

بررسی کارآیی بازدارنده‌های سبز رسوب‌های معدنی کلسیم کربنات و کلسیم سولفات در مخازن نفتی

لیلا محمودی، محمدرضا ملایری*، فرشاد فرشچی تبریزی و عظیم کلانتری اصل
دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز، بخش مهندسی شیمی، دانشگاه شیراز، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۲۶

چکیده

یکی از مشکلات رایج در محیط‌های متخلخل مانند مخازن نفتی و حتی تجهیزات سرچاهی، تشکیل رسوبات معدنی است که مستقیماً بر کاهش تولید اثرگذار است. کنترل و جلوگیری از تشکیل رسوبات به‌عنوان یکی از مؤثرترین راه‌حل‌ها، سال‌های زیادی دغدغه توأمان پژوهش و صنعت بوده است. اخیراً با توجه به محدودیت‌های جامعه جهانی برای حفظ محیط‌زیست و نیز در نظر گرفتن این نکته که پیش از استفاده از هر بازدارنده رسوب نیاز به مطالعات آزمایشگاهی عملکرد آن بازدارنده تحت شرایط میدان و چاه است، بازدارنده‌های سبز دوست‌دار محیط‌زیست توجه زیادی از پژوهشگران را به‌خود جلب کرده‌اند. چنانچه در این مطالعه، با استفاده از آزمایش‌های معمول استاتیک در دمای 90°C به‌مدت ۳ شبانه‌روز و آنالیز آزمون پراش اشعه ایکس از ذرات ترسیبی حاصل شده، کارآیی و عملکرد دو بازدارنده محرمانه سبز و یک بازدارنده تجاری پایه فسفات‌ها در مقابل رسوب‌های کلسیم کربنات و کلسیم سولفات بررسی شده است تا با توجه به شرایط آزمایش بتوان بازدارنده مناسب را تعیین کرد. نتایج نشان می‌دهد که برای غلظت ثابت 300 mg/L از بازدارنده‌های سبز A و B، به‌طور کلی بازدارنده A کارآیی بهتری در برابر هر دو رسوب کلسیم کربنات و کلسیم سولفات، نسبت به B از خود نشان می‌دهد. همچنین در مقایسه با بازدارنده رسوب تجاری، مقدار کمتری از بازدارنده تجاری (75 mL بازدارنده/لیتر محلول) برای رسیدن به‌میزان کارآیی مطلوب بازدارندگی (بیش از 80%) نیاز است.

کلمات کلیدی: ازدیاد برداشت، رسوب معدنی، بازدارنده سبز، بررسی آزمایشگاهی

مقدمه

روش‌های مختلف ازدیاد برداشت مانند سیلاب‌زنی و فرآیند شکافت هیدرولیکی، تشکیل رسوب‌های معدنی است که منجر به آسیب سازند در چاه‌های تزریقی و تولیدی، کاهش تولید به‌دلیل افت فشار ناشی از گرفتگی سطح مقطع جریان سیال نفتی و حتی بسته شدن چاه در شرایط بحرانی می‌شود که همه موارد ذکرشده علاوه‌بر ایجاد شرایط فوق

یکی از روش‌های ازدیاد برداشت از مخازن نفتی، سیلاب‌زنی با استفاده از آب دریا به‌منظور نگهداری فشار مخزن و نیز افزایش ضریب بازیافت است. یکی از مهم‌ترین مشکلات در فرآیند تزریق آب در

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: malayeri@shirazu.ac.ir
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2021.4045.2838)

گزارش شده است. عمدتاً در مطالعات انجام گرفته در زمینه مهندسی نفت کارآیی هر بازدارنده و مقایسه آن با بازدارنده‌های شیمیایی دیگر دوست‌دار محیط‌زیست یا پایه فسفاناته، از طریق آزمایش‌های استاندارد استاتیک^۵ و دینامیک (سیلاب‌زنی مغزه) مورد بررسی قرار می‌گیرد و هدف یافتن مقدار کمترین غلظت بازدارندگی^۶ هر بازدارنده پلیمری تحت شرایط خاص دمایی، فشاری، pH و در معرض جنس‌های مختلف سنگ مانند دولومیت، کلسیت، و انیدریت است که به‌منظور بررسی و تعیین ساز و کار عمل بازدارنده‌ها، آنالیزهای آزمون پراش اشعه ایکس^۷ و یا میکروسکوپ الکترونی روبشی^۸ نیز انجام شده است [۷-۱۲]. کمترین غلظت مؤثر بازدارنده در مقابل هر رسوب خاص مانند کلسیم سولفات، کلسیم کربنات، استرانسیم و باریم سولفات عبارت است از غلظتی از بازدارنده که متعاقباً کارآیی آن بازدارنده ۸۰٪ و بیشتر است [۱۳ و ۱۴]. از طرف دیگر، در پژوهش‌های معدودی، مولکول‌های آلی طبیعی مانند کربوکسیلیک اسیدها، تیمین و عصاره‌های گیاهی مانند برگ زیتون و انجیر به‌عنوان بازدارنده‌های سبز رسوبات معدنی که اساساً تمرکز این گزارشات منتشر شده روی رسوب کلسیم کربنات به‌ویژه در شرایط واحدهای نمک‌زدایی یعنی در دمای پایین و فشار اتمسفریک است، معرفی و ارزیابی شده‌اند [۱۵-۲۰]. با توجه به محدودیت‌های شدید جهانی محیط‌زیستی و نیز در دسترس بودن بازدارنده‌های سبز و نیاز به تکنولوژی پایین‌تر برای تهیه آن‌ها، جای خالی مطالعه این دسته از بازدارنده‌های سبز دوست‌دار محیط‌زیست در صنعت نفت، به‌ویژه در کشور ما که عمدتاً با مشکلات کاهش تولید و آسیب سازند

اشباع در جریان پایین‌دستی در سیستم تولید، موجب افزایش هزینه در صنعت نفت می‌گردد [۱]. و [۲]. برای مثال می‌توان به هزینه‌های تحمیل شده در پی تشکیل رسوب، در صنایع مختلف بالا و پایین‌دستی وابسته به انرژی در کشورهای توسعه یافته مانند فرانسه، انگلیس و ایالات متحده آمریکا اشاره نمود که به‌ترتیب برابر با ۱/۵ میلیارد یورو، ۰/۸ و ۹/۰ میلیارد دلار آمریکا در سال است [۳]. رسوب‌های معمول در مخازن عمدتاً کربناته ایران، شامل رسوب‌های کلسیم کربنات و در مرحله بعد، کلسیم سولفات است [۴] که شرایط مختلف عملیاتی مانند تغییرات دما، فشار، pH و غلظت یون‌های اساسی ناشی از فوق اشباعیت و شرایط هیدرودینامیکی مانند سرعت سیال تزریقی و اختلاط با آب سازندی و نیز شرایط سطح سنگ از قبیل زبری و تخلخل، بر تمایل رسوب‌گذاری آب موجود در سیستم مؤثر است [۵ و ۶]. بنابراین با توجه به پتانسیل بالای تشکیل رسوب در مخازن و سختی این دسته از رسوب‌ها و نیز حلالیت پایین آن‌ها، کنترل و جلوگیری از تشکیل رسوبات معدنی با استفاده از مواد شیمیایی موسوم به بازدارنده‌های رسوب، روش شناخته شده‌ای در صنعت است. براساس محدودیت‌های اعمال شده در توافق‌نامه اقلیمی پاریس، سعی بر آن است که کشورهای امضاکننده این پیمان همانند ایران، در پی جایگزین مناسبی برای بازدارنده‌های معمول تجاری پایه فسفاناته^۱ باشند به‌طوری که مطابق سه شرط، ۱- غیرسمی بودن، ۲- عدم تجمع بیولوژیکی، و ۳- تجزیه بیولوژیکی، دوست‌دار محیط‌زیست شناخته شوند [۱]. از همین رو، مطالعات و پژوهش‌هایی در این راستا که عمدتاً به استفاده از محصولات پلیمری پتروشیمی مانند کربوکسی متیل اینولین^۲، پلی‌اپوکسی سوکسنیک اسید^۳ و پلی‌آسپارتیک اسید^۴ به‌عنوان بازدارنده‌های رسوب دوست‌دار محیط‌زیست در هر دو محیط متخلخل نفتی و غیرمتخلخل مانند واحدهای نمک‌زدایی پرداخته‌اند،

