

## Velocidad de polimerización en salmuera supersaturada en sílice

**Esteban Rodríguez, Fernando Ocampo, Scherezade Díaz y Brian Lovelock**

Grupo Dragón, km 12 Carretera Chapalilla-Compostela, San Pedro Lagunillas. C.P. 63800, Nayarit, México. Correos: [ejrodriguezpi@gdragon.com.mx](mailto:ejrodriguezpi@gdragon.com.mx), [focampo@gdragon.com.mx](mailto:focampo@gdragon.com.mx), [asdiaz@gdragon.com.mx](mailto:asdiaz@gdragon.com.mx), [brian.lovelock2@jacobs.com](mailto:brian.lovelock2@jacobs.com)

### RESUMEN

En febrero de 2016 el campo geotérmico del Domo San Pedro (DSP), ubicado en San Pedro Lagunillas, Nayarit, contaba con cinco pozos productores y dos reinyectores. El principal pozo productor, SP-01, se alimenta de un yacimiento extremadamente caliente (cerca de 340°C), por lo que su contenido de sílice ronda las 1250 ppm muestreados a 12.5 barg. Esto representa un serio problema de deposición de sílice en la salmuera a presión atmosférica, pues esta tiende a precipitar rápidamente. Para definir la mejor manera de disponer de esa salmuera supersaturada, se diseñó y ejecutó un experimento para determinar la velocidad de polimerización de sílice en los pozos SP-01 y SP-05. En el pozo SP-01 se encontró que la sílice polimeriza casi por completo tras apenas 10 minutos a temperaturas por debajo de la de ebullición, independientemente del pH. Si la salmuera se mantiene a aproximadamente 165°C, se extiende el tiempo de polimerización hasta 30 minutos a pH neutro o de 5.4, pero se retrasa hasta 90 minutos si se regula el pH a 4.6. En el caso del pozo SP-05, cuyo contenido de sílice está en alrededor de 850 ppm medidos a 7.8 barg, la polimerización se retrasa al menos 90 minutos si la salmuera se mantiene a temperatura de aproximadamente 170°C y sin control de pH. Estas pruebas han servido de base para el diseño del sistema de reinyección en caliente que dispondrá de toda la salmuera del campo en el transcurso de 2017.

*Palabras clave:* Composición química del fluido, Domo San Pedro, precipitación de sílice, inyección en caliente, pozo SP-01, pozo SP-05.

### Polymerization rate of brine supersaturated in silica

### ABSTRACT

In February 2016, the Domo San Pedro geothermal field (DSP), located in San Pedro Lagunillas, Nayarit, had five production wells and two reinjection wells. The main production well, SP-01, produces from a high temperature reservoir (about 340°C), which yields a silica content around 1250 ppm when sampled at 12.5 barg. This represents a serious silica deposition problem after the brine has flashed to atmosphere, because it tends to deposit quickly. To define the best strategy for disposing of the supersaturated brine, a series of polymerization tests were designed and executed to determine the rate of polymerization of silica in wells SP-01 and SP-05. In well SP-01, the tests showed that silica polymerizes almost complete after only 10 minutes at temperatures below boiling, regardless the pH. If the brine is kept at approximately 165°C, the beginning of polymerization is delayed for up to 30 minutes at neutral pH or slightly acidic (5.4), but is delayed up to 90 minutes if the pH is lowered to 4.6. In the case of well SP-05, whose silica content is around 850 ppm when sampled at 7.8 barg, polymerization is delayed for at least 90 minutes if the brine is kept at approximately 170°C and without acid dosing to lower the pH. These tests have been the base for the design of a hot reinjection system which will dispose of the entirety of the brine produced in the field sometime in 2017.

