



461920  
⑩ ES ⑪ NUMERO ⑫ A1  
⑬ FECHA DE PRESENTACION  
26 ABR. 1977

461920

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES: ③② NUMERO	③③ FECHA	③④ PAIS
76 26592	3 Septiembre 1976	Francia

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D, E21B//C11B.	---

⑤④ TITULO DE LA INVENCION

**"Procedimiento de deshidratación parcial de barros residuales"**

⑦① SOLICITANTE (S)

**SOCIETE NATIONALE ELF AQUITAINE (PRODUCTION)**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**Tour Aquitaine, 92400 Courbevoie, Francia**

⑦② INVENTOR (ES)

**Bernard Tramier y Michel Guillerme**

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE

**M. Curell Suñol**

3184-B-219  
EX-FR

BAD ORIGINAL

PATENTE DE INVENCION

por VEINTE años

solicitada en España a favor de SOCIETE NATIONALE ELF  
AQUITAINE (PRODUCTION), de nacionalidad francesa, domiciliada  
en Four Aquitaine, 92400 Combevoie, Francia, por "Proce-  
dimento de deshidratación parcial de barros residuales",  
con prioridad de la solicitud francesa 76 26592 de fecha  
3 Septiembre 1976. - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. En invención tiene por objeto un tratamiento de  
los barros residuales de perforaciones del suelo, más espe-  
cialmente de perforaciones efectuadas en la búsqueda de hi-  
drocarburos. La invención prevé un tratamiento de deshidra-  
tación parcial de dichos barros para hacer posible la expul-

sión de estos últimos a la naturaleza. - - - - -

5. Cuando se procede a la perforación del suelo con el fin de encontrar una capa de petróleo o de gas natural, cantidades relativamente grandes de barro, formado por el líquido inyectado en el pozo de perforación, deben ser eliminadas. Estos barro contienen adyuvantes especiales, coagulados, utilizados en esta operación, así como elementos del suelo, particularmente compuestos de Si, Al, Ca, Mg, Fe, etc., y diversas materias orgánicas. Los mismos son por este hecho muy diferentes de los barro de oleoca y no pueden por tanto ser tratados por la técnica clásica, aplicada corrientemente a estos últimos. - - - - -

10.

15. En efecto, los barro de perforación son más viscosos y más hidrófilos, de estructura muy coloidal y tixotrópica. Son esencialmente minerales y contienen hidrocarburos, mientras que los barro urbanos son sobre todo orgánicos. En regiones desérticas, los barro de perforaciones son vertidos en huecos o concavidades, para formar unos cenagales; sin embargo, las propiedades fisicoquímicas de estos barro hacen que los cenagales no se solidifiquen nunca completamente por evaporación natural, sino que constituyen un depósito fangoso, conocido con el nombre de "floc". Este último presenta peligro de hundimiento para personas y animales, a causa de sus propiedades reológicas, que le hacen comparable a la arena movediza. Este tipo de cenagales no...

20.

25.

1. pueden por tanto ser dejados en la naturaleza, en regiones habitadas. Los medios conocidos, propuestos hasta el presente, para la supresión de dichos cenagales, son de una ejecución más o menos difícil y costosa; es particularmente el caso del transporte de los depósitos de floc hacia una estación de tratamiento, como la de las operaciones de solidificación o de incineración. - - - - -

10. Dado el gran contenido de agua de los barros en cuestión, contenido que puede sobrepasar el 95%, junto a la naturaleza coloidal de este líquido, hacen la separación mecánica de los sólidos, particularmente por filtración o centrifugación, entendiéndose difícil, no pudiendo este tipo de separación ser prevista hasta el presente. El mérito de la presente invención reside en un nuevo procedimiento que, 15. contrariamente a la técnica anterior, hace esta separación mecánica viable industrialmente. - - - - -

20. El nuevo procedimiento según la invención consiste en tratar en principio los barros residuales de perforación por un agente apropiado de floculación; a continuación, el barro así tratado, es sometido a filtración o a centrifugación. - - - - -

25. Tales agentes de floculación, que convienen para la realización del procedimiento según la invención, son en particular la cal y sales de hierro. Aunque el hidróxido de calcio, el cloruro férrico o el sulfato ferroso, sean en sí

