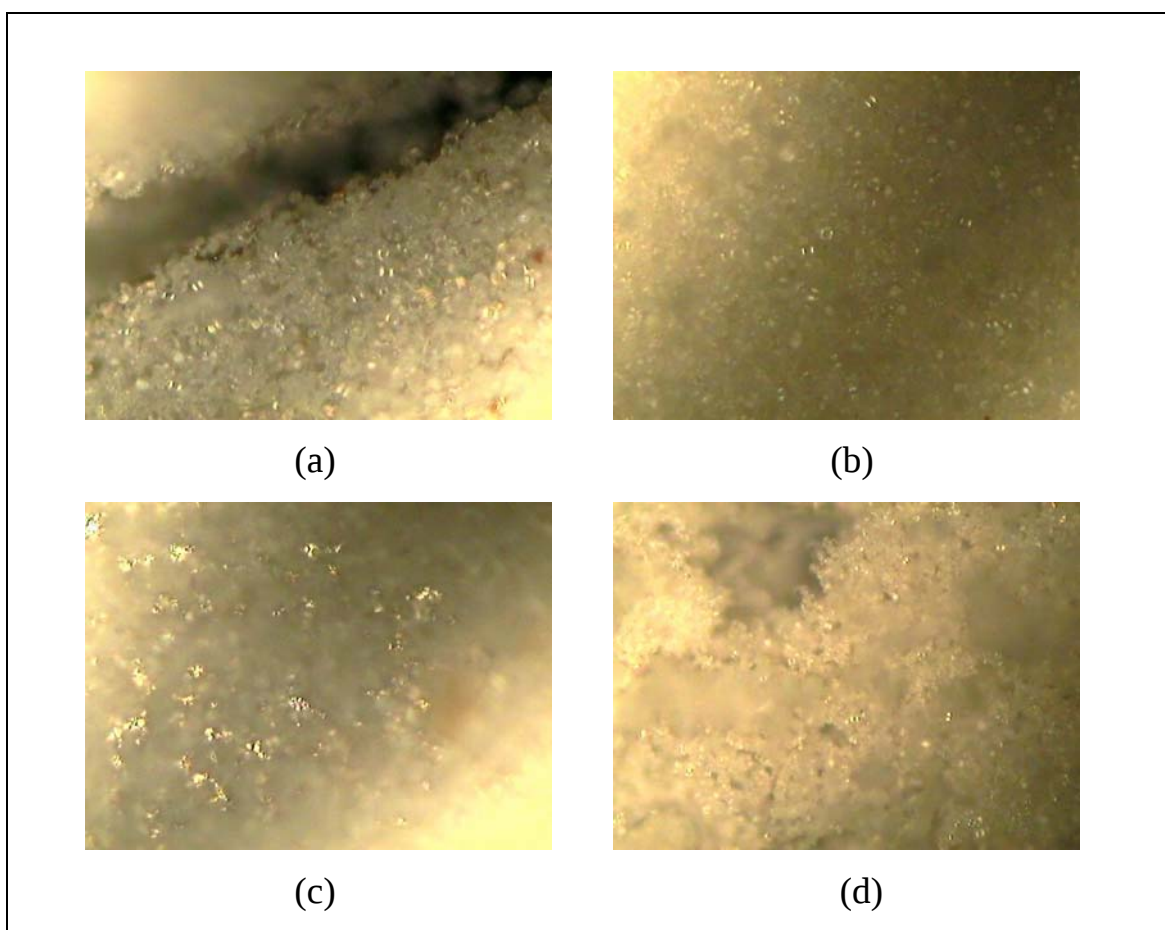


Figura N° 24. Imágenes de la microscopía óptica de los anillos empleados en el incremento de la temperatura, para incrustaciones de CaCO_3 a flujo continuo por 24 h. Superficie del anillo 20X (a), Superficie inicial del anillo 20X (b), Fondo del anillo 20X (c) y cristales extraídos de las superficie de los anillos 20X (d).