1. Phosphonate-Based
2. Carboxymethyl Inulin, CMI
3. Polyepoxysuccenic Acid, PESA
4. Poly Aspartic Acid, PASP
5. Jar Test
6. MIC
7. X-Ray Diffraction, XRD
8. Scanning Electron Microscopy (SEM)

روش انجام آزمایش

از آنجاکه آزمایشات میدانی برای بررسی کارایی یک بازدارنده جدید، زمان‌بر و پرهزینه هستند، لازم است ابتدا ارزیابی آزمایشگاهی را مد نظر قرار داده و در این راستا از آزمون‌های استاندارد آزمایش‌های استاتیک بهره برد. در این روش می‌توان کارایی بازدارنده در ممانعت از ترسیب ناشی از اختلاط دو آب ناسازگار را به دست آورد. پس از آماده‌سازی و سنتز محلول کاتیونی شامل یون کلسیم و محلول آنیونی شامل یون بی‌کربنات و یا سولفات (مشخصات محلول‌های کاتیونی و آنیونی به‌نحوی که نماینده آب‌های سازندی و تزریقی خلیج فارس باشند، در **جدول ۱** گزارش شده است)، از انحلال نمک‌های کلسیم کلرید، سدیم بی‌کربنات و سدیم سولفات، ابتدا ۲۰۰ mL از محلول کاتیونی را درون بطری‌های آزمایشگاهی ریخته و سپس به همان مقدار ۲۰۰ mL محلول آنیونی حاوی بازدارنده رسوب (۳۰۰ mg/L) به آن افزوده شده است و در دمای ۹۰ °C و فشار اتمسفریک به مدت ۷۲ h درون گرمکن هوای داغ قرار می‌دهیم. لازم به ذکر است که بازدارنده‌های مورد استفاده به راحتی در محلول آنیونی حل می‌شوند؛ بنابراین قبل از اضافه کردن محلول آنیونی به کاتیونی، بازدارنده به محلول آنیونی اضافه و حل شده است. همچنین به منظور حصول اطمینان از عدم تبخیر نمونه‌ها در دمای ۹۰ °C، درب ظروف نمونه سفت بسته شدند.

ناشی از رسوبات معدنی کلسیم کربنات و سولفات در فرآیندهای ازدیاد برداشت نفت درگیر است، احساس می‌شود. در این تحقیق، به بررسی کارایی دو نوع بازدارنده سبز برای جلوگیری از ترسیب و یا تشکیل رسوب^۱ (ترسیب به جدا شدن فاز سنگین از فاز سبک‌تر مثلاً جدا شدن فاز جامد (ذرات جامد) از مایع (محلول) در این مطالعه اطلاق می‌شود، درحالی‌که تشکیل رسوب به برآیند دو فرآیند نشست و زدودن رسوبات از روی سطح گفته می‌شود). در دمای بالای مخزن و فشار اتمسفریک پرداخته که به کمک تحلیل نتایج؛ بهترین بازدارنده و غلظت بهینه آن تعیین گردد. لازم به ذکر است که انتخاب بازدارنده‌ها براساس تشابه ساختار شیمیایی آن‌ها با مواد پلیمری سبز مرسوم در مطالعات منتشر شده [۷-۱۲] است. این بازدارنده‌ها که ماهیت آلی دارند، دارای گروه‌های عاملی کربوکسیلیک اسید، و نه فسفونیک اسید، هستند. از طرف دیگر، ساز و کار عملکرد بازدارنده‌ها براساس سه دسته است: (۱) اثر آستانه^۲، (۲) اصلاح ساختار کریستالی^۳، (۳) پراکندگی^۴ [۱۴]، لذا در این مطالعه سعی بر آن است که به کمک آنالیز داده‌های حاصل از آزمون پراش ایکس، مکانیزم عمل دو بازدارنده سبز مورد بررسی، تعیین شود، چرا که شناخت ساز و کار عمل مواد بازدارنده رسوب می‌تواند در انتخاب بازدارنده مناسب، مفید واقع شود.

جدول ۱ شرایط آزمایشگاهی برای هر کدام از رسوب‌های کلسیم کربنات، کلسیم سولفات و ترکیبی از هر دو

غلظت یون سولفات (SO ₄ ²⁻) (mg/L)	غلظت یون بی‌کربنات (HCO ₃ ⁻) (mg/L)	غلظت یون کلسیم [Ca ²⁺] (mg/L)	شرایط نوع رسوب
-	۱۳۰	۷۱۰۰	رسوب کلسیم کربنات
۳۵۷۹	-	۷۱۰۰	رسوب کلسیم سولفات
۳۵۷۹	۱۳۰	۷۱۰۰	رسوب کلسیم کربنات و سولفات

- Scale
- Threshold Inhibition
- Crysal Modification
- Dispersion

محلول) با بازدارنده‌های سبزی مورد استفاده (۳۰۰ mg بازدارنده در لیتر) اعمال شد. ذکر دو نکته درباره انتخاب غلظت‌های یونی اساسی و اثرگذار مذکور، در پدیده ترسیب ضروری است:

۱- محلول‌های سنتزی مورد استفاده، فوق اشباع بوده‌اند که البته از روی مقدار شاخص اشباعیت در دمای °C ۹۰ و فشار اتمسفریک برای کلسیم کربنات و کلسیم سولفات که به ترتیب برابر ۱/۰۴ و ۰/۵۳ است، می‌توان این موضوع را تأیید نمود. اعداد با استفاده از شبیه‌ساز (PHREEQC) به دست آمده‌اند. علاوه بر این، می‌توان با توجه به مقادیر ثابت تعادل (K یا log K) نیز حلالیت یون‌های تشکیل‌دهنده کلسیم کربنات و کلسیم سولفات را محاسبه نمود. لازم به ذکر است مقادیر log K برای دو نمک مذکور برابر با ۹/۰۷- و ۴/۹۵- می‌باشند.

۲- نمک‌های مرسوم مانند کربنات کلسیم، سولفات کلسیم، سولفات باریوم و سولفات استرانسیم که در آب کم‌محلول هستند، به‌عنوان رسوبات معدنی شناخته و در نظر گرفته می‌شوند. همچنین گزارش شده است [۱] که رسوب از واکنش یونی بین آنیون‌های دو ظرفیتی و کاتیون‌ها تشکیل می‌شود.

و سطح نمونه در ظرف علامت‌گذاری و روزانه رصد شد که حجم نمونه‌ها تغییر نکند و بر نتایج اثر نگذارد. پس از گذشت زمان مورد نظر، محلول را از فیلترهای سلولزاستات μ ۰/۲ عبور داده و به کمک ترازوهای دقیق وزن ذرات جمع شده حاصل از ترسیب و ته‌نشست روی فیلتر را اندازه‌گیری کرده و مطابق رابطه ۱ به ارزیابی بازدارنده می‌پردازیم [۲۱].

$$\%E = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه، m و m_0 به ترتیب جرم ذرات فیلتر شده درون محلول‌های با و بدون بازدارنده است. به‌منظور درک بهتر روش انجام آزمایش، روندنمایی مطابق شکل ۱ در ادامه آورده شده است. در مرحله بعد، ذرات ترسیب یافته شده را به‌منظور بررسی کانی‌شناسی رسوب، تحت آنالیز آزمون پراش اشعه ایکس قرار داده که نتایج در ادامه آورده می‌شوند. مشابه همین روند، برای بررسی کارایی بازدارنده تجاری پایه فسفات‌ها (بازدارنده C)، انجام پذیرفت که به دلیل تفاوت ماهیتی دو نوع بازدارنده‌های دوست‌دار و غیردوست‌دار محیط‌زیست و تأثیرگذاری بر کارایی به دلیل وجود گروه‌های عاملی بازدارنده [۲۵]، مقدار غلظت متفاوتی (۷۵ mL بازدارنده در لیتر



شکل ۱ مراحل انجام آزمایش در این مطالعه

اما این امر همیشه صادق نیست و استثناهایی نیز وجود دارد. چنانچه از **جدول ۲** می‌توان دریافت، برای یک مقدار مشخص از بازدارنده A، کارایی آن برای جلوگیری از تشکیل هر دو رسوب کلسیم کربنات و کلسیم سولفات، قابل توجه است و با در نظر گرفتن این نکته که کارایی بیش از ۸۰٪ ما را به سمت تعیین کمترین غلظت مؤثر، هدایت می‌کند [۱۳ و ۱۴]، می‌توان با قطعیت غلظت ۳۰۰ mg/L از بازدارنده A را کمترین غلظت مؤثر این بازدارنده برای جلوگیری از تشکیل رسوب کلسیت دانست. درحالی‌که به‌نظر می‌رسد برای رسوب کلسیم سولفات و کلسیم کربنات/سولفات به‌میزان بیش از این مقدار از بازدارنده مذکور نیاز است. از مقایسه داده‌های **جدول ۲ و ۳**، می‌توان به‌راحتی دریافت که عملکرد بازدارنده B برای پیشگیری از تشکیل رسوب کلسیم کربنات و کلسیم سولفات به‌طور کلی ضعیف‌تر از بازدارنده A است و برای دستیابی و تعیین کمترین غلظت مؤثر نیاز به غلظت‌های خیلی بیشتری از این بازدارنده است.