*Keywords:* Fluid chemical composition, Domo San Pedro, silica deposition, hot reinjection, well SP-01, well SP-05

## 1. INTRODUCCIÓN

En aguas geotérmicas por encima de 150°C, la solubilidad de sílice está determinada por la solubilidad del cuarzo (Ellis y Mahon, 1977), la cual aumenta con la temperatura, como se muestra en la Figura 1. Por esta razón, cuando el agua geotérmica rica en sílice sale a presión atmosférica la combinación de enfriamiento y aumento de la concentración de sílice por pérdida de vapor puede resultar en una sobresaturación con respecto a sílice amorfa. Esta sobresaturación lleva a la sílice a precipitar, ocasionando problemas de deposición en canales abiertos, tuberías, cárcamos de reinyección, bombas de reinyección, etc.

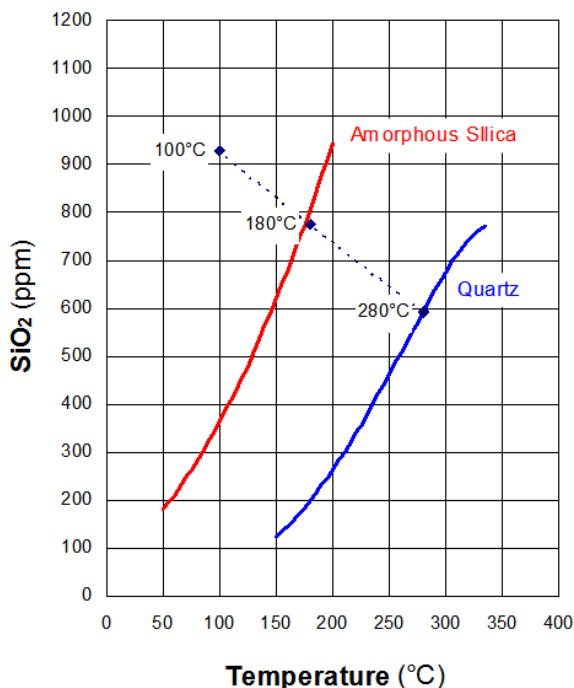


Figura 1. Solubilidad de sílice (Fournier y Potter, 1982)

La sílice presente en la salmuera geotérmica se encuentra en forma monomérica como  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  y polimeriza a través de una serie de reacciones que involucran diversas formas de ácido silícico. La velocidad de polimerización de una solución sobresaturada depende de varios factores: grado de sobre-saturación, pH de la solución, temperatura, presencia de material silícico coloidal o particulado y concentración de iones (Ellis y Mahon, 1977). Si la salmuera tiene una sobresaturación excesiva, la polimerización será inmediata, pero puede ser retrasada mediante una reducción del pH. La práctica común para evitar deposición de sílice es evitar la polimerización, sea manteniendo la salmuera a alta presión y temperatura o bien reduciendo el pH, tradicionalmente mediante la dosificación de ácidos fuertes. Esto presenta ciertos riesgos debido a la peligrosidad de la materia prima y a la precisión con la que se debe dosificar el ácido para alcanzar un pH óptimo (Lovelock, 2015).

Un indicador útil para conocer el grado de saturación de sílice es el Índice de Saturación de Sílice (ISS), el cual se define como:

$$\text{ISS} = \frac{[\text{SiO}_2]_{\text{monomérica}}}{[\text{SiO}_2]_{\text{amorfaSoluble}}} \quad (1)$$

Según esta definición, un ISS superior a 1 indica una solución sobresaturada respecto a la sílice amorfa soluble.

El campo geotérmico del Domo San Pedro (DSP) cuenta actualmente con un sistema de reinyección en frío, descargando la salmuera proveniente de los silenciadores a cárcamos de contención, donde el agua inevitablemente se enfría antes de ser reinyectada. Es en estos puntos donde la sílice comienza a precipitar, presentando un serio problema en cárcamos y demás instalaciones superficiales.