Luego de haber realizados todos los análisis de las propiedades físico-químicas y de haber realizado las pruebas de microscopía óptica, se generaron los siguientes resultados:

Para el manejo de la variable de flujo, se tuvo que a medida que se disminuía la velocidad de flujo se tuvieron una mayor formación de las incrustaciones de la siguiente manera:

Flujo de 5 L/min > Flujo de 7.5 L/min > Flujo de 10 L/min

Esto quiere decir que, para un flujo de 5 L/min se tienen una mayor formación de incrustaciones en relación a los flujos de 7.5 L/min y de 10 L/min, pero a su vez también se dan una mayor formación de incrustación en un flujo de 7.5 L/min en relación al de 10 L/min.

Realizando la misma discusión, pero ahora referente a la variación del pH, se tiene lo siguiente:

pH de 10 > pH de 8,5 > pH de 7,35

El pH a medida que se va tornando más básico, provoca que una mayor cantidad de sólidos presentes en la solución se deposite en las superficies con la que entran en contacto, razón por lo que a medida que se fue incrementando, se obtuvo una mayor cantidad de carbonato de calcio y sales depositadas en las paredes de los cupones. Como se observa en los valores de las pruebas realizadas, se dio una mayor formación para un pH igual a 10 que para los pH de 8,5 y 7,35, no obstante el pH de 8,5 generó una mayor formación en comparación con el pH de 7,35; todas estas conclusiones provienen de los resultados obtenidos de las diferencia de pesos de los cupones y de las evaluaciones de pH, conductividad y dureza cálcica.

Temperatura de 46 °C > Temperatura 36°C > Temperatura de 25 °C

Por ultimo se tiene que a medida que se realiza un incremento en la temperatura se genera un aumento en la formación de carbonato de calcio formado, por la simple razón de que cuando la temperatura aumenta, el dióxido de carbono se evapora, permitiendo que la incrustación se precipite y además, el agua caliente también se evapora y deja atrás minerales, generándose así las precipitaciones que conllevan a las incrustaciones.

Luego de realizados los estudios de las variables anteriores, se estudió una variable secundaria que ayuda a visualizar los objetivos establecidos, esta variable es el factor de obstrucción presente en las tuberías por donde circula el fluido, donde a un mayor factor de obstrucción presente en las tuberías, se tiene una mayor generación de carbonato de calcio depositado en las paredes y a medida que se ha dado inicio la incrustación el factor va aumentando, provocando un incremento proporcional a las incrustaciones.

CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en las pruebas realizadas en el estudio de los parámetros que favorecen la formación de incrustaciones, en este trabajo de grado, se enfocan las siguientes conclusiones:

- El equipo donde se llevan a cabo las pruebas a flujo continuo, permite el estudio de la formación de las incrustaciones, a diferentes flujos.
- El agua sintética preparada de acuerdo a la norma NACE TM0374, propicia las condiciones de concentraciones apropiadas para la formación de las incrustaciones en los cupones y tramos de tubería.
- El tiempo establecido de 24 horas para llevar a cabo los ensayos, es suficiente para que se de la formación de las incrustaciones en los metales empleados.
- A medida que se disminuye el flujo, por lo general flujos con poca turbulencia, se favorece la deposición de los minerales presentes en la solución.
- A medida que se va incrementando el pH de la solución, se va depositando un mayor número de cristales por unidad de tiempo
- Una mayor cantidad de hidróxido de sodio presente en la solución, genera una deposición más uniforme y compacta sobre la superficie del metal, lo que a su vez provoca la precipitación de otros compuestos presentes en el agua sintética.
- El estudio de la solubilidad según el equilibrio termodinámico de las reacciones que ocurren en el agua sintética, refleja que también pueden ocurrir precipitaciones de hidróxido de magnesio y de calcio.
- La formación de incrustación en la superficie del metal, genera las condiciones adecuada para que se genere la corrosión entre los cristales depositados y la superficie del metal.