نه یون‌های یک ظرفیتی مانند سدیم، پتاسیم و کلر، چرا که نمک‌های حاصله مانند سدیم کلرید در آب به خصوص در شرایط مخزن با دمای بالا بسیار محلول هستند. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که یون‌های کلر و یا سدیم در پدیده رسوب مؤثر نیستند.

ارائه و تحلیل نتایج

بررسی کارایی بازدارنده: جداول ۲ تا ۴، برای هر دسته آزمایش‌های رسوب کلسیم سولفات و یا کربنات، میزان کارایی دو بازدارنده سبز جامد A و B و بازدارنده مایع تجاری پایه فسفانته C برای یک غلظت مشخص از بازدارنده را بیان می‌کند. نتایج ارائه شده در جداول، پس از سه مرتبه انجام آزمایش با تکرارپذیری قابل قبول بیش از ۸۰٪، گزارش شده‌اند. از آن‌جا که تشکیل رسوب یک پدیده بعضاً اتفاقی است، دقت ۸۰٪ و متعاقباً حداکثر خطای ۲۰٪ قابل قبول است. معمولاً با افزایش غلظت بازدارنده، کارایی آن نیز افزایش می‌یابد

جدول ۲ کارایی محاسبه شده برای بازدارنده A

نوع رسوب	غلظت بازدارنده مورد استفاده (mg/L)	کارایی (E ± ۲۰٪)
رسوب کلسیم کربنات	۳۰۰	۸۶/۱۱
رسوب کلسیم سولفات	۳۰۰	۶۰/۸۱
رسوب کلسیم کربنات/سولفات	۳۰۰	۳۵/۹۹

جدول ۳ کارایی محاسبه شده برای بازدارنده B

نوع رسوب	غلظت بازدارنده مورد استفاده (mg/L)	کارایی (E ± ۲۰٪)
رسوب کلسیم کربنات	۳۰۰	۱۹/۰۴
رسوب کلسیم سولفات	۳۰۰	۱۰/۷۰
رسوب کلسیم کربنات/سولفات	۳۰۰	۴۳/۱۷

جدول ۴ کارایی محاسبه شده برای بازدارنده C

نوع رسوب	غلظت بازدارنده مورد استفاده (mL/L)	کارایی (E ± ۲۰٪)
رسوب کلسیم کربنات	۷۵	-۳۰/۵۶
رسوب کلسیم سولفات	۷۵	۹۹/۵۴
رسوب کلسیم کربنات/سولفات	۷۵	۹۱/۶۰

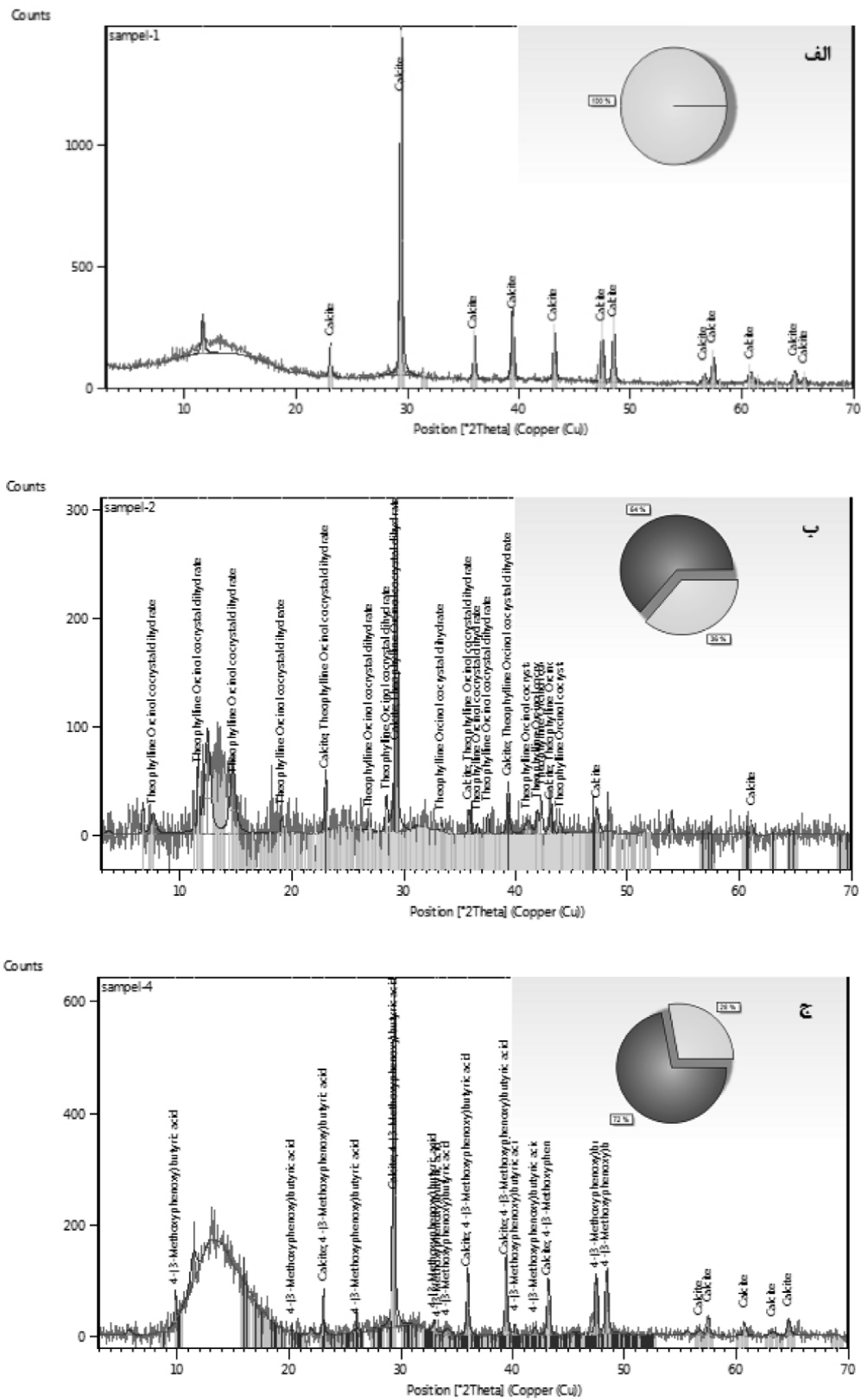
رسوب‌های کلسیم کربنات، کلسیم سولفات، کلسیم کربنات/سولفات، کارآیی بهتری نسبت به بازدارنده A داشته است و این بدان معناست که در رسوب‌های چندگانه به‌دلیل واکنش‌های شیمیایی هم‌زمان یون‌های متداول سازنده و شاخص اشباعیت هر کدام از این رسوب‌ها، آنالیز و تعیین رسوب غالب پیچیده است. از **جدول ۴** که میزان کارآیی یک بازدارنده تجاری پایه فسفات‌ها را نشان می‌دهد، به راحتی می‌توان دریافت که این بازدارنده شیمیایی، اساساً بازدارنده رسوب کلسیم سولفات است و با توجه به افزایش مقدار رسوب تشکیل شده در آزمایش‌های مربوط به کلسیم کربنات که منجر به مقدار منفی کارآیی برای این دسته از آزمایش‌ها شده، عملکرد بازدارندگی این ماده شیمیایی به گونه‌ای است که نه تنها از تشکیل رسوب جلوگیری نمی‌کند بلکه شرایط تشکیل رسوب کلسیم کربنات را بهبود می‌بخشد و یادآور این نکته است که گاهی اوقات اگرچه تشکیل یک رسوب خاص توسط یک بازدارنده کنترل شود، اما ممکن است خود کمک به تشکیل رسوب دیگری کند. چنانچه این نکته را از مقایسه مقادیر کارآیی این بازدارنده در برابر رسوب کلسیم کربنات/سولفات (۹۱/۶۰) در مقابل رسوب کلسیم سولفات (۹۹/۵۴) مجدداً می‌توان دریافت که این اختلاف می‌تواند بیانگر ممانعت یون بی‌کربنات در برابر بازدارندگی ماده بازدارنده باشد.