No todos los pozos tienen el mismo contenido de sílice, pues este depende de su temperatura de aporte. La zona NW es extremadamente caliente, por lo que su contenido de sílice ronda los 1300 ppm y, al descender su presión hasta la atmosférica, tiende a precipitar rápidamente, con un ISS de aproximadamente 4.5 a esta presión. En la zona SE (donde está el pozo SP-05), el problema no es tan severo, siendo su temperatura de aporte y contenido de sílice considerablemente menor.

Para definir la estrategia de reinyección a seguir en el DSP, evaluando tanto la reinyección en caliente como en frío, se diseñó y ejecutó una prueba de velocidad de polimerización de sílice en ambas áreas: la NW con el pozo SP-01 (~340°C, 1250 ppm muestreados a 12.5 bar<sub>g</sub>) y la SE en el pozo SP-05 (850 ppm muestreados a 10 bar<sub>g</sub>). Se realizaron pruebas de deposición para saber si esta salmuera con alto contenido de sílice polimérica podría ser estabilizada (previniendo así su coagulación) mediante acidificación o con dosificación de dispersantes, previamente a su reinyección. Estas pruebas no fueron exitosas.

## **2. DISEÑO EXPERIMENTAL Y DE MUESTREO**

Se diseñaron y ejecutaron dos tipos de pruebas de polimerización de sílice, con el objetivo de cuantificar cuán rápido ocurre la polimerización dependiendo del sistema a elegir: a alta presión (reinyección en caliente) y a presión atmosférica (reinyección en frío). Las pruebas se duplicaron sin y con control de pH para distinguir el efecto de este parámetro en la polimerización. Así mismo, todas ellas se repitieron en los pozos SP-01 y SP-05 del DSP, con el objetivo de analizar todas las áreas del campo. Cada muestra recolectada se analizó usando el método fotométrico de molibdato de amonio para cuantificación de sílice soluble (monomérica). El tiempo de cada prueba se diseñó para durar entre 1-1.5 horas, siendo este el tiempo estimado de residencia de la salmuera en el campo, antes de que se reinyecte. Estas pruebas se llevaron a cabo a finales de febrero de 2016.

### **2.1 Velocidad de polimerización a presión atmosférica sin y con control de pH**

Para conocer el inicio de la polimerización a presión atmosférica y sin control de pH se tomó una muestra de salmuera del tanque de agua del separador de cada pozo. El primer experimento almacenó la salmuera en un termo de acero inoxidable, pero la temperatura cayó rápidamente por lo que se decidió, para pruebas subsecuentes, usar una botella de polietileno sumergida en baño-maría con agua hirviendo. Para todas las muestras, se tomó una alícuota de 10 ml a intervalos de 10-20 minutos y se almacenó en una botella de polietileno que contenía 10 ml de agua destilada y 2 gotas de HCl al 50% para preservar la fracción monomérica de sílice para su análisis posterior. En el caso de las muestras con control de pH, la salmuera tomada del tanque de agua se almacenó en una botella de polietileno a la que se añadió buffer de ácido acético y acetato de sodio.

### **2.2 Velocidad de polimerización a presión de separación sin y con control de pH**

En estas pruebas, se tomó una muestra de salmuera del tanque de agua del separador de cada pozo. La muestra se almacenó en un recipiente diseñado para mantener la presión, como se muestra en la Figura 2. La salmuera se almacena en un recipiente interno de retención mientras que se recircula salmuera ‘fresca’ por fuera de este recipiente para garantizar que la muestra no se enfríe. A intervalos de 15 minutos se tomó una alícuota de 10 ml y se almacenó en una botella de polietileno con 10 ml de agua destilada y 2 gotas de HCl al 50% para su posterior análisis. En el caso de las muestras con control de pH, se le agregó buffer de ácido acético/acetato de sodio al recipiente interno.