5. conocidos por sus propiedades flocculantes, y utilizados para la deshidratación de los barros urbanos, no han sido utilizados en la preparación de un barro con el fin de la filtración o de la centrifugación. No han sido aún aplicados al tratamiento de la clase particular de los barros tan complejos como las de las perforaciones petrolíferas. - - - -

10. El tratamiento coagulante según la invención debe efectuarse de manera que haga el barro fuertemente alcalino o fuertemente ácido, lo que quiere decir que es preciso utilizar cantidades relativamente grandes de agente de flocculación; así, es preciso más de 5% en peso de este agente, calculado con respecto a las materias sólidas (MS), situándose las proporciones preferidas entre aproximadamente 10 y 30%.

15. Según una característica particular de la invención, la flocculación, antes de la separación mecánica, siendo efectuada en medio alcalino, comprende también la adición de una sal férrica o ferrrosa. Se constata entonces que la filtrabilidad del barro así tratado es sensiblemente mejorada y se llega a separar, por filtración o centrifugación, las materias sólidas del barro en forma menos hidratada. - - - - -

20. En la forma de ejecución de la invención, en la cual la cal se emplea conjuntamente con una sal de hierro, las proporciones de estos dos agentes deben ser reguladas de manera que haya, en el barro tratado, 0,05 a 0,35 equiv

lento de hierro por equivalentes de calcio; la proporción  
proporcionada es de 0,1 a 0,3 equivalentes de hierro por equiv  
lente de calcio; de esta manera, no puede haber neutraliza-  
ción de la cal por doble descomposición con la cal de hie-  
5. rro, solamente una parte menor de la cal sufre esta reac-  
ción. \* \* \* \* \*

Según otra característica preferida de la inven-  
ción, el conjunto coagulante de cal con la sal de hierro es  
eficiente con una pequeña proporción de uno de los agentes  
10. orgánicos de floculación, conocidos en la industria bajo la  
denominación de polielectrolitos. Estos son unos polielec-  
trolitos aniónicos particularmente que convienen, y más es-  
pecialmente los polielectrolitos a base de poliacrilamidas  
de alto peso molecular, parcialmente hidrolizadas, cuyo gra-  
15. do de ionización excede al 25%. Son sobre todo las poliacri-  
lamidas con grado de ionización superior al 30% que dan los  
mejores resultados en el procedimiento según la invención. Re-  
sultados particularmente ventajosos se obtienen con aproxi-  
madamente 0,2 a 0,4% de un polielectrolito aniónico de este  
20. tipo referido al peso de materias secas del barro. \* \* \* \*

La preparación flocculante para la separación mecá-  
nica según la invención puede también realizarse por la adi-  
ción a los barros de uno de los agentes antes indicados,  
por ejemplo cal o cloruro férrico, adicionado con polielec-  
25. troлитos aniónicos; no obstante, los mejores resultados se

obtienen con un sistema de floculación ternaria, cal + sal de hierro + polielectrolitos aniónicos. - - - - -

5. Cuando la separación mecánica después de floculación es la filtración, esta última se realiza preferentemente bajo presión, por ejemplo en un filtro prensa, siendo la presión de 7 a 15 bares y preferentemente 15 bares. Si, en lugar de la filtración, se recurre a la centrifugación, se pueden emplear los diferentes tipos de aparatos conocidos, con funcionamiento continuo o no, con decantación o filtración, pero una condición esencial reside en la aplicación al barro de una fuerza centrífuga de por lo menos 2.500 g y, preferentemente, 2.900 a 3.500 g. - - - - -
- 10.

15. La invención se ilustra por la deshidratación parcial de los barros de una perforación petrolífera, barros con las características siguientes: - - - - -

- aspecto: suspensión coloidal, viscosa e hidrófila, descoloración negruzca, con olor marcado de hidrocarburo; - - -

- pH 7,6, densidad 1,1, contenido en materias sólidas en suspensión (MS) 75,2 g/l; - - - - -

20. - los sólidos del barro se componen de 15% de materias orgánicas, y 85% de sustancias minerales. - - - - -

El análisis químico de estos MS se presenta como

sigue, en %: -----

	Óxido al fuego	21,6	H <sub>2</sub> O	5,1
	SiO <sub>2</sub>	52,4	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2	Na <sub>2</sub> O	2,1
9.	CaO	19,7	K <sub>2</sub> O	1,8

