STUDY OF SCALE INHIBITOR REACTIONS IN PRECIPITATION SQUEEZE TREATMENTS

Mr. Veerapat Tantayakom

A Dissertation Submitted in Partial Fulfilment of the Requirements
for the Degree of Doctor of Philosophy
The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University
in Academic Partnership with
The University of Michigan, The University of Oklahoma,
and Case Western Reserve University
2005

ISBN 974-9651-73-1

I22242946

Thesis Title:	Study of Scale Inhibitor Reactions in Precipitation Squeeze Treatments
By:	Mr. Veerapat Tantayakom
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 Doctor of Philosophy.

Nantaya Yanumet ..... College Director

(Assoc. Prof. Nantaya Yanumet)

Thesis Committee:

..... (Chairman)

(Prof. Somchai Osuwan)

H. Scott Fogler .....

(Prof. H. Scott Fogler)

Sumaeth Chavadej .....

(Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej)

.....

(Prof. Damrong Khummongkol)

Pramoch R. .....

(Assoc. Prof. Pramoch Rangsunvigit)

482144

ABSTRACT

43016003063: PETROCHEMICAL TECHNOLOGY PROGRAM
Mr. Veerapat Tantayakom: Study of Scale Inhibitor Reactions in Precipitation Squeeze Treatment
Thesis Advisors: Assoc. Prof. Sumaeth Chavadej and Prof. H. Scott Fogler, 104 pp. ISBN 974-9651-73-1
Keywords: Scale/ Precipitation/ Nucleation/ Squeeze Treatment/ Scale Inhibition

The application of chemical scale inhibitors as precipitation squeeze treatments is a common practice to combat oilfield scaling problem. However, the treatment can be costly due to production downtime and inefficient inhibitor placement. An understanding of the scale inhibitor reactions is required to design successful treatments. Aminotri (methylenephosphonic acid) (ATMP), a common scale inhibitor used in the petroleum industry was selected as a model inhibitor. Inhibitor concentration, pH and the presence of salts were found to have a significant impact on the placement of scale inhibitor. Changing the precipitating pH can alter the number of divalent cations attached to the ATMP and results in the formation of precipitates with markedly different properties. The logarithm of the scale inhibitor precipitate solubility was found to vary linearly with the salinity because of the salting out effect, which is consistent with Setchenow theory. ATMP precipitation decreases when Mg is added because of the formation of Mg-ATMP complex in the liquid phase. The competitive reaction among the soluble salts with inhibitor molecule was found to delay the inhibitor precipitation rate. A slow precipitation rate would allow the inhibitor fluids to be transported to the near-wellbore regions without precipitating the scale inhibitor or causing subsequent formation damage. The study of diethylenetriaminepenta methylene phosphonic acid (DTPMP) was conducted and the experimental results suggest potential of shorter squeeze lifetime of DTPMP system than that of ATMP system. In addition, the concept of a critical supersaturation ratio (CSSR) was used to characterize the effectiveness of different types of scale inhibitors, inhibitor concentration, and precipitating solution pH in

order to control the formation of barium sulfate scale. DTPMP and phosphinopolycarboxylic acid polymer (PPCA) were the most effective $BaSO_4$ scale inhibitors per ionizable proton and the most effective on a concentration basis, respectively. A SEM analysis shows that the higher the scale inhibitor concentration and solution pH, the smaller and more spherical the $BaSO_4$ precipitates are formed. The results of the particle size distribution of $BaSO_4$ precipitate reveals that increasing with elapsed time, the scale inhibitor concentration, and precipitating solution pH, all produce a broader particle size distribution and a smaller mean diameter of the $BaSO_4$ precipitates are obtained.

บทคัดย่อ

วีระภัทร์ ตันตยาคม : การศึกษาปฏิกิริยาสารยับยั้งการตกตะกอนภายในกระบวนการกักเก็บสารยับยั้งในบ่อน้ำมันด้วยการเปลี่ยนสภาวะสารยับยั้งเป็นของแข็ง (Study of Scale Inhibitor Reactions in Precipitation Squeeze Treatments) อ. ที่ปรึกษา: รศ. สุเมธ ชวเดช และ ศ. เฮช สกอทท์ ฟอกเลอร์ 104 หน้า ISBN 974-9651-73-1