نکته دیگر بازدارنده تجاری (C) در مقایسه با بازدارنده‌های سبز مذکور (A و B)، آن است که مقدار بسیار کمتری از آن برای رسیدن به کارآیی مطلوب نیاز است. یعنی مطابق تعریف کمترین غلظت موثر، برای این بازدارنده شیمیایی مایع کمترین غلظت موثر آن کمتر از ۷۵ mL بر لیتر محلول در نظر گرفته می‌شود. بررسی کانی‌شناسی بازدارنده: به‌منظور درک بهتر از مکانیزم عملکرد بازدارنده‌های سبز رسوبات معدنی، آزمایش‌های طیف‌سنج پراش اشعه ایکس برای هر سه دسته از

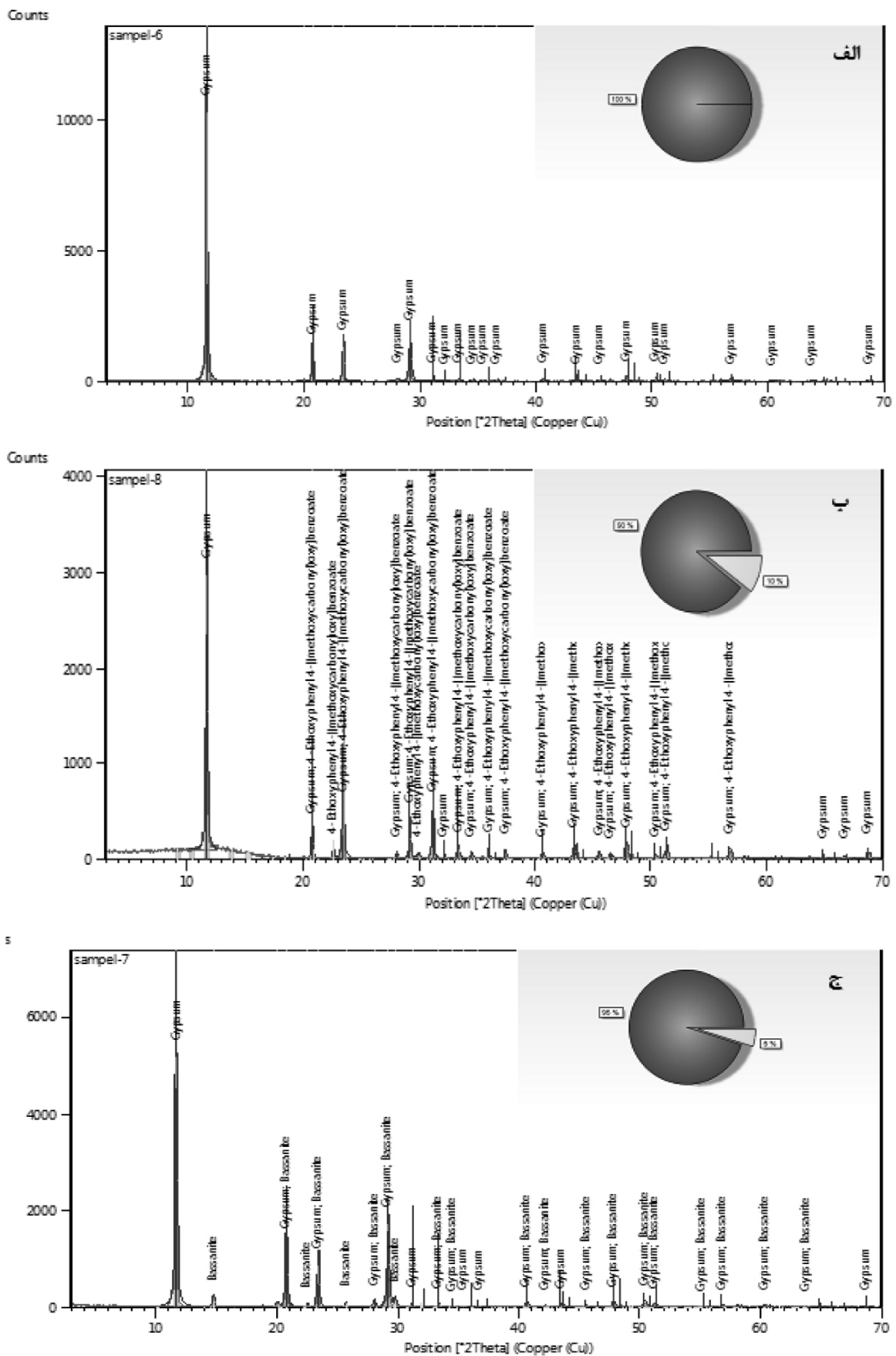
رسوب‌های کلسیم کربنات، کلسیم سولفات، کربنات/سولفات صورت گرفته است و نتایج حاصله، با نرم‌افزار X³Pert آنالیز شده‌اند که در **شکل‌های ۲** تا **۴** آورده شده‌اند، به طوری که نمودارهای دایره‌ای در هر کدام از شکل‌ها درصد پراکندگی فازها و یا کریستال‌های مشاهده شده در الگوی دریافت شده از آنالیز پراش اشعه ایکس است. **شکل ۲** که به کمک دو بانک اطلاعاتی متفاوت استخراج شده‌اند، عملکرد دو بازدارنده سبز A و B را در برابر رسوب کلسیت نشان می‌دهد. از مقایسه کیفی کانی‌شناسی نتایج نمونه‌های حاوی بازدارنده و بدون بازدارنده می‌توان دریافت که میزان کلسیت در برابر بازدارنده A و B کاهش می‌یابد، به طوری که مطابق نمودارهای دایره‌ای، پراکندگی کلسیت از ۱۰۰٪ به ترتیب به مقادیر ۶۴٪ و ۲۸٪ کاهش یافته است. چنانچه مشخص است، ذرات ترسیب یافته شده روی فیلتر گویی علاوه‌بر کلسیت، شامل مشتقات بازدارنده نیز است که البته از دسته رسوبات معدنی مشکل‌آفرین نیستند، چراکه این بازدارنده‌ها ماهیتاً دارای مولکول‌های آلی هستند. از بررسی نتایج حاصل شده، می‌توان دریافت که ساز و کار عمل هر دو بازدارنده در برابر رسوب کلسیم کربنات، اثر آستانه است زیرا فرصت تشکیل ذرات کلسیم کربنات را به شدت کاهش می‌دهد. چنانچه در نتایج مشهود است که خود مولکول بازدارنده، چنانچه باید با یون کلسیم کمپلکس تشکیل دهد و مانع از تشکیل تشکیل رسوب شود، ترسیب می‌کند. هم‌چنین، آنالیزها هیچ‌گونه فاز دیگری از کلسیم کربنات مانند آراگونیت یا واتاریت را تشخیص نداده است؛ که بیانگر مکانیزم اصلاح کریستال باشد. مقایسه الگوهای ارائه شده در **شکل ۳** بیانگر آن است که مقدار ژپیس در حضور بازدارنده‌ها کاهش یافته است، همان‌طور که **جدول ۳** نیز شاهد این واقعیت است. از آنالیز داده‌های **شکل ۳**، می‌توان دریافت که بازدارنده B در برابر رسوب کلسیم سولفات عملکرد شناخته شده‌تری داشته است.