10. Se ve que este barro se compone sobre todo de silicato y de carbonato de calcio y de magnesio; su coloración negra es el índice de una descomposición anaerobia de sustancias orgánicas, en particular de hidrocarburos; el mismo es de naturaleza muy coloidal, estando sus constituyentes finamente dispersados y fuertemente hidratados. -----

11. Del cual, este barro no podría ser deshidratado por filtración, puesto que presenta una resistencia específica a la filtración alfa y un factor de compresibilidad de naturaleza elevada. Se encuentra en efecto las alfa en m/kg siguientes en función del gradiente de presión aplicada. -----

	<u>Barra</u>	<u>alfa x 10<sup>-11</sup></u>
	0,5	457
	1	830
20.	4	2.500
	7	4.183

El factor de compresibilidad  $\alpha$  es = a 0,81. -----

La sequedad límite, obtenida bajo 7 bars, expresada

da en % de materia seca, es de 38,8%. - - - - -

Las determinaciones de la filtrabilidad después de la adición de cal de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  ó de los dos al barro, cuyas características están dadas más arriba, conducen a

5. Los resultados indicados en la Tabla I que sigue. - - - - -

Las filtraciones se efectúan bajo una presión de 7 bars. - - - - -

El porcentaje de cal y de alaruro férrico se miden en peso de las MS del barro. - - - - -

10. Para dar la medida de la coagulación de los sólidos separados, se indica el % de MS. - - - - -

El número de equivalentes de hierro por equivalente de calcio se indica en la columna Eq.Fe/Ca. - - - - -

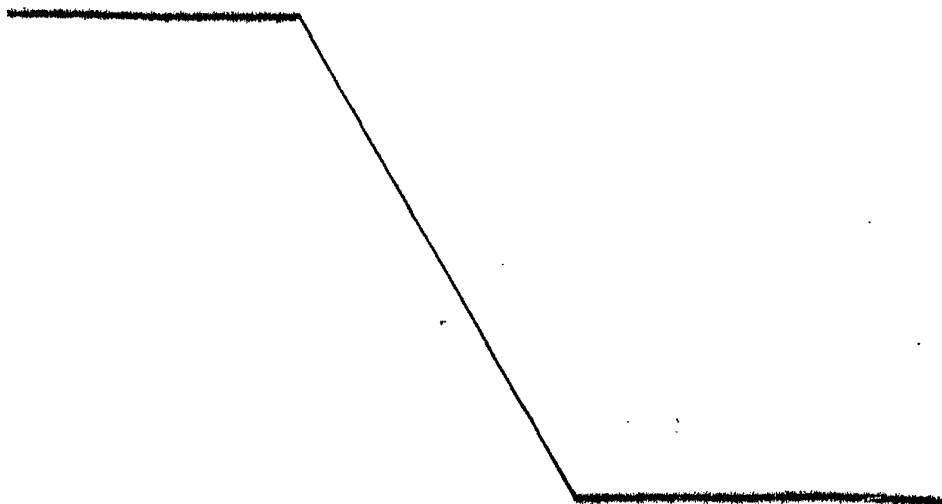


TABLA I

% Ca(OH) <sub>2</sub>	% FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Hq. Fe/Oa	alfa 10 <sup>-11</sup>	α	% IS
10	0	0	930	0,75	41,0
"	5	0,205	540	0,74	41,8
"	10	0,41	1.100	0,75	42,6
15	0	0	760	0,69	42,0
"	5	0,136	400	0,69	43,6
"	10	0,272	550	0,63	44,5
"	15	0,408	750	0,76	44,9
20	0	0	665	0,67	43,1
"	5	0,103	280	0,63	43,8
"	15	0,309	260	0,59	45,8
30	0	0	320	0,63	43,2
"	5	0,0655	320	0,56	46,8
"	10	0,136	350	0,62	46,9
"	15	0,205	142	0,53	48,2
0	7,2	-	1.100	0,81	39,3
"	10	-	750	-	-
"	15	-	500	0,66	41,4
"	20	-	400	-	-
"	30	-	310	0,63	43,3