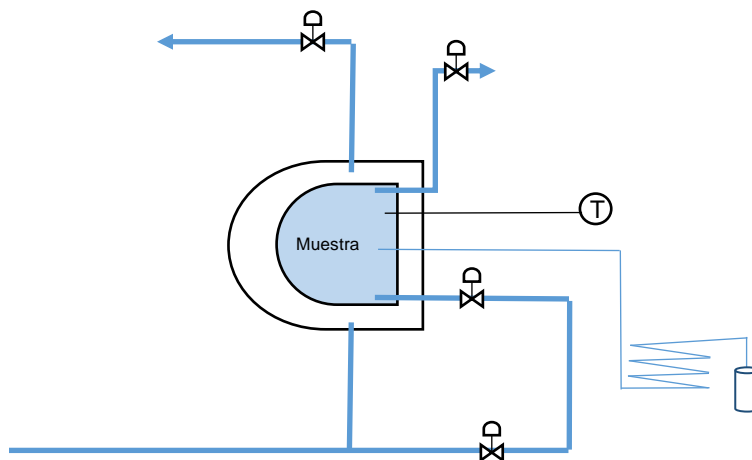


Figura 2. Esquema de muestreo a alta presión.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de estas pruebas se detallan a continuación.

#### 3.1 Velocidad de polimerización a presión atmosférica sin control de pH en el Pozo SP-01

En esta prueba la muestra se almacenó en un termo de acero inoxidable sumergido en baño-maría, con agua hirviendo, pero no hubo suficiente transferencia de calor para mantener la temperatura constante. Como se observa en la Figura 3, la sílice monomérica en la muestra cayó de 1255 ppm a 443 ppm tras apenas 15 minutos (el ISS pasó de 3.67 a 1.55). Debido a esto, se decidió proceder directamente a una prueba con control de pH y no repetir la misma prueba.

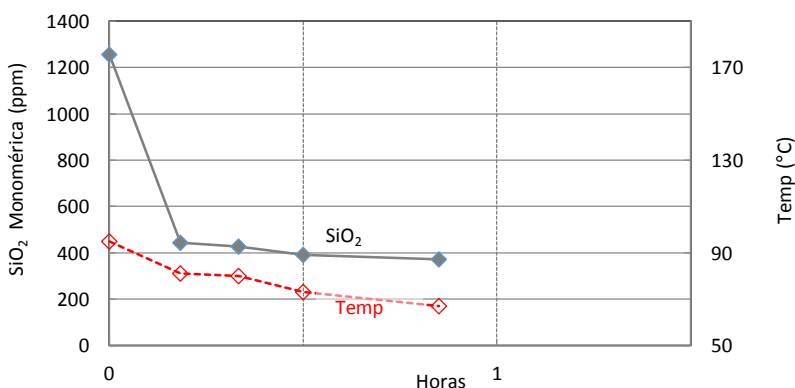


Figura 3: Corrida 1, SP-01 a Presión Atmosférica (pH=6.7)

### 3.2 Velocidad de polimerización a presión atmosférica con control de pH en el Pozo SP-01

En esta prueba se mejoró la transferencia de calor, recolectando la salmuera en una botella de polietileno de 250 ml y colocándola en baño-maría. Además, se añadió 0.5 ml de un buffer de ácido acético/acetato de sodio con pH 4.6 para acidificar la muestra. Como se muestra en la Figura 4, el pH más bajo incrementó el tiempo en el que ocurrió la precipitación de la sílice monomérica, bajando de 1500 ppm a 1320 ppm en 30 minutos. Para la temperatura a la que se mantuvo la muestra, el ISS cayó de 4.78 a 4.62 en 30 minutos, y luego a 1.86 en 60 minutos.