- Un incremento en la temperatura, favorece a la precipitación de los cristales de carbonato de calcio sobre la superficie del metal, pero también aumenta la deposición de las sales presentes en la solución.
- El factor de obstrucción juega un papel primordial en la formación de la incrustación en las tuberías.
- La morfología presentada por los cristales a medida que solo se varía el flujo es de forma de aguja.
- La morfología presentada por los cristales a medida que se incrementa el pH, es de forma cúbica.
- El sistema empleado para los ensayos de formación de las incrustaciones, genera pérdida por la fricción de las tuberías y el material que constituye el cabezal de la bomba.

RECOMENDACIONES

Debido a todos los procesos donde se puede localizar la formación de las incrustaciones y a todas las condiciones, variables y parámetros que interviene en su formación se establecieron las siguientes recomendaciones:

- Realizar un estudio minucioso a partir de las variables establecidas en este trabajo de grado, que favorecen la formación de las incrustaciones, para generar la factibilidad de emplear un inhibidor que cohíba su formación.
- Establecer un sistema de bombeo que sea apto para trabajar, con soluciones que presenten concentraciones de ácidos o bases sin generar algún inconveniente en su empleo.
- Realizar análisis de microscopia electrónica de barrido, para verificar con mayor precisión la existencia de cristales y elementos que se encuentren en las piezas de estudio.
- Realizar un estudio más profundo con los resultados obtenidos, haciendo una representación de los puntos conseguidos y evaluar que tendencia teórica, es la que mejor representa a la generación de incrustaciones en las aguas de producción. Y de la misma manera, estudiar cual es la tendencia que se genera en el sistema de incrustamiento utilizado para realizar las pruebas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Al Nasser, W. N. y otros (2007). Determining kinetics of calcium carbonate precipitación by inline technique. Revista Chemical Engineering Science. Disponible: http://www.elsevier.com/wps/find/homepage.cws_home .
2. Andreo M. (2002). Dureza del agua. Disponible: <http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/DurezaAg.htm> [Consulta: 2008, abril 1].
3. ASTM Standards D1126-02 (Reapproved 2007). Standard Test Method for Hardness in Water.
4. ASTM Standards D1129-06a. Standard Terminology Relating to Water.
5. ARCE G., OMAR. (2008). Química del Agua. Disponible: <http://www.fcyt.umss.edu.bo/docentes/29/documentos/quimicaDelAgua.pdf> . [Consulta: 2008, Julio 6].
6. AWWA-WEF-APHA:Standard Methods for the Examination of Water and Waster. 20 Edition 1998.
7. Baker Petrolite. (1999, Febrero). *Formación e inhibición de las incrustaciones*. El Tigre, Venezuela.
8. Castillo Luis. (2008). Escalamiento tecnológico de un inhibidor de incrustaciones a base de gel de aloe vera para el aseguramiento de flujo en la industria del crudo y gas natural. Trabajo de grado de magíster no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
9. Copló, Mauricio. (2006). Tratamiento catalítico para incrustaciones calcáreas. <http://www.orbechile.cl/scaletron5.htm>. [Consulta: 2008, Enero 25].
10. Covenin 2408:86 Agua. Determinación de dureza total y calcio. Método volumétrico. Determinación de magnesio por cálculo.
11. Covenin 2534:2000 ISO/IEC 17025:99 Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración.