هر چند که در مقابل رسوب کلسیم کربنات/سولفات، کارآیی بهتری نسبت به بازدارنده A داشته است و این بدان معناست که در رسوب‌های چندگانه به‌دلیل واکنش‌های شیمیایی هم‌زمان یون‌های متداول سازنده و شاخص اشباعیت هر کدام از این رسوب‌ها، آنالیز و تعیین رسوب غالب پیچیده است. از **جدول ۴** که میزان کارآیی یک بازدارنده تجاری پایه فسفات‌ها را نشان می‌دهد، به راحتی می‌توان دریافت که این بازدارنده شیمیایی، اساساً بازدارنده رسوب کلسیم سولفات است و با توجه به افزایش مقدار رسوب تشکیل شده در آزمایش‌های مربوط به کلسیم کربنات که منجر به مقدار منفی کارآیی برای این دسته از آزمایش‌ها شده، عملکرد بازدارندگی این ماده شیمیایی به گونه‌ای است که نه تنها از تشکیل رسوب جلوگیری نمی‌کند بلکه شرایط تشکیل رسوب کلسیم کربنات را بهبود می‌بخشد و یادآور این نکته است که گاهی اوقات اگرچه تشکیل یک رسوب خاص توسط یک بازدارنده کنترل شود، اما ممکن است خود کمک به تشکیل رسوب دیگری کند. چنانچه این نکته را از مقایسه مقادیر کارآیی این بازدارنده در برابر رسوب کلسیم کربنات/سولفات (۹۱/۶۰) در مقابل رسوب کلسیم سولفات (۹۹/۵۴) مجدداً می‌توان دریافت که این اختلاف می‌تواند بیانگر ممانعت یون بی‌کربنات در برابر بازدارندگی ماده بازدارنده باشد.

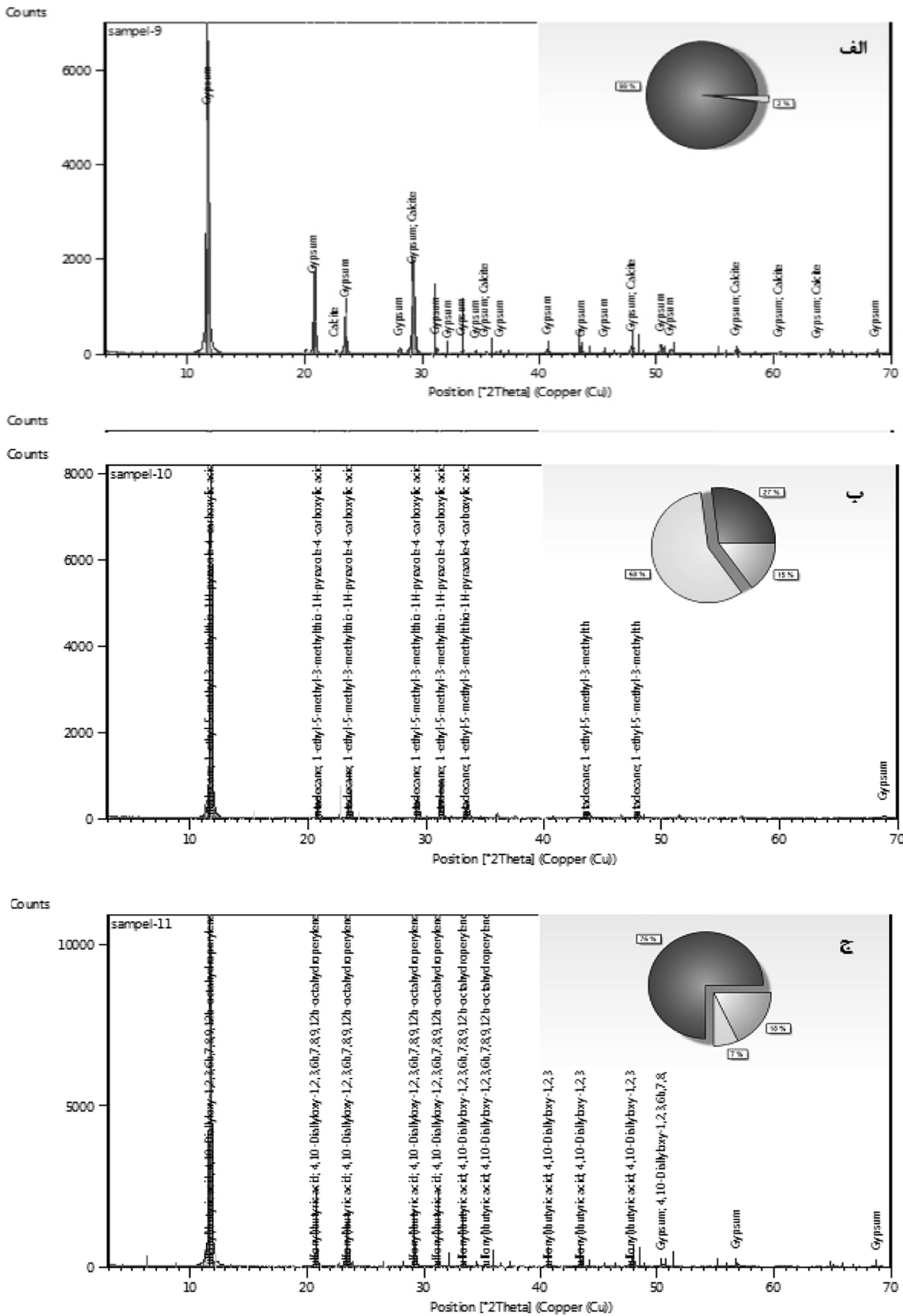
نکته دیگر بازدارنده تجاری (C) در مقایسه با بازدارنده‌های سبز مذکور (A و B)، آن است که مقدار بسیار کمتری از آن برای رسیدن به کارآیی مطلوب نیاز است. یعنی مطابق تعریف کمترین غلظت موثر، برای این بازدارنده شیمیایی مایع کمترین غلظت موثر آن کمتر از ۷۵ mL بر لیتر محلول در نظر گرفته می‌شود. بررسی کانی‌شناسی بازدارنده: به‌منظور درک بهتر از مکانیزم عملکرد بازدارنده‌های سبز رسوبات معدنی، آزمایش‌های طیف‌سنج پراش اشعه ایکس برای هر سه دسته از



شکل ۲ آنالیز پراش اشعه ایکس رسوب کلسیم کربنات: الف) بدون حضور بازدارنده، ب) در حضور بازدارنده A، ج) در حضور بازدارنده B



شکل ۳ آنالیز پراش اشعه ایکس رسوب کلسیم سولفات: (الف) بدون حضور بازدارنده، (ب) در حضور بازدارنده A، (ج) در حضور بازدارنده B



شکل ۴ آنالیز پراش اشعه ایکس رسوب کلسیم کربنات/ سولفات: الف) بدون حضور بازدارنده، ب) در حضور بازدارنده A، ج) در حضور بازدارنده B

سبب مورد مطالعه به‌صورت زیر بوده‌است:

از طرفی، در رابطه با رسوب چندگانه کلسیم کربنات/ سولفات، اولاً با توجه به **شکل ۴-الف** باز هم دریافت می‌شود که رسوب غالب در سیستم مورد مطالعه، رسوب سولفات است و با توجه به همین نکته، بازدارنده‌های A و B عملکردی مشابه آن‌چه در برابر رسوب کلسیم سولفات داشتند، دارند. به‌عبارت دیگر با توجه به **شکل ۴-ب** بازدارنده A توانایی زیادی در کاهش رسوبات معدنی داشته است به‌طوری‌که با توجه به نمودارهای دایره‌ای، فراوانی رسوبات از ۱۰۰ به ۲۷٪ ژپس رسیده است. به‌طور مشابه، کاهش این دسته رسوبات معدنی توسط بازدارنده B در **شکل ۴-پ** (از ۱۰۰ به ۷۵٪ ژپس) دیده می‌شود. به‌دلیل وجود بیش از یک نوع آنیون و واکنش‌های همزمان در سیستم پیچیده مورد بررسی، و در نظر گرفتن نتایج گزارش شده در **جداول ۲ و ۳**، نحوه انتخاب بازدارنده مناسب‌تر، یعنی بازدارنده A تسریع می‌یابد.