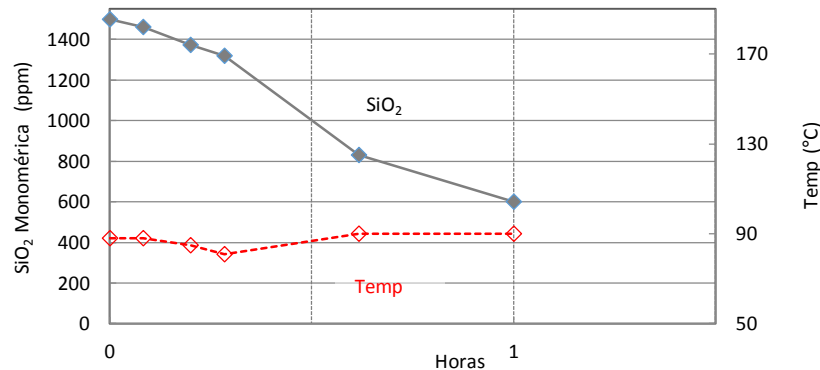


Figura 4. Corrida 2, pozo SP-01 a presión atmosférica (pH=4.6).

### 3.3 Velocidad de polimerización a presión de separación sin control de pH en el Pozo SP-01

Habiendo observado el comportamiento de la sílice, con y sin control de pH, a presión atmosférica, se procedió a realizar una prueba manteniendo la salmuera a presión de separación, en este caso, entre 160°C y 170°C durante 90 minutos. La caída de sílice monomérica no fue tan drástica como en las pruebas anteriores. De hecho, se mantuvo prácticamente constante los primeros 15 minutos de la prueba, como muestra la Figura 5. Debido a la temperatura a la que se mantuvo la muestra, el ISS fue más bajo, iniciando en 1.76 y finalizando 1.18.

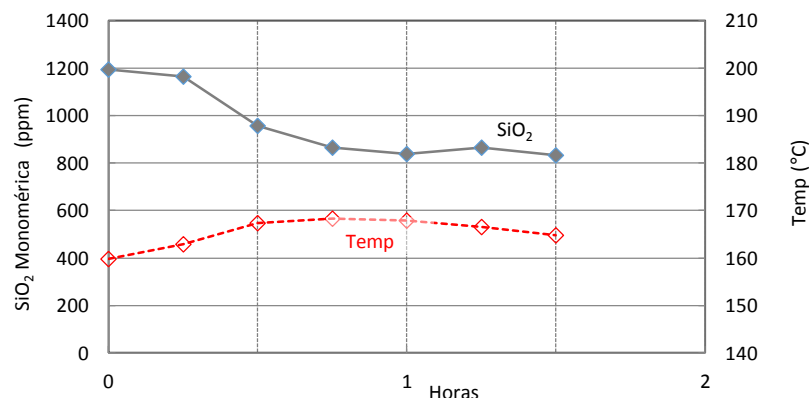


Figura 5. Corrida 3, pozo SP-01 a presión de separación (pH=6.5).

### 3.4 Velocidad de polimerización a presión de separación con control de pH en el Pozo SP-01

Para reducir el pH de esta muestra se añadió 1 ml del buffer de ácido acético/acetato de sodio con pH 4.6 al recipiente presurizado, antes del muestreo. Con un pH levemente más bajo, se observa cómo la sílice se mantiene en forma monomérica al menos durante los primeros 30 minutos, como se muestra en la Figura 6. Tras 90 minutos de análisis, el ISS bajó de 1.83 a 1.12. Cabe mencionar que durante la muestra se percibía un fuerte olor a ácido acético. Se sospecha que el buffer agregado pudo haberse volatilizado al entrar en contacto la superficie caliente de la cámara de retención y por eso el pH no descendió tanto.

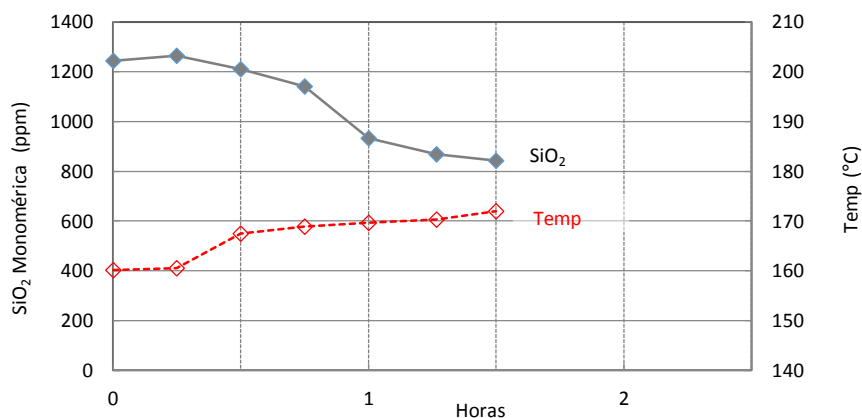


Figura 6. Corrida 4, pozo SP-01 a presión de separación (pH=5.3).