12. Crabtree Mike. La lucha contra las incrustaciones remoción y prevención. EEUU www.slb.com/media/services/resources/oilfieldreview/spanish99/aut99/p30_49.pdf [Consulta: 2008, Febrero 4].
13. García Huerta, D. A. 2004. Estudio de los factores involucrados en el lavado de latas destinadas al empaque de alimentos, y búsqueda de la minimización de su impacto en el tratamiento de aguas. Trabajo de grado de maestría no publicado, Universidad de las Américas Puebla. Disponible: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/leia/garcia_h_da/ [Consulta: 2008, marzo 25].
14. Gonzáles Lianeth. (2007). Evaluación de la eficiencia y capacidad de tres inhibidores fílmicos de corrosión para su empleo en tuberías de producción. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
15. Lipesa (1998). Tratamiento químico del agua. Impregraf. Segunda edición. Caracas.
16. Medina Josneilyz (2008) “Evaluación de los factores que influyen en la formación de incrustaciones en los pozos productores del campo Santa Rosa, área mayor Anaco este (Ama este)”. Trabajo especial de grado no publicado, Universidad Central de Venezuela, Caracas.
17. NACE INTERNATIONAL THE CORROSION SOCIETY (2001). Standard test method laboratory screening test to determine the ability of scale inhibitors to prevent the precipitation of calcium sulfate and calcium carbonate from solution (for oil and gas production systems) en NACE standard TM0374.
18. RAPIDMATIC 2000 (2007). Los principios de la formación de la incrustación y su eliminación con el rapidmatic. España.
19. Zhang, Y. y Dawe R. (1997). The kinetics of calcite precipitation from a high salinity water. Revista Applied Geochemistry, Vol. 13, pp. 177-184.

APÉNDICES

A continuación se presenta la norma NACE Standard TM0374-2001



NACE Standard TM0374-2001
Item No. 21208

Standard Test Method

Laboratory Screening Tests to Determine the Ability of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium Sulfate and Calcium Carbonate from Solution (for Oil and Gas Production Systems)

This NACE International standard represents a consensus of those individual members who have reviewed this document, its scope, and provisions. Its acceptance does not in any respect preclude anyone, whether he has adopted the standard or not, from manufacturing, marketing, purchasing, or using products, processes, or procedures not in conformance with this standard. Nothing contained in this NACE International standard is to be construed as granting any right, by implication or otherwise, to manufacture, sell, or use in connection with any method, apparatus, or product covered by Letters Patent, or as indemnifying or protecting anyone against liability for infringement of Letters Patent. This standard represents minimum requirements and should in no way be interpreted as a restriction on the use of better procedures or materials. Neither is this standard intended to apply in all cases relating to the subject. Unpredictable circumstances may negate the usefulness of this standard in specific instances. NACE International assumes no responsibility for the interpretation or use of this standard by other parties and accepts responsibility for only those official NACE International interpretations issued by NACE International in accordance with its governing procedures and policies which preclude the issuance of interpretations by individual volunteers.

Users of this NACE International standard are responsible for reviewing appropriate health, safety, environmental, and regulatory documents and for determining their applicability in relation to this standard prior to its use. This NACE International standard may not necessarily address all potential health and safety problems or environmental hazards associated with the use of materials, equipment, and/or operations detailed or referred to within this standard. Users of this NACE International standard are also responsible for establishing appropriate health, safety, and environmental protection practices, in consultation with appropriate regulatory authorities if necessary, to achieve compliance with any existing applicable regulatory requirements prior to the use of this standard.

CAUTIONARY NOTICE: NACE International standards are subject to periodic review, and may be revised or withdrawn at any time without prior notice. NACE International requires that action be taken to reaffirm, revise, or withdraw this standard no later than five years from the date of initial publication. The user is cautioned to obtain the latest edition. Purchasers of NACE International standards may receive current information on all standards and other NACE International publications by contacting the NACE International Membership Services Department, 1440 South Creek Drive, Houston, Texas 77084-4906 (telephone +1 [281]228-6200).

Reaffirmed 2001-03-15
Approved November 1974
Revised January 1990
Reaffirmed March 1995
NACE International
1440 South Creek Drive
Houston, Texas 77084-4906
+1 (281) 228-6200

ISBN 1-57590-124-2
© 2001, NACE International

Foreword

Scale is an adherent deposit of inorganic compounds precipitated from water onto surfaces. Most oilfield waters are brines containing large amounts of calcium salts. When calcium is deposited as calcium carbonate or calcium sulfate scale, a loss of production and increased maintenance expenses can result; therefore, effective scale inhibition is of primary importance to the oil producer.

