

**PRECIPITATION, TRANSFORMATION AND RE-DISSOLUTION  
OF CALCIUM-SCALE INHIBITOR (HEDP) IN POROUS MEDIA**

Ms. Jaruwan Liwsrisakul

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

1999

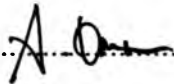
ISBN 974-331-892-5

I 19584714

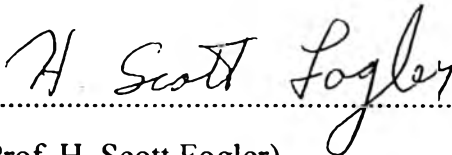
**Thesis Title** : Precipitation, Transformation and Re-dissolution of Calcium-Scale Inhibitor (HEDP) in Porous Media  
**By** : Ms. Jaruwan Liwsrisakul  
**Program** : Petrochemical Technology  
**Thesis Advisors** : Prof. H. Scott Fogler  
Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej

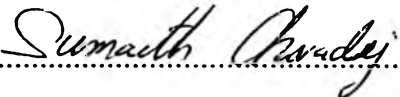
---

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

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

**Thesis Committee**

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

  
.....  
(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

  
.....  
(Dr. Thirasak Rirksomboon)

## ABSTRACT

# # 971006 : PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM

KEY WORDS : Scale Inhibitor / Phosphonates

Jaruwan Liwsrisakul : Precipitation, Transformation and Re-dissolution of Calcium-Scale Inhibitor (HEDP) in Porous Media. Thesis Advisors : Prof. H. Scott Fogler and Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej, 44 pp. ISBN 974-331-892-5

In oil reservoirs, changes in conditions (such as pH, pressure, and temperature.) of brine and formation water cause various minerals to precipitate out and to form inorganic scale. One of the most effective methods for preventing mineral scale formation in oilfields is downhole injection of chemical scale inhibitors. This study focused on the calcium divalent cation which forms calcium carbonate scale. 1-Hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid (HEDP) was used as a scale inhibitor because HEDP can combine with  $\text{Ca}^{2+}$  to form  $\text{Ca}^{2+}/\text{HEDP}$  precipitates. There are two distinct types of  $\text{Ca}^{2+}/\text{HEDP}$  precipitates: spindle 1:1 and spherical 2:1 types which form at pH=2.0 and 6.0, respectively. The experimental results showed that 1:1  $\text{Ca}^{2+}/\text{HEDP}$  precipitate transformed to 2:1 precipitate in saturated solution of pH=6.0. Similarly, 2:1  $\text{Ca}^{2+}/\text{HEDP}$  precipitate placed in a saturated solution of pH=2.0 transformed to the 1:1 precipitate. Dissolution experiments were conducted using both high and low calcium formation water in a differential reactor. The results showed that the high calcium formation water dissolved the precipitate slower than the low calcium formation water. The results of micromodel experiments showed similar trends of dissolution rate along with the visual observations of the elution process.

## บทคัดย่อ

จากรวบรวม ลีวศรีสกุล : การตกตะกอน, การเปลี่ยนรูป และ การละลายของแคลเซียม-สารยับยั้งการเกิดตะกรัน(HEDP)ในตัวกลางที่มีรูพรุน (Precipitation, Transformation and Re-dissolution of Calcium-Scale Inhibitor (HEDP) in Porous Media) อ.ที่ปรึกษา : ศ. เอก สกอดด์ ฟอกเลอร์ และ รศ. สุเมธ ชวเดช 44 หน้า ISBN 974-331-892-5