การประยุกต์ใช้สารเคมียับยั้งการเกิดตะกรัน เพื่อการบำบัดแบบบีบการตกตะกอน (Precipitation Squeeze Treatment) ถูกใช้ทั่วไปในการแก้ไขปัญหาการเกิดตะกรันในการผลิตน้ำมัน แต่อย่างไรก็ตามการบำบัดนี้มีค่าใช้จ่ายสูง เนื่องจากต้องหยุดการผลิตในขณะดำเนินการ และตำแหน่งการตกตะกอนของสารยับยั้งการตกตะกอนในบ่อน้ำมันที่ไม่เหมาะสม ความเข้าใจเกี่ยวกับปฏิกิริยาของสารยับยั้งมีความจำเป็นต่อการออกแบบการบำบัดนี้ให้มีประสิทธิภาพ สารยับยั้งชื่อ aminotrimethylene phosphonic acid (ATMP) ถูกเลือกเป็นต้นแบบเพราะใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมน้ำมัน การศึกษาพบว่า ปริมาณสารยับยั้ง ค่าความเป็นกรดเป็นด่างและเกลือ มีผลกระทบอย่างสำคัญต่อการตกตะกอนของสารยับยั้ง การเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรดเป็นด่างมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงจำนวนแคทไอออนชนิดวาแลนซีสองที่จะเกาะบนโมเลกุลของ ATMP และมีผลต่อคุณสมบัติต่างๆ ของตะกอนที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มข้นสารยับยั้งนี้ในรูปล็อก (logarithm) เปลี่ยนแปลงเป็นเส้นตรงกับความเค็ม ทั้งนี้เนื่องจากผลของเกลือเคลื่อนออก (salting out effect) ซึ่งสอดคล้องกับทฤษฎี Setchenow การตกตะกอนของ ATMP ลดลงเมื่อเติมแมกนีเซียม เนื่องจากการรวมตัวระหว่าง Mg และ ATMP ในน้ำ ปฏิกิริยาแข่งขันระหว่างเกลือที่ละลายในน้ำกับสารยับยั้งมีผลทำให้อัตราการตกตะกอนของสารยับยั้งช้าลง อัตราการตกตะกอนที่ช้าจะช่วยทำให้สารยับยั้ง ถูกพาไปไกลจากหลุมน้ำมันโดยไม่เกิดการตกตะกอนของสารยับยั้ง หรือก่อให้เกิดความเสียหายของโครงสร้างหิน ได้ทำการศึกษาสาร DTPMP (diethylenetriaminepenta methylene phosphonic) และผลการศึกษาบ่งชี้ว่าสาร DTPMP ให้ช่วงเวลาที่สามารถบำบัดตะกรันได้ (squeeze lifetime)ที่สั้นกว่าใช้สาร ATMP นอกนี้ยังได้ศึกษาการนำหลักการของ Critical Supersaturation Ratio (CSSR) ในการประเมินประสิทธิภาพของสารยับยั้งการเกิดตะกรันชนิดต่างๆ ความเข้มข้นสารยับยั้งการเกิดตะกรัน และค่าความเป็นกรดเป็นด่างเพื่อใช้ในการควบคุมการเกิดตะกรันของแบเรียมซัลเฟต พบว่า DTPMP และ PPCA (phosphinopolycarboxylic acid polymer) มีประสิทธิภาพสูงสุดต่อการยับยั้งการเกิดตะกรันของแบเรียมซัลเฟต เมื่อเทียบกับต่อจำนวนโปรตรอนที่แตกออก และต่อความเข้มข้น

ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ภาพถ่ายอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารยับยั้งและค่าความเป็นกรดเป็นด่าง ทำให้ตะกอนของแบเรียมซัลเฟตมีขนาดเล็กลงและทรงกลมมากขึ้น จากผลของการกระจายขนาดอนุภาคของตะกอนแบเรียมซัลเฟต แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่ม เวลาของการตกตะกอน (elapsed time) ความเข้มข้นของสารยับยั้งการเกิดตะกรันหรือค่าความเป็นกรดเป็นด่าง จะส่งผลทำให้ค่าการกระจายขนาดอนุภาคและค่าเฉลี่ยเส้นผ่าศูนย์กลางของอนุภาคของตะกอนแบเรียมซัลเฟตลดต่ำลง

ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to express my deep gratitude to my thesis advisor, Prof. H. Scott Fogler, who provided me with the guidance, support and patience to complete this thesis. Prof. Fogler gave me an opportunity to learn his successful philosophy of doing research and to be a part of his "academic family". Prof. Fogler has tought me not only on how to be a professional researcher but also on how to think as a Ph.D. and he also made me to believe in "can" not "cannot". I would like to extend a sincere thank you to my Thai thesis advisor, Assoc. Prof. Sumeath Chavadej for introducing me to the Royal Golden Jubilee-Ph.D. program. He provided valuable advice and support over the years while I was conducting my research at University of Michigan and I also would like to thank for his help on shaping my research. I would like to thank Prof. Flavio de Moraes for his friendship and his contribution to my research direction. I also wish to thank Prof. Jame O. Wilkes and Marry Ann on their friendship during my stay in Ann Arbor. I would like to thank Prof. Somchai Osuwan, Prof. Domrong Khummongkul and Assoc. Prof. Pramoch Rangsungit for serving on my thesis committee and offering valuable input to this work.

It is a pleasure to acknowledge the Thailand Research Fund under Royal Jubilee-Ph.D. program and The University of Michigan Porous Media Industrial Affiliates Program including Baker Petrolite, Chevron Texaco, Conoco-Philips, Halliburton, PDVSA, Schlumberger, Shell Oil, and Total Fina Elf for supporting this research work. Special thanks are extended to the faculty members and staffs at the Department of Chemical Engineering, EMAL laboratory, the Department of Material Science and Engineering, The University of Michigan and the Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University for providing all help and support.

I would like to extend a special thank to the master degree students, Thammanoon (Ton) and Patcharee (Lar) who assisted and worked with me over the year at the Porous Media laboratory. Their work became significant contributions to this research more than they know. I must also thank undergraduate students, Maha (University of Michigan) and K.G. (visiting scholar from South Africa) who assisted me to conduct partly experimental work.

I would like to thank my colleagues and friends at the Porous Media Group, Dr. Piyarat, Dr. Anhduc, Dr. Rama, Hyun, Kris, Micheal, Ryan, Jay, Prashant and Liu for their friendships and valuable input to this research. They are not only offering support during my time at Michigan but also in making these years more enjoyable than I ever imagined.

Most importantly, I would like to thank my family (my parents Supote and Narojrat, my sister Pornsirin and my brother Peerapong) for providing the love and support necessary to complete this thesis. Without my family, the completion of this work would not have been possible.

TABLE OF CONTENTS

CHAPTER PAGE

CHAPTER **PAGE**

CHAPTER **PAGE**

LIST OF TABLES

TABLE **PAGE**

CHAPTER VI

CHAPTER VII

LIST OF FIGURES

FIGURES **PAGE**

CHAPTER II

CHAPTER III

CHAPTER IV

FIGURES **PAGE**

CHAPTER V

FIGURES **PAGE**

CHAPTER V

CHAPTER VII

FIGURES **PAGE**

FIGURES **PAGE**