Scale inhibitors can be used in many circumstances to control scale formation, thereby reducing production difficulties. Scale inhibitors are commercially available and are widely used in oil and gas production systems. The test methods in this standard are designed to provide a relative and quantitative measure of the abilities of scale inhibitors to prevent the precipitation of solids, a necessary and critical stage in the formation of scale. The laboratory screening tests described in this standard cannot and do not allow for the wide variation in water chemistry and system properties seen in field operations. As such they must only be regarded as a starting point in the evaluation of scale inhibitors. The existence and use of these methods allow for a uniform mode of collection of screening test results and facilitate discussion of the results by interested parties.

The test methods in this standard have been selected as a means of comparing, under the specified laboratory conditions, the effectiveness of scale inhibitors in preventing precipitation of calcium sulfate and calcium carbonate from solution. Because the prices of scale inhibitors change with time and may be unknown to the tester, no attempt has been made to dilute the scale inhibitor to a common cost base.

This standard was originally issued in 1974 by Task Group T-1D-9 and was revised in 1990 by Task Group T-1D-31, a component of Unit Committee T-1D on Corrosion Monitoring and Control of Corrosion Environments in Petroleum Production Operations. It was reviewed and reaffirmed in 1995 by members of T-1D, and in 2001 by members of Specific Technology Group (STG) 31 on Oil and Gas Production – Corrosion and Scale Inhibition. It is issued by NACE International under the auspices of STG 31.

In NACE standards, the terms *shall*, *must*, *should*, and *may* are used in accordance with the definitions of these terms in the *NACE Publications Style Manual*, 4th ed., Paragraph 7.4.1.9. *Shall* and *must* are used to state mandatory requirements. *Should* is used to state something considered good and is recommended but is not mandatory. *May* is used to state something considered optional.

**NACE International
Standard
Test Method**

**Laboratory Screening Tests to Determine the Ability
of Scale Inhibitors to Prevent the Precipitation of Calcium
Sulfate and Calcium Carbonate from Solution
(for Oil and Gas Production Systems)**

Contents

1. General.....	1
2. Calcium Sulfate Precipitation Test	1
3. Calcium Carbonate Precipitation Test.....	2
4. Percent Inhibition Calculation.....	4
References.....	4

Section 1: General

1.1 The test methods described in this standard are static laboratory screening tests designed to give a measure of the ability of scale inhibitors to prevent the precipitation of calcium carbonate and calcium sulfate from solution at 71°C (160°F).

1.2 These test methods are recommended only for ranking the performance of different scale inhibitors under laboratory conditions set by these methods. They are not intended to provide actual field treating rates.

1.3 Many factors, such as reaction kinetics, fluid velocity and composition, variable temperatures and pressures, scale adherence, and solids dispersion can significantly affect actual scale deposition under field conditions. Detailed consideration of these parameters is deemed to be

outside the scope of this standard. However, field conditions, field brine composition, and other variables noted above should be considered at some point in scale inhibitor evaluation prior to final scale inhibitor selection for field use.

1.4 Tests should be conducted at various scale inhibitor concentrations in order to obtain a better understanding of performance under laboratory conditions set by these methods. The scale inhibitor concentration required for a field application is likely to be different from that determined under these laboratory conditions.

1.5 This standard lists the necessary apparatus, reagents, and procedures for conducting these laboratory screening tests.

Section 2: Calcium Sulfate Precipitation Test

2.1 This section lists the apparatus, solutions, and procedure for conducting the calcium sulfate precipitation screening test.

2.2 Apparatus and Solutions

2.2.1 Constant-temperature water bath or forced-draft oven with the capability of maintaining the specified temperature within $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{F}$).

2.2.2 Clean and dust-free glass test cells (approximately 125-mL [4-oz] bottles with positive seals).

2.2.3 Synthetic brines prepared with distilled or deionized water, as follows:

2.2.3.1 Calcium-containing brine: 7.50 g/L NaCl (ACS⁽¹⁾ reagent grade); 11.10 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent grade).