Se puede ver que la adición de la cal sola es muy eficaz, puesto que hace bajar la resistencia alfa de 4.183 a  $10^{11}$  a 930 a  $10^{11}$  para 10% de cal e incluso a 320 a  $10^{11}$  para 30% de cal; no obstante, la adición simultánea de cloruro férrico hace bajar la resistencia en unas proporciones aún mayores, puesto que en el límite, se llega a 142 a  $10^{11}$  para 30% de cal con 15% de cloruro férrico. Se destacará sin embargo que más allá de una cierta proporción de FeCl<sub>3</sub>, la

resistencia aumenta de nuevo: es el caso de 15% de cal con 15% de cloruro férrico, que corresponde a 0,408 equivalentes Fe por equivalente Ca. Es lo mismo cuando se emplea 10% de cal con 10% de cloruro férrico. Destaca de los resultados de la tabla precedente que las mejores resistencias, compresibilidad y sequedad, se obtienen con unas proporciones de 0,1 a 0,3 equivalentes de Fe por equivalente de Ca.

Una cierta mejora de la filtrabilidad puede aún obtenerse si, además de la cal y de la cal de hierro, se adicionan a los barroes 0,15 a 0,40% en peso de la ES de un polielectrolito aniónico (en particular producto conocido bajo la denominación comercial "Seppifloc AN 34"). Aunque una adición de este tipo aumenta un poco el factor de compresibilidad, contribuye sin embargo a reducir la resistencia alfa y a aumentar la sequedad. Así, por ejemplo, con 0,2% en ES de "Seppifloc AN 34" en presencia de 15% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y 5% de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{aq}$  (quinta línea de la Tabla I), la resistencia bajo 7 bars está reducida a  $390 \times 10^{11}$  y la sequedad se eleva a 44,2%, mientras que la compresibilidad se eleva a 0,85. -----

Las observaciones anteriores han sido plenamente confirmadas por ensayos semiindustriales, donde los barroes descritos más arriba eran tratados en un filtro prensa con 8 platos juntos de 300 x 300 mm, de una superficie de filtración total de 1 m<sup>2</sup>. Este filtro era alimentado a partir

5. de una cuba de 150 l de capacidad, en la cual el barro era agitado con sus adyuvantes, cal y sal de hierro, con el fin de su flocculación. La alimentación del filtro con barro se efectuaba con la ayuda de una bomba de pistón-membrana de alta presión, susceptible de alcanzar 15 bares; el caudal era de 1 m<sup>3</sup>/h. - - - - -

10. Estos ensayos semiindustriales han sido efectuados con proporciones de adyuvantes de flocculación de 15 a 20% con respecto a la MS del barro, para la cal, y de 5 a 7% pp en el cloruro férrico. Otros ensayos han sido efectuados con 10% de cal y 10 a 15% de sulfato ferrico FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. - -

15. Se ha llegado así a capacidades de filtración de 2,5 a 3 kg/MS/m<sup>2</sup>/h. El rendimiento de separación de los insolubles sobrepasaba 99,9%, titulando el filtrado menos de 100 mg de materia en suspensión por litro. La materia seca de la torta de filtración contenía 35 a 38% de MS y su manipulación era muy fácil. - - - - -

20. El tratamiento de los barros según la invención ha sido también efectuado por centrifugación después de adición de los adyuvantes de flocculación descritos más arriba. Se han realizado los ensayos con una decantadora continua Guinand D 18 de cuba llena, que presenta una parte cilíndrica de 18 cm de diámetro para la sedimentación, prolongada por una parte cónica para el escurrido del sedimento. El conjunto cilindro-cónico podía girar a una velocidad regular.

25.

ble de 1.500 a 6.500 r.p.m. Un tornillo de extracción, que gira en el interior de la cuba, a una velocidad regulable, ligeramente superior a la de la cuba, asegura la extracción en continuo del barro deshidratado. - - - - -

5. Sobre el mismo barro, cuyas características están dadas al principio de la presente descripción, la centrifugación ha dado los resultados indicados en la Tabla II que sigue. - - - - -

10. El barro fue previamente tratado con 20% de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (con respecto a la MS), y 7% de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y fue adicionado además con una cierta proporción de polielectrolitos aniónicos (Sappifloc AN 34) indicada en la Tabla II. -