Tomando en cuenta la volatilización del buffer en la prueba anterior, se decidió correr otra disminuyendo aún más el pH de la muestra, agregando 4 ml del mismo buffer. El resultado de esta muestra se observa en la Figura 7. El pH bajó a 4.6 y eso fue suficiente para mantener constante la sílice monomérica hasta por 90 minutos. La temperatura no alcanzó los 170°C como en otras ocasiones y se sospecha que la cause fue un bloqueo de sílice en la válvula de 3 pulgadas en donde se conectó el equipo de alta presión. El ISS osciló entre 1.84 y 1.73.

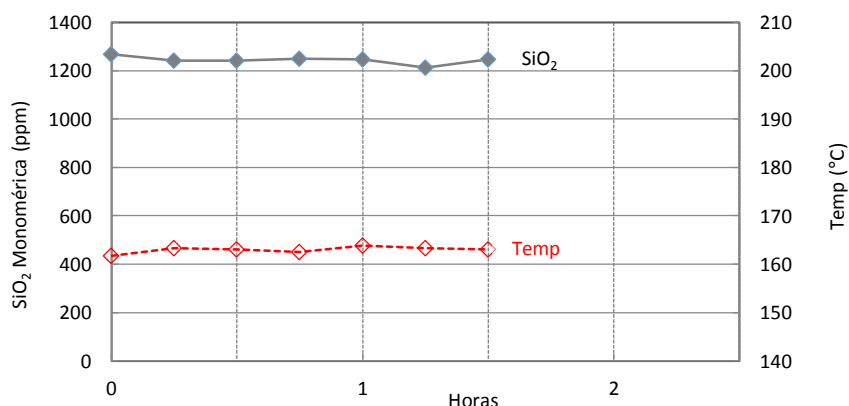


Figura 7. Corrida 6, pozo SP-01 a presión de separación (pH=4.6).

### 3.5 Velocidad de polimerización a presión atmosférica sin control de pH en el Pozo SP-05

La primera prueba ejecutada en el pozo SP-05 se realizó a presión atmosférica y sin tener un pH ácido. Los resultados, mostrados en la Figura 8, indican que a pesar de no tener un contenido de sílice tan alto como en el pozo SP-01, la sílice aún se encuentra sobresaturada y polimeriza rápidamente, cayendo de 975 ppm a 408 ppm en 15 minutos. El ISS, por su lado, bajó de 2.96 a 1.22 en ese mismo intervalo de tiempo.

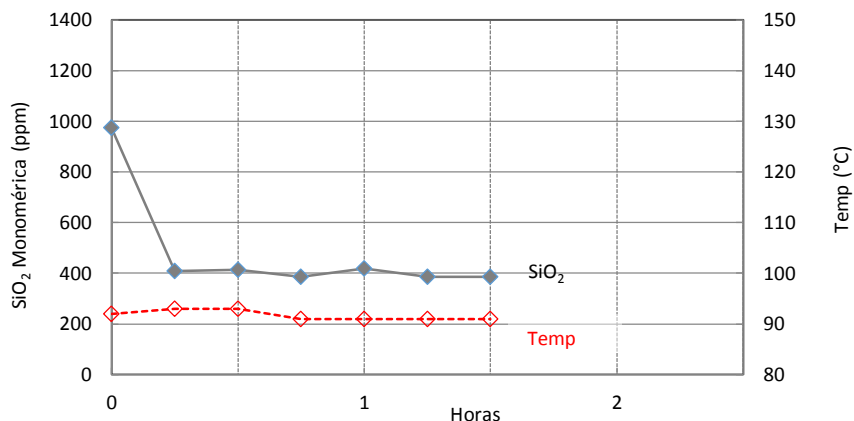


Figura 8. Corrida 6, pozo SP-05 a presión atmosférica (pH=8.1).