2.2.3.2 Sulfate-containing brine: 7.50 g/L NaCl (ACS reagent grade); 10.66 g/L Na_2SO_4 (ACS reagent grade).

2.2.3.3 Note: Very small quantities of insoluble materials may remain after the specified reagents have completely dissolved. For consistency of results, solutions shall be filtered through a 0.45- μm filter.

2.2.4 Apparatus for reproducibly delivering 50 $\pm$ 0.5 mL, e.g., graduated cylinders or volumetric pipets.

2.2.5 One percent by weight (1 wt%) and 0.1 wt% dilutions of the as-received scale inhibitors to be tested, prepared with deionized water.

2.2.6 Graduated measuring pipets in the following sizes: 0.1, 0.5, and 1.0 mL.

2.2.7 Standard reagents and apparatus for determination of calcium concentration in accordance with ASTM⁽²⁾ D 511,¹ ASTM D 1126,² APHA⁽³⁾ *Standard Test Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Part 300),⁴ or another accepted test method.

2.3 Test Procedure

2.3.1 Pipet the desired amount of scale inhibitor into each test cell using the 1 wt% and 0.1 wt% dilutions. The 0.1 wt% dilution shall be used for tests in which scale inhibitor loadings are less than 10 mg/L. Run duplicates of each concentration.

⁽¹⁾ American Chemical Society (ACS), 1155 16th St. NW, Washington, DC 20003.

⁽²⁾ American Society for Testing and Materials (ASTM), 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428.

⁽³⁾ American Public Health Association (APHA), 1015 St. NW, Washington, DC 20005.

TM0374-2001

2.3.2 Prepare duplicate blanks as follows:

2.3.2.1 Set aside two samples of the calcium-containing brine (50 mL each). Determine the calcium ion concentration of the blanks before precipitation in accordance with Paragraph 2.3.8 and divide each value by 2.

2.3.2.2 Prepare and handle the blanks after precipitation as described in Paragraphs 2.3.3 through 2.3.8, but do not include a scale inhibitor.

2.3.3 Add 50 mL of sulfate-containing brine to the test cell and mix well. Add 50 mL of calcium-containing brine to the test cell.

2.3.4 Cap the test cell immediately and agitate to mix the brines and the scale inhibitor thoroughly.

2.3.5 Place all test cells and blanks in a forced-draft oven or immerse to 75% of their lengths in a water bath at $71 \pm 1^\circ\text{C}$ ($160 \pm 2^\circ\text{F}$) for 24 hours.

2.3.6 Remove the test cells after the 24-hour exposure and avoid agitation. Allow the test cells to cool to $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ($77 \pm 9^\circ\text{F}$) for a time not to exceed two hours.

2.3.7 Pipet 1 mL of the test brine to a suitable vessel, avoiding the transfer of calcium sulfate crystals, and dilute with distilled water, deionized water, or as otherwise specified in the calcium determination method to be used.

2.3.8 Determine the calcium ion concentration by procedures given in ASTM D 511, ASTM D 1126, *APHA Standard Test Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Part 300), or another accepted test method. NOTE: Calcium ion concentration values for duplicate test samples often differ by 2% or more. A 5% difference is considered unacceptable and shall be cause for rerunning the test.

2.3.9 Report the average of the duplicate calcium ion concentration values as mg/L calcium sulfate retained in solution for each inhibitor test concentration and the blank.

2.3.10 Percent inhibition may be calculated in accordance with Paragraph 4.1 and reported.

2.3.11 Representative data from the evaluation of three scale inhibitors are given in Table 1. These data are examples only and do not reflect experimental precision. These data indicate that scale inhibitor A is most effective. Note: Costs of the scale inhibitors have not been considered.