การเปลี่ยนแปลงของสภาวะ เช่น ค่าความเป็นกรดด่าง, ความดัน และ อุณหภูมิ ของน้ำทะเลและน้ำในน้ำใต้ดินภายในแหล่งน้ำมัน เป็นสาเหตุทำให้แร่ธาตุต่าง ๆ ตกตะกอนและเกิดตะกรันขึ้น วิธีหนึ่งที่ดีกว่ามีประสิทธิภาพสูงสุดในการป้องกันการเกิดของตะกรันในแหล่งน้ำมันนี้คือ การอัดฉีดสารยับยั้งการเกิดตะกรัน ในการศึกษาี้ เน้นธาตุแคลเซียมซึ่งมีวาเลนซ์สอง ทำให้เกิดตะกรันแคลเซียมคาร์บอเนต โดยใช้ 1-Hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid (HEDP) เป็นสารยับยั้งการเกิดตะกรัน ทั้งนี้เพราะสาร HEDP สามารถรวมตัวกับแคลเซียมเกิดตะกอนของแคลเซียม-HEDP โดยตะกอนของแคลเซียมกับ HEDP ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นที่สภาวะของการเตรียมตะกอนต่างกัน 2 สภาวะ โดยตะกอนที่ได้มีอัตราส่วนโดยโมลของแคลเซียมต่อสาร HEDP เป็น 1:1 ลักษณะเป็นแท่ง และ 2:1 ลักษณะเป็นอนุภาคเล็กกลม ซึ่งถูกสังเคราะห์ขึ้นที่ pH 2 และ 6 ตามลำดับ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ตะกอนแบบ 1:1 สามารถเปลี่ยนรูปไปเป็นตะกอนแบบ 2:1 เมื่ออยู่ในสารละลายอิมิตัวที่ pH 6 ในทำนองเดียวกัน ตะกอนที่อัตราส่วนแคลเซียมต่อHEDP 2:1 ที่อยู่ในสภาวะของสารละลายอิมิตัว pH 2 สามารถเปลี่ยนรูปเป็นตะกอนอัตราส่วนแคลเซียมต่อ HEDP 1:1 ได้ การทดลองการละลายตะกอนนี้ได้ทำให้น้ำที่มีปริมาณแคลเซียมสูงและต่ำไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์แบบคิฟเฟอร์เรนเซียล พบว่าน้ำใต้ดินที่มีปริมาณแคลเซียมสูงละลายตะกอนได้ช้ากว่าน้ำใต้ดินที่มีปริมาณแคลเซียมต่ำ ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกันเมื่อศึกษากระบวนการละลายที่ถูกสังเกตในระบบไมโครโมเดล

## ACKNOWLEDGMENTS

First of all, I would like to thank my Thai advisor, Dr. Sumaeth Chavadej, who gave me valuable suggestion and arranged a round trip ticket for me to Ann Arbor, Michigan, U.S.A., where I met many great persons.

I wish to express my sincere thanks to my U.S. advisor, Professor H. Scott Fogler who gave me an opportunity to be in his “porous media group” all around six months. I also wish to acknowledge, Dr. Keeran Srinivasan for his suggestions and help. I must also thank all graduate students in Fogler’s group for their friendships and kindnesses, especially, Piyarat Wattana, Don Shik Kim, Probjot Singh and Barry Wolf.

I would like to express my gratitude to the Petroleum and Petrochemical College for providing me a partial scholarship.

Also, very special thanks to the generous supporter, Monsanto Company for the chemicals and information used in this study.

I would like to express gratefulness to all Thai graduate students both in the Department of Chemical Engineering and outside the department for giving me their very sincere and warm welcome like family.

Furthermore, I appreciated for the best taking care of my college senior, Mr. Ittiporn Suwannamek, who first let me know what scale inhibition is and how to continue my thesis. I also can’t forget to thank all my classmates and staff at the College.

Finally, I would like to extend the most important thank to my family for providing their love, hospitality and every thing until I completely finished this thesis.

This thesis would not have been possible without all these persons and organization above.

**TABLE OF CONTENTS**

	<b>PAGE</b>	
Title Page	i	
Abstract (in English)	iii	
Abstract (in Thai)	iv	
Acknowledgments	v	
Table of Contents	vi	
List of Table	ix	
List of Figures	x	
<b>CHAPTER</b>		
<b>I</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>II</b>	<b>LITERATURE SURVEY</b>	
	2.1 Scaling	4
	2.2 Phosphonate Scale Inhibitors	4
	2.3 Mechanisms of Phosphonate Precipitate Formation	5
	2.4 Mechanisms of Inhibitor Retention and Release in a Formation	5
	2.5 Precipitation/Dissolution Mechanism	5
<b>III</b>	<b>EXPERIMENTAL SECTION</b>	
	3.1 Chemicals	8
	3.2 Batch Experiment	10

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
	3.2.1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP Precipitation Synthesis and Characterization	10
	3.2.2 Transformation of Precipitate in Batch Experiments	12
	3.3 Dissolution of Precipitates in a Differential Reactor	12
	3.4 Micromodel Experiment	14
<b>IV</b>	<b>RESULTS AND DISCUSSION</b>	
	4.1 Batch Synthesis and Characterization of Ca <sup>2+</sup> /HEDP Precipitates	16
	4.1.1 Synthesis of Ca <sup>2+</sup> /HEDP Precipitates	16
	4.1.2 Transformation of Ca <sup>2+</sup> /HEDP Precipitates	18
	4.1.3 Changes in Morphology during Transformation of Precipitates	20
	4.2 Dissolution of Precipitates	26
	4.2.1 Effects of Calcium and pH on the Dissolution rate of Ca <sup>2+</sup> /HEDP Precipitates	26
	4.2.2 Determination of Dissolution Rate Constant	29