### 3.6 Velocidad de polimerización a presión de separación sin control de pH en el Pozo SP-05

La última prueba se realizó manteniendo la muestra de salmuera a la presión de separación, sin control de pH. Como se muestra en la Figura 9, tras 105 minutos de retención a 170°C, la sílice monomérica no se redujo. El ISS de en este caso osciló entre 1.10 y 1.20.

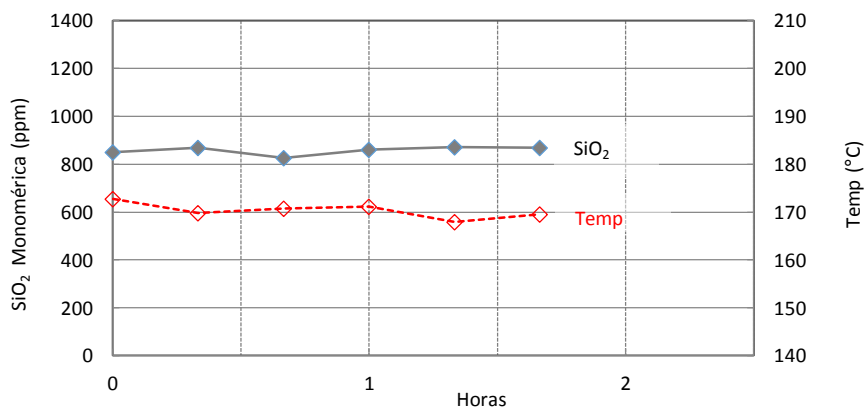


Figura 9. Corrida 7, pozo SP-05 a presión de separación.

## 4 CONCLUSIONES

En la salmuera del pozo SP-01, perteneciente a la zona más caliente del DSP, la sílice polimeriza casi instantáneamente al ser flasheada a la atmósfera. De hecho, según otras pruebas realizadas posteriormente, se encontró que polimeriza en menos de 3 minutos. Si la salmuera de este mismo

pozo se mantiene a presión y temperatura de separación, aproximadamente 170°C, la polimerización se retrasa al menos 15 minutos. No obstante, este no es un tiempo suficiente para transportar la salmuera hasta el punto de reinyección, con el consecuente riesgo de precipitación de sílice en tuberías y cárcamos. Sin embargo, acidificando la salmuera hasta un pH de aproximadamente 4.6 se retrasa el proceso de polimerización y por lo tanto el de deposición, durante al menos 90 minutos. Por otra parte, la salmuera del pozo SP-05, que no tiene una concentración inicial de sílice tan alta, puede reinyectarse en caliente sin necesidad de acidificarla para evitar su polimerización.

Estas pruebas fueron la base para proponer un sistema de reinyección en caliente en el campo del DSP. En este sistema toda la salmuera producida en el campo dejará de ser flasheada a la atmósfera para mantenerse presurizada hasta llegar al pozo de reinyección, donde la presión y temperatura del yacimiento minimizarán la deposición de la sílice.

## REFERENCIAS

Ellis, A.J., and W.A.J. Mahon, 1977. *Chemistry and Geothermal Systems*. Academic Press, Inc.

Fournier, R.O., and R.W. Potter II, 1982. A Revised and Expanded Silica (Quartz) Geothermometer. *Geothermal Resources Council Bulletin*, Vol. 11.

Lovelock, B., 2015. Acetic Acid Buffers for pH Control. *Proceedings World Geothermal Congress*, Melbourne, Australia, 19-25 April 2015.