TABLE 1—Calcium Sulfate Retained in Solution (as Calcium Sulfate, mg/L)

Scale Inhibitor	1 mg/L	3 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L
A	5,140	5,140	5,140	5,140	5,140
B	4,080	4,352	4,896	5,068	5,140
C	4,896	5,103	5,140	5,140	5,140

Blank (after precipitation): 3,808 mg/L

Blank (before precipitation): 5,140 mg/L

Section 3: Calcium Carbonate Precipitation Test

3.1 This section lists the apparatus, solutions and procedure for conducting the calcium carbonate precipitation screening test.

3.2 Apparatus and Solutions

3.2.1 A regulated source of carbon dioxide (CO_2). All recognized grades of CO_2 are suitable for this test.

3.2.2 Constant-temperature water bath or forced-draft oven with the capability of maintaining the specified temperature within $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{F}$).

3.2.3 Clean and dust-free glass test cells (approximately 125-mL [4-oz] bottles with positive seals). Caution: The amount of vapor space above the test solutions in Paragraph 3.3.5 will affect the test results. To maximize the validity and reproducibility of test results, choose test cells that vary in capacity (volume) when sealed by 5% or less; that is, $V_r = V \pm 0.025 V$, where V_r equals the desired range of test cell capacities and V equals the mean test capacity.

3.2.4 Fritted-glass gas dispersion tube(s) (medium or coarse porosity rating).

3.2.5 Synthetic brines prepared with distilled or deionized water, as follows:

3.2.5.1 Calcium-containing brine: 12.15 g/L $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent grade); 3.68 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACS reagent grade); 33.0 g/L NaCl (ACS reagent grade).

3.2.5.2 Bicarbonate-containing brine: 7.36 g/L NaHCO_3 (ACS reagent grade); 33.0 g/L NaCl (ACS reagent grade).

3.2.5.3 Note: Very small quantities of insoluble materials may remain after the specified reagents have completely dissolved. For consistency of results, the solutions shall be filtered through a 0.45- μm filter.

3.2.6 Apparatus for reproducibly delivering 50 ± 0.5 mL, e.g., graduated cylinders or volumetric pipets.

3.2.7 One percent by weight (1 wt%) and 0.1 wt% dilutions of the as-received scale inhibitors to be tested, prepared with deionized water.

3.2.8 Graduated measuring pipets in the following sizes: 0.1, 0.5, and 1.0 mL.

3.2.9 Standard reagents and apparatus for determination of calcium concentration in accordance with ASTM D 511, ASTM D 1126, *APHA Standard Test Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Part 300), or another accepted test method.

3.3 Test Procedure

3.3.1 Pipet the desired amount of inhibitor into each test cell using the 1 wt% and 0.1 wt% dilutions. The 0.1 wt% dilution shall be used for tests in which scale inhibitor loadings are less than 10 mg/L. Run duplicates of each concentration.

3.3.2 Prepare duplicate blanks as follows:

3.3.2.1 Set aside two samples of the calcium-containing brine (50 mL each). Determine the calcium ion concentration of the blanks before precipitation in accordance with Paragraph 3.3.9 and divide each value by 2.

3.3.2.2 Prepare and handle the blanks after precipitation according to Paragraphs 3.3.3 through 3.3.9, but do not include a scale inhibitor.

3.3.3 Saturate both the calcium- and bicarbonate-containing brines with CO_2 immediately before using. Accomplish saturation at room temperature by

bubbling CO_2 through a fritted-glass gas dispersion tube immersed to the bottom of the container. A rate of 250 mL/min of CO_2 for 30 minutes will be sufficient to saturate up to 1 L of each brine simultaneously. A tee may be used to split the gas flow for this purpose.

3.3.4 Add 50 mL of bicarbonate-containing brine to the test cell and mix well. Add 50 mL of calcium-containing brine to the test cell.

3.3.5 Cap the test cell immediately and agitate to mix the brines and the scale inhibitor thoroughly. The test cells must be capped tightly to avoid loss of CO_2 . Note: Pressure will build in the test cells as the CO_2 -saturated test brine approaches and reaches the test temperature. Rupture of the test cells has not been reported, yet it is a potential hazard associated with this test procedure. Safety precautions must be employed to address this potential hazard. Also, an improperly sealed test cell may lead to pressure release, a resulting test brine compositional change, and an invalid test result.