<b>CHAPTER</b>		<b>PAGE</b>
	4.3 Precipitate Release in Micromodel	30
	4.3.1 Effect of Precipitate Molar Ratio on the Release Process	39
	4.3.2 Effect of Calcium on the Elution of Ca <sup>2+</sup> /HEDP Precipitates	39
	4.3.3 Effect of Calcium and pH on the Elution of Ca <sup>2+</sup> /HEDP Precipitates	41
<b>V</b>	<b>CONCLUSIONS</b>	44
	<b>REFERENCES</b>	45
	<b>APPENDIX</b>	47
	<b>CURRICULUM VITAE</b>	49



**LIST OF TABLES**

TABLE		PAGE
3.1	Chemical properties of HEDP	9
4.1	The values of the dissolution rate constant of 1:1 and 2:1 precipitates by deionized water and model formation water	30

## LIST OF FIGURES

FIGURE		PAGE
2.1	Reaction mechanism of calcium and a HEDP molecule	6
3.1	Molecular structure of HEDP	8
3.2	Experimental setup for Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitates synthesis	10
3.3	Experimental setup of differential reactor apparatus for dissolution of Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitates	13
3.4	Experimental setup of micromodel apparatus used to test Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitate performance in porous media	14
4.1	Effect of solution pH on Ca <sup>2+</sup> /HEDP molar ratio of precipitate	17
4.2	Morphologies of 1:1 and 2:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitates synthesized at pH of 2 and 6, respectively	18
4.3	XRD patterns of two precipitates having 1:1 and 2:1 Ca <sup>2+</sup> to HEDP ratios	18
4.4	Ca <sup>2+</sup> /HEDP molar ratio in precipitate as a function of time during transformation from 1:1 to 2:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitate at the solution pH=6.0	19
4.5	Ca <sup>2+</sup> /HEDP molar ratio in precipitate as a function of time during transformation from 2:1 to 1:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitate	20
4.6	SEM pictures of the precipitate during transformation from 1:1 to 2:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP molar ratio	21
4.7	SEM pictures of the precipitate during transformation from 2:1 to 1:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP molar ratio	23
4.8	Effect of CaCl <sub>2</sub> concentration on the dissolution of 1:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitate	27

FIGURE		PAGE
4.9	Effect of $\text{CaCl}_2$ concentration on the dissolution of 2:1 $\text{Ca}^{2+}$ /HEDP precipitate	28
4.10	Kinetics study of initial dissolution rate of both 1:1 and 2:1 $\text{Ca}^{2+}$ /HEDP precipitates in differential reactor using different calcium concentration and solution pHs	29
4.11	Elution curve of 1:1 $\text{Ca}^{2+}$ /HEDP precipitate by 1,230 ppm $\text{CaCl}_2$ model formation water at pH=5.5	32
4.12	Sequential release of 1:1 $\text{Ca}^{2+}$ /HEDP precipitate 5 from micromodel by 1,230 ppm $\text{CaCl}_2$ model formation water at pH=5.	32
4.13	Elution curve of 1:1 $\text{Ca}^{2+}$ /HEDP precipitate by 123,000 ppm $\text{CaCl}_2$ model formation water at pH=5.5	33
4.14	Sequential release of 1:1 $\text{Ca}^{2+}$ /HEDP precipitate from micromodel by 123,000 ppm $\text{CaCl}_2$ model formation water at pH=5.5	33
4.15	Elution curve of 1:1 $\text{Ca}^{2+}$ /HEDP precipitate by deionized water at pH=6.3	34
4.16	Sequential release of 1:1 $\text{Ca}^{2+}$ /HEDP precipitate from micromodel by deionized water at pH=6.3	34
4.17	Elution curve of 2:1 $\text{Ca}^{2+}$ /HEDP precipitate by 1,230 ppm $\text{CaCl}_2$ model formation water at pH=5.5	36
4.18	Sequential release of 2:1 $\text{Ca}^{2+}$ /HEDP precipitate from micromodel by 1,230 ppm $\text{CaCl}_2$ model formation water at pH=5.5	36
4.19	Elution curve of 2:1 $\text{Ca}^{2+}$ /HEDP precipitate by 123,000 ppm $\text{CaCl}_2$ model formation water at pH=5.5	37

FIGURE		PAGE
4.20	Sequential release of 2:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitate from micromodel by 123,000 ppm CaCl <sub>2</sub> model formation water at pH=5.5	37
4.21	Elution curve of 2:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitate by deionized water at pH=6.3	38
4.22	Sequential release of 2:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitate from micromodel by deionized water at pH=6.3	38
4.23	Effect of calcium on the HEDP release of the 1:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitate in micromodel	40
4.24	Effect of calcium on the HEDP release of the 2:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitate in micromodel	41
4.25	Effect of calcium in elution fluids on the 1:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitate in micromodel	42
4.26	Effect of calcium in elution fluids on the 2:1 Ca <sup>2+</sup> /HEDP precipitate in micromodel	43