به‌عبارت دیگر، بازدارنده B در برابر رسوب سولفات به‌گونه‌ای عمل کرده است که مانع از بالغ شدن این کریستال شده است (حالت نابالغ کریستال ژپس (gypsum)، انیدریت (anhydrite) و یا باسانیت (basanite) است) چراکه با توجه به جدول آنالیز کمی و کیفی الگوی پراش اشعه ایکس مربوطه، باسانیت در کانی‌شناسی ذرات دیده می‌شود. پس با قطعیتی نسبتاً بالا می‌توان گفت که مکانیزم عمل این بازدارنده در مقابل رسوب کلسیم سولفات، اصلاح کریستال است. در رابطه با بازدارنده A می‌توان گفت که این بازدارندگی به‌نحوی صورت گرفته که محصولات شیمیایی دیگری علاوه‌بر ژپس در سیستم دیده می‌شود هرچند که به‌طور کلی کارایی بهتر و بیشتری از خود نشان می‌دهد (**شکل ۳-ب**). به‌عبارت دیگر، می‌توان گفت در اینجا ساز و کار عمل بازدارنده A، اثر آستانه است به‌نحوی که مانع از تشکیل ذرات ژپس می‌گردد. به‌طور خلاصه، مطابق **جدول ۵** عملکرد دو بازدارنده

جدول ۵ خلاصه نتایج مطالعه ارائه شده

ساز و کار بازدارندگی در برابر رسوبات		درصد کارایی بازدارنده به‌ازای ۳۰۰ mg/L در برابر رسوبات ($\pm 20\%$)		نحوه عملکرد بازدارنده
کلسیم سولفات	کلسیم کربنات	کلسیم سولفات	کلسیم کربنات	
اثر آستانه‌ای	اثر آستانه‌ای	۶۰/۸۱	۸۶/۱۱	بازدارنده A
اصلاح کریستال	اثر آستانه‌ای	۱۰/۷۰	۱۹/۰۴	بازدارنده B

از ذرات ترسیب‌یافته حاصل از آزمایش‌های استاتیک، صورت پذیرفته است. هم‌چنین عملکرد آن‌ها با یک بازدارنده پایه فسفاناته تجاری، ساخت ایران، مقایسه شده است. یافته‌های اصلی این مطالعه به‌شرح زیر است:

- نتایج وزن‌سنجی و محاسبه کارایی بازدارنده‌ها نشان می‌دهد که برای یک مقدار مشخص از بازدارنده‌های سبب (۳۰۰ mg/L)، بازدارنده سبب A برای هر دو رسوب کلسیم کربنات و کلسیم سولفات کارایی بهتر و بیشتری نسبت به بازدارنده B دارد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به‌منظور بررسی کارایی دو بازدارنده سبب رسوبات معدنی کلسیم کربنات و کلسیم سولفات، آزمایش‌های استاندارد استاتیک در دمای 90°C و فشار اتمسفریک به‌مدت زمان ۷۲ h، برای اختلاط محلول‌های سنتزی کاتیونی و آنیونی شامل 7100 mg/L کاتیون کلسیم، 130 و 3579 mg/L آنیون بی‌کربنات و سولفات حاصل از حل کردن نمک‌های کلسیم کلرید، سدیم بی‌کربنات و سدیم سولفات انجام شد. به‌علاوه، آنالیز آزمون پراش اشعه ایکس

• بوده است. از این رو، اثر آستانه، ساز و کار غالب عملکرد هر دو بازدارنده A و B در برابر رسوب کلسیم کربنات می‌باشد.

• مکانیزم بازدارنده B در مقابل رسوب کلسیم سولفات، اصلاح کریستال است و به گونه‌ای عمل کرده است که مانع از بلوغ کریستال ژپیس می‌شود چرا که فاز نابالغ باسانیت تشخیص داده شده است. این درحالی است که ساز و کار پیشنهادی برای بازدارنده A، اثر آستانه است.

• در سیستم رسوب چندگانه کلسیم کربنات/سولفات مورد مطالعه، رسوب غالب در سیستم رسوب سولفات است و با توجه به کارایی بهتر بازدارنده A، این بازدارنده انتخاب مناسبی است.

• بازدارنده تجاری فوق‌الذکر درحالی که به‌طور مناسبی از ترسیب کلسیم سولفات جلوگیری می‌کند، نه تنها مانع از ترسیب کلسیم کربنات نمی‌شود؛ بلکه آن را تسریع نیز می‌کند.

• یه دلیل وجود گروه‌های عاملی متفاوت در ساختار شیمیایی بازدارنده‌های سبز و پایه فسفات، غلظت مورد استفاده برای رسیدن به کارایی مطلوب (بیش از ۸۰٪) برای بازدارنده‌های سبز بیشتر از بازدارنده‌های پایه فسفات است.

• نتایج کانی‌شناسی نمونه‌های مربوط به بازدارندگی رسوب‌های کلسیم کربنات بیان می‌کند که هر دو بازدارنده سبز، تشکیل کلسیت را به شدت کاهش می‌دهند، چنانچه ذرات ترسیبی باقی‌مانده بر روی فیلتر علاوه‌بر کلسیت، شامل مشتقات بازدارنده هم

مراجع

- [1]. Olajire A (2015) A review of oilfield scale management technology for oil and gas production, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135: 723–737.
- [2]. Zhu T, Wang L, Sun W, Wang M, Tian J, Yang Z (2018) The role of corrosion inhibition in the mitigation of CaCO₃ scaling on steel surface, *Corrosion Science*, 140, 1: 182–195.
- [3]. Chaussemier M, Pourmohtasham E, Gelus D, Pecoul N, Perrot H, Ledion J, Cheap-Charpentier H, Horner O (2015) State of art of natural inhibitors of calcium carbonate scaling, A review article, *Desalination*, 356: 47–55.
- [4]. Moghadasi J, Jamialahmadi M, Muller-Steinhagen H, Sharif A, Ghalambor A, Izadpanah M R, Motaei E (2003) Scale formation in Iranian Oil reservoir and production equipment during water injection, 5th International Oilfield Scale Symposium and Exhibition, SPE, Aberdeen, UK.
- [5]. Kumar S, Naiya T K, Kumar T (2018) Developments in oilfield scale handling towards green technology-A review, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 169: 428-444.
- [6]. Zhang P, Liu Y, Kan A T, Tomson M B (2019) Laboratory evaluation of synergistic effect of transition metals with mineral scale inhibitor in controlling halite scale deposition, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 175: 120–128.
- [7]. Zeng D, Chen T, Zhou S (2015) Synthesis of polyaspartic acid/chitosan graft copolymer and evaluation of its scale inhibition and corrosion inhibition performance, *International Journal of Electrochemical Science*, 10: 9513–9527.
- [8]. Azizi J, Shadizadeh S R, Khaksar Manshad A, Mohammadi A H (2018) A dynamic method for experimental assessment of scale inhibitor efficiency in oil recovery process by water flooding, *Petroleum*, 5, 3: 3030-314.
- [9]. Kweik A, Amjad Z (2018) Investigation of calcium sulfate dihydrate and calcium carbonate scale inhibition by pesa, pbtc, and pesa/pbtc blends for industrial water systems, NACE International Corrosion Conference, Houston, Texas.
- [10]. Huang H, Yao Q, Jiao Q, Liu B, Chen H (2019) Polyepoxysuccinic acid with hyper-branched structure as an environmentally friendly scale inhibitor and its scale inhibition mechanism. *Journal of Saudi Chemistry Society*, 23, 1: 61–74.
- [11]. Zotzmann J, Vetter A, Regenspurg S (2018) Evaluating efficiency and stability of calcite scaling inhibitors at high pressure and high temperature in laboratory scale, *Geothermal Energy*. 6, 18: 1–13.
- [12]. Jarrahian K, Sorbie K, Singleton M, Boak L, Graham A (2019) Building a fundamental understanding of scale inhibitor retention in carbonate formations, *SPE Prod and Oper*, USA 35, 01: 085–097 Texas.

[۱۳]. نجارزاده مهدی‌خانی ح. (۱۳۹۲) بررسی کارایی بازدارنده‌های رسوب نمک‌های معدنی در عملیات تزریق آب، ماهنامه اکتشاف و تولید، ۱۳۸۶، ۴۸: صفحات ۹–۱۴.

- [۱۴]. شکرالله‌زاده س.، زاهدزاده م.، رعایائی ع.، رادمهر م. (۱۳۹۰) بررسی کارایی و تعیین غلظت بهینه بازدارنده رسوبات معدنی مورد استفاده در یکی از میادین نفتی، دوماهنامه پژوهش نفت، ۶۷: صفحات ۵۰-۵۹.
- [15]. Sorbie K S, Poisson N, Lecocq P (2008) Application of environmentally friendly scale inhibitors in carbonate coreflooding experiments, International Symposium of the Society of Core Analysts, Abu Dhabi, UAE.
- [16]. Abdel-Gaber A M, Abd-El-Nabey B A, Khamis E, abdel-Khalek D E (2008) Investigation of fig leaf extract as a novel environmentally friendly antiscalent for CaCO_3 calcareous deposits, Desalination, 230: 314–328.
- [17]. Kumar T, Vishwanatham S, Kundu S S (2010) A laboratory study on pteroyl-L-glutamic acid as a scale prevention inhibitor of calcium carbonate in aqueous solution of synthetic produced water, Journal of Petroleum Science and Engineering, 71, 1: 1–7.
- [18]. Khamis E (2011) A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution, Desalination, 278, 1: 337–342.
- [19]. Lee O, Lee B, Lee J, Lee H, Son J, Park C, Shetty K, Kim Y (2009) Bioresource technology assessment of phenolics-enriched extract and fractions of olive leaves and their antioxidant activities, Bioresources Technology, 100, 23: 6107–6113.
- [20]. Menzri R, Ghizellaoui S (2017) Tlili M, Calcium carbonate inhibition by green inhibitors: Thiamine and Pyridoxine, Desalination, 404: 147–154.
- [21]. Khormali A, Petrakov D G (2016) Laboratory investigation of a new scale inhibitor for preventing calcium carbonate precipitation in oil reservoirs and production equipment, Petroleum Science, 13, 2: 320–327.