3.3.6 Place all test cells and blanks in a forced-draft oven or immerse to 75% of their lengths in a water bath at $71 \pm 1^\circ\text{C}$ ($160 \pm 2^\circ\text{F}$) for 24 hours.

3.3.7 Remove the test cells after the 24-hour exposure and avoid agitation. Allow the test cells to cool to $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ($77 \pm 9^\circ\text{F}$) for a time not to exceed two hours.

3.3.8 Pipet 1 mL of the test brine to a suitable vessel, avoiding the transfer of calcium carbonate crystals, and dilute with distilled water, deionized water, or as otherwise specified in the calcium determination method to be used.

3.3.9 Determine the calcium ion concentration by procedures given in ASTM D 511, ASTM D 1126, *APHA Standard Test Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Part 300), or another accepted test method. NOTE: Calcium ion concentration values for duplicate test samples often differ by 2% or more. A 5% difference is considered unacceptable and shall be cause for rerunning the test.

3.3.10 Report the average of the duplicate calcium concentration values as mg/L calcium carbonate retained in solution for each inhibitor test concentration and the blank.

3.3.11 Percent inhibition may be calculated in accordance with Paragraph 4.1 and reported.

3.3.12 Representative data from the evaluation of three scale inhibitors are given in Table 2. These data are examples only and do not reflect experimental precision. These data indicate that scale inhibitor C is most effective. Note: Costs of the scale inhibitors have not been considered.

TABLE 2—Calcium Carbonate Retained in Solution (as Calcium Carbonate, mg/L)

Scale Inhibitor	1 mg/L	3 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	20 mg/L
A	3,000	3,400	3,800	4,000	4,140
B	3,500	4,000	4,100	4,100	4,100
C	3,600	4,140	4,140	4,140	4,140

Blank (after precipitation): 2,600 mg/L

Blank (before precipitation): 4,140 mg/L

Section 4: Percent Inhibition Calculation

4.1 Percent inhibition values may be calculated as shown in Equation (1):

$$\% \text{ Inhibition} = \frac{C_a - C_b}{C_c - C_b} \times 100 \quad (1)$$

Where:

C_a = Ca^{2+} concentration in the treated sample after precipitation

C_b = Ca^{2+} concentration in the blank after precipitation

C_c = Ca^{2+} concentration in the blank before precipitation

4.2 Caution: The percent inhibition calculation is for comparative purposes only. It is not intended to reflect the ability of a particular scale inhibitor to prevent scaling in a field application.

References

1. ASTM D 511 (latest revision), "Standard Test Methods for Calcium and Magnesium in Water" (West Conshohocken, PA: ASTM).

2. ASTM D 1126 (latest revision), "Standard Test Method for Hardness in Water" (West Conshohocken, PA: ASTM).

3. APHA, *Standard Test Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Part 300) (Washington, DC: APHA).

A continuación se presenta la constante empleada para el cálculo del pH de saturación en función de la temperatura.

Tabla 16. Constante A para el cálculo del pH de saturación.

Constante A vs Temperatura		
Constante A (como función de la temperatura del agua)		
°C	°F	Constante
0	32	2,6
4	39,2	2,5
8	46,4	2,4
12	53,6	2,3
16	60,8	2,2
20	68	2,1
25	77	2,0
30	86	1,9
40	104	1,7
50	122	1,55
60	140	1,4
70	158	1,2
80	176	1,15

A continuación se presenta la constante empleada para el cálculo del pH de saturación en función de los sólidos totales disueltos.

Tabla 17. Constante B para el cálculo del pH de saturación.

Constante B vs. Sólidos totales disueltos	
Constante B (como función de los sólidos disueltos)	
Total de sólidos disueltos (ppm)	Constante
0	9,7
100	9,77
200	9,83
400	9,86
800	9,89
1.000	9,90