DISSOLUTION KINETICS OF SCALE INHIBITORS IN THE PRESENCE OF HIGH CONCENTRATION OF CALCIUM

Ms. Piyarat Wattana

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma
and Case Western Reserve University
1997

ISBN 974-636-049-3

I 17684249

Thesis Title	:	Dissolution Kinetics of Scale Inhibitors in The Presence of High Concentration of Calcium
By	:	Ms. Piyarat Wattana
Program	:	Petrochemical Technology
Thesis Advisors	:	Prof. H. Scott Fogler
		Dr. Sumaeth Chavadej

Accepted by the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, in partial fulfillment of the requirements for the Master's Degree of Science.

.....Director of the College
(Prof. Somchai Osuwan)

Thesis Committee

.....
(Prof. H. Scott Fogler)

.....
(Dr. Sumaeth Chavadej)

.....
(Dr. Pornpote Piumsomboon)

ABSTRACT

##951011 : PETRROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
KEY WORD : SCALE INHIBITOR / PHOSPHONATES

PIYARAT WATTANA : DISSOLUTION KINETICS OF SCALE INHIBITORS IN THE PRESENCE OF HIGH CONCENTRATION OF CALCIUM. THESIS ADVISORS : PROF. H. SCOTT FOGLER, AND DR. SUMAETH CHAVADEJ 33 pp. ISBN 974-636-049-3

The use of a scale inhibitor applied in "Squeeze Treatment" is the most effective method of preventing scale formation in oilfields. Two phosphonate inhibitors, 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) and Aminotri(methylene phosphonic acid) (ATMP), were studied. Precipitates of ATMP and calcium were systematically synthesized. At different precipitating conditions, four forms of calcium-ATMP precipitates at molar ratios of 1:1, 2:1, 3:1 and 4:1 were found. The 3:1 calcium-ATMP precipitate formed at high pH condition has a significant low solubility and the release of this precipitates from micromodel took place in an extremely slow manner.

The dissolution processes of both calcium-HEDP and calcium-ATMP precipitates were observed through micromodel experiment in order to determine the effect of the presence of calcium cation on the dissolution of precipitates. The results showed that the presence of calcium cation in elution fluid could decrease the dissolution rate of the precipitate which will give the advantage in increasing the squeeze lifetime.

บทคัดย่อ

ปิยรัตน์ วัฒนะ: การศึกษาจลนศาสตร์การละลายของสารยับยั้งการเกิดตะกรันในสภาพ ที่มีความเข้มข้นของแคลเซียมสูง (Dissolution Kinetics of Scale Inhibitors in The Presence of High Concentration of Calcium) อ. ที่ปรึกษา : ศ.ดร. เอช สกอตต์ โฟกเลอร์ และ ดร. สุเมธ ชวเดช 33 หน้า ISBN 974-63604-3

การประยุกต์ใช้สารยับยั้งการเกิดตะกรันในระบบบำบัดแบบฉีดบีบ จัดเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพที่สุดในการป้องกันการเกิดของตะกรันในแหล่งขุดเจาะน้ำมัน สารยับยั้งการเกิดตะกรันในกลุ่มฟอสฟอเนตสองชนิด ได้แก่ 1- hydrosyehtylidene-1,1-diphosphonic acid หรือ HEDP และ Aminotri(methylene phosphonic acid) หรือ ATMP ได้ถูกนำมาศึกษาในการทดลองนี้ ตะกอนของแคลเซียมกับ ATMP ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นอย่างมี ระบบ ผลของการสังเคราะห์ที่สภาวะของการเตรียมตะกอนต่างๆ กัน พบตะกอนที่ต่างกัน 4 ชนิด โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อสาร ATMP เป็น 1:1, 2:1, 3:1 และ 4:1 ตะกอนของ แคลเซียมกับ ATMP ที่มีอัตราส่วน 3:1 ซึ่งเกิดขึ้นที่สภาวะที่มีค่าความเป็นด่างสูง มีค่าความ สามารถในการละลายต่ำมาก นอกจากนี้การละลายของตะกอนชนิดนี้จากการทดลองไมโคร- โมเดล เกิดขึ้นอย่างช้ามาก

กระบวนการละลายของตะกอนแคลเซียมกับ HEDP และ ตะกอนแคลเซียมกับ ATMP ได้ถูกสังเกตผ่านทางการทดลองไมโครโมเดล เพื่อที่จะศึกษาผลกระทบของแคลเซียม ไอออนที่มีต่อการละลายของตะกอน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า แคลเซียมไอออนใน สารละลายที่ใช้ในการชะล้างตะกอนออกจากไมโครโมเดล มีผลต่อการลดลงของอัตราการละลาย ของตะกอน ซึ่งก่อให้เกิดผลดีในการเพิ่มอายุการทำงานของการบำบัดตะกรันแบบฉีดบีบให้ยาว นานขึ้น

ACKNOWLEDGMENTS

This thesis could not have been completed without the help of a number of individuals and organizations. I would like to greatly express the deepest appreciation for their assistance.