TABLA II

Velocidad de rotación r.p.m.	Peso cogido trifuga kg	Alimentación de barro kg/MS/h	Polielectrolitos % de MS	Rendimiento % en MS	Secundaria % MS en sólido
6.350	4.000	21,6	0,35	98	28,5
5.450	2.920	"	"	99	26,3
3.850	1.475	"	"	99	21,4
5.450	2.920	33,75	0,30	> 99	29,2
"	"	"	0,25	99	26,4
"	"	"	0,20	98,4	24,8
"	"	"	0,10	85,8	20,1
"	"	47,0	0,40	> 99	33,3
"	"	"	0,30	> 99	30,7

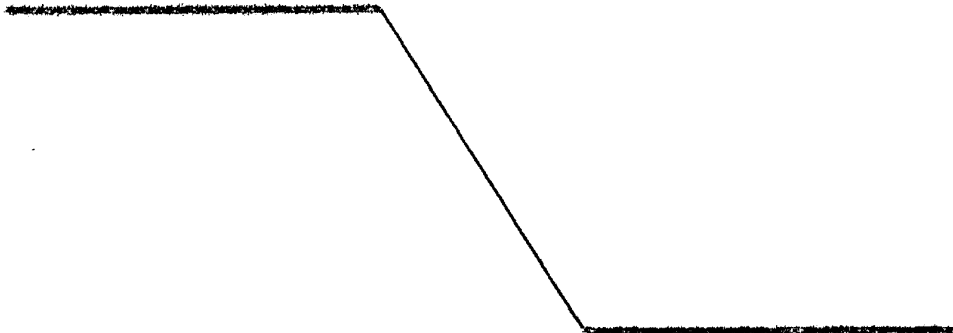
Se puede ver que por debajo de una fuerza centri-

9. fuga de 1.500 g, la deshidratación no es suficiente y que la función del polielectrolito aniónico es muy importante en centrifugación, puesto que con 0,4%/MS de este adyuvante, se llega a una sequedad de 31,3% MS que representa un producto muy fácil de manipular, mientras que por debajo de 0,2% de este adyuvante, la sequedad deja mucho que desear.-

10. Las tortas de filtración o de centrifugación, obtenidas en el procedimiento según la invención, aunque contienen aún mucha agua, son perfectamente manejables, pueden ser fácilmente transportadas y descargadas en unos congeles; estos últimos no son peligrosos, puesto que se solidifican a la larga al aire libre. Así, los congeles, después de descarga de las tortas de filtración o de centrifugación, pueden ser terraplanados y usados para el cultivo; no contienen ningún elemento tóxico. - - - - -

15.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de deshidratación parcial de barro residual, en particular de perforaciones del suelo, por separación del agua por filtración o/y centrifugación, caracterizado porque antes de esta separación, se adicionan a los barro uno o varios agentes de floculación. - - - - -

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente de floculación es la cal o una sal de hierro, siendo adicionado este agente al barro a razón de 5 a 30% en peso de la materia seca de este barro. -

10.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el barro es adicionado con cal y una cantidad menor de sal de hierro, no sobrepasando el número de equivalentes de hierro de 0,4 por equivalente de calcio adicionado. - - - - -

15.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el agente de floculación está constituido por cal a razón de por lo menos 5% con respecto a la materia seca del barro, preferentemente 10 a 30%, conjuntamente con 0,05 a 0,35 equivalentes de hierro y, preferentemente, 0,1 a 0,3 equivalentes de hierro por equivalente de calcio.

20.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los barro, an-

tes de filtración o/y centrifugación, con adiciones con un polielectrolito aniónico, orgánico, que presenta propiedades floculantes, en particular poliacrilamidas parcialmente hidrolizadas, que presentan un grado de ionización superior al 25%, y preferentemente excedente del 30%. - - - - -

5. 6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque efectuándose la deshidratación, después de floculación por filtración, ésta tiene lugar bajo presión, en particular bajo 7 a 15 bars, preferentemente bajo 15 bars. - - - - -

10. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque realizándose la deshidratación por centrifugación, el barro es sometido a una fuerza centrífuga de por lo menos 2.500 g y, preferentemente, de 2.500 a 3.500 g. - - - - -

15. 8.- "PROCEDIMIENTO DE DESHIDRATACION PARCIAL DE BARROS RESIDUALES", - - - - -

20. Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de quince hojas, foliadas y numeradas por una sola de sus caras.

MADRID 26 AGO. 1977

P. A. M. CURELL SUÑOL

*Curell Suñol*