Investigation of Green Scale Inhibitors for Calcium Carbonate and Calcium Sulfate Deposition in Oilfields

Leila Mahmoodi, Mohammad Reza Malayeri*, Farshad Farshchi Tabrizi and Azim Kalantariasl

Department of Chemical Engineering, School of Chemical, Petroleum and Gas Engineering, Shiraz University, Iran

malayeri@shirazu.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2021.4045.2838

Received: January/10/2021

Accepted: February/14/2021

Introduction

One of the most common EOR (Enhanced Oil Recovery) methods is waterflooding by seawater injection to maintain reservoir pressure and oil displacement. Mineral scale formation is a severe drawback in waterflooding process which may lead to formation damage in the reservoir, flow loss or blockage in flow lines and equipment, and severe accidents, which can influence the safety of the production and the economic benefit of the petroleum industry as its drawbacks [1,2]. Therefore, due to high potential in reservoirs and their low solubility and the associated problems to remove them, scale management and mitigating using chemicals called scale inhibitors (SI) is a well-known common method in the industry. For SIs, according to PARCOM (Paris Commission), biodegradability, bioaccumulation, and toxicity are three criteria which are indispensable to be considered green. Therefore, an ideal SI should be non-toxic, biodegradable and shows no bioaccumulation [1].

In Iran's petroleum reservoirs which are mainly affected by calcium carbonate and sulfate mineral scale formation [3], the use of green inhibitors would have great implications. In the present work, inhibition efficiencies of two different green scale inhibitors are investigated at elevated temperatures and atmospheric pressure condition to select the optimum one and its mitigation mechanisms. Three distinct mechanisms are envisaged for scale inhibitors: a) threshold inhibition, b) crystal modification, c) dispersion [4] according to

XRD (X-Ray Diffraction) analyses, since it would be beneficial to select the best inhibitor.

Materials and Methods

Laboratory static jar tests were performed over a period of three days, to estimate and compare two green scale inhibitors efficiency for each of calcium carbonate and calcium sulfate deposits as well as mixed calcium carbonate and calcium sulfate deposit formation, when two different synthetic brines (Table 1) were mixed at atmospheric pressure and a temperature of 90°C. Finally, filtration was taken place by 0.2 µm cellulose acetate filters to weight the deposited precipitation and determine the SIs efficiencies.

Table 1 Experimental brines conditions for every considered scale

concentration	[Ca ²⁺] (mg/L)	[HCO ₃ ⁻] (mg/L)	[SO ₄ ²⁻] (mg/L)
Scale			
Calcium carbonate	7100	130	-
Calcium sulfate	7100	-	3579
Calcium carbonate/sulfate	7100	130	3579

The inhibition efficiency is determined by the following equation [5]:

$$\% E = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

where %E is the scale inhibitor efficiency in percentage; m and m0 are the mass of the scale (mg) precipitates in water with and without inhibitor, respectively. Moreover, the crystallography of scales was carried out using X-Ray Diffraction Bruker D8 advance.

Results and Discussion

Inhibition Efficiency

Tables 2 and 3 present the inhibition efficiency of two green SIs against calcite and gypsum for a specific amount of every SI (300 mg/L). Table 2 demonstrates that SI (A) is remarkably efficient compared to (B) at calcite inhibition as well as gypsum, though in the co-deposited system, (B) inhibits efficiently due to complex simultaneous chemical reactions taken.

Table 2 Inhibition efficiency for scale inhibitor (A)

Scale	Dosage(mg/L)	%E
Calcium carbonate	300	86.11
Calcium sulfate	300	60.81
Calcium carbonate/sulfate	300	35.99

Table 3 Inhibition efficiency for scale inhibitor (B)

Scale	Dosage (mg/L)	%E
Calcium carbonate	300	19.04
Calcium sulfate	300	10.77
Calcium carbonate/sulfate	300	43.17

Table 4 also shows the inhibition efficiency of a phosphonate-based commercial scale inhibitor (C), which states that in comparison with green SIs, fewer amounts of these kinds of scale inhibitors (75 mL/L) are consumed for reasonable inhibition efficiency.

Table 4 Inhibition efficiency for scale inhibitor (C)

Scale	Dosage (mL/L)	%E
Calcium carbonate	75	-30.56
Calcium sulfate	75	99.54
Calcium carbonate/sulfate	75	91.60

Additionally, a significant finding is given in Table 4 which is the negative value of calcite inhibition efficiency and less value of co-deposited compared to gypsum inhibition efficiency, this inhibitor is just gypsum inhibitor thus promote calcite formation instead of its inhibition.

Scale Crystallography

For inhibited calcite deposition, scale crystallography is analyzed by XRD results (Figures 1 and 2). These figures show a reasonable agreement with obtained experimental results presented in the previous section (Tables 2 and 3) in the way that more calcite is substantially mitigated and deformed to inhibitors' organic derivatives by scale inhibitor (A) compared to (B). Moreover, threshold inhibition mechanism is considered for both green SIs since they extremely decrease the calcite formation potential.

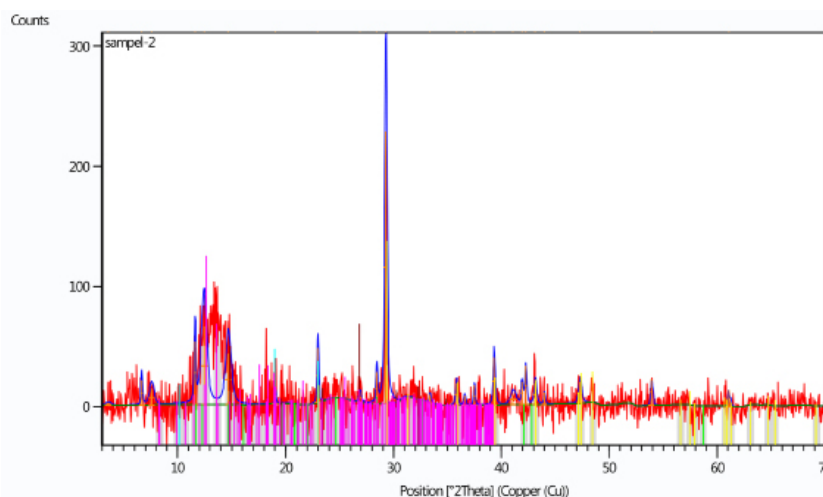


Fig. 1 Calcite inhibition by inhibitor (A)

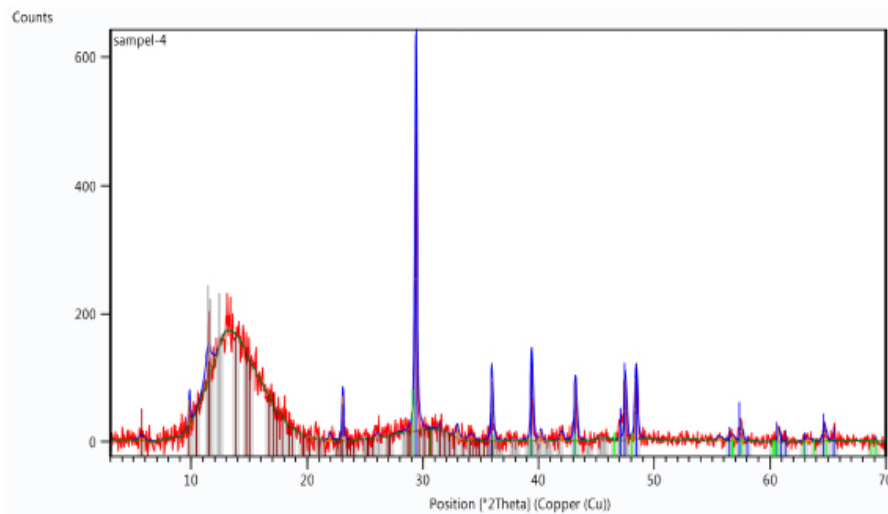


Fig. 2 Calcite inhibition by inhibitor (B)

On the other hand, gypsum inhibition by (A) and (B) is demonstrated in Figures 3 and 4, respectively. From Figure 4, it could be inferred that the mechanism of inhibitor (B) is crystal modification in the result of bassanite presence as an immature crystal form of

gypsum. However, mechanism of A inhibitor (Figure 3) is considered threshold inhibition as justified for calcite inhibition.