Special thanks are offered to Professor H. Scott Fogler and Dr. Sumaeth Chavadej for giving me a chance to work on this interesting thesis and also for their valuable suggestions and constant encouragement throughout my graduate work. I would like to thank Dr. Pornpote Piumsomboon for serving on my committee

I would like to extend my sincere thanks to all of the Professors who guided me through their course, establishing the knowledge needed in this thesis.

Also my gratitude is given to the members in Porous Media Research Group for their hospitality during my visit to the university of Michigan.

The Partial financial supports through research grants provided by National Research Council (Thailand) and Petroleum Authority of Thailand (PTT) have to be acknowledged here.

I would like to extend my sincere thank to Dr. Vivan Thammongkol for her valuable suggestion.

I would like to express gratefulness to Monsanto and Daika companies for supporting special chemicals used in this research and to the Petroleum and Petrochemical College staff for their helpful assistance.

Finally, My great appreciation is reserved for my family which gave me the love, support and understanding.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER		PAGE
	Title Page	i
	Abstract	iii
	Acknowledgments	v
	Table of Contents	vi
	List of Tables	ix
	List of Figures	x
I	**INTRODUCTION**	1
II	**HISTORICAL BACKGROUND**	
	2.1 Prominent scale	4
	2.2 Scale inhibitors	4
	2.3 Fundamental of Squeeze treatment	5
	2.4 related works	6
III	**EXPERIMENTAL SECTION**	
	3.1 Materials	8
	3.2 Batch synthesis and characterization	9
	3.3 Batch dissolution	10
	3.4 Micromodel experiment	11

CHAPTER		PAGE
IV	**RESULTS AND DISCUSSION**	
	4.1 Batch synthesis and characterization experiments	12
	4.1.1 Coupled effect of pH and Cacium/ATMP molar ratio of the precipitating solution on the resulting precipitate composition	13
	4.2.2 Effect of the precipitating solution pH on the equilibrium solubility	14
	4.2 Performance of precipitate in the micromodel	15
	4.2.1 Dissolution of the low solubility's precipitate	15
	4.3 Effect of calcium concentration in elution fluid on dissolution kinetics of precipitate	17
	4.3.1 Effect of calcium cation studied in batch dissolution experiments	17
	4.3.2 Effect of calcium cation studied in micromodel experiments	19
	4.4 Comparison between batch dissolution and micromodel experiments	25
V	**CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS**	
	5.1 Conclusions	27
	5.2 Recommendation	27
	REFERENCES	29
	APPENDIX	32
	C U R R I C U L U M V I T A E	

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Molecular structurre and their properties of two used phosphonates	8
4.1 Summary of batch synthesis and characterization	12

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
1.1 Schematic of typical squeeze treatment process	2
1.2 Comparison between an ideal and typical elution curve	2
3.1 Schematic of batch synthesis apparatus	9
3.2 Flow chart of the characterization procedures	10
3.3 Schematic of micromodel apparatus	11
4.1 Deprotonation of curve of ATMP	13
4.2 Elution curve resulting from the dissolution of a 3-1 calcium - ATMP precipitate in micromodel	16
4.3 Sequential release of 3:1 Ca-ATMP precipitate from micromodel	17
4.4 Effect of the calcium concentration dissolution of 1:1 Ca-HEDP precipitate	18
4.5 Effect of the calcium concentration dissolution of 1:1 Ca-ATMP precipitate	19
4.6 Effect of calcium concentration on the release of HEDP from a micromodel	20
4.7 Effect of calcium concentration on the elution curves of 1:1 Ca-HEDP precipitates	20
4.8 Sequential release of 1:1 Ca-HEDP precipitate from a micromodel for 0.5 M $CaCl_2$ elution fluid)	21
4.9 Effect of calcium concentration on the release of ATMP ATMP from a micromodel	23

FIGU RE **PAGE**

4.10 Effect of calcium concentration on the elution curves of 1:1 Ca-ATMP precipitates 23

4.11 Sequential release of 1:1 Ca-ATMP precipitate from a micromodel for 0.1 M $CaCl_2$ elution fluid) 24