The mitigation of mixed calcium carbonate and calcium sulfate scale formation was shown in Figures 5 and 6.

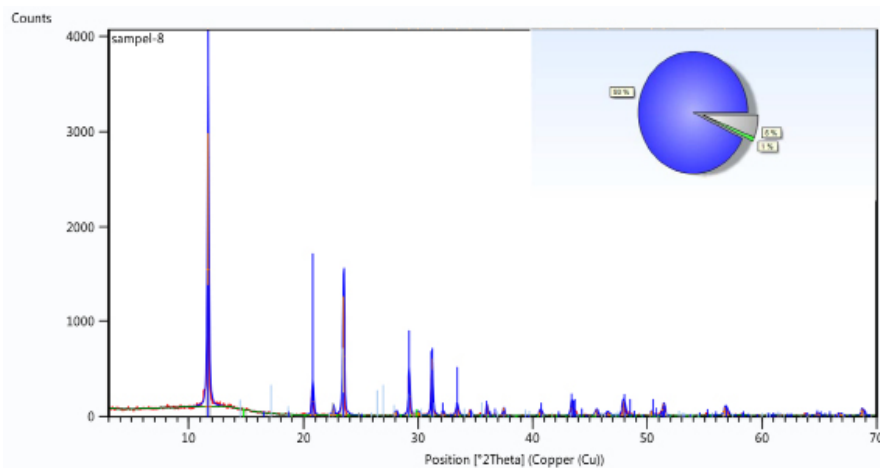


Fig. 3 Gypsum inhibition by inhibitor (A)

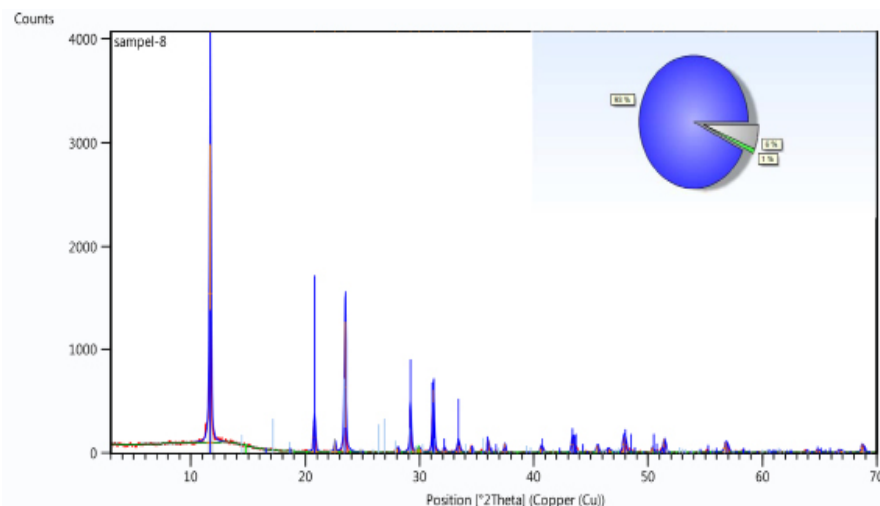


Fig. 4 Gypsum inhibition by inhibitor (B)

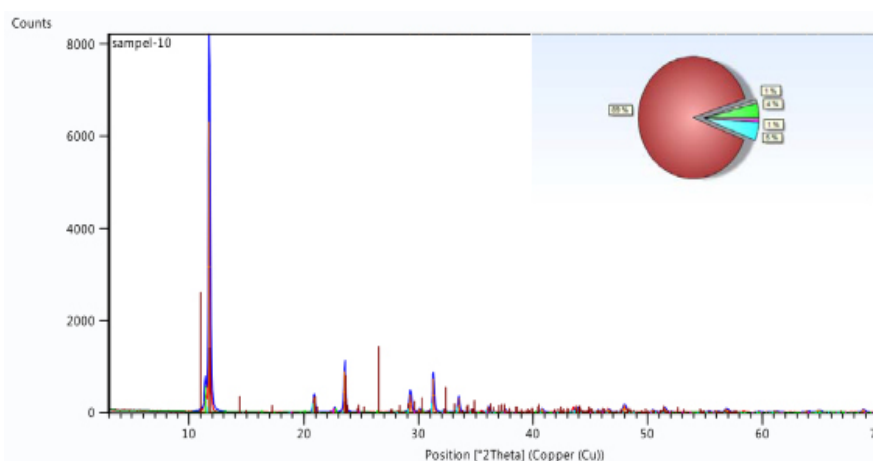


Fig. 5 Calcite/gypsum inhibition by inhibitor (B)

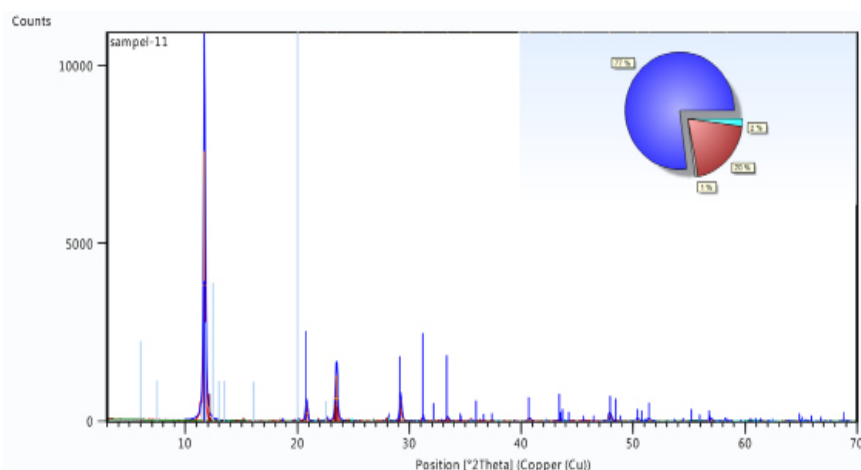


Fig. 6 Calcite/gypsum inhibition by inhibitor (B)

It should be mentioned that the dominant scale formed in this system, is gypsum. Therefore, similar inhibition performance described for gypsum would be expected to observe. In other words, inhibitor (A) is able to be considered as a practical green SI for both calcite and gypsum inhibition process (Figure 5).

Conclusions

The main findings of this study are as follows:

- For a certain amount of green SI (300 mg/L), inhibitor (A) performs effectively compared to (B) for both calcite and gypsum scaling, though in the case of co-deposited scaling, (B) is more efficient.
- Although, the commercial scale inhibitor (C) inhibits gypsum formation, but it promotes calcite formation. In other words, calcite presence would interfere in gypsum inhibition.
- The threshold inhibition mechanism is considered for both green scale inhibitors against calcite as well as gypsum inhibition mechanism by (A), while the crystal modification is offered to be the prevailing mechanism for (B) against the gypsum formation.
- For the mixed salt scale formation, gypsum is the dominant scale which is efficiently inhibited by (A) as

a feasible green SI.

References

1. Olajire A (2015) A review of oilfield scale management technology for oil and gas production, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 135: 723–737.
2. Zhu T, Wang L, Sun W, Wang M, Tian J, Yang Z (2018) The role of corrosion inhibition in the mitigation of CaCO₃ scaling on steel surface, *Corrosion Science*, 140. 1: 182–195.
3. Moghaddasi J, Jamialahmadi M, Muller-Steinhagen H, Sharif A, Izadpanah M R, Motaei E, and Barati R (2002) Formation Damage in Iranian Oil Fields, SPE International, SPE 73781
4. Avista Technologies, Scale inhibitors 7 report., 2015
5. Khormali A, Petrakov D G (2016) Laboratory investigation of a new scale inhibitor for preventing calcium carbonate precipitation in oil reservoirs and production equipment, *Petroleum Science*, 13. 2: